

Лекции по дисциплине
«Химическая технология
глинозема и силикатных
материалов»

Специальность 050720-ХТНВ

Лекция № 1

Силикатные материалы их классификация. Требования, предъявляемые к качеству силикатных материалов и изделий из них. Основные методы оценки качества силикатных материалов и изделий из них

1. Силикатные материалы и их классификация

Силикатными называются соли кремниевых кислот ($x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) полученные сплавлением кремнезема (SiO_2) с щелочами и карбонатами.

Силикатные материалы бывают:

- простые
- сложные

Простые: в их состав входят оксиды щелочных металлов и кремнезем.

Сложные: в их состав помимо кремнезема входят несколько оксидов различных металлов.

- Например, ортоклаз (калиевый полевой шпат) $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

Альбит (натриевый полевой шпат) $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

каолинит (каолин) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

По происхождению силикатные материалы бывают: природные и искусственные

- Природные: продукты разрушения горных пород, гранит, полевой шпат, кварцевый песок, глина, каолинит. Они используются при производстве строительных материалов и являются сырьем для производства стекла и керамики.
- Искусственные: получают путем модификации природных силикатных материалов (стекло, керамика, фарфор, фаянс, майолика)

По назначению силикатные материалы делятся на:

- бытовые (посуда, зеркала)
- архитектурно-строительные изделия (кирпич, стекловата, плитка)
- технические (используются в промышленности, химических лабораториях: оптические стекла, ступки и т.д.)

2. Требования, предъявляемые к качеству силикатных материалов и изделиям

Требования – это условия и особенности, которым должен соответствовать товар, чтобы обеспечить его применение по назначению в определенных условиях и в течение определенного времени эксплуатации.

Требования: текущие, перспективные, общие, специфические

1) Текущие

- Предъявляются к силикатным материалам и изделиям, находящимся в серийном производстве, продаже. Эти требования регламентируются ГОСТами. Эти требования характеризуют уровень развития науки, техники и экономики на настоящее время; они могут пересматриваться, уточняться, изменяться.

2) Перспективные

- Они представляют наиболее широкий и высокий по уровню комплекс требований к показателям свойств, предъявляемый к качеству изделий.
- Показатели – количественные характеристики свойств. Эти требования базируются на текущих требованиях. Они разрабатываются для более полного удовлетворения запросов потребителя. Эти требования не регламентируются ГОСТами. Они являются стимулом для развития науки, экономики, техники. Со временем перспективные требования переходят в текущие.

3) Общие

- Эти требования предъявляются в равной степени к одному и к группе товаров (безопасное действие, прочность и надежность, полное выполнение функций назначения)

4) Специфические

- Предъявляются к одному и к группе товаров в зависимости от их назначения (для силикатных товаров – термостойкость)

3. Основные методы оценки качества силикатных материалов

- **и изделий из них**

Методы:

1. Органолептический
2. Экспертный
3. Социологический
4. Инструментальный
5. Расчетный

Лекция № 2

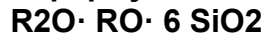
Состав, структура стекла. Основные виды стекла. Физико-механические свойства стекла

Состав, структура стекла

Стекло - это вещество аморфно–кристаллического строения, полученное путем переохладения расплава, состоящего из разных оксидов, независимо от его химического состава и температурной области затвердевания, при повышении вязкости (затвердевание) обладающее механическими свойствами твердых тел.

Свойства стекла можно регулировать путем изменения режима термообработки и химического состава.

- **Общая формула стекла** может быть записана в виде трисиликата:



Li+, Na+, K+

Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺

Состав стекла (основные компоненты):

- | | |
|---------------------------------|-------------|
| 1. SiO ₂ - кремнезем | 72-75 % |
| 2. Na ₂ O | 13-15 % |
| 3. CaO | 8,5 - 9,5 % |

Стекла являются сложными системами, состоящими не менее чем из 5 оксидов, спец. стекла содержат более 5 оксидов.

Основные виды стекла

В зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают:

- 1) **Известково-натриевое стекло** (SiO₂, Na₂O, CaO). Из этого стекла изготавливают бытовую столовую посуду.
- 2) **Известково-калиевое стекло** (SiO₂, K₂O, CaO). Замена Na₂O на K₂O придает стеклу большую прозрачность, прочность, отражательную способность. Из него изготавливают оконные стекла, посуду высших сортов
- 3) **Свинцово-калиевое стекло** (SiO₂, K₂O, PbO) – хрусталь. Ему присуща высокая отражательная способность, вследствие того, что оно является мягким, т.е. подвергается обработке. Очень хрупкое, тяжелое (высокая плотность за счет PbO). Различают высоко-свинцовый хрусталь (30% и более PbO), свинцовый хрусталь (24-30%), мало-свинцовый хрусталь (18-24% PbO).
- 4) **Боросиликатные стекла** (наличие B₂O₃). Эти стекла обладают повышенными термическими свойствами и химической устойчивостью. Чаще всего изготавливают жаропрочную огнестойкую посуду.
- 5) **Ситаллы** (SiO₂ – 72-75%, Al₂O₃ – 12-36%, Li₂O – 2-15%, TiO₂ – 3-7%, K₂O – 4%). Для них характерна высокая термостойкость, механическая прочность, химическая устойчивость. Ситаллы отличаются от стекол кристаллическим строением, а от керамики маленькими строениями кристаллов. Ситаллы изготавливают при специальной термообработке (первичной при T = 650-800° C, вторичной при T = 800-1100° C).

Физические свойства стекла

К ним относятся **физико-механические свойства**, термические, оптические, электрические. Количественные показатели физических свойств определяются по принципу аддитивности (слагаемости).

$$K = \frac{a_1 C_1 + a_2 C_2 + \dots + a_n C_n}{100\%},$$

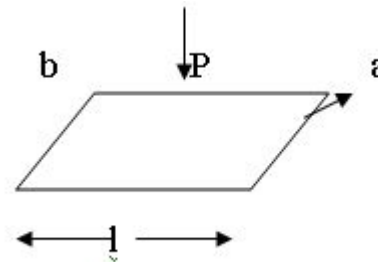
где K – искомый показатель физического свойства,

a_1, a_2, a_n – процентное содержание определенного оксида,

C_1, C_2, C_n – показатель искомого физического свойства конкретного оксида.

Физико-механические свойства:

- 1) вязкость;
- 2) поверхностное натяжение;
- 3) плотность;
- 4) упругость
определяется модулем упругости Юнга.



