

Министерство образования Российской Федерации
Томский политехнический университет

УТВЕРЖДАЮ
Декан ХТФ
В.М. Погребенков
« _____ » _____ 2007г.

ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Методические указания

к практическим занятиям, курсовому проектированию, самостоятельной работе и при выполнении ВКР по дисциплинам «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров», «Технология тонкой и строительной керамики» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

ТОМСК 2007

УДК 666.3/7.001.24 (031)

Инженерно-технологические расчеты

Методические указания к практическим занятиям, курсовому проектированию, самостоятельной работе и при выполнении ВКР по дисциплинам «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров», «Технология тонкой и строительной керамики» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

Составители: д.т.н., доцент Вакалова Т.В.
д.т.н., профессор Погребенков В.М.
к.т.н., ассистент Ревва И.Б.

Рецензент: д.т.н., профессор Хабас Т.А.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры технологии силикатов протокол № 62 от 30.08.2007г.

**Зав. кафедрой ТС,
д.т.н. , профессор**

Верещагин В.И.

**Председатель методической комиссии ХТФ
к.т.н., доцент**

Ушева Н.В.

Умение правильно рассчитывать составы керамических масс и глазурей весьма важно для специалистов керамических производств. Своевременная корректировка составов, вызванная использованием нового сырья или заменой одного из его видов, является залогом высокого качества соответствующей продукции. Методические указания составлены таким образом, что в каждом разделе имеются примеры расчета и специальные задания с элементами научного поиска.

Цель указаний: Контроль знаний студентов и умение практически использовать полученные результаты расчетов применительно к керамической и огнеупорной технологии.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы представляют собой сложные гетерогенные системы, характеризующиеся определенными границами раздела составляющих фаз.

Ход (механизм и кинетика) и конечные результаты физико-химических процессов в данных системах (производство и эксплуатация) определяются целым рядом факторов, к числу важнейших из которых (при прочих равных условиях) относятся: химическая природа, дисперсность, пространственное расположение и количественные соотношения дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Под *химической природой* реальных керамических систем понимают химический (элементный и оксидный), минералогический (рациональный) или вещественный (шихтовой) состав их компонентов. Изменение свойств вещества с изменением его природы обуславливается соответствующим изменением химических сил (атомных, молекулярных).

Изменение свойств вещества при изменении его дисперсности определяется изменением его поверхностной энергии, пропорциональной произведению величины поверхности на силу поверхностного натяжения. Удельная поверхностная энергия (энергия, отнесенная к единице поверхности вещества) изменяется адекватно изменению дисперсности частиц вещества. По мере увеличения дисперсности от макро- или микроскопической области (размер частиц соответственно равен 0,01 и 0,001 – 0,00001 см) до коллоидной (частицы размером $10^{-6} - 10^{-7}$ см) удельная поверхность увеличивается и достигает максимума, а при переходе в молекулярную область (частицы размером 10^{-8} см) уменьшаются до нулевой величины.

Помимо дисперсности (величина, обратная поперечным размерам частиц) частиц на строение и свойства гетерогенных систем оказывает большое влияние характер дисперсионной среды, в которой распределена и с которой взаимосвязана дисперсная фаза. Установлено, что свойства материалов при непрерывных изменениях степени дисперсности дисперсной фазы и количества дисперсионной среды меняются по сложному (наличие экстремума) закону.

Ввиду исключительной сложности фазового состава преобладающего большинства керамических систем (исключение представляют лишь некоторые виды специальной мономинеральной керамики) их изучение и использование до последнего времени оставалось чисто эмпирическим. Развитие в последние годы таких отраслей науки как физика и химия твердого тела послужило

теоретическим фундаментом для создания научных основ неорганического материаловедения.

Совместное использование новейших достижений в области кристаллохимии, математического планирования эксперимента и моделирования производственных процессов является предпосылкой дальнейшего совершенствования керамической технологии и разработки методов направленного синтеза и регулирования свойств керамических материалов.

Овладение физико-химическими основами технологии керамических материалов требует от специалиста определенных практических навыков проведения некоторых химико-технологических расчетов и анализа их результатов, а также исследования поведения керамических масс в определенных физико-химических системах.

1 РАСЧЕТЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВЛАЖНОСТИ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС

1.1 Пересчеты влажности сырьевых материалов и керамических масс

1.1.1 Пересчет количества материала с одной влажностью на другую

При составлении керамических масс часто приходится иметь дело с материалами, влажность которых в процессе технологической обработки (увлажнение или обезвоживание) изменяется в широких пределах, например, при распускании глины, сушке ее в том или ином сушиле, переработке шликера на фильтр-прессах и др. Для определения потребного количества материала в подобных случаях применяют пересчетную формулу:

$$m_x = \frac{100 - W_0}{100 - W_x} \cdot m_0 \quad (1.1)$$

где m_x - искомая масса материала с заданной влажностью;

W_0 - влажность материала до переработки, мас. %;

W_x - влажность материала после переработки, мас. %;

m_0 - исходная влажность материала.

Пример 1

А) Рассчитать массу керамического материала после увлажнения его до 45 % при условии, что начальная масса его была 500 кг и влажность 18 %.

Б) Установить способы изготовления изделий из масс влажностью 45 % и 18 %. Ответ дать письменно, описав подробно каждый из способов производства изделий. Указать положительные и отрицательные стороны каждого способа.

Решение

а) $m_x = \frac{100 - 18}{100 - 45} \cdot 500 = 745,5 \text{ кг}$ - масса керамического материала после его увлажнения до 45 %.

Пример 2

А) Рассчитать массу керамического порошка влажностью 8 %, полученного обезвоживанием в распылительном сушиле 1000 кг шликера влажностью 54 %.

Б) Установить способ изготовления изделий из пресспорошка. Ответ дать письменно, указав преимущества этого способа. Какие виды керамических изделий изготавливаются из порошкообразных керамических масс?

Решение

а) $m_x = \frac{100 - 54}{100 - 18} \cdot 1000 = 500 \text{ кг}$ - масса пресспорошка после обезвоживания керамического шликера.

Пример 3

Определить массу керамических «коржей» влажностью 22 %, полученных фильтр-прессованием 1000 кг шликера влажностью 50 %.

Решение

$m_x = \frac{100 - 50}{100 - 22} \cdot 1000 = 641 \text{ кг}$ - масса пластичных «коржей».

Пример 4

Дан состав фарфоровой массы на сухое вещество (мас. %): глина часовьярская – 15 %, каолин просяновский – 35 %, кварц – 25 %, полевого шпат – 1 %. Исходные материалы имеют влажность: глина – 18 %, каолин – 16 %, кварц – 0,5 %, полевого шпат – 1 %. Рассчитать необходимое количество сырьевых материалов и воды для получения 100 кг массы с влажностью 22 %.

Решение

А) Определяем необходимое количество сухих материалов: глины часовьярской:

$$m_x = \frac{100 - 22}{100} \cdot 15 = 11,7 \text{ кг}.$$

Аналогично определяем количество других сырьевых материалов (в кг): каолина просяновского – 27,3; полевого шпата – 19,5; кварца – 19,5; воды – 22.

