

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА І
АРХІТЕКТУРИ

Кафедра технології будівельних конструкцій і виробів

ТЕХНОЛОГІЯ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

**Методичні вказівки до виконання практичних робіт
Для студентів спеціальності 192 «Будівництво та цивільна
інженерія» спеціалізації 192.04 «Технологія виробництва
будівельних конструкцій, виробів і матеріалів»**

Київ 2019

1. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Качество керамических изделий, технология их производства базируются на составах масс, принятых для изготовления данного вида изделий. Правильность выбора состава шихты определяется технологическими свойствами массы, которые должны обеспечивать рациональный процесс производства и высокое качество продукции при минимальных энергетических и материальных затратах.

Умение правильно рассчитывать составы, осуществлять своевременную корректировку при изменении влажности сырьевых материалов, замене отдельных компонентов шихты и т. д. является залогом выпуска качественной продукции.

1.1. Расчет содержания вещества, влажности материалов и керамических масс

3.1.1. Пересчет количества влажного материала на сухое вещество

При расчете количества влажных материалов используют такие характеристики, как абсолютная и относительная влажность.

Абсолютную влажность W_a , или влажность, отнесенную к высушенной до постоянного веса навеске, находят по формуле

$$W_a = \frac{q_0 - q_1}{q_1} \cdot 100\%,$$

где q_0 – масса влажного материала; q_1 – масса материала, высушенного до постоянного значения.

Относительную влажность W , или влажность, отнесенную к массе влажного материала, определяют по формуле

$$W = \frac{q_0 - q_1}{q_0} \cdot 100\%.$$

Соотношение между абсолютной и относительной влажностью выражается зависимостями

$$W = \frac{100W_a}{100 + W_a} \quad W_a = \frac{100W}{100 - W}$$

Пример. Определить относительную карьерную влажность глины, если навеска массой 20,35 г после сушки в сушильном шкафу уменьшилась до 15,72 г.

$$W = \frac{20,35 - 15,72}{20,35} \cdot 100\% = 22,75\%.$$

Абсолютная влажность всегда имеет большее значение и для данной глины составляет: $W_a = 29,45\%$.

На практике все технологические расчеты с материалами производятся по сухому веществу, т. е. составы материалов пересчитываются на продукт, не содержащий механически связанной воды. Пересчет ведут по следующей формуле:

$$X_c = \frac{q_{\text{вл}} \cdot (100 - W)}{100},$$

где X_c – искомая масса сухого материала, г; $q_{\text{вл}}$ – исходная масса влажного материала, г; W – влажность материала, %.

Пример. Рассчитать количество сухого вещества, содержащегося в 1850 кг глины с влажностью 22%.

$$X_c = \frac{1850 \cdot (100 - 22)}{100} = 1443 \text{ кг.}$$

Пересчет на сухое вещество смеси (шихты), содержащей несколько компонентов, производится по формулам

$$X_c = \sum_{i=1}^N \frac{a_i \cdot (100 - W) \cdot 100}{100b}$$

(если состав не пересчитан на 100%);

$$X_c = \sum_{i=1}^N \frac{a_i \cdot (100 - W)}{100}$$

(если состав приведен к 100%),

где X_c – искомая масса сухого вещества в смеси; a_i – содержание отдельной составной части, %; $100b$ – общая сумма составных частей шихты a_i , %.

Пример. Рассчитать количество сухого вещества, содержащегося в шихте состава, мас. %: глина – 70; гранитные отсеvy – 15; металлургический шлак – 10; шамот – 5, если влажность глины – 24; гранитных отсеvov – 7; шлака – 5; шамота – 0,5%. Масса шихты 450 кг.

$$X_c = \frac{450 \cdot 0,7 \cdot (100 - 24)}{100} + \frac{450 \cdot 0,15 \cdot (100 - 7)}{100} + \frac{450 \cdot 0,1 \cdot (100 - 5)}{100} + \frac{450 \cdot 0,05 \cdot (100 - 0,5)}{100} = 239,4 + 62,8 + 42,7 + 22,4 = 367,3 \text{ кг.}$$

3.1.2. Пересчет содержания сухого вещества на влажный материал

Пересчет осуществляется по формуле

$$X_{\text{вл}} = \frac{q_c \cdot 100}{100 - W}$$

где $X_{\text{вл}}$ — искомая масса влажного материала; q_c — исходная масса сухого материала; W — относительная влажность.

Иногда на практике пересчеты сухого материала на влажный производят, принимая массу сухого материала за 100%. Тогда

$$X_{\text{вл}} = \frac{q_c \cdot (100 + W_a)}{100}$$

Пример. Определить массу материала при его увлажнении до 16%. Начальная влажность 0%. Количество материала 850 кг.

$$X_{\text{вл}} = \frac{850 \cdot 100}{100 - 16} = 1011,9 \text{ кг.}$$

3.1.3. Пересчет материала с одной влажности на другую

Такой расчет необходим при изменении в технологическом процессе влажности материала, например при роспуске глины, обезвоживании шликера и др. Осуществляется по формуле

$$X_{\text{вл}} = \frac{q \cdot (100 - W)}{100 - W_1}$$

где $X_{\text{вл}}$ — искомая масса материала с новой влажностью; q — масса материала с исходной влажностью; W — исходная влажность материала; W_1 — влажность материала после его переработки.

Пример. Дана природная глина массой 300 кг и влажностью 15%. Необходимо определить ее массу после увлажнения до 24%.

$$X_{\text{вл}} = \frac{300 \cdot (100 - 15)}{100 - 24} = 335,5 \text{ кг.}$$

Пример. Суспензию фарфоровой массы (4500 кг) с влажностью 55% пропустили через фильтр-пресс. Влажность коржей после обезвоживания составила 22%. Определить массу коржей.

$$X_{\text{корж}} = \frac{4500 \cdot (100 - 55)}{100 - 22} = 2596,15 \text{ кг.}$$

Пример. Дан состав фарфоровой массы, мас. %: глина часов-ярская – 16; каолин просяновский – 35; кварцевый песок – 25; полевого шпат – 24. Исходные материалы имеют влажность, %: глина – 20; каолин – 18; кварцевый песок – 0,5; полевого шпат – 1. Требуется рассчитать необходимое количество материалов и воды для получения 100 кг массы с влажностью 22%.