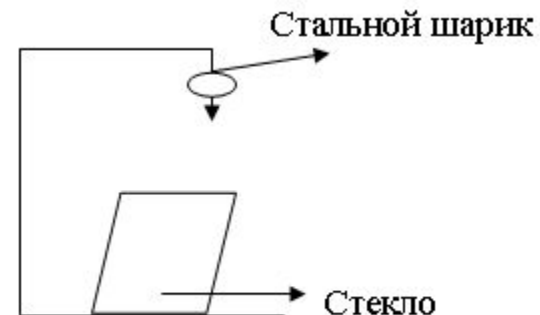
$$E = \frac{Pl}{4fba^3}$$

- 5) прочность;
- 6) хрупкость;

$$S = \frac{\sum mh}{V}$$

где V – объем образца стекла

- 7) твердость.



Лекция № 3

Физические свойства стекла: термические, оптические, электрические. Методы определения количественных показателей основных физических свойств стекла

1. Физические свойства: термические, оптические, электрические

Термические: теплоемкость, теплопроводность, термическое расширение и термостойкость.

Теплоемкость - количество теплоты, необходимое для нагревания образца на 1 Кельвин. Измерения ведутся в калориметрах. Это свойство зависит от химического состава стекла.

Теплопроводность стекла незначительна. В 400 раз меньше чем у меди. Это свойство характеризуется коэффициентом теплопроводности.

Термическое расширение характеризуется двумя коэффициентами:

- α – коэффициент линейного расширения,
- β - коэффициент объемного расширения.

Эти коэффициенты показывают, какие изменения в длине и в объеме происходят в образце стекла при изменении температуры на 1 Кельвин.

- $\beta = 3\alpha$
- Стекло расширяется в объеме в три раза больше чем по длине.
- **Термостойкость** – способность стекла выдерживать резкие перепады температур. Это свойство зависит от химического состава, от толщины изделий.

$$\chi \approx \frac{1}{\sqrt{d}}$$

где χ – перепад температур,
 d – толщина изделия.

- Чем толще стекло, тем меньше его прочность, т.к. температура не успевает выравняться по всей толщине.
- Термическая нестойкость стекла объясняется тем, что SiO_2 в природе существует в виде 8 модификаций: α , β – кварц; α , β , γ – тридимит; α , β – кристобалит; аморфное кварцевое стекло.
- При изменении температуры происходит переход кремнезема из одной модификации в другую, при этом наблюдается изменение объема образца, в результате чего образуются микротрещины, приводящие к недопустимым дефектам стеклоизделий.
- Термостойкость ситаллов. Выдерживают резкие перепады температур: от 20 до 800°C. Ситаллы используются для изготовления изделий технического назначения. Ситаллы изготавливают при специальной термической обработке: подвергаются первичной обработке ($t = 650\text{-}800^\circ\text{C}$), и вторичной ($t = 800\text{-}1100^\circ\text{C}$).

Оптические свойства: преломление, поглощение, отражение.

- Преломление характеризуется показателем преломления n , который определяется рефрактометром. Зависит от химического состава и является индивидуальной характеристикой.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} ,$$

где α - угол падения, а β - угол преломления луча.

- 2) Поглощение света стеклом является его недостатком. Оконные стекла поглощают до 2% светового потока. Практически полное пропускание имеют кварцевые и увиолетовые стекла. Увиолетовые стекла производят из сырьевых материалов, не содержащих окрашивающих соединений. Стекла, пропускающие менее 84%, для остекления жилых помещений не используются.
- 3) Отражение света стеклами зависит от их природы (вида стекла) и поверхности. От гладкой поверхности – максимальное отражение (хрусталь).

Электрические свойства: электропроводность ($\acute{\alpha}$), электрическая проницаемость, электрическая прочность.

- Стекло – изолятор. Стекло обладает ионной проводимостью, чем больше в составе ионов щелочных металлов, тем больше проводимость.
- Кварц – лучший диэлектрик. $\rho = 10^{18} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, $\acute{\alpha} = 10^{-18} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$.
- Электрическая проницаемость стекла зависит от состава: чем больше оксидов щелочных элементов, тем она выше.
- Электрическая прочность – отношение разности потенциалов при которой происходит пробой диэлектрика к его толщине. С увеличением содержания в стекле SiO_2 , оксидов щелочно-земельных элементов она возрастает.

Лекция № 4

Химические свойства стекла: определение кислотостойкости, щелочестойкости, водостойкости. Основные методы повышения химической стойкости стекла (упрочнения)

1. Химические свойства стекла

Стекло устойчиво к непродолжительному воздействию химических реагентов при комнатной температуре. С увеличением температуры и концентрации реагентов химическая устойчивость падает. Это проявляется в появлении белых пятен на поверхности стекла – **коррозия стекла.**

С увеличением содержания кремнезема химическая устойчивость увеличивается. Чем больше щелочных металлов, тем меньше химическая стойкость стекла. Стекло является инертным в химическом отношении, исключение составляет плавиковая кислота.

По мнению академика И.В. Гребенщикова высокая химическая устойчивость стекла объясняется гидролизом силикатов его поверхности при взаимодействии с влагой. Образующиеся при этом едкая щелочь и гель кремниевой кислоты остаются на поверхности стекла в виде равномерной пленки толщиной до 7 мкм. Слой кремниевой кислоты защищает поверхность стекла от дальнейшего разрушения при воздействии химических реагентов.

Исключение: $\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HF} \rightarrow \text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

Определение кислотостойкости и щелочестойкости

Суть метода: образец контактирует с кислотой или щелочью определенное время, затем по потере массы проводят определение данного показателя по следующей формуле:

$$W = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%$$

Определение водостойкости

Суть метода: образец контактирует с водой при температуре 980С определенное время, затем путем титрования с соляной кислотой определяют содержание гидроксида натрия в воде. Расчет водостойкости проводят по следующей формуле:

$$X = \frac{V - V_0}{m}$$

2. Основные методы повышения химической стойкости стекла

- Химическая устойчивость стекла повышается при **отжиге**, так как при этом происходит уплотнение защитной пленки. Существует метод повышения химической устойчивости стекла за счет нанесения на поверхность стекла **гидрофобных пленок** (кислотно-парафиновых, из оксидов алюминия или цинка и др.).

Лекция № 5

Сырье для производства стекла. Расчет количественного состава шихты для варки стекла (на примере листового оконного стекла)

1. Сырье для получения стекла

Различают **основное** и **вспомогательное** сырье.