Б) Определяем количество влажных сырьевых материалов, необходимое для обеспечения их содержания в сухом состоянии:

глины часовьярской:

$$m = \frac{100 \cdot 11,7}{100 - 18} = 14,3 \text{ кг}$$

Аналогично определяем количество других сырьевых материалов (в кг): каолина просяновского – 32,4; полевого шпата – 19,6; кварца – 19,7; воды – 14.

В) Расчеты можно значительно сократить, используя уравнение 1.1.

Например, для глины:

$$m_x = \frac{100 - 22}{100 - 18} \cdot 15 = 14,3 \text{ в.ч.}$$

Аналогично определяем количество других сырьевых материалов.

1.1.2 Пересчет количества влажного материала на сухое вещество

В керамической технологии для выражения влажности материалов применяют различные характеристики, из которых наиболее распространенными являются: влажность массовая (абсолютная и относительная) и влажность объемная.

Под массовой влажностью понимают количество воды, находящейся в материале, выраженное в виде массы (кг) или в % по отношению к массе материала.

Абсолютная влажность $W_{абс.}$ (%) соответствует количеству воды в материале, отнесенному к массе материала, высушенного до постоянной массы (не содержащему механической воды):

$$W_{абс.} = \frac{m_w - m_c}{m_c} \cdot 100 \quad (1.2)$$

где m_w - масса влажного материала;

m_c - масса материала, высушенного до постоянной массы.

Относительная влажность $W_{отн.}$ (%) соответствует количеству воды в материале, отнесенному к массе влажного материала:

$$W_{отн.} = \frac{m_w - m_c}{m_w} \cdot 100 \quad (1.3)$$

Величины абсолютной и относительной влажности взаимосвязаны друг с другом:

$$W_{абс.} = \frac{W_{отн.} \cdot 100}{100 - W_{отн.}} \quad (1.4)$$

$$W_{отн.} = \frac{W_{абс.} \cdot 100}{100 + W_{абс.}} \quad (1.5)$$

В керамической практике относительную влажность часто называют просто влажностью и обозначают просто W .

Под объемной влажностью ($W_{об.}$) понимают количество воды, отнесенное к единице объема материала, в котором она содержится. Между массовой $W_{мас.}$ и объемной влажностью существуют следующие соотношения:

$$W_{об.} = \frac{100 \cdot W_{мас.} \cdot \gamma_m}{(100 - W_{мас.}) \cdot \gamma_{жс} + W_{мас.} \cdot \gamma_m}$$

или, если принять для воды $\gamma_{жс} = 1$, будем иметь:

$$W_{об.} = \frac{100 \cdot W_{мас.} \cdot \gamma_m}{100 + W_{мас.} \cdot (\gamma_m - 1)} \quad (1.6)$$

где $W_{мас.}$ - массовая влажность, %;

$W_{об.}$ - объемная влажность, %;

γ_m - истинная плотность твердого вещества материала, г/см³;

$\gamma_{жс}$ - плотность жидкости, входящей в состав материала, г/см³.

На практике все технологические расчеты удобнее и проще производить с материалами, состав которых заранее пересчитан на сухое вещество, т.е. материал, не содержащий механически связанной воды. Пересчет ведут по следующей формуле:

$$m_c = \frac{m_w \cdot (100 - W_{отн.})}{100} = \frac{100 \cdot m_w}{100 + W_{абс.}} \quad (1.7)$$

где m_c - искомая масса сухого материала;

m_w - исходная масса влажного материала.

Когда необходимо пересчитать на сухое вещество содержание отдельных компонентов, входящих в состав смеси материалов (керамических масс), пользуются следующей методикой расчета. Сначала состав смеси приводят к 100 %, а затем ведут пересчет, используя формулу:

$$m_{ci} = \frac{m_{wi} \cdot (100 - W)}{100} \quad (1.8)$$

где m_{ci} - искомое количество сухого компонента в смеси, кг;

m_{wi} - процентное содержание компонента в смеси;

W - влажность компонента (смеси), %.

1.1.3 Пересчет количества сухого вещества на влажный материал

Во многих случаях при технологических расчетах приходится пересчитывать количество сухого вещества на влажный материал, учитывая в каждом отдельном случае определенную величину его влажности. Пересчет ведут по следующей формуле:

$$m_w = \frac{100 \cdot m_c}{100 - W} \quad (1.9)$$

где m_w - искомое количество влажного материала, кг;

m_c - масса сухого вещества, кг.

Если масса сухого вещества принята за 100 %, то пересчет ведут по формуле:

$$m_w = \frac{100+W}{100} \cdot m_c \quad (1.10)$$

где m_w - масса влажного материала, кг;

m_c - масса сухого вещества, кг;

W - влажность требуемая, %.

1.2 Способы выражения химического состава исходных сырьевых материалов, керамических масс и глазурей

1.2.1 Приведение химического состава исходного материала к 100 %

Как правило, состав материала (химический, минералогический и т.д.), найденный опытным путем, обычно отличается от 100 %. Это в значительной мере затрудняет проведение необходимых расчетов. С целью устранения указанного недостатка необходимо проведение пересчета по следующей формуле:

$$x = \frac{100 \cdot m_i}{\sum m_i} = K \cdot m_i \quad (1.11)$$

где x - содержание отдельных компонентов в составе материала, приведенном к 100 %;

m_i - содержание компонента в составе материала, найденное экспериментально, мас. %;

$\sum m_i$ - общее содержание составных частей состава материала (валовый состав), мас. %;

$K = \frac{100}{m_i}$ - переводной коэффициент.

Пример:

Привести химический состав глуховецкого каолина, полученный по данным химического анализа (таблица 1.1), к 100 %.

Таблица 1.1 - Химический состав глуховецкого каолина, мас. %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк.}	сумма
45,50	36,93	0,05	0,32	0,15	0,04	0,10	0,02	13,06	96,27

Решение

А) Определяем переводной коэффициент:

$$K = \frac{100}{96,27} = 1,039;$$

Б) Приведенный химический состав материала в пересчете на 100 % соответствует:

$$SiO_2 = 45,50 \cdot 1,039 = 47,27 \%,$$

$$Al_2O_3 = 36,93 \cdot 1,039 = 38,37 \%,$$

$$TiO_2 = 0,05 \cdot 1,039 = 0,05 \%,$$

$$Fe_2O_3 = 0,32 \cdot 1,039 = 0,33 \%,$$

$$CaO = 0,15 \cdot 1,039 = 0,16 \%,$$

$$MgO = 0,04 \cdot 1,039 = 0,04 \%,$$

$$K_2O = 0,10 \cdot 1,039 = 0,10 \%,$$

$$Na_2O = 0,02 \cdot 1,039 = 0,02 \%,$$

$$\Delta m_{прк.} = 13,06 \cdot 1,039 = 13,56 \%.$$

ИТОГО: 100 %.

1.2.2 Пересчет химического состава материала на прокаленное вещество

При пересчете химического состава материала на прокаленное вещество учитывают величину потерь массы при прокаливании ($\Delta m_{\text{прк.}}$).