Необходимое количество сухих материалов (глины) составляет:

$$\frac{100 \cdot 0,16 \cdot (100 - 22)}{100} = 12,5 \text{ кг.}$$

Аналогично определяется количество других материалов, кг: каолина – 27,3; полевого шпата – 18,7; кварцевого песка – 19,5.

Количество воды в массе составит:

$$100 - 12,5 - 27,3 - 18,7 - 19,5 = 22 \text{ кг (либо } 100 \cdot 0,22 = 22 \text{ кг).}$$

С учетом влажности количество материалов составит:

- глины – $(12,5 \cdot 100) / (100 - 20) = 15,6 \text{ кг}$ (вода в глине составит: $15,6 - 12,5 = 3,1 \text{ кг}$);
- каолина – 33,3 кг (вода в каолине – 6,0 кг);
- полевого шпата – 18,9 (вода в полевоом шпате – 0,2 кг);
- кварцевого песка – 19,6 (вода в кварцевом песке – 0,1 кг).

При этом в массу потребуется добавить воду в количестве:

$$22 - 3,1 - 6,0 - 0,2 - 0,1 = 12,6 \text{ кг.}$$

Эти же значения количества материалов можно получить из формулы пересчета материала с одной влажности на другую. Например, для глины:

$$X_{\text{гл}} = \frac{100 \cdot 0,16 \cdot (100 - 22)}{100 - 20} = 15,6 \text{ кг.}$$

Расчет необходимого количества суспензии и порошка для приготовления керамической массы заданной влажности производится следующим образом:

$$X_{\text{пор}} = \frac{W_{\text{сусп}} - W_{\text{м}}}{W_{\text{сусп}} - W_{\text{пор}}} \cdot 100\%;$$

$$X_{\text{сусп}} = \frac{W_{\text{м}} - W_{\text{пор}}}{W_{\text{сусп}} - W_{\text{пор}}} \cdot 100\%,$$

где $X_{\text{пор}}$ – количество порошка для керамической массы, %; $X_{\text{сусп}}$ – количество керамической суспензии, %; $W_{\text{сусп}}$, $W_{\text{пор}}$, $W_{\text{м}}$ – соответственно влажности суспензии, порошка и массы, %.

Пример. Определить необходимое количество фаянсового шликера (суспензии) и порошка для приготовления из них керамической массы с влажностью 24%. Влажность порошка 8%. Влажность шликера 58%.

$$X_{\text{шл}} = \frac{24 - 8}{58 - 8} \cdot 100\% = 32\%;$$

$$X_{\text{пор}} = \frac{58 - 24}{58 - 8} \cdot 100\% = 68\%.$$

Проверяем правильность расчета: $W_{\text{м}} = 58 \cdot 0,32 + 8 \cdot 0,68 = 24\%$, что соответствует заданию.

3.2. Расчет химического и шихтового составов масс и глазурей

3.2.1. Расчет химического состава массы

Для выполнения требуемого расчета необходимо знать шихтовой состав массы, а также химический состав применяемых сырьевых материалов.

Пример. Рассчитать химический состав массы в производстве изразцов, содержащей, мас. %: глина никифоровская – 42,5; глина ДНПК – 22,5; нефелин-сиенит – 20; кварцевый песок – 10; бой изделий – 5.

Прежде чем приступить к расчету, нужно из шихтового рецепта массы исключить бой (так как обычно используются отходы производства этого же вида изделий, которые не влияют на химический состав массы) и привести рецептуру к 100%. В результате к расчету принимается следующий шихтовой состав массы, мас. %: глина никифоровская – 44,74; глина ДНПК – 23,68; нефелин-сиенит – 21,05; кварцевый песок – 10,53.

Применяемые сырьевые материалы имеют химический состав, приведенный в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сырьевых материалов

Шихтовые компоненты	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п
Глина никифоровская	56,02	0,96	23,46	9,17	0,75	0,74	–	–	8,90
Глина ДНПК	60,97	0,71	22,26	1,76	2,79	2,04	2,34	–	7,13
Нефелин-сиенит	44,37	–	28,97	3,30	2,20	0,43	11,94	7,67	1,12
Кварцевый песок	96,38	–	1,47	0,05	0,50	–	0,13	0,15	1,32

Если химический состав сырьевых материалов не равен 100%, то его следует пересчитать.

Далее рассчитывается содержание оксидов, вводимых в массу каждым компонентом шихты в соответствии с рецептом, а затем вычисляется суммарное количество каждого оксида в массе. Например, при введении в массу 44,74% никифоровской глины будет введено:

$$\text{SiO}_2: 56,02 \cdot 0,4474 = 25,06 \text{ мас. ч.};$$

$$\text{TiO}_2: 0,96 \cdot 0,4474 = 0,43 \text{ мас. ч.};$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3: 23,46 \cdot 0,4474 = 10,50 \text{ мас. ч.};$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3: 9,17 \cdot 0,4474 = 4,10 \text{ мас. ч.};$$

$$\text{CaO}: 0,75 \cdot 0,4474 = 0,34 \text{ мас. ч.};$$

$$\text{MgO}: 0,74 \cdot 0,4474 = 0,33 \text{ мас.ч.};$$

$$\text{п.п.п.}: 8,90 \cdot 0,4474 = 3,98 \text{ мас.ч.}$$

Аналогично рассчитывается количество оксидов, вносимых глиной ДНПК, нефелин-сиенитом и кварцевым песком.

Данные расчетов сводятся в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные данные определения химического состава массы

Шихтовые компоненты	Шихтовой состав, мас. %	Содержание оксидов, введенных каждым компонентом массы, мас. ч.								
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Глина никифоровская	44,74	25,06	0,43	10,50	4,10	0,34	0,33	–	–	3,98
Глина ДНПК	23,68	14,44	0,17	5,27	0,42	0,66	0,48	0,55	–	1,69
Нефелин-сиенит	21,05	9,34	–	6,10	0,69	0,46	0,10	2,51	1,61	0,24
Кварцевый песок	10,53	10,15	–	0,15	0,01	0,05	–	0,01	0,02	0,14
Σ на непрокаленное вещество	100,00	58,99	0,60	22,02	5,22	1,51	0,91	3,07	1,63	6,05

Шихтовые компоненты	Шихтовой состав, мас. %	Содержание оксидов, введенных каждым компонентом массы, мас. ч.								
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Σ на прокаленное вещество	100,00	62,79	0,64	23,44	5,55	1,61	0,97	3,27	1,73	–

Таким образом, химический состав керамической массы будет следующим, мас. %: SiO₂ – 62,79; TiO₂ – 0,64; Al₂O₃ – 23,44; Fe₂O₃ – 5,55; CaO – 1,61; MgO – 0,97; Na₂O – 3,27; K₂O – 1,73.