Основные материалы, необходимые для введения в стекломассу основных оксидов, называют стеклообразующими. К основным материалам относятся: кварцевый песок (SiO_2), сода (Na_2CO_3), сульфат натрия (Na_2SO_4), поташ (K_2CO_3), мел – известняк (CaCO_3), бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), борная кислота (H_3BO_3), свинцовый сурик (Pb_3O_4), цинковые белила.

- 1. Кварцевый песок** от его качества зависит качество стекла. Содержание FeO в кварцевом песке понижает качество стекла, т.е. придает стеклу желтовато-зеленый оттенок → снижение светопропускания.
- 2. Сода** необходима для введения в стекломассу Na_2O – эти компоненты ускоряют варку стекла, т.к. понижают температуру плавления SiO_2 .
- 3. Поташ** (K_2CO_3) - замена Na на K дает повышенные оптические свойства.
- 4. Мел** – для введения в стекломассу CaO – повышает химическую устойчивость стекла.
- 5. Бура** - для введения в стекломассу B_2O_3 – повышается химическая устойчивость и термостойкость.
- 6. Свинцовый сурик** необходим введения в стекломассу PbO (хрустальные стекла)
- 7. Цинковые белила** для введения ZnO – повышенная механо-, термо-, химическая устойчивость (лабораторное и техническое оборудование).

Вспомогательное сырье: красители, обесцвечивающие материалы, глушители, осветлители, восстановители и окислители.

1. **Красители** – оксиды металлов: Mn – фиолетовый оттенок, Co – синий, Cr – зеленый, Ni – сине-фиолетовый, Cu бирюзовый, Ag – золотисто-желтый.
2. **Обесцвечивающие материалы:** селитра и As_2O_3 необходимы для нейтрализации или снижения нежелательной окраски стекла. Для снижения оттенка зеленого цвета вызванного FeO_m используют вещества, которые при высокой температуре разлагаются с выделением атомарного кислорода, который реагирует с закисью железа, переводя его в окись, тем самым нежелательный оттенок снижается в десятки раз. (Это химическое обесцвечивание: $FeO + O \rightarrow FeO_m$) Для нейтрализации проводят физическое обесцвечивание (за счет добавления оксидов металлов и их соединений).
3. **Глушители:** тальк, SnO_2 , фосфорнокислые соли кальция необходимы для получения матовых стекол (непрозрачных). Глушители не растворяются в стекломассе или могут растворяться, а при охлаждении выпадать в виде мелких кристаллов (за счет этого стекла матовые).
4. **Осветлители:** селитра, Na_2SO_4 – для осветления стекломассы путем удаления из нее пузырьков воздуха и других газов. Используют вещества, обладающие большей плотностью, чем плотность стекломассы и выделяющие большое количество газов (сырая древесина). 1.Перемешивание. 2.Мелкие пузырьки укрупняются и поднимаются вверх.
5. **Окислители** – для создания в печи определенной рН среды (способствующей окислению или восстановлению). В качестве окислителей используют окись олова в высшей степени окисления. Восстановитель – углерод (кокс, древесный уголь), закись олова.

2. Расчет количественного состава шихты для варки стекла

- Для расчета количественного состава шихты необходимо составление системы уравнений (рассмотрение на примере получения листового стекла).

Лекция № 6

Технология получения стекла: получение стекломассы. Печи для варки стекла

1. Основы технологии производства стеклоизделий.

Производство стеклоизделий включает три основных этапа:

- 1) Получение стекломассы
- 2) Формование изделий
- 3) Обработка изделий

1) Получение стекломассы: *приготовление сырьевых материалов; варка.*

- а) приготовление сырьевых материалов: обогащение кварцевого песка: удаление примесей (магнитная сепарация, промывка, сушка). Каменистые материалы (мел) дробят и мелют (дробилки и мельницы). Красители мельчат от тонкого до однородного состояния. При производстве стекла добавляют от 15 до 30% стекольного боя того же химического состава. Стекольный бой ускоряет варку стекла. Полученную массу предварительно взвешивают на автоматических весах в соответствии с необходимым количеством каждого из компонентов и помещают в конусообразные или тарельчатые смесители. Для предотвращения расслаивания добавляют до 4% воды или (в 1856 году предложил Чугунов А.К.) гранулируют и брикетируют стекломассу, затем отправляют в печь.
- б) варка стекломассы – комплекс физических, химических и физико-химических процессов происходящих в шихте, в расплаве силикатов и стекломассы.

Физические процессы:

испарение воды, плавление компонентов.

Химические процессы:

разложение гидратов, удаление связанной химически воды, разложение карбонатов.

Физико-химические: взаимное растворение исходных компонентов в твердых или жидких состояниях, взаимодействие стекломассы с атмосферой печи.

Процесс варки состоит из следующих этапов:

1. Силикатообразование
2. Стеклообразование
3. Осветление
4. Гомогенизация
5. Охлаждение до рабочей вязкости

2. Печи для варки стекла

Различают печи: непрерывного и периодического действия, в основном горшковые и ваннные печи.

- Горшковые служат для одновременного получения стекол различных химических составов, цвета при одной температуре (один температурный режим). Печь в ней 8-12 шамотных горшков, вместимостью 300-400 кг. Недостатки: низкое КПД 8-10%, обогрев на жидком и твердом топливе, 3-6 т/сутки – низкая производительность, используется для производства стекол в малом масштабе.
- Ваннные печи – печи непрерывного действия, КПД 20-25%, работает на жидком и твердом топливе. Недостатки: сложность регулирования, поддержки температуры.
- Электropечи – КПД 50-75%, можно четко регулировать T.
- Печи, работающие на газоэлектрическом обогреве, КПД 50-100%, экономия электроэнергии, четкая регулировка T.

Лекция № 7

Формование изделий, их обработка и декорирование. Основные дефекты стеклоизделий

2. Формование - придание стекломассе различных форм. Существуют способы формования:

1. прессование
2. выдувание (свободное, в форму)
3. прессовыдувной
4. литье (заливают в определенную форму для получения пустотелых и полнотелых фигур)
5. комбинированный (способ сочленения)
6. метод центробежного вращения
7. вытягивание и прокатка (получение оконных стекол).

Отжиг

В процессе формования между внутренними и поверхностными слоями стекла образуются термоупругие (термомеханические) натяжения, в результате быстрого, резкого неравномерного охлаждения. Для устранения этих натяжений, изделия подвергают отжигу при $T=530-5800C$. При этой температуре частицы принимают удобное (без напряжения) положение.

Если быстро и равномерно охладить, происходит закалка стекла, при этом повышается механо- и термостойкость.