В процессе расчета могут встречаться два случая:

- 1) начальный состав материал приведен к 100 %;
- 2) начальный состав материал не приведен к 100 %.

В первом случае расчет ведут по формуле:

$$m_{ni} = \frac{100 \cdot m_0}{100 - \Delta m_{\text{прк.}}} \quad (1.12)$$

где m_{ni} - определяемое содержание компонента в прокаленном веществе, в.ч. или мас. %;

m_0 - содержание материала до прокаливании, мас. %;

$\Delta m_{\text{прк.}}$ - величина потерь массы при прокаливании, мас. %

Во втором случае пересчетная формула имеет вид:

$$m_{ni} = \frac{100 \cdot m_0}{\sum m_{ai} - \Delta m_{\text{прк.}}} \quad (1.13)$$

где $\sum m_{ai}$ - сумма компонентов материала, в.ч. или мас. %.

1.2.3 Пересчет химического состава материала с массовых процентов на молекулярные проценты

При определении минерального состава керамических масс, глазурей и красок пользоваться химическим составом не всегда удобно. Часто необходимо знать молекулярные соотношения между оксидными компонентами, входящими в состав вещества.

Пересчет химического состава материала с массовых процентов на молекулярный состав осуществляется следующим образом:

а) рассчитывают молекулярные соотношения компонентов, т.е. их молекулярные доли (число молей - m_{mi}) путем деления процентного содержания компонента (m_k) на его молекулярную массу (M_k):

$$m_{mi} = \frac{m_k}{M_k} \quad (1.14)$$

б) вычисляют содержание каждого компонента в молекулярных процентах как отношение произведения молярных долей искомых компонентов (m_{mi}) на 100 к сумме молярных долей всех компонентов ($\sum m_{mi}$):

$$x_i = \frac{m_{mi} \cdot 100}{\sum m_{mi}} \quad (1.15)$$

Пример:

1) Определить молекулярный состав огнеупорной глины по ее химическому составу (таблица 1.2).

Таблица 1.2– Химический состав огнеупорной глины, мас. %

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$
51,50	32,60	1,15	0,83	0,72	0,41	2,84	1,06	8,89

2) Установить окраску глины по содержанию красящих оксидов в валовом химическом составе глины.

Решение

А) Пересчет состава глины на прокаленное вещество ведем по формуле 1.12, так как начальный состав компонентов приведен к 100 %:

$$SiO_2 = \frac{100 \cdot 51,50}{100 - 8,89} = 56,5251 \text{ в.ч.}$$

Аналогично расчет ведется и для других оксидов. В результате расчета имеем:

$$TiO_2 = 1,2622 \text{ в.ч.}$$

$$Al_2O_3 = 35,7809 \text{ в.ч.}$$

$$Fe_2O_3 = 0,9110 \text{ в.ч.}$$

$$CaO = 0,7903 \text{ в.ч.}$$

$$MgO = 0,4500 \text{ в.ч.}$$

$$K_2O = 3,1171 \text{ в.ч.}$$

$$Na_2O = 1,1634 \text{ в.ч.}$$

Сумма весовых частей оксидов в прокаленной глине составляет 100, т.е. переводной коэффициент $K = 1$, тогда в процентном выражении химический состав глины выглядит следующим образом:

Таблица 1.3 – Химический состав огнеупорной глины в прокаленном состоянии

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
56,52	35,78	1,26	0,91	0,79	0,45	3,12	1,16

Б) Расчет химического состава глины, выраженный в *числах молей* слагающих оксидов (формула 1.14):

$$SiO_2 = \frac{56,52}{60,0848} = 0,9407 \text{ молей}$$

$$Al_2O_3 = \frac{35,78}{101,9612} = 0,3509 \text{ молей}$$

$$TiO_2 = \frac{1,26}{79,8988} = 0,0158 \text{ молей}$$

$$Fe_2O_3 = \frac{0,91}{159,6922} = 0,0057 \text{ молей}$$

$$CaO = \frac{0,79}{56,0794} = 0,0141 \text{ молей}$$

$$MgO = \frac{0,45}{40,3114} = 0,0436 \text{ молей}$$

$$K_2O = \frac{3,12}{94,2034} = 0,0331 \text{ молей}$$

$$Na_2O = \frac{1,16}{61,9790} = 0,0187 \text{ молей}$$

Суммарное число молей слагающих оксидов $\Sigma m_{mi} = 1,4226$.

В) Расчет химического состава глины, выраженный в *молекулярных процентах* (формула 1.15):

$$SiO_2 = \frac{0,9407 \cdot 100}{1,4226} = 66,13 \text{ мол. \%}$$

Аналогично для других оксидов:

$$TiO_2 = 1,11 \text{ мол. \%}$$

$$Al_2O_3 = 24,67 \text{ мол. \%}$$

$$Fe_2O_3 = 0,40 \text{ мол. \%}$$

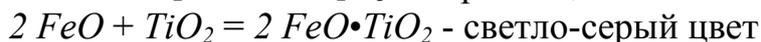
$$CaO = 0,99 \text{ мол. \%}$$

$$MgO = 3,06 \text{ мол. \%}$$

$$K_2O = 2,33 \text{ мол. \%}$$

$$Na_2O = 1,31 \text{ мол. \%}$$

2) Содержание красящего оксида Fe_2O_3 в огнеупорной глине в пересчете на прокаленное вещество составляет 0,91 %. Присутствие данного оксида в глинистом сырье в количестве до 1 % обуславливает почти белый цвет глины после обжига. Однако в присутствии в глинах примеси TiO_2 в процессе обжига в результате реакции с оксидами железа образуются следующие красящие соединения:



Темная окраска образующихся соединений обеспечивает окраску глины в серый цвет. Поэтому в сырьевых материалах необходимо ограничивать содержание TiO_2 .

1.2.4 Пересчет молекулярного состава керамической массы на массовые проценты

Задача пересчета молекулярного состава материалов на массовые соотношения (проценты) часто встречается в расчетной практике. Для вычисления процентного содержания оксидов по молекулярному составу необходимо значение молярных долей или молекулярных процентов умножить на молекулярную массу соответствующего оксида, полученные произведения (массовые доли) сложить, сумму массовых частей принять за 100 % и отнести к ней каждую массовую долю оксида в отдельности.

2 РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКОГО, ВЕЩЕСТВЕННОГО И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС И ГЛАЗУРЕЙ

2.1 Расчет химического состава керамических масс

Для того чтобы рассчитать химический состав керамической массы необходимо иметь шихтовой состав массы и химический состав каждого компонента в шихте.

Пример:

Рассчитать химический состав фарфоровой массы, если известен компонентный состав фарфоровой массы и химический состав сырьевых компонентов (таблица 2.1).

Шихтовой состав фарфоровой массы (мас. %):

1. пегматит – 50,
2. глина – 12,
3. каолин – 30,
4. фарфоровый череп – 8.