При проведении расчета допустимы следующие упрощения. Если компонент вводят в незначительном количестве, то можно включить в расчет лишь те оксиды, которые являются в нем преобладающими. Содержание Fe₂O₃ и TiO₂ обычно приплюсовывают к Al₂O₃. Содержание щелочных оксидов определяют как сумму K₂O + Na₂O.

Пересчет состава на прокаленное вещество производят путем деления содержания в массе каждого оксида на величину (100 – п.п.п.), т. е. приведением состава к 100% без п.п.п. Результат определяется в процентах. Например, для SiO₂:

$$\frac{58,99 \cdot 100}{100 - 6,05} = 62,79\%.$$

3.2.2. Расчет потерь при прокаливании шихты (п.п.п.)

Расчет п.п.п. шихты производят исходя из величины п.п.п. каждого сырьевого материала и его количественного содержания в шихте.

Пример. Рассчитать потери при прокаливании шихты, содержащей, мас. %: глина «Городок» (нижний слой) – 50; глина ДНПК – 15; нефелин-сиенит – 13; кварцевый песок – 15; шамот – 7. Химический состав сырьевых материалов приведен в приложении.

П.п.п., %, будут равны:

$$7,69 \cdot 0,50 + 8,91 \cdot 0,15 + 0,36 \cdot 0,13 + 1,32 \cdot 0,15 + 0 \cdot 0,07 = 5,43.$$

Примечание. Шамот не имеет потерь при прокаливании, так как прошел обжиг при высокой температуре.

3.2.3. Расчет коэффициента кислотности керамических масс

Одним из показателей поведения керамических изделий во время обжига и эксплуатации является коэффициент кислотности (КК) кера-

мических материалов, т. е. отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований. Коэффициент кислотности определяют по формуле

$$KK = \frac{RO_2}{R_2O + RO + 3R_2O_3},$$

где RO_2 – содержание SiO_2 , TiO_2 и SnO_2 , молей; R_2O – содержание Na_2O и K_2O , молей; RO – содержание CaO и MgO , молей; R_2O_3 – содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 , молей.

Пример. Дан молекулярный состав фарфора, молей: SiO_2 – 16,3864; Al_2O_3 – 3,3455; Fe_2O_3 – 0,0493; TiO_2 – 0,0634; CaO – 0,1101; MgO – 0,1861; K_2O – 0,4852; Na_2O – 0,2186. Найти коэффициент кислотности.

$$KK = \frac{16,3864 + 0,0634}{0,1101 + 0,1861 + 0,4852 + 0,2186 + 3 \cdot (3,3455 + 0,0493)} =$$

$$= \frac{16,4498}{11,1844} = 1,47.$$

Коэффициент кислотности твердого фарфора равен 1,1–1,3; мягкого фарфора –1,68–1,75; хозяйственного –1,26–1,65; фаянса –1,4–1,5; майолики – 1,40–1,45; для керамических изделий других видов достигает 2, но не более.

С повышением кислотности массы увеличивается хрупкость керамики и возрастает ее способность к деформации при обжиге, улучшается просвечиваемость, но снижается термостойкость изделий.

Отношение $R_2O_3 / (R_2O + RO)$ также характеризует устойчивость керамических масс к обжигу. Для фарфора оно находится в пределах 2–5. Чем больше это отношение, тем устойчивее массы к обжигу.

3.2.4. Расчет химических составов глазурей

Как правило, в производстве керамических изделий глазури задаются химическим составом, который может быть выражен в молярных или массовых процентах, либо молекулярной формулой Зеллера. В ряде случаев требуются пересчеты с одного вида химического состава в другой.

Пример. Дан химический состав глазури, мас. %: SiO_2 – 61,31; Al_2O_3 – 7,4; B_2O_3 – 15,5; CaO – 5,54; MgO – 2,05; K_2O – 4,68; Na_2O – 3,52. Требуется представить химический состав данной глазури в молярных процентах.

В данном случае следует определить относительное число молей каждого из оксидов, входящих в состав глазури, путем деления содержания каждого оксида в процентах на его относительную молекулярную массу (M). Затем полученные результаты приводят к 100% путем деления содержания каждого оксида в молях на суммарное содержание молей оксидов:

	мас. %	M	моли	мол. %
SiO ₂	– 61,31	: 60,10	→ 1,0201	→ 64,91
Al ₂ O ₃	– 7,40	: 101,96	→ 0,0726	→ 4,62
B ₂ O ₃	– 15,50	: 69,62	→ 0,2226	→ 14,17
CaO	– 5,54	: 56,10	→ 0,0988	→ 6,29
MgO	– 2,05	: 40,31	→ 0,0509	→ 3,24
K ₂ O	– 4,68	: 94,20	→ 0,0497	→ 3,16
Na ₂ O	– 3,52	: 61,98	→ 0,0568	→ 3,61
			<u>Σ1,5715</u>	<u>Σ100</u>

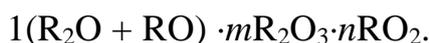
При переводе молярных процентов в массовые следует содержание каждого оксида в молярных процентах перевести в массовые доли и умножить на его молекулярную массу (M). Полученную сумму привести к 100%.

Пример. Дан химический состав глазури, мол. %: SiO₂ – 56,71; Al₂O₃ – 3,8; B₂O₃ – 17,9; CaO – 6,85; MgO – 3,98; K₂O – 3,64; Na₂O – 7,12. Требуется выразить состав глазури в массовых процентах.