Закалка- под струей воздуха, в среде химических реактивов (20% HF, смесь HFи H₂SO₄).

3. Обработка изделий - удаление колпачка для выдувных изделий (огневым способом, лазерным способом), оплавление краев изделия, полировка (механическая – используют тонкодисперсную пемзу, химическая –химические реактивы, удаляется налет), **декорирование изделий** (нанесение рисунка).

Основные дефекты стеклоизделий

- Качество стеклоизделий оценивают по их соответствию ГОСТам и ТУ. На качество стеклоизделий влияет наличие дефектов в стекле.
- Различают **допустимые** и **недопустимые** дефекты в зависимости от их размеров, форм, местонахождения и количества.
- Для обычного стекла на мелких изделиях допускается 2 дефекта, на средних – 3, на крупных – 4.
- Для хрустально стекла (оно делится на сорта): I сорт – на мелких изделиях допускается 2 дефекта, II сорт – на мелких изделиях допускается 3 дефекта, на средних – 4, на крупных – 5. Все эти дефекты допустимые.
- Дефекты бывают 2 основных видов: дефекты внешнего вида и дефекты, обусловленные несоответствием показателей физико-химических свойств требованиям ГОСТ).
- Дефекты внешнего вида: дефекты стекломассы (допущенные при подготовке и варке), дефекты выработки (допущенные при формовании), дефекты обработки (несимметричность рисунка, переоплавление края, краска).
- Дефекты, обусловленные несоответствием показателей физико-химических свойств требованиям ГОСТ: несоответствие водостойкости, термостойкости, кислотостойкости и т.д.

Лекция № 8

Учебное занятие «Производство стеклоизделий на стекольном заводе «САФ»

Встреча с главным технологом стекольного завода. Ознакомление с технологией производства бытовых стеклоизделий на заводе «САФ».

Схема производства стеклянных изделий

1. Получение стекломассы

А) Подготовка сырьевых материалов

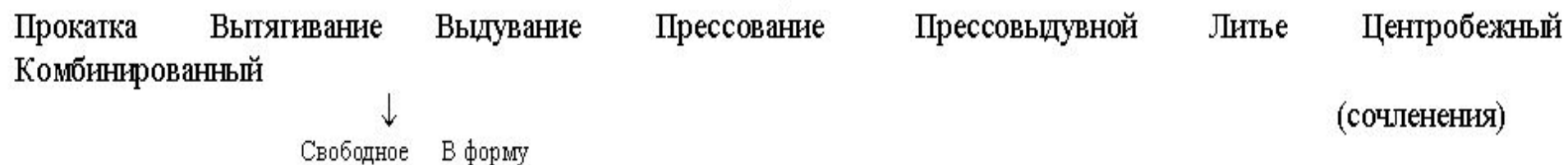


Б) Варка стекломассы

(горшковая, электропечь или ванная печь, температура варки 1450-1500⁰С)

2. Формование изделий

Способы формования



Отжиг (температура отжига 530-580⁰С)

3. **Обработка изделий** (отделение колпака, отопка или шлифовка края, украшение изделий)

4. **Сортировка готовых изделий**

5. **Отправка изделий на склад готовой продукции**

Лекция № 9

Керамические изделия, их классификация. Тонкая керамика. Фарфор, его состав и виды. Строение фарфора

Керамические изделия – изделия, полученные из глинистых веществ с минеральными добавками или без них путем формования и последующего обжига.

Классификация керамических изделий: по характеру строения черепка, по плотности, по наличию глазури, по назначению.

- 1) **По характеру** строения черепка: изделия из тонкой и грубой керамики. Тонкая керамика характеризуется однородным спекшимся мелкозернистым черепком, не пропускающим воду и газы. К тонкой керамике относятся фарфор, фаянс, майолика.
 - Грубая керамика характеризуется неоднородным, грубозернистым черепком с землистым изломом (кирпич, черепица)
- 2) **По плотности:** плотная и пористая керамика
 - Пористость черепка определяется по водопоглощению. Если водопоглощение более 5% - пористый, меньшая – плотный, (фарфор – плотный, кирпич, черепица – пористые).

Определение водопоглощения керамики:

1. Образец сушат в сушильном шкафу (100-1200С)
2. Взвешивают на аналитических весах
3. Кипятят в дистиллированной воде в течение 4 часов
4. Оставляют в этой же воде на 24 часа
5. Взвесить

Для анализа берут три образца, расчет проводят по формуле:

$$\omega = [(m_2 - m_1) / m_1] \cdot 100\%$$

m_1 – масса до водопоглощения

m_2 – масса после водопоглощения.

- 3) **По наличию глазури:** различают глазурованные и неглазурованные.
 - Глазури – стекловидный слой на поверхности, который закрепляется в процессе обжига. Глазурование необходимо для защиты от загрязнения, придания декоративности, повышают водо- и газонепроницаемость. Глазуруют тонкую керамику.
- 4) **По назначению:** бытовые (посуда из тонкой керамики), архитектурно-строительные (грубая керамика), технические – используют в радиотехнике, химических лабораториях.

Состав фарфора

- Различают твердый и мягкий фарфор.

Твердый фарфор: 50% силикатных веществ (каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

- 25% - кварцевый песок
- 25% - полевого шпат.

В основном фарфоровые изделия изготавливают из твердого фарфора. Глазуруют тугоплавкими глазурями.

Мягкий фарфор.

- 25-30% глинистых веществ.
- 20-45% - кварцевый песок
- 30-35% - полевого шпат.

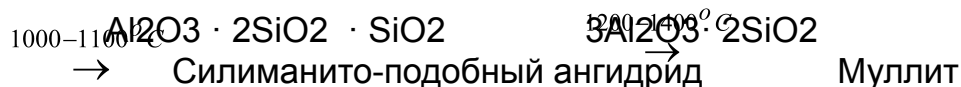
По сравнению с твердым фарфором, мягкий фарфор обладает меньшей химической, механической, термической стойкостью. Его обжигают при $T=1250-1300^\circ\text{C}$. Глазуруют легкоплавкими глазурями.

Разновидностями мягкого фарфора являются: фриттовый, костяной, бисквитный.

Строение фарфора

- **Фарфоровый черепок** представляет гетерогенную систему, состоящую из кристаллической, стекловидной фаз и пор. От соотношения структурных элементов зависят физико-химические свойства фарфора.
- **Стекловидная фаза** представляет собой расплав полевого шпата с частично растворившимися в нем зернами кварца и глинозема. **Кристаллическая фаза** представлена кристаллами муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) с частицами кварца и глинозема не растворившемся в полевоом шпате.