100 %

Таблица 2.1 – Химический состав сырьевых материалов, мас. %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$	сумма
пегматит	74,96	15,40	0,36	0,80	0,11	4,30	3,76	0,28	99,97
глина	54,25	32,43	1,08	0,31	0,81	2,96	0,28	8,50	100,62
каолин	45,93	33,82	0,51	1,26	0,16	-	-	13,31	94,98
череп	65,43	27,40	0,60	0,79	0,21	0,33	0,33	0,03	95,12

Решение

А) Приводим химический состав каждого сырьевого компонента к 100 % (формула 1.11). Полученные результаты представляем в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Химический состав сырьевых компонентов, приведенный к 100 %

Компонент	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$	сумма
пегматит	74,98	15,40	0,36	0,80	0,11	4,30	3,76	0,28	100
глина	53,92	32,23	1,07	0,31	0,81	2,94	0,28	8,45	100
каолин	48,35	35,60	0,54	1,33	0,17	0,00	0,00	14,01	100
фарфоро- вый череп	68,79	28,81	0,63	0,83	0,22	0,35	0,35	0,03	100

Б) Расчет химического состава фарфоровой массы в оксидном выражении в массовых процентах:

Содержание каждого оксида в химическом составе фарфоровой массы (или глазури) определяется как произведение содержания данного оксида в каждом сырьевом компоненте на массовую долю данного компонента в шихтовом составе фарфоровой массы (или глазури).

В том случае, когда химический состав черепа (или боя изделий) неизвестен, при расчете химического состава фарфоровой массы (или любой другой керамической массы) необходимо исключить его содержание из шихтового состава фарфоровой массы, поскольку по химическому составу он идентичен составу рассчитываемого фарфора. В этом случае состав шихты пересчитывается без учета содержания боя, и все дальнейшие расчеты проводятся по скорректированному составу шихты керамической массы.

$$\Sigma SiO_2 = 74,98 \cdot 0,5 + 53,92 \cdot 0,12 + 48,35 \cdot 0,30 + 68,79 \cdot 0,08 = 63,97\%$$

$$\Sigma Al_2O_3 = 15,40 \cdot 0,50 + 32,23 \cdot 0,12 + 35,60 \cdot 0,30 + 28,81 \cdot 0,08 = 24,56\%$$

$$\Sigma K_2O = 4,30 \cdot 0,5 + 2,94 \cdot 0,12 + 0,35 \cdot 0,08 = 2,53\%$$

$$\Sigma Na_2O = 3,76 \cdot 0,5 + 0,28 \cdot 0,12 + 0,35 \cdot 0,08 = 1,94\%$$

$$\Sigma CaO = 0,80 \cdot 0,5 + 0,31 \cdot 0,12 + 1,33 \cdot 0,30 + 0,83 \cdot 0,08 = 0,90\%$$

$$\Sigma MgO = 0,11 \cdot 0,5 + 0,81 \cdot 0,12 + 0,17 \cdot 0,30 + 0,22 \cdot 0,08 = 0,22\%$$

$$\Sigma Fe_2O_3 = 0,36 \cdot 0,50 + 1,07 \cdot 0,12 + 0,54 \cdot 0,30 + 0,63 \cdot 0,08 = 0,52\%$$

$$\Sigma \Delta m_{\text{прк.}} = 0,28 \cdot 0,50 + 8,45 \cdot 0,12 + 14,01 \cdot 0,30 + 0,03 \cdot 0,08 = 5,36\%$$

Тогда полученный химический состав фарфоровой массы в оксидном выражении в массовых процентах будет следующим:

$$SiO_2 = 63,97 \%$$

$$Al_2O_3 = 24,56 \%$$

$$K_2O = 2,53 \%$$

$$Na_2O = 1,94 \%$$

$$CaO = 0,90 \%$$

$$MgO = 0,22 \%$$

$$Fe_2O_3 = 0,52 \%$$

$$\Delta m_{\text{прк.}} = 5,36 \%$$

В) Пересчет химического состава фарфоровой массы в оксидном выражении в массовых процентах на прокаленное состояние (по формуле 1.12):

$$SiO_2 = 67,59 \%$$

$$Al_2O_3 = 25,95 \%$$

$$K_2O = 2,67 \%$$

$$Na_2O = 2,05 \%$$

$$CaO = 0,95 \%$$

$$MgO = 0,23 \%$$

$$Fe_2O_3 = 0,55 \%$$

Г) Расчет оксидного химического состава фарфоровой массы, выраженный в числах молей (по формуле 1.14).

$$SiO_2 = \frac{67,59}{60,0848} = 1,131 \text{ моль}$$

$$Al_2O_3 = \frac{25,95}{101,9612} = 0,255 \text{ моль}$$

$$CaO = \frac{0,95}{56,0794} = 0,017 \text{ моль}$$

$$MgO = \frac{0,23}{40,3114} = 0,006 \text{ моль}$$

$$K_2O = \frac{2,67}{94,2034} = 0,028 \quad \text{моль}$$

$$Fe_2O_3 = \frac{0,55}{159,6922} = 0,003 \quad \text{моль}$$

$$Na_2O = \frac{2,05}{61,9790} = 0,033 \quad \text{моль}$$

Г) Расчет химического состава фарфоровой массы в оксидном выражении в молекулярных процентах (по формуле 1.15):

$$\Sigma m_{mi} = 1,131 + 0,255 + 0,028 + 0,033 + 0,017 + 0,006 + 0,003 = 1,473$$

$$SiO_2 = \frac{1,131}{1,473} 100 = 76,78\%$$

$$CaO = \frac{0,017}{1,473} 100 = 1,15\%$$

$$Al_2O_3 = \frac{0,255}{1,473} 100 = 17,31\%$$

$$MgO = \frac{0,006}{1,473} 100 = 0,41\%$$

$$K_2O = \frac{0,028}{1,473} 100 = 1,90\%$$

$$Fe_2O_3 = \frac{0,003}{1,473} 100 = 0,21\%$$

$$Na_2O = \frac{0,033}{1,473} = 2,24\%$$

2.2 Расчет молекулярной формулы керамической массы и глазури по их химическому составу (по правилу Зегера)

Для того, чтобы наглядно показать сложные составы глазурей и керамических масс и быстро установить отношение кислотных оксидов к основным, формулы силикатов записываются развернуто в виде оксидов. Так, например, ортоклаз $K_2Al_2Si_6O_{16}$ имеет формулу $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; известково-глиноземистый гранат $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ – формулу $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; лейцит $K_2Al_2Si_4O_{16}$ формулу $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$.

Использование молекулярных формул керамических масс и глазурей облегчает ряд технологических расчетов.

При составлении формул по Зегеру сумму содержащихся в массе или глазури основных оксидов R_2O (K_2O , Na_2O , Li_2O и др.) и RO (CaO , MgO , SrO и др.) приравнивают к единице и вычисляют приходящиеся на 1 моль $R_2O + RO$ число молей полуторных оксидов типа R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 и др.) и кислотных оксидов RO_2 (SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3 и др.). Следовательно, каждый силикат должен отвечать формуле $1 (R_2O+RO) m \cdot R_2O_3 \cdot n RO_2$.