	мол. %	M	мас. доли	мас. ч.	мас. %
SiO ₂	– 56,71	→ 60,10	·0,5671	→ 34,08	→ 53,51
Al ₂ O ₃	– 3,80	→ 101,96	·0,0380	→ 3,87	→ 6,08
B ₂ O ₃	– 17,90	→ 69,62	·0,1790	→ 12,46	→ 19,56
CaO	– 6,85	→ 56,10	·0,0685	→ 3,84	→ 6,03
MgO	– 3,98	→ 40,31	·0,0398	→ 1,60	→ 2,51
K ₂ O	– 3,64	→ 94,20	·0,0364	→ 3,43	→ 5,39
Na ₂ O	– 7,12	→ 61,98	·0,0712	→ 4,41	→ 6,92
				<u>Σ63,69</u>	<u>Σ100</u>

Пример. Дан химический состав глазури, мас. %: SiO₂ – 47,7; Al₂O₃ – 7,48; B₂O₃ – 15,6; PbO – 12,42; CaO – 6,86; MgO – 2,22; K₂O – 4,48; Na₂O – 3,24. Требуется рассчитать молекулярную формулу глазури (формулу Зегера).

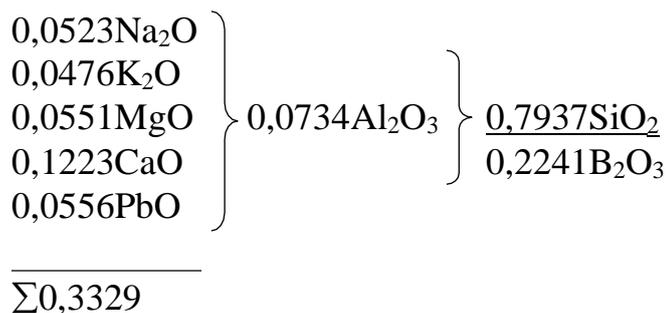
При определении молекулярной формулы сначала следует массовые проценты содержания каждого из оксидов, входящих в состав глазури, перевести в относительное число молей. При составлении молекулярной формулы сумму молей веществ R_2O и RO , содержащихся в глазури, приравнивают к единице и вычисляют приходящиеся на 1 моль $R_2O + RO$ число молей оксидов типа R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) и кислотных оксидов RO_2 (SiO_2 , B_2O_3). Конечная формула имеет вид:



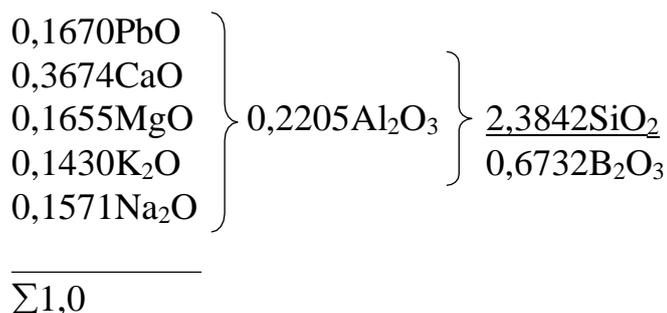
а) расчет содержания относительного числа молей оксидов, входящих в состав глазури:

	мас. %	M	моли
SiO_2	– 47,70	: 60,10	→ 0,7937
Al_2O_3	– 7,48	: 101,96	→ 0,0734
B_2O_3	– 15,60	: 69,62	→ 0,2241
PbO	– 12,42	: 223,19	→ 0,0556
CaO	– 6,86	: 56,08	→ 0,1223
MgO	– 2,22	: 40,31	→ 0,0551
K_2O	– 4,48	: 94,20	→ 0,0476
Na_2O	– 3,24	: 61,98	→ <u>0,0523</u>
			$\Sigma 1,4241$

Далее формула глазури может быть представлена в следующем виде:



б) вычисление молекулярной формулы: сумма оксидов R_2O и RO ($0,0523 + 0,0476 + 0,0551 + 0,1223 + 0,0556 = 0,3329$) приравнивается к единице. Для пересчета остальных оксидов следует разделить число молей каждого на 0,3329. Тогда молекулярный состав глазури будет следующим:

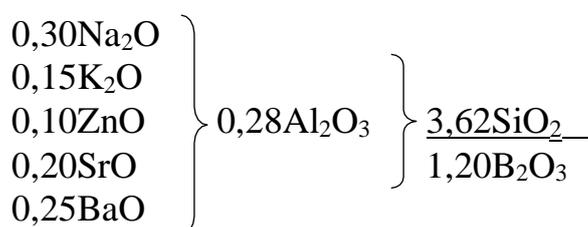


Аналогичным образом вычисляется молекулярная формула для керамических масс. Например, молекулярная формула твердого фарфора будет иметь вид:



Для вычисления содержания оксидов по молекулярному составу или молярным процентам необходимо содержание каждого оксида в молях или молярных процентах умножить на соответствующую относительную молекулярную массу (M), а получившуюся сумму принять за 100%.

Пример. Рассчитать химический состав глазури по ее молекулярной формуле:



Расчет ведется следующим образом:

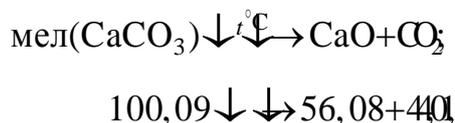
	моли	M		мас. ч.	мас. %
SiO_2	– 3,62	· 60,10	→	217,56	→ 50,65
B_2O_3	– 1,20	· 69,62	→	83,54	→ 19,45
Al_2O_3	– 0,28	· 101,96	→	28,55	→ 6,65
BaO	– 0,25	· 153,34	→	38,34	→ 8,92
SrO	– 0,20	· 103,62	→	20,72	→ 4,82
ZnO	– 0,10	· 81,37	→	8,14	→ 1,89
K_2O	– 0,15	· 94,20	→	14,13	→ 3,29
Na_2O	– 0,30	· 61,98	→	<u>18,59</u>	→ <u>4,33</u>
				$\Sigma 429,57$	$\Sigma 100$

Таким образом, химический состав глазури будет следующим, мас. %: $\text{SiO}_2 - 50,65$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 6,65$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 19,45$; $\text{BaO} - 8,92$; $\text{SrO} - 4,82$; $\text{ZnO} - 1,89$; $\text{K}_2\text{O} - 3,29$; $\text{Na}_2\text{O} - 4,33$.

3.2.5. Расчет шихтового состава глазури

Расчет шихтового состава глазури производится на основе заданного химического состава в соответствии с используемыми сырьевыми компонентами и их химическим составом. В качестве сырьевых компонентов используются природные (кварцевый песок, мел, доломит, пегматит), в том числе и обогащенные (каолин, полевошпатовое сырье), а также продукты химических производств (глинозем, оксид магния, кальцинированная сода, поташ, борная кислота и др.).