Муллит образуется в результате термического превращения каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).



Кристаллы муллита вместе с не растворившимися зернами кварца и глинозема представляют собой каркас черепка, который цементируется стекловидной фазой.

Поры. В фарфоровом черепке поры составляют не более 5 %.

Лекция № 10

Физические и химические свойства фарфора. Общие сведения о фаянсе, майолике. Методы определения количественных показателей основных физических и химических свойств керамики

Физические свойства фарфора и методы определения их количественных показателей

1. **Белизна** – определяют на фотоэлектрическом измерителе путем сравнения исследуемого образца со свежесажженным сульфатом бария.
2. **Блеск и твердость** глазури. Блеск глазури зависит от обработки поверхности, которая должна быть гладкой, ровной, следовательно, больше отражение и больше блеск. Свойства глазури схожи со свойствами стекла.
Твердость определяют по минералогической шкале Ф. Маоса. Твердость зависит от наличия дефектов в черепке. Определяется, как способность сопротивляться внедрению в стекло инородных тел.
3. **Просвечиваемость** определяют по силуэту пальцев с обратной стороны изделия при дневном освещении или при освещении лампой 100 Вт на расстоянии 1 м. Чем больше стекловидной фазы, меньше пор, тем больше просвечиваемость.
4. **Плотность** как отношение массы к объему. Для фарфора $\rho = 2,4- 2,5$ г/см³. Плотность по водопоглощению $W \approx 0,1 - 0,2$ %.
5. **Прочность** определяют при испытании образца на специальном оборудовании при сжатии, растяжении и изгибе. Так же как и стекло керамика больше сопротивляется сжатию, чем растяжению. Прочность зависит от того, в каком состоянии находится глазурованный слой. Если этот слой в состоянии сжатия, то прочность возрастает. Если же в состоянии растяжения, то прочность уменьшается. Состояние сжатия для глазури наблюдается, когда коэффициент термического растяжения меньше чем коэффициент термического растяжения черепка. Разность между коэффициентом термического растяжения черепка и глазури не должна быть большой, т.к. это приводит к трещинам и отскокам.
6. **Термическая стойкость** определяется методом возрастающих перепадов температур. Начальный перепад ≈ 100 °С, каждый последующий на 10°С выше. Фарфоровые изделия выдерживают 7-8 теплосмен (7 для мягкого, 8 для твердого). Эти требования предъявляются к бытовым фарфоровым изделиям.

- Термостойкость зависит от наличия дефектов.

$$T = \frac{\sigma}{\alpha E} \sqrt{\frac{\lambda}{c\rho}}$$

где T- коэффициент термостойкости.

λ - коэффициент теплопроводности

E – модуль упругости Юнга

σ – разрушающее напряжение при растяжении образца.

C – уд. Теплоемкость

ρ – плотность образца.

- Термостойкость глазурованных изделий зависит от толщины глазури.
- Чем тоньше слой глазури, тем выше термостойкость.

Химические свойства фарфора

- Химические свойства фарфора являются важной характеристикой, определяющей отношение фарфора к кислотам, щелочам, воде и другим химическим реактивам. Для бытовых целей фарфоровые изделия глазуруют → устойчивость фарфора определяется химической устойчивостью глазури.
- **Глазурь** – стекловидный слой на поверхности керамических изделий. Глазурь – стекло, следовательно, ее химические свойства определяются так же, как для стекла: инертность обусловлена гидролизом силикатов.
- **Фаянс. Общая характеристика и его отличительные признаки от фарфора**
- Фаянс состоит из 45 – 60 % глинистых веществ, 25 – 40% кварца, 5 – 15% полевого шпата.

Отличительные признаки фарфора и фаянса:

1. Фарфор характеризуется плотным спекшимся черепком (0,1 – 0,2%). Фаянс обладает пористым черепком (водопоглощение составляет 9 – 12%)
2. Фарфор просвечивает, а фаянс из-за большого количества пор не просвечивает даже в тонких слоях.
3. Фарфор при ударе издает тонкий продолжительный звук, а фаянс – глухой и короткий.
4. Фарфор является более твердым (не царапается стальным ножом), фаянс – царапается.
5. Фарфор – более термостойкий, чем фаянс (выдерживает большие перепады и большее количество теплосмен.)
6. Механическая прочность (сжатие, изгиб, растяжение) – фарфор выдерживает большие нагрузки (в фарфоре больше кристаллической фазы). Фаянс производят при меньшей температуре → меньше кристаллической фазы.
7. Химическая стойкость фарфора больше, чем у фаянса (обусловлена большим содержанием кристаллической фазы.)

Лекция № 11

Сырье для получения керамики. Основы производства керамических изделий: получение керамической массы (подготовка сырьевых материалов)

Сырье для получения керамики (фарфора)

- **Основное сырье**

- 1) пластичные материалы: глины, каолины, бентонитовые глины;
- 2) непластичные материалы: отощающие материалы, плавни, глазури, керамические краски.

- **Вспомогательное сырье** – для изготовления форм и капеселей, применяемых при обжиге изделий.

- **Основное сырье**

- 1) пластичные материалы для получения керамических масс: глины, каолины.
- Глины – продукты разрушения горных пород, представляют собой тонкодисперсные землистые минеральные массы, которые при смешении с водой образуют «тесто», обладающее хорошей пластичностью. Глины бывают легкоплавкие (температура плавления ниже 1350°C), тугоплавкие (температура плавления $1350 - 1580^{\circ}\text{C}$) и огнеупорные (температура плавления выше 1580°C). Глины бывают белые и красножгущиеся. Одним из представителей являются бентонитовые глины – являются продуктами гидратации и гидролиза стекловидной фазы пеплов, туфов и лав. Основной частью является монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Обладают хорошей пластичностью в отличие от каолина. Используется как сорбент – модифицируют комплексообразующими лигандами → очищение воды.
 - Каолин (каолинит) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – продукт разрушения горных пород (гранита). В отличие от глин он имеет ярко выраженное кристаллическое строение, меньшую пластичность и большую огнеупорность и температуру спекания, что затрудняет формование. Для повышения пластичности добавляют бентонит. Каолин – глиноподобный материал белого цвета.

2) Непластичные материалы:

Отощающие материалы необходимы для снижения усадки керамических изделий при их сушке.

Отощающие материалы бывают естественные и искусственные. Естественные – кварц, кварцевый песок, не обладающие пластичностью. Искусственные – шамот, обожженная при 700 – 900°C глина, отходы производства (бой).