Пример

Дан химический состав фарфоровой массы, выраженный в числах молей (см. предыдущий пример):

SiO_2 – 1,131; Al_2O_3 – 0,255; Fe_2O_3 – 0,003; CaO – 0,017; MgO – 0,006; K_2O – 0,028; Na_2O – 0,033.

Решение

А) По Зегеру приравниваем сумму молей оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов к единице.

В нашем случае $\Sigma (K_2O + Na_2O + CaO + MgO) = 0,028 + 0,033 + 0,017 + 0,006 = 0,085$.

Б) Определяем числа молей оксидов, слагающих химический состав керамической массы, после приведения суммы молей оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов к единице:

$$K = \frac{m_m}{\sum m_c} \quad (2.1)$$

где K - число молей соответствующего оксида;

m_m - число молей данного оксида до приведения к 1;

$\sum m_c$ - сумма молей (K_2O, Na_2O, CaO, MgO)

Например, в случае определения числа молей оксида калия K_2O в приведенном составе:

$$K_2O = \frac{0,028}{0,085} = 0,329 \quad \text{моль}$$

Аналогичные расчеты проводятся по всем остальным оксидам, входящим в химический состав керамической массы.

$$CaO = 0,200 \quad \text{моль}$$

$$SiO_2 = 13,306 \quad \text{моль}$$

$$Na_2O = 0,388 \quad \text{моль}$$

$$Al_2O_3 = 3,000 \quad \text{моль}$$

$$MgO = 0,071 \quad \text{моль}$$

$$Fe_2O_3 = 0,035 \quad \text{моль}$$

Молекулярная формула керамической массы имеет следующий вид:

$$\left. \begin{array}{l} 0,329 K_2O \\ 0,388 Na_2O \\ 0,200 CaO \\ 0,071 MgO \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 3,000 Al_2O_3 \\ 0,035 Fe_2O_3 \end{array} \right\} 13,306 SiO_2 \left. \right\}$$

2.3 Расчет рационального (минералогического) состава керамического сырья (массы) по его (ее) валовому химическому составу

Природное сырье, используемое в керамической промышленности, является чаще всего полиминеральным, т.е. наряду с основным веществом (минералом) в нем всегда содержатся различные примеси. Например, даже лучшие сорта каолинов и огнеупорных глин наряду с глинистыми веществами (каолинитом, гидрослюдой и др.) содержат примеси полевого шпата, кварца, и в небольшом количестве железистых оксидов и др. Пегматиты состоят из собственно полевого шпата, кварца и в небольшом количестве содержат слюды. Полевые шпаты также полиминеральны и состоят из калиевого полевого шпата – ортоклаза $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, натриевого полевого шпата – альбита $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ и примеси кальциевого полевого шпата - анортита $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Минералогический состав сырья оказывает большое влияние как на технологию производства, так и на эксплуатационные свойства керамических изделий. В керамической промышленности минералогическую природу сырья часто оценивают с достаточной степенью точности по химическому составу. При этом используют следующую расчетную формулу:

$$[\text{минерал}] = m_o \cdot \frac{M_M}{M_o} = m_o \cdot \mu_{M_o} \quad (2.2)$$

[минерал] – содержание определенного минерала в сырье, в.ч.;

m_o - содержание в сырье одного из оксидов (мас. %), входящих в состав определяемого минерала;

μ_{M_o} - пересчетный коэффициент, равный отношению молекулярной массы определяемого минерала (M_M) к молекулярной массе оксида (M_o), входящего в состав минерала (речь идет об оксиде, по которому ведут расчет).

Например, содержание полевошпатовых материалов в глинистом сырье можно определить по содержанию K_2O , Na_2O и CaO в материале. При этом определяют количество Al_2O_3 и SiO_2 , входящих в сырье с полевыми шпатами.

Содержание глинистого вещества определяется по содержанию Al_2O_3 за вычетом количества Al_2O_3 , вносимого с полевым шпатом.

По содержанию Al_2O_3 , вводимого с глинистым веществом, можно рассчитать также теоретический выход муллита.

Пример

Определить минералогический состав глины по ее химическому составу (таблица 2.3), т.е. требуется определить содержание в глине глинистых минералов (каолинита), полевых шпатов и кварца.

Таблица 2.3 – Химический состав глинистого сырья, мас. %

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	$\Delta m_{прк.}$
51,11	33,71	1,16	0,55	0,60	0,85	0,82	10,81

Решение

1) Для решения поставленной задачи необходимо определить молекулярные массы альбита и ортоклаза.

Ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, молекулярная масса – 556 в.ч,

Альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, молекулярная масса – 524 в.ч.

2) Определяем *содержание ортоклаза* в анализируемой глине (по содержанию K_2O в валовом химическом составе глины):

556 в.ч. ортоклаза содержит 94 в.ч. K_2O

x в.ч. ортоклаза связывает 0,85 в.ч. K_2O , отсюда:

$$x = \frac{556 \cdot 0,85}{94} = 5,0 \text{ в.ч. ортоклаза содержится в глине.}$$

А) Определяем количество Al_2O_3 , вносимого в глину с ортоклазом:

556 в.ч. ортоклаза содержит 102 в.ч. Al_2O_3

5,0 в.ч. ортоклаза связывает x в.ч. Al_2O_3

$$x = \frac{5,0 \cdot 102}{556} = 0,9 \text{ в.ч. } Al_2O_3, \text{ связанного ортоклазом}$$

Б) Определяем количество SiO_2 , вносимого в глину с ортоклазом:

556 в.ч. ортоклаза содержит 360 в.ч. SiO_2

5,0 в.ч. ортоклаза связывает x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{5,0 \cdot 360}{556} = 3,2 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного ортоклазом.}$$

3) Определяем *содержание альбита* в анализируемой глине (по содержанию Na_2O в валовом химическом составе глины):

524 в.ч. альбита содержит 62 в.ч. Na_2O

x в.ч. альбита связывают 0,82 в.ч. Na_2O , отсюда:

$$x = \frac{524 \cdot 0,82}{62} = 6,9 \text{ в.ч. альбита содержится в глине.}$$

А) Определяем количество Al_2O_3 , вносимого в глину с альбитом:

524 в.ч. альбита содержит 102 в.ч. Al_2O_3

6,9 в.ч. альбита связывают x в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{6,9 \cdot 102}{524} = 1,3 \text{ в.ч. } Al_2O_3, \text{ связанного с альбитом.}$$

Б) Определяем количество SiO_2 , вносимого в глину с альбитом:

524 в.ч. альбита содержит 360 в.ч. SiO_2

6,9 в.ч. альбита связывают x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{6,9 \cdot 360}{524} = 4,7 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного альбитом.}$$

4) Определяем *количество каолинита*, содержащегося в глине (расчет проводится по содержанию Al_2O_3).