Расчет шихтового состава глазури начинают с компонентов, имеющих сложный состав и обеспечивающих ввод нескольких оксидов. В этом случае расчет производится исходя из химического состава компонента. Оксиды, дополнительно вводимые с основным оксидом, вычитаются при дальнейших расчетах. Если используемые материалы являются химически чистыми, то в таком случае переход от оксидного состава к шихтовому можно осуществлять через переводные коэффициенты, которые рассчитываются исходя из химических реакций, протекающих при высоких температурах в процессе варки фритты (для фриттованных глазури) либо при наплавлении глазури (для нефриттованных), например:



откуда следует, что для ввода в состав глазури 56,08 мас. ч. CaO необходимо ввести 100,09 мас. ч. мела, т. е.

$$K = \frac{100,09}{56,08} = 1,78.$$

Переводной коэффициент может быть рассчитан исходя из количественного содержания оксида в применяемом компоненте, например при содержании 99% SiO_2 в кварцевом песке $K = 100 / 99 = 1,01$.

Если в процессе варки компонент улетучивается, то это учитывается при расчете, например для борной кислоты с учетом 12% на улетучивание переводной коэффициент будет равен 1,77 плюс 12%, что в итоге составит около 2.

Пример. Рассчитать шихтовой состав фритты, имеющей следующий химический состав, мас. %: SiO_2 – 60,02; Al_2O_3 – 11,49; B_2O_3 – 10,92; CaO – 2,53; MgO – 1,5; K_2O – 6,67; Na_2O – 3,79; ZrO_2 – 3,08.

В данном примере требуется ввести: SiO_2 – кварцевым песком, Al_2O_3 – пегматитом, B_2O_3 – борной кислотой, CaO – мелом, MgO – магниезией, K_2O – поташом, Na_2O – кальцинированной содой, ZrO_2 – цирконом.

Расчет шихтового состава глазури начинают с пегматита, с которым вводятся разные оксиды.

Химический состав пегматита, мас. %: SiO_2 – 70,39; TiO_2 – 0,13; Al_2O_3 – 16,94; Fe_2O_3 – 0,25; CaO – 1,02; MgO – 0,48; Na_2O – 2,9; K_2O – 7,46; п.п.п. – 0,43.

Из приведенного химического состава пегматита видно, что при вводе 100 мас. ч. в состав глазури войдет 16,94 мас. ч. Al_2O_3 . По условию задачи в глазури необходимо иметь 11,49 мас. ч. Al_2O_3 ; количество пегматита, обеспечивающее это количество, рассчитывается исходя из соотношения:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ мас. ч. пегматита} - 16,94 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ X_{\text{пегм}} - 11,49 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3 \end{array}$$

$$X_{\text{пегм}} = \frac{100 \cdot 11,49}{16,94} = 67,83 \text{ мас. ч.}$$

Дополнительно с пегматитом в состав глазури войдут следующие оксиды: SiO_2 , Na_2O , K_2O . Содержание остальных оксидов незначительно и в расчете не учитывается. Количество оксидов рассчитывается исходя из соотношения:

$$\begin{array}{l} 100 \text{ мас. ч. пегматита} - A_{\text{окс}} \text{ мас. ч.} \\ 67,83 \text{ мас. ч. пегматита} - X_{\text{окс}} \end{array}$$

$$X_{\text{SiO}_2} = \frac{67,83 \cdot 70,39}{100} = 47,75 \text{ мас. ч.};$$

$$X_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{67,83 \cdot 2,9}{100} = 1,97 \text{ мас. ч.};$$

$$X_{\text{K}_2\text{O}} = \frac{67,83 \cdot 7,46}{100} = 5,06 \text{ мас. ч.}$$

Аналогичным образом рассчитывается содержание вводимого цирконового концентрата (при условии, что в нем содержится 65% ZrO_2 и 33% SiO_2).

$$X_{\text{цирк.конц}} = \frac{100 \cdot 3,08}{65} = 4,74 \text{ мас. ч.};$$

$$X_{SiO_2} = \frac{4,74 \cdot 33}{100} = 1,56 \text{ мас. ч.}$$

Далее, учитывая количество оксидов, введенных с пегматитом и цирконовым концентратом, и используя переводные коэффициенты, можно продолжить расчет следующим образом:

Оксид	Содержание, мас. %	Материал (переводной коэффициент)	Шихтана 100 кг фритты	Шихтовой состав фритты, мас. %
SiO_2	60,02– 47,75–1,56	Кварцевый песок (1,01)	10,82	9,27
Al_2O_3	11,49	Пегматит	67,83	58,11
B_2O_3	10,92	Борная кислота(2)	21,84	18,71
CaO	2,53	Мел(1,78)	4,50	3,86
MgO	1,48	Магнезия(1,01)	1,52	1,30
K_2O	6,67–5,06	Поташ(1,48)	2,38	2,04
Na_2O	3,79–1,97	Сода кальцинированная (1,7)	3,09	2,65
ZrO_2	3,08	Цирконовый концентрат	4,74	4,06
			Σ 116,69	Σ 100

Таким образом, шихтовой состав фритты будет следующий, мас. %: кварцевый песок – 9,27; пегматит – 58,11; борная кислота – 18,71; мел – 3,86; магнезия – 1,30; поташ – 2,04; сода кальцинированная – 2,65; цирконовый концентрат – 4,06.

Расчет химического состава глазури по ее шихтовому составу ведется аналогично расчету химического состава массы по ее шихтовому составу (см. подразд. 3.2.1).

3.3. Расчет свойств глазурей

3.3.1. Расчет температурного коэффициента линейного расширения глазурей (ТКЛР)

Расчет ТКЛР осуществляется по методу Аппена по общей формуле

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{A_1 \bar{\alpha}_1 + A_2 \bar{\alpha}_2 + \dots + A_n \alpha_n}{100} = \frac{\sum A_i \bar{\alpha}_i}{100},$$

или

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{a_1 \alpha_1 + a_2 \alpha_2 + \dots + a_n \alpha_n}{\sum a_i} = \frac{\sum a_i \bar{\alpha}_i}{\sum a_i}.$$

Приведенные формулы отличаются только способом выражения составов:

A_i – содержание оксидов, мол. %;

$\bar{\alpha}_i$ – усредненные парциальные коэффициенты расширения оксидов;

a_i – содержание оксидов, молей (применяется при использовании молекулярной формулы глазури).