Плавни (флюсы) необходимы для снижения температуры спекания керамической массы. Это полевой шпат, пегматит (сплав кварца с полевым шпатом). Они обеспечивают просвечиваемость изделий (стекловидная фаза).

Глазурующие материалы (глазурь) – измельченное стекло в вяжущих материалах.

- Керамические краски – используют оксиды металлов. Бывают надглазурные и подглазурные.

Вспомогательное сырье

- Для формования используют гипсовые формы.
- Для изготовления капселей используют огнеупорный шамот, карборунд, а для повышения их термостойкости добавляют тальк.

Основы производства керамических изделий

- 1. получение керамической массы (подготовка сырьевых материалов)**
- 2. формование изделий**
- 3. Сушка**
- 4. Обжиг**
- 5. Декорирование**

1) Получение керамической массы (подготовка сырьевых материалов)

- Цель подготовки – разрушение природной структуры сырьевых материалов до мельчайших частиц для получения однородной массы и ускорения взаимодействия частиц между собой в процессе образования керамики (фарфора).

Лекция № 12

Формование керамических изделий, сушка, обжиг, декорирование. Оценка качества керамики и керамических изделий

2) Формование керамических изделий

Формуют керамические изделия в основном пластическим методом, методом литья и методом полусухого прессования.

Пластический метод: используют массу с влажностью 22-24%, из которой в зависимости от формы изделия получают заготовки в виде пластов. Для формования используют полуавтоматы и автоматы.

Метод литья: используют сметанообразную массу – шликер с влажностью 34-36%. В него добавляют для повышения текучести 0,1-0,2% электролита (сода, жидкого стекла), что обеспечивает лучшее заполнение формы.

Различают сливной и наливной способы литья. Сливной – для изготовления пустотелых изделий, наливной – для полнотелых.

Метод полусухого прессования: пластическую массу высушивают до влажности 2-3%, тонко измельчают, в полученный порошок добавляют пластификатор. Затем из полученной массы формуют изделия в металлических пресс-формах под большим давлением (25030 МПа).

3) Сушка

Изделия подвергают сушке до влажности 2-4%. Сушка проводится в две стадии: предварительная (подвяливание) – в гипсовых формах и окончательная – без формы. Для сушки применяют конвейерные, конвективные с направленной подачей теплоносителя на изделие, радиационные с электрическим или газовым обогревом и комбинированные сушилки. Высушенные изделия перед обжигом зачищают наждачной бумагой.

4) Обжиг

Керамические изделия подвергают, в основном двукратному обжигу: утельному (до глазурования) и политому (после глазурования). Фарфоровые изделия, декорированные надглазурными красками, подвергают третьему обжигу – муфельному.

- Утельный обжиг – при температуре 900-1000С
- Политой обжиг – при температуре 1350-1400С.
- Муфельный обжиг – при температуре 600-850С.

5) Декорирование

Изделия украшают подглазурными и надглазурными красками, препаратами золота, растворами солей металлов и декоративными глазурями с последующим обжигом. В зависимости от характера поверхности декорирование изделий может быть рельефным и гладким.

Основные требования, предъявляемые к качеству силикатных материалов и изделий из них.

Требования: функциональные, эргономические, эстетические, надежности в потреблении.

Оценка качества керамики и керамических изделий

- Для оценки внешнего вида изделий (органолептический метод) и изделий от партии отбирают 1% (но не менее чем 10 штук изделий).
- Партия – количество изделий, сопровождаемое одним документом, подтверждающим их качество. Для оценки качества керамических изделий по соответствию их показателей физико-химических свойств ГОСТам отбирают от партии 0,5%, но не менее 10 штук.

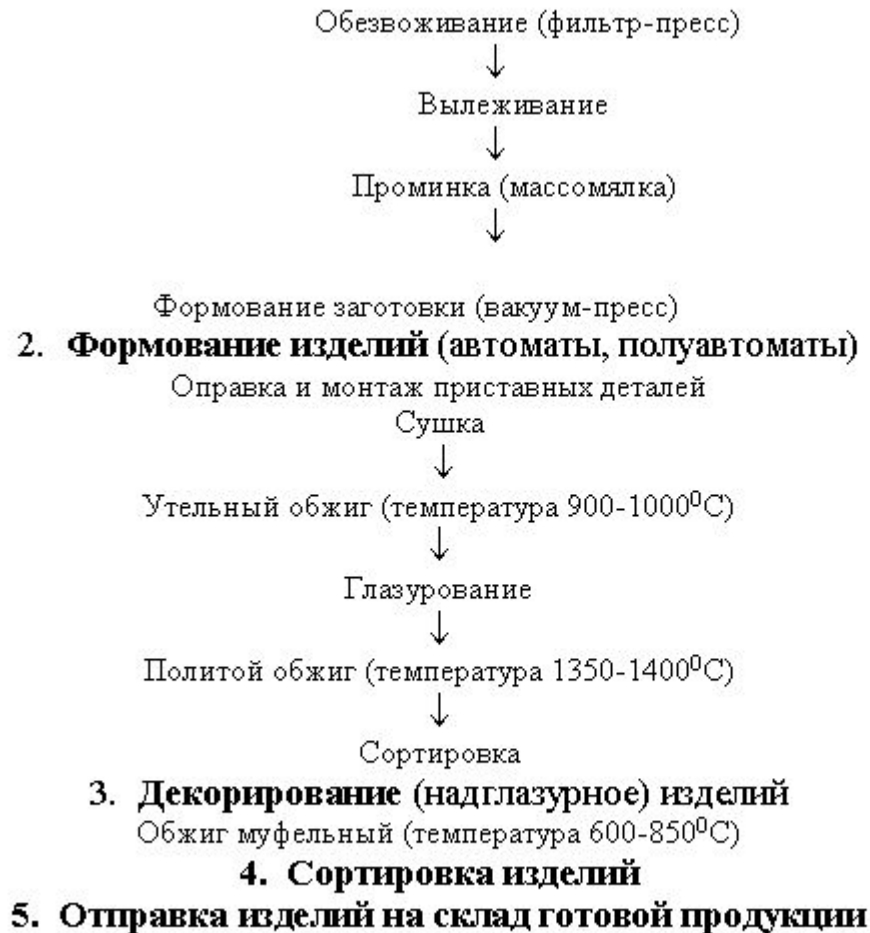
Лекция № 13

Учебное занятие «Производство майоликовых изделий на Алматинском заводе керамики (АЗК)»

Схема производства керамических изделий пластическим способом

1. Получение керамической массы





Примечания.