Однако, поскольку валовое содержание оксида алюминия в химическом составе глины, помимо каолинита, обусловлено присутствием также полевых шпатов в форме альбита и ортоклаза, для определения количественного содержания каолинита необходимо из валового содержания оксида алюминия вычесть содержание оксида алюминия, вносимого с полевыми шпатами:

Количество Al_2O_3 , связанного ортоклазом и альбитом составляет -
0,9 в.ч. + 1,3 в.ч. = 2,2 в.ч. Al_2O_3

Всего в глине по данным химического анализа содержится 33,72 в.ч. Al_2O_3 , следовательно, $33,72 - 2,2 = 31,52$ в.ч. Al_2O_3 связано каолинитом. Отсюда содержание каолинита в глине определяется следующим образом:

258 в.ч. каолинита содержит 102 в.ч. Al_2O_3

x в.ч. каолинита связывает 31,52 в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{31,52 \cdot 258}{102} = 79,7 \text{ в.ч. каолинита содержится в глине.}$$

А) Определяем количество SiO_2 , вносимого с каолинитом:

258 в.ч. каолинита содержит 120 в.ч. SiO_2

79,7 в.ч. каолинита связывают x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{79,7 \cdot 120}{258} = 37,1 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного каолинитом.}$$

5) Определяем количество свободного кварца, содержащегося в глине.

Для установления содержания свободного кварца в глине необходимо из валового содержания SiO_2 (в химическом составе глины) вычесть содержание кремнезема, вносимого с полевыми шпатами и каолинитом):

$$SiO_{2 \text{ своб.}} = 51,5 - (3,2 + 4,7 + 37,1) = 6,5 \text{ в.ч. } SiO_2 \text{ в форме свободного кварца}$$

Таким образом в ходе проведенных расчетов по известному химическому составу глины установлен минералогический (рациональный) состав анализируемой глины

каолинит	- 79,7 %,
альбит	- 6,9 %,
ортоклаз	- 5,0 %,
свободный кварц	- 6,5 %.

Итого: 98,1

Поскольку результаты расчетов отличаются от 100 %, необходимо приведение полученного минералогического состава глины к 100 %:

каолинит	- 81,2 %.
альбит	- 7,1 %
ортоклаз	- 5,1 %
свободный кварц	- 6,6 %

Пример

Рассчитать минералогический состав талька Алгуйского месторождения по его химическому составу (таблица 2.4).

Таблица 2.4 - Химический состав алгуйского талька (мас. %):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	$\Delta m_{\text{прк.}}$
67,38	0,20	0,24	0,18	0,10	27,50	4,50

1) Теоретический химический состав талька $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ следующий (мас. %): 31,7 MgO; 63,53 SiO_2 ; 4,8 $\Delta m_{\text{прк.}}$

2) Проводим пересчет содержания FeO на содержание Fe_2O_3 :

1 молекула Fe_2O_3 соответствует 2 молекулам FeO, т.е. 159,84 в.ч. Fe_2O_3 соответствует 2·71,68 в.ч. FeO, отсюда коэффициент пересчета для определения содержания FeO в пересчете на содержание Fe_2O_3 следующий:

$$K_x = 159,84 / 143,36 = 1,1; \text{ т.е. после пересчета общее содержание } Fe_2O_3 \text{ равно: } 0,18 \cdot 1,1 + 0,24 = 0,44 \%$$

3) Определяем содержание каолинита в алгуйском тальке (расчет проводим по валовому содержанию Al_2O_3 в химическом составе талька):

258 в.ч. каолинита содержит 102 в.ч. Al_2O_3

x в.ч. каолинита связывают 0,20 в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{258 \cdot 0,20}{102} = 0,50 \text{ в.ч. каолинита содержится в алгуйском тальке.}$$

А) Определяем количество SiO_2 , вносимого с каолинитом:

258 в.ч. каолинита содержат 120 в.ч. SiO_2

0,50 в.ч. каолинита связывают x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{120 \cdot 0,50}{258} = 0,23 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного каолинитом}$$

4) Определяем *содержание минерала талька* в породе алгуйский тальк (расчет проводим по валовому содержанию MgO в химическом составе алгуйского талька):

100 в.ч. талька содержит 31,7 в.ч. MgO

x в.ч. талька содержат 27,5 в.ч. MgO , отсюда:

$$x = \frac{100 \cdot 27,5}{31,7} = 86,75 \text{ в.ч. талька содержится в породе алгуйский тальк.}$$

А) Определяем количество кремнезема SiO_2 , вносимого в породу с минералом тальком:

378 в.ч. талька содержат 240 в.ч. SiO_2

86,75 в.ч. талька связывает x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{240 \cdot 86,75}{378} = 55,08 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного тальком.}$$

5) Определяем *количество свободного кварца*, содержащегося в породе алгуйский тальк.

Для установления содержания свободного кварца в породе необходимо из валового содержания SiO_2 (в химическом составе алгуйского талька) вычесть содержание кремнезема, вносимого с каолинитом и минералом тальк):

$67,38 - (0,23 + 55,08) = 12,07$ в.ч. SiO_2 содержится в тальке в свободном состоянии.

Таким образом, в результате проведенных расчетов, установлен *минералогический состав* алгуйского талька:

тальк	-	86,75 в.ч.
кварц	-	12,07 в.ч.
каолинит	-	0,20 в.ч.

Итого		99,02 в.ч.

Поскольку результаты расчетов отличаются от 100 %, необходимо приведение полученного рационального состава алгуйского талька к 100 %:

тальк	-	87,61 %;
кварц	-	12,19 %;
каолинит	-	0,20 %..

2.4 Расчет шихтового состава керамической массы по ее химическому составу

Пример

По химическому составу фарфоровой массы (таблица 2.5) рассчитать компонентный состав ее шихты.

Таблица 2.5 - Химический состав фарфоровой массы (мас. %):

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	$\Delta m_{прк.}$
58,69	29,39	0,85	0,13	0,08	3,18	7,71

Для упрощения расчета принимаем, что исходные материалы имеют следующий теоретический состав:

Калиевый полево шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, молекулярная масса – 556 в.ч.,

Кварц SiO_2 , молекулярная масса – 60 в.ч.,

Каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, молекулярная масса – 258 в.ч.

Таблица 2.6 – Молекулярные массы оксидов, входящих в теоретический химический состав исходных сырьевых материалов

Материал	K_2O	Al_2O_3	SiO_2	H_2O
Полевой шпат	94	102	360	-
Каолинит	-	102	120	36
Кварц	-	-	60	-

Оксиды MgO, CaO и Fe_2O_3 необходимо рассматривать как примеси к каолиниту

Решение

1) Определяем количество полевого шпата, содержащегося в массе (по валовому содержанию K_2O в химическом составе фарфоровой массы):

556 в.ч. полевого шпата содержат 94 в.ч. K_2O

x в.ч. полевого шпата связывают 3,18 в.ч. K_2O , отсюда:

$$x = \frac{3,18 \cdot 556}{94} = 18,79 \text{ в.ч. полевого шпата}$$

А) Определяем количество Al_2O_3 , вносимое в массу с полевым шпатом:

556 в.ч. полевого шпата содержат 102 в.ч. Al_2O_3

18,79 в.ч. полевого шпата связывает x в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{102 \cdot 18,79}{556} = 3,41 \text{ в.ч. } Al_2O_3, \text{ связанного полевым шпатом.}$$

Б) Определяем количество кремнезема SiO_2 , вносимого в массу с полевым шпатом:

556 в.ч. полевого шпата содержат 360 в.ч. SiO_2

18,79 в.ч. полевого шпата связывает x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{360 \cdot 18,79}{556} = 12,17 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного полевым шпатом}$$

2) Определяем количество каолинита, содержащегося в фарфоровой массе (расчет проводится по содержанию Al_2O_3).