Усредненные парциальные коэффициенты расширения оксидов являются известными данными и берутся из таблиц (табл. 3), а для SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 и PbO вычисляются по приближенным эмпирическим формулам, так как их величина зависит от химического состава глазури.

Для расчета $\bar{\alpha}$ оксидов пользуются формулой

$$\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2} \cdot 10^7 = 38 - 1(A_{\text{SiO}_2} - 67),$$

где A_{SiO_2} – молярный процент кремнезема в глазури.

Если SiO_2 содержится в глазури в количестве, равном или меньшем 67 мол. %, то величина $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2}$ условно принимается постоянной и равной 38.

$$\bar{\alpha}_{\text{TiO}_2} \cdot 10^7 = 30 - 1,5(A_{\text{SiO}_2} - 50),$$

т. е. расчетный коэффициент для оксида титана зависит от содержания SiO_2 в глазури.

$$\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50,$$

где ψ – отношение суммарного числа молей оксидов Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , BaO к числу молей оксида B_2O_3 :

$$\psi = \frac{A_{\text{Li}_2\text{O}} + A_{\text{Na}_2\text{O}} + A_{\text{K}_2\text{O}} + A_{\text{CaO}} + A_{\text{BaO}}}{A_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

Если $\psi > 4$, то $\bar{\alpha}_{\text{B}_2\text{O}_3} \cdot 10^7$ условно принимается постоянным и равным 50. При вычислении ψ наличие оксидов MgO, ZnO и PbO во внимание не принимается. В случае одновременного присутствия в стекле борного ангидрида и Al_2O_3 коэффициент ψ определяется по формуле

$$\psi = \frac{A_{\text{RO}1} + A_{\text{RO}2} - A_{\text{AlO}_{23}}}{A_{\text{B}_2\text{O}_3}}$$

где $A_{\text{RO}1}$ и $A_{\text{RO}2}$ – суммарные молярные проценты содержания оксидов металлов со степенью окисления 1 и 2.

Таблица 3

**Усредненные парциальные расчетные коэффициенты
линейного расширения оксидов и фторидов в силикатных стеклах**

Компонент	$\alpha_i \cdot 10^7$ в интервале 20–400°C	Молекулярный вес	Компонент	$\alpha_i \cdot 10^7$ в интервале 20–400°C	Молекулярный вес
SiO ₂	5–38	60,09	CoO	50	74,9
Li ₂ O	270	29,9	NiO	50	74,7
Na ₂ O	395	62,0	CuO	30	79,6
K ₂ O	465	94,2	Al ₂ O ₃	–30	101,9
BeO	45	25,0	B ₂ O ₃	0–50	69,6
MgO	60	40,3	Sb ₂ O ₃	75	291,5
CaO	130	56,1	TiO ₂	От +30 до –15	79,9
SrO	160	103,6	ZrO ₂	–60	123,2
BaO	200	153,4	SnO ₂	–45	150,7
ZnO	50	81,4	P ₂ O ₅	140	142,0
CdO	115	128,4	CaF ₂	180	78,1
PbO	130–190	223,2	Na ₂ SiF ₆	340	188,1
MnO	105	70,9	Na ₃ AlF ₆	480	210,1
FeO	55	71,8	FeO	55	79,8

Примечание. Для SiO₂ минимальное значение коэффициента дано для чистого кварцевого стекла, а максимальное – для стекла или глазури при содержании SiO₂ 67% или меньше.

Для PbO минимальное значение коэффициента дано для глазури с содержанием щелочей 3% или меньше, а максимальное – для глазури, содержащей 21% щелочей.

Для B₂O₃ минимальное значение коэффициента соответствует глазури с отношением суммы молей оксидов Li₂O, K₂O, Na₂O, CaO и BaO к числу молей оксида B₂O₃, близким к нулю, а при максимальном значении $\bar{\alpha}_i$ это отношение должно быть равным 4 или больше.

Для TiO₂ максимальное значение коэффициента дано для глазури, содержащей 50% и меньше SiO₂, а минимальное – для глазури, содержащей 65% и более SiO₂.

Расчетный коэффициент расширения оксида свинца сильно меняется в зависимости от содержания в глазури щелочных оксидов. Так, при содержании в стекле меньше 3% щелочей для оксида свинца $\bar{\alpha}_{\text{PbO}}=30$. При содержании же щелочей выше 3% на каждый молярный процент щелочных оксидов к расчетному коэффициенту прибавляется пять единиц. Расчетная формула для этого случая может быть представлена в следующем виде:

$$\bar{\alpha}_{\text{PbO}} \cdot 10^7 = 130 + 5(A_{\text{RQ}} - 3).$$

На практике химический состав глазури чаще задается в массовых процентах, поэтому для расчета ТКЛР глазури необходимо рецепт глазури пересчитать в молярные проценты.

Пример. Рассчитать ТКЛР глазури следующего химического состава, мас. %: SiO_2 – 49,2; Al_2O_3 – 10,2; B_2O_3 – 15,15; CaO – 6,3; MgO – 1,8; ZnO – 4,15; BaO – 2,85; K_2O – 4,85; Na_2O – 5,5.

Относительное число молей каждого оксида, входящего в состав глазури, получается путем деления массовых процентов на соответствующие молекулярные массы. Для пересчета в молярные проценты пользуются формулой

$$A_i = \frac{\alpha_i \cdot 100}{\sum \alpha_i},$$

где A_i – искомый молярный процент оксида; α_i – количество молей данного оксида.