1. При использовании кварца подготовка идет по схеме полевого шпата.

2. При подглазурном разделке вначале производят декорирование, а затем глазурование.

Лекция № 14

Промышленные способы получения глинозема. Основы способа Байера

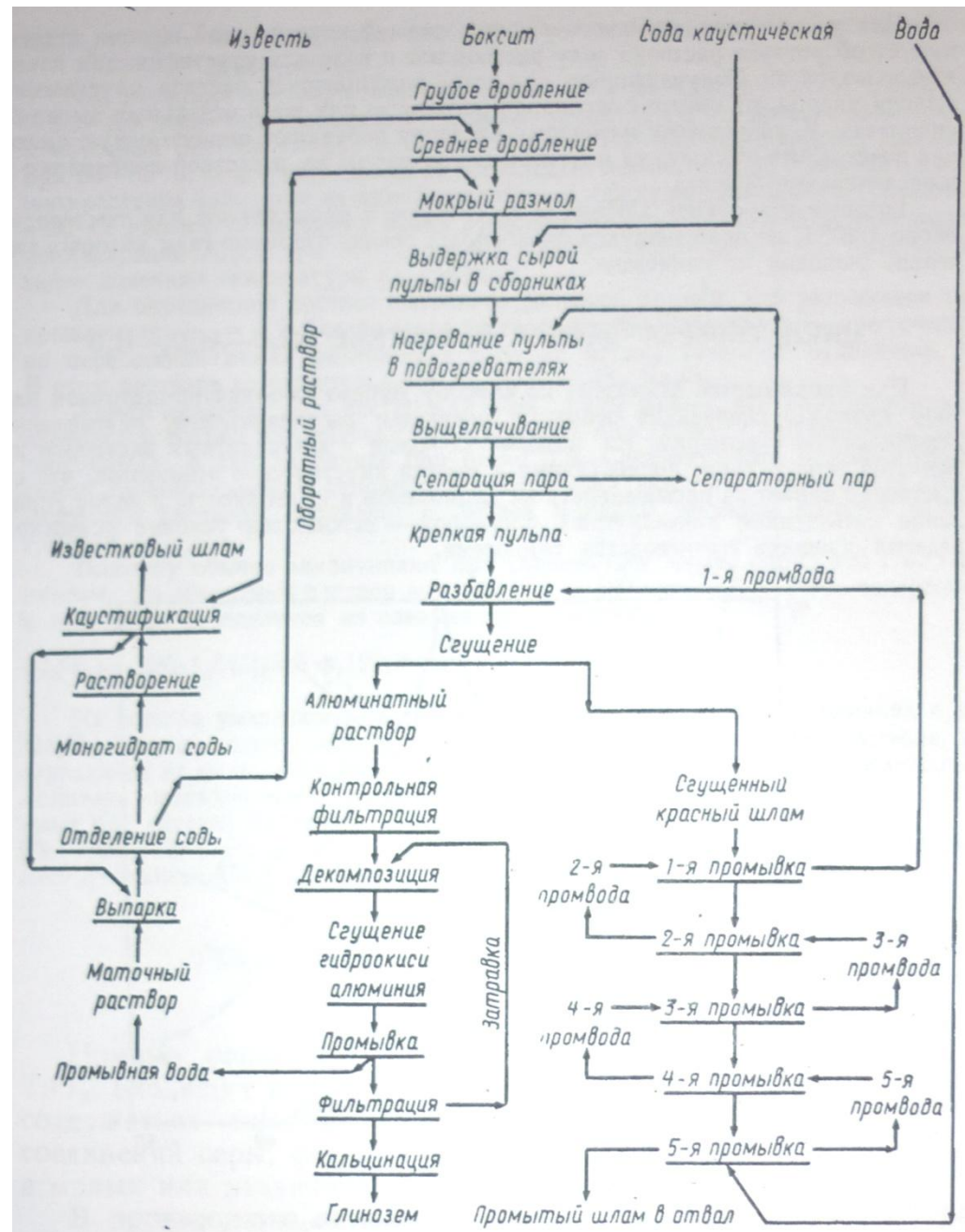
В промышленности применяют, в основном, щелочные способы получения глинозема:

гидрохимический способ Байера; способ спекания; комбинированный способ – сочетание способа Байера со способом спекания в параллельном или последовательном варианте.

Способ Байера – самый дешевый и самый распространенный, однако для его осуществления требуются высококачественные бокситы. Способ спекания - наиболее дорогой, но более универсальный и может применяться к любому высококремнистому алюминиевому сырью.

Основы способа Байера

Принципиальная схема способа Байера



Лекция № 15

Технологическая схема способа спекания для получения глинозема

Впервые этот способ был применен в 1858 году Луи Ле-Шателье. Он получил глинозем из бокситов, спекая их с содой и разлагая затем алюминатные растворы углекислым газом.

Основные этапы способа спекания:

- Подготовка шихты для спекания
- Спекание шихты
- Выщелачивание спека
- Обескремнивание алюминатного раствора
- Выделение гидроокиси алюминия карбонизацией
- Выпарка
- Кальцинация
- Обжиг известняка
- Каустификация соды.
- Нефелиновое производство дополнительно включает переработку карбонатного маточного раствора на соду и поташ и шлама на цемент.