Поскольку валовое содержание оксида алюминия в химическом составе фарфоровой массы, помимо каолинита, обусловлено присутствием также полевого шпата, для определения количественного содержания каолинита необходимо из валового содержания оксида алюминия вычесть содержание оксида алюминия, вносимого с полевым шпатом:

258 в.ч. каолинита содержит 102 в.ч. Al_2O_3

x в.ч. каолинита связывают $(29,39 - 3,41)$ в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{258 \cdot (29,39 - 3,41)}{102} = 65,7 \text{ в.ч. каолинита}$$

А) Определяем количество SiO_2 , вносимого с каолинитом:

258 в.ч. каолинита содержат 120 в.ч. SiO_2

65,7 в.ч. каолинита связывают x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{120 \cdot 65,7}{258} = 30,58 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного каолинитом}$$

3) Определяем количество свободного кварца, содержащегося в фарфоровой массе.

Для установления содержания свободного кварца в керамической массе необходимо из валового содержания SiO_2 (в химическом составе керамической массы) вычесть содержание кремнезема, вносимого с полевым шпатом и каолинитом):

$58,69 - (12,17 + 30,58) = 15,94$ в.ч. SiO_2 , содержащегося в керамической массе в свободном состоянии.

4) Определяем содержание каолина с учетом примесей MgO , CaO и Fe_2O_3 . к каолиниту:

$$65,7 + 0,13 + 0,08 + 0,85 = 15,94 \text{ в.ч. каолина}$$

Таким образом, в результате проведенных расчетов, установлен шихтовой состав фарфоровой массы:

каолин	-	66,76 в.ч.
кварц	-	15,94 в.ч.
полевого шпата	-	18,79 в.ч.

Итого		101,49 в.ч.

Поскольку результаты расчетов отличаются от 100 %, необходимо приведение полученного компонентного состава к 100 %:

каолин	-	65,8 %
кварц	-	15,7 %
полевого шпата	-	18,5 %

2.5 Установление степени чистоты каолина по величине его потерь массы при прокаливании

Пример:

Требуется определить качество (степень чистоты состава) глуховецкого каолина по его химическому составу (таблица 2.7):

Таблица 2.7 - Химический состав глуховецкого каолина, мас. %:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	$\Delta m_{прк.}$
46,60	28,50	0,58	0,40	0,26	0,20	13,46

Решение:

Химическая формула каолинита $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Теоретический химический состав каолинита следующий (мас. %):

$Al_2O_3 - 39,5$; $SiO_2 - 45,6$; $H_2O (\Delta m_{прк.}) - 13,9$.

$$\text{Чистота каолинита} = \frac{\% \Delta m_{прк.} \text{ природного каолина} \cdot 100}{\% \Delta m_{прк.} \text{ каолинита (химически чистого)}} = \frac{13,46 \cdot 100}{13,9} = 96,8 \%$$

Таким образом, установлено, что чистота каолина составляет 96,8 %, т.е. в природном каолине содержится 96,8 % минерала каолинита, а 3,2 % приходится на примеси неглинистых минералов (кварца, железистых минералов, полевых шпатов и др.)

2.6 Расчет фазового состава фарфора по его химическому составу

Пример

Необходимо определить фазовый состав фарфора по его химическому составу (таблица 2.8):

Таблица 2.8 – Химический состав фарфора, мас. %

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
72,02	21,38	0,42	0,56	0,89	0,38	2,81	1,20

Температура обжига фарфора – 1350 °С.

Решение:

Для удобства проводимых расчетов необходимо привести в сводном виде теоретический химический состав минералов, слагающих фазовый состав фарфоровой массы (таблица 2.9):

Таблица 2.9 – Теоретический химический состав минералов полевых шпатов

Минералы	Молекулярная масса, вес. ч.	Теоретическое содержание оксидов, вес.ч. / мас. %				
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO
альбит	524	102/19,5	360/68,7	62/11,8	-	
ортоклаз	556	102/18,0	360/64,1	-	94/16,9	-
анортит	278	102/36,7	360/43,2	-	-	56/20,1

1) Определяем *содержание ортоклаза* в анализируемом составе фарфоровой массы:

Принимаем условно, что весь оксид калия K₂O (2,81 % в химическом составе фарфора) обусловлен присутствием в фарфоровой массе ортоклаза:

556 в.ч. ортоклаза содержит 94 в.ч. K₂O

x в.ч. ортоклаза связывает 2,81 в.ч. K₂O, отсюда:

$$x = \frac{556 \cdot 2,81}{94} = 16,62 \text{ в.ч. ортоклаза содержится в составе фарфоровой массы.}$$

А) Определяем количество SiO₂, связанного ортоклазом:

100,0 в.ч. ортоклаза содержит 64,1 в.ч. SiO₂

16,62 в.ч. ортоклаза связывает x в.ч. SiO₂, отсюда:

$$x = \frac{16,62 \cdot 64,1}{100} = 10,21 \text{ в.ч. SiO}_2, \text{ связанного ортоклазом}$$

Б) Определяем количество Al₂O₃, связанного ортоклазом:

100,0 в.ч. ортоклаза содержит 18,0 в.ч. Al₂O₃

16,62 в.ч. ортоклаза связывает x в.ч. Al₂O₃, отсюда:

$$x = \frac{16,62 \cdot 18,0}{100} = 2,99 \text{ в.ч. Al}_2\text{O}_3, \text{ связанного ортоклазом.}$$

2) Определяем *содержание альбита* в анализируемом составе фарфоровой массы:

Принимаем условно, что весь Na₂O (1,20 % в химическом составе фарфора) обусловлен присутствием в фарфоровой массе альбита:

524 в.ч. альбита содержит 62 в.ч. Na₂O

x в.ч. альбита связывает 1,20 в.ч. Na₂O, отсюда:

$$x = \frac{524 \cdot 1,20}{62} = 10,14 \text{ в.ч. альбита содержится в составе фарфоровой массы.}$$

А) Определяем количество SiO₂, связанного альбитом:

100,0 в.ч. альбита содержит 68,7 в.ч. SiO₂

10,14 в.ч. альбита связывает x в.ч. SiO₂, отсюда:

$$x = \frac{10,14 \cdot 68,7}{100} = 6,97 \text{ в.ч. SiO}_2, \text{ связанного альбитом.}$$

Б) Определяем количество Al₂O₃, связанного альбитом:

100,0 в.ч. альбита содержит 19,5 в.ч. Al₂O₃

10,14 в.ч. альбита связывает x в.ч. Al₂O₃, отсюда:

$$x = \frac{10,14 \cdot 19,5}{100} = 1,98 \text{ в.ч. } Al_2O_3, \text{ связанного альбитом.}$$

3) Определяем *содержание анортита* в анализируемом составе фарфоровой массы.