	мас. %	число молей (α_i)	мол. % (A_i)
SiO_2	– 49,20	→ 0,8188	→ 54,46
Al_2O_3	– 10,20	→ 0,1001	→ 6,66
B_2O_3	– 15,15	→ 0,2177	→ 14,48
CaO	– 6,30	→ 0,1123	→ 7,47
MgO	– 1,80	→ 0,0447	→ 2,97
ZnO	– 4,15	→ 0,0510	→ 3,39
BaO	– 2,85	→ 0,0186	→ 1,24
K_2O	– 4,85	→ 0,0515	→ 3,43
Na_2O	– 5,50	→ 0,0887	→ 5,90
	<u>Σ100</u>	<u>Σ1,5034</u>	<u>Σ100</u>

Константы (усредненные парциальные коэффициенты расширения) для SiO₂ (количество SiO₂ меньше 67%), Al₂O₃, CaO, MgO, ZnO, BaO, K₂O и Na₂O берут из табл. 3, коэффициент расширения для B₂O₃ определяется по формуле

$$\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - \psi) - 50;$$

$$\psi = \frac{A_{R_2O} + A_{RO} - A_{Al_2O_3}}{A_{B_2O_3}} = \frac{5,90 + 3,43 + 7,47 + 1,24 - 6,66}{14,48} = 0,79;$$

$$\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 12,5(4 - 0,79) - 50 = -9,9.$$

Отрицательные значения $\bar{\alpha}_i$ нельзя понимать в том смысле, что соответствующие оксиды, находясь в глазури, подвергаются сжатию при нагревании. Оксиды, имеющие отрицательные парциальные коэффициенты, способны особенно сильно снижать расширение глазури, в составе которой они содержатся.

Подставляя в общую формулу справочные и расчетные парциальные коэффициенты для каждого оксида, получают конечное значение ТКЛР:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot 10^7 = & \frac{54,46 \cdot 38 + 6,66 \cdot (-30) + 14,48 \cdot (-9,9) + 7,47 \cdot 130 + 2,97 \cdot 60}{100} + \\ & + \frac{3,39 \cdot 50 + 1,24 \cdot 200 + 3,43 \cdot 465 + 5,90 \cdot 395}{100} = \frac{2070 - 200 - 143 + 971}{100} + \\ & + \frac{178 + 170 + 248 + 1595 + 2331}{100} = \frac{7220}{100} = 72,20. \end{aligned}$$

Конечный температурный коэффициент линейного расширения равен $72,20 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Если в расчете использовать мольные доли оксидов, то ТКЛР можно определить следующим образом:

$$\begin{aligned} \alpha \cdot 10^7 = & \frac{0,8188 \cdot 38 + 0,1001 \cdot (-30) + 0,2177 \cdot (-9,9) + 0,1123 \cdot 130}{1,5031} + \\ & + \frac{0,0447 \cdot 60 + 0,0510 \cdot 50 + 0,0186 \cdot 200 + 0,0515 \cdot 465 + 0,0887 \cdot 395}{1,5031} = \\ & = \frac{108,50}{1,5031} = 72,20. \end{aligned}$$

3.3.2. Расчет коэффициента кислотности

Коэффициентом кислотности КК глазури называется кислородное отношение эквивалентов кислоты к эквивалентам оснований. Основные и кислотные оксиды приведены в табл. 4.

Коэффициент кислотности КК рассчитывают по формуле

$$KK = \frac{a_3SiO_2 + 3a_4B_2O_3 + \dots}{aR_2O + a_1RO + 3a_2R_2O_3 + \dots},$$

где a, a_1, a_2, a_3, a_4 – содержание оксидов в глазури, молей.

Таблица 4

**Основные и кислотные оксиды
для расчета коэффициента кислотности глазури**

Кислотный оксид	Основные оксиды		
	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃
SiO ₂	Li ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃
TiO ₂	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃
B ₂ O ₃	K ₂ O	PbO	Mn ₂ O ₃
Al ₂ O ₃	Cu ₂ O	ZnO	Cr ₂ O ₃
P ₂ O ₅	–	BaO	Bi ₂ O ₃
Sb ₂ O ₃	–	MnO	–
Sb ₂ O ₅	–	FeO	–
–	–	CdO	–
–	–	NiO	–

Пример. Дан состав глазури, мас. %: SiO₂ – 47,7; Al₂O₃ – 7,48; B₂O₃ – 15,6; PbO – 12,42; CaO – 6,86; MgO – 2,22; K₂O – 4,48; Na₂O – 3,24, что соответствует следующей молекулярной формуле, молярных долей: SiO₂ – 2,3845; Al₂O₃ – 0,2205; B₂O₃ – 0,6732; PbO – 0,1670; CaO – 0,3674; MgO – 0,1655; K₂O – 0,1430; Na₂O – 0,1571.

Коэффициент кислотности будет равен:

$$KK = \frac{2,3845 + 3 \cdot 0,6732}{0,1571 + 0,1430 + 0,1655 + 0,3674 + 3 \cdot 0,2205} = \frac{4,4041}{1,4945} = 2,95.$$

3.4. Расчет количественных показателей пористости из зернового состава керамических масс материалов

3.4.1. Расчет истинной, открытой и закрытой пористости

Пористость является одним из главных показателей керамики, от которого зависят такие эксплуатационные характеристики, как меха-

ническая прочность, химическая стойкость, водопоглощение, морозостойкость, проницаемость и др.

Важное значение имеет вид и конфигурация пор. Поры бывают закрытыми и открытыми, последние представлены тупиковыми и каналобразующими. Экспериментальные методы определения пористости керамики чрезвычайно сложны, однако дают наиболее полную характеристику по видам и распределению пор по размерам.

Расчетным путем можно оценить различные виды пористости (истинную, открытую и закрытую), исходя из показателей свойств, легко определяемых в лабораторных условиях (кажущейся и истинной плотности, водопоглощения).

Пример. Известны значения плотности и водопоглощения фасадной керамики. Истинная плотность $\rho_{\text{ист}}$ (без учета пор) – 2520 кг/м³, кажущаяся плотность $\rho_{\text{каж}}$ (с учетом пор) – 1920 кг/м³, водопоглощение при кипячении в воде (В) – 8,5%. Следует определить относительную плотность, истинную, открытую и закрытую пористость.

Требуемые показатели находим из следующих выражений:

– относительная плотность

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \cdot 100\% = \frac{1920}{2520} \cdot 100\% = 76,2\%;$$

– истинная (общая) пористость

$$\Pi_{\text{и}} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} \right) \cdot 100\% = 23,8\%;$$

– открытая (кажущаяся) пористость

$$\Pi_{\text{о}} = \frac{В \cdot \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ж}}} = 8,5 \cdot \frac{1920}{1000} = 16,3\%,$$

где $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости (воды);

– закрытая пористость

$$\Pi_{\text{з}} = \Pi_{\text{и}} - \Pi_{\text{о}} = 23,8 - 16,3 = 7,5\%.$$

3.4.2. Расчет среднего размера частицы удельной поверхности керамических масс

Гранулометрический (зерновой) состав исходных материалов керамических масс имеет большое значение в производстве керамических материалов и изделий, так как оказывает значительное влияние на тех

нологические процессы (измельчение, смешивание, формование, сушку и спекание полуфабрикатов), а также на свойства готовых изделий.