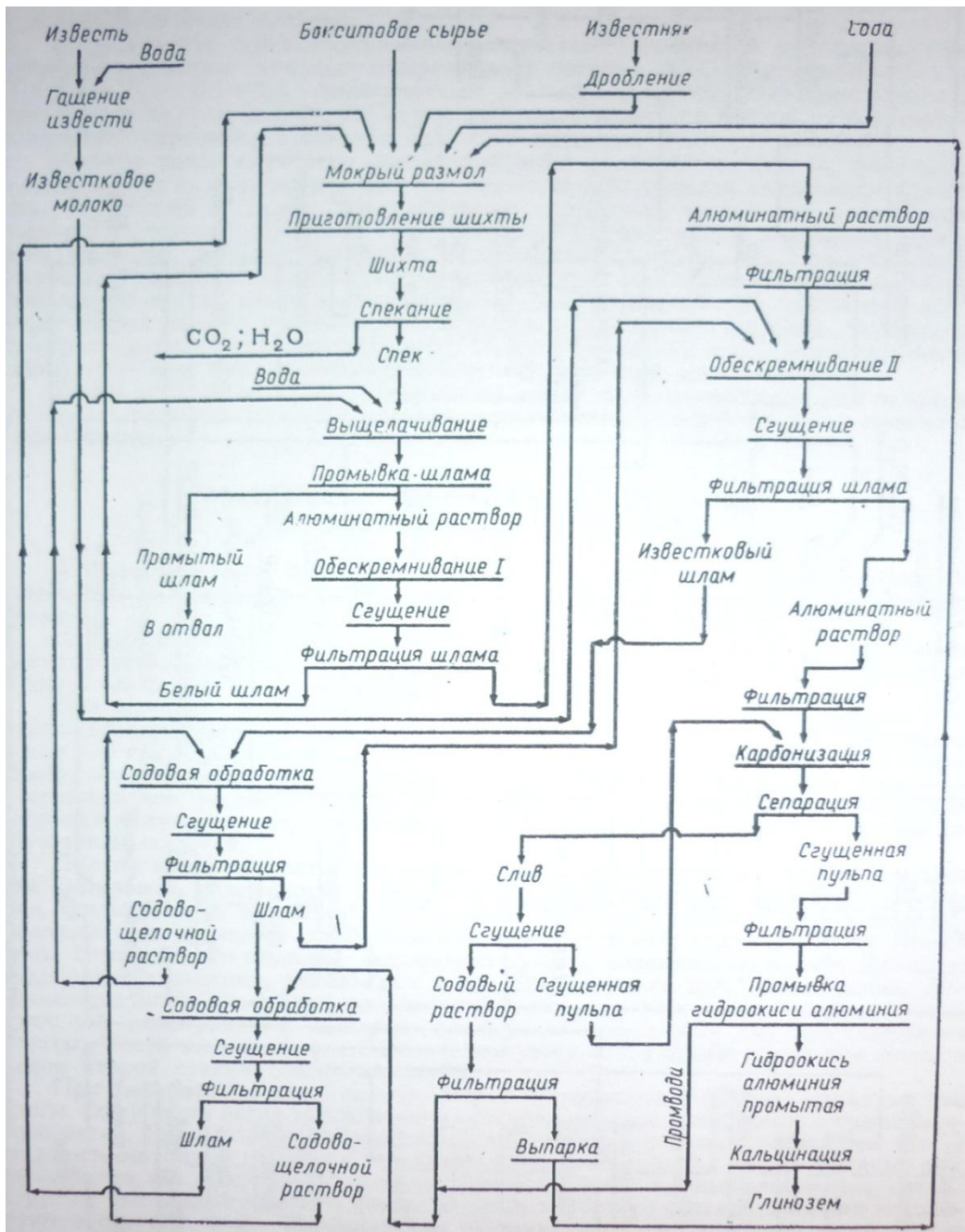


Схема производства глинозема по способу спекания бокситовой шихты

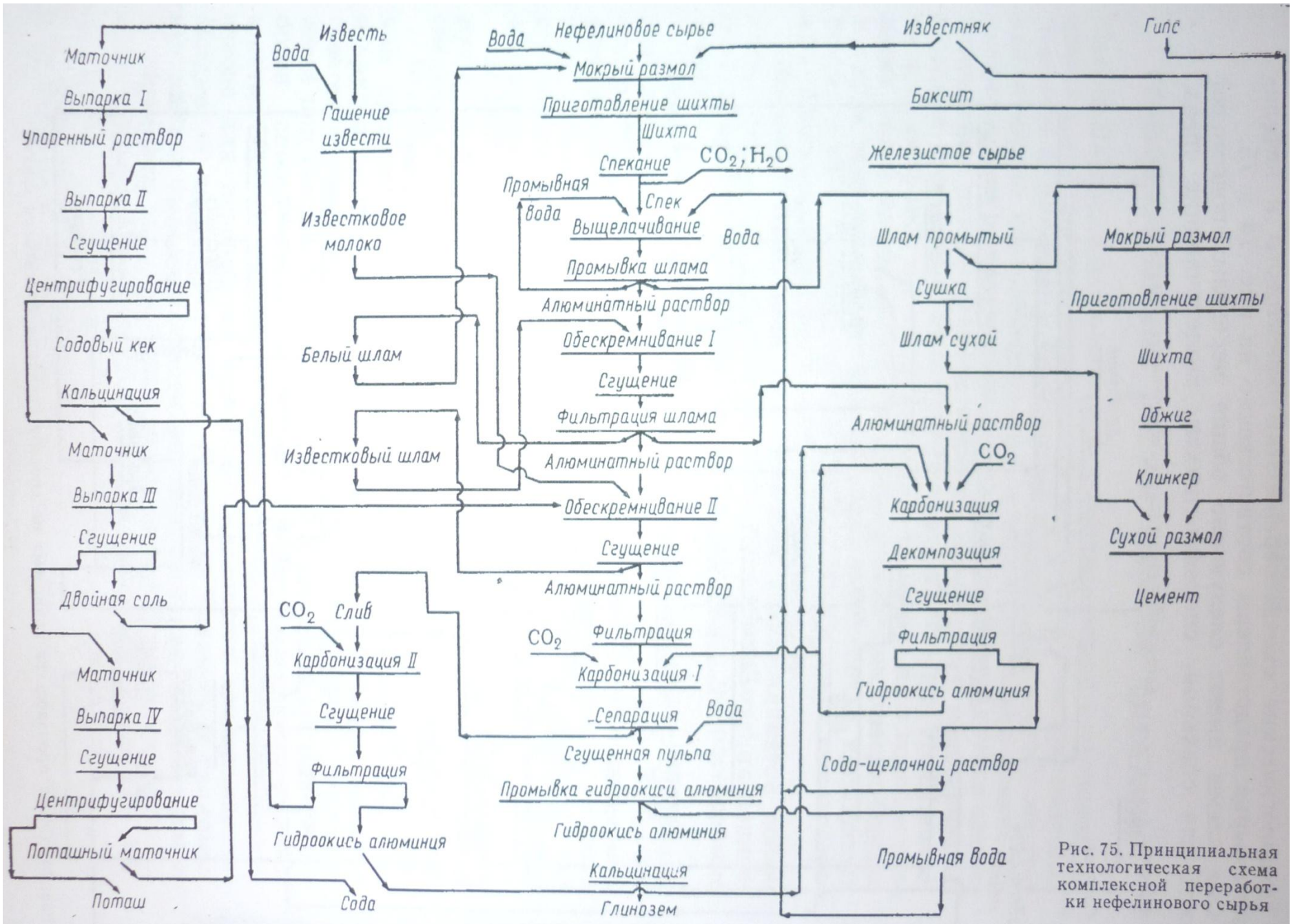


Рис. 75. Принципиальная технологическая схема комплексной переработки нефелинового сырья