Основными характеристиками зернового состава являются:

- 1) фракция – совокупность частиц, размеры которых находятся в строго заданных пределах: $x_1 \leq x_i \leq x_2$ (фракция x_1-x_2);
- 2) средний размер частиц d_{cp} ;
- 3) максимальный размер частиц d_{max} (размер частиц измеряется в миллиметрах, микрометрах);
- 4) удельная поверхность S , $см^2/г$, $м^2/г$, – суммарная поверхность всех частиц, приходящаяся на единицу массы;
- 5) содержание частиц заданного размера, а также больше или меньше заданного размера (измеряется в процентах).

Зерновой состав определяется с помощью ситового анализа (для порошков с размером частиц более 0,1 мм) и методом седиментации по скорости осаждения частиц в жидкой среде (для дисперсных систем с размером частиц менее 0,063 мм).

Зная фракционный состав материала (массы), определенный экспериментально или полученный из справочной литературы, можно рассчитать средний размер частиц и среднюю удельную поверхность дисперсной системы.

Пример. Зерновой состав шамота для массы полусухого прессования огнеупорных изделий характеризуется содержанием следующих фракций: 0–1 мм – 15%; 1–2 мм – 35%; 2–3 мм – 40%; 3–4 мм – 10%. Рассчитать средний размер зерен и удельную поверхность порошка шамота.

Сначала следует определить средний размер частиц для каждой фракции. Он находится как среднее арифметическое минимального и максимального размеров частиц данной фракции:

$$d_1 = \frac{0+1}{2} = 0,5 \text{ мм}; \quad d_2 = \frac{1+2}{2} = 1,5 \text{ мм};$$

$$d_3 = \frac{2+3}{2} = 2,5 \text{ мм}; \quad d_4 = \frac{3+4}{2} = 3,5 \text{ мм}.$$

Средний размер частиц находится по формуле

$$d_{cp} = \frac{\sum d_i \cdot a_i}{100}$$

где d_i – средний размер частиц отдельной фракции, мм; a_i – содержание данной фракции, %.

$$d_{\text{cp}} = \frac{0,5 \cdot 15 + 1,5 \cdot 35 + 2,5 \cdot 40 + 3,5 \cdot 10}{100} = 1,95 \text{ мм.}$$

Средняя удельная поверхность порошка рассчитывается по формуле

$$S = \frac{6}{\rho \cdot d_{\text{cp}}},$$

где S – удельная поверхность порошка, $\text{см}^2/\text{г}$ ($\text{м}^2/\text{кг}$); ρ – плотность минеральных частиц, $\text{г}/\text{см}^3$ (для данного примера $\rho = 2,56 \text{ г}/\text{см}^3$); d_{cp} – средний размер частиц, см .

$$S = \frac{6}{2,56 \cdot 1,95 \cdot 10^{-1}} = 12,02 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Данный зерновой состав порошка может быть представлен графически в виде дифференциальной (рис. 1) и интегральной (рис. 2) кривых.

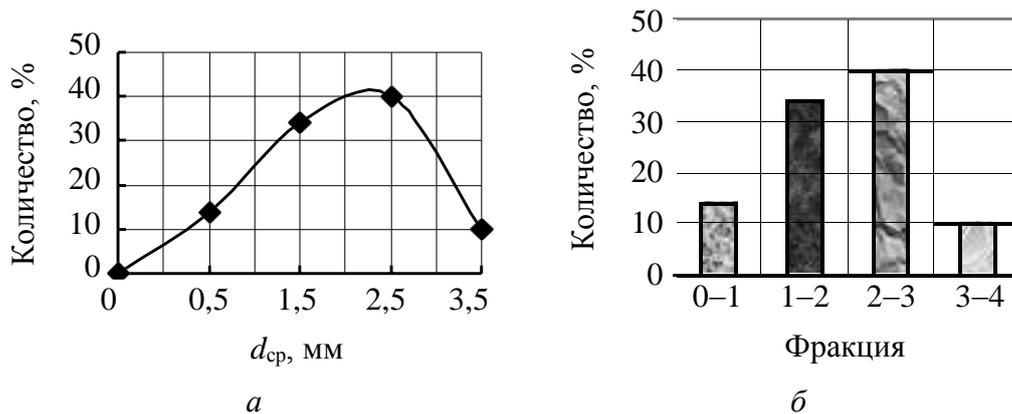


Рис. 1. Дифференциальная кривая (а) и гистограмма (б) зернового состава

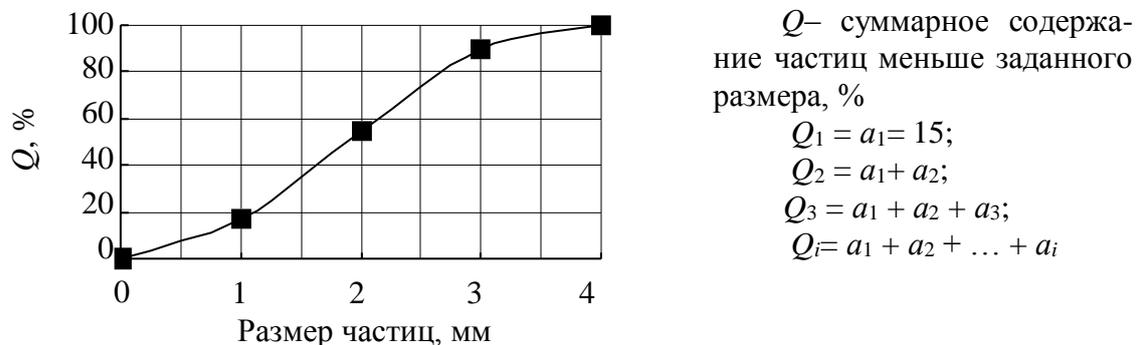


Рис. 2. Интегральная кривая зернового состава