Принимаем условно, что весь оксид кальция CaO (0,89 % в химическом составе фарфора) обусловлен присутствием в фарфоровой массе анортита:

278 в.ч. анортита содержит 56 в.ч. CaO

x в.ч. анортита связывает 0,89 в.ч. CaO , отсюда:

$$x = \frac{278 \cdot 0,89}{56} = 4,42 \text{ в.ч. анортита содержится в составе фарфоровой массы.}$$

А) Определяем количество SiO_2 , связанного анортитом:

100,0 в.ч. анортита содержит 43,2 в.ч. SiO_2

4,42 в.ч. анортита связывает x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{4,42 \cdot 43,2}{100} = 1,91 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного анортитом}$$

Б) Определяем количество Al_2O_3 , связанного анортитом:

100,0 в.ч. анортита содержит 36,7 в.ч. Al_2O_3

4,42 в.ч. ортоклаза связывает x в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{4,42 \cdot 36,7}{100} = 1,62 \text{ в.ч. } Al_2O_3, \text{ связанного анортитом.}$$

4) Определяем *количество муллита* в фазовом составе фарфора (расчет проводится по содержанию Al_2O_3):

Для установления количества муллита необходимо учесть процессы растворения оксидов Al_2O_3 , и SiO_2 в образующимся при температуре обжига 1350 °С полевошпатовом расплаве. По литературным данным [5] в *расплаве калиевого полевого шпата*, образующегося при обжиге данной фарфоровой массы при температуре 1350 °С (см. условие) растворяется 2,08 % Al_2O_3 и 10,65 % SiO_2 . В *расплаве натриевого полевого шпата* при аналогичных условиях растворяется 1,93 % Al_2O_3 и 9,88 % SiO_2 . Присутствие анортита в фазовом составе фарфора растворения Al_2O_3 и SiO_2 не вызывает, поскольку температура плавления анортита ≈ 1550 °С.

Расчет содержания муллита проводится по содержанию Al_2O_3 , оставшегося после его связывания ортоклазом, альбитом и анортитом, а также Al_2O_3 , растворившегося в расплавах полевых шпатов.

Всего Al_2O_3 в фарфоровой массе 21,83 %, отсюда находим оставшееся количество Al_2O_3 (не связанного с полевыми шпатами и не растворившегося в их расплаве):

$21,83 - (2,99 + 1,98 + 1,62 + 2,08 + 1,93) = 11,23$ % Al_2O_3 идет на образование муллита.

Отсюда количество *образующегося муллита* определяем исходя из теоретического химического состава муллита (72 % Al_2O_3 и 28 % SiO_2):

100 в.ч. муллита содержат 72 в.ч. Al_2O_3

x в.ч. муллита связывают 11,23 в.ч. Al_2O_3 , отсюда:

$$x = \frac{100 \cdot 11,23}{72} = 15,59 \text{ в.ч. муллита содержится в фазовом составе фарфора.}$$

А) Определяем количество оксида кремния SiO_2 , связанного муллитом:

100 в.ч. муллита содержат 28 в.ч. SiO_2 ,

15,59 в.ч. муллита связывают x в.ч. SiO_2 , отсюда:

$$x = \frac{15,59 \cdot 28}{100} = 4,37 \text{ в.ч. } SiO_2, \text{ связанного муллитом}$$

5) Расчет количества *свободного кварца*.

В химическом составе массы содержится 72,01 в.ч. SiO_2 , отсюда определяем количество свободного SiO_2 (не связанного с полевыми шпатами и муллитом и не растворившегося в их расплаве).

$$72,01 - (10,21 + 6,97 + 1,94 + 4,37 + 10,65 + 9,88) = 27,99 \text{ в.ч. свободного } SiO_2.$$

6) Расчет количества *стеклофазы*.

Все полевые шпаты (кроме анортита) при обжиге фарфоровой массы плавятся (превращаются в стеклофазу). Анортит и присутствующие примеси TiO_2 , Fe_2O_3 , MgO переходят в состав расплава либо за счет собственного плавления, либо за счет растворения в полевошпатовом расплаве. Поэтому количество образующейся стеклофазы можно рассчитать, суммируя количество полевых шпатов, оксидов алюминия и кремния, растворившихся в расплавах полевых шпатов, а также примесей оксидов железа Fe_2O_3 , титана TiO_2 и магния MgO :

$$16,62 + 10,14 + 4,42 + 2,08 + 1,93 + 10,65 + 9,88 + 0,42 + 0,38 + 0,56 = 57,08 \%$$

7) Таким образом, *фазовый состав фарфора* представлен кристаллическими (муллит и остаточный кварц) и аморфной (стеклофаза) фазами:

муллит	-	15,59 %
свободный кварц	-	27,99 %
стеклофаза	-	57,08 %

Итого:		100,66 %

Поскольку рассчитанный фазовый состав фарфора отличается от 100%, необходимо привести состав к 100 %:

муллит	-	15,5 %
свободный кварц	-	27,8 %
стеклофаза	-	57,7 %

2.7 Расчет шихтового состава массы при частичной или полной замене одного из сырьевых материалов

В ряде случаев возникает необходимость полной или частичной замены одного из компонентов керамической массы другим. В частности, такое изменение состава производят, например, при использовании кварцевых отходов

при отмучивании каолинов, введении в массу пегматита вместо полевого шпата, а также местных видов сырья новых месторождений.

Пример:

Дан шихтовой состав керамической массы (мас. %): глина - 30, каолин - 40,6; полевого шпат - 13,7; кварцевый песок - 15,7.

Требуется заменить применяемую глину новой, химический состав которой приведен в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Химический состав сырьевых компонентов, мас. %

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Δm _{прк.}	сумма
глина	57,09	27,20	2,21	1,14	0,36	0,37	0,68	0,19	10,76	100
каолин	55,10	32,07	0,52	0,79	-	0,13	0,20	0,08	11,11	100
полевого шпат	67,51	18,71	0,16	-	0,28	0,32	2,96	9,67	0,53	100
кварцевый песок	96,36	3,05	-	-	-	-	-	-	0,59	100
новая глина	50,70	32,09	1,40	-	1,40	-	-	-	14,50	100

Решение

1) При расчете исходят из условия, что при замене одного из компонентов сырья другим рациональный состав массы не должен изменяться. Поэтому для обеспечения данного условия необходимо рассчитать *рациональный состав новой глины*.

Поскольку щелочных оксидов в новой глине не обнаружено, полевого шпата в глине нет, и главными составляющими минералогического состава новой глины будут каолинит и кварц.

1) Определяем *количество каолинита* в новой глине (расчет ведем по содержанию Al₂O₃ в химическом составе новой глины:

258 в.ч. каолинита содержат 102 в.ч. Al₂O₃

x в.ч. каолинита связывают 32,09 в.ч. Al₂O₃, отсюда:

$$x = \frac{258 \cdot 32,09}{102} = 81,17 \text{ в.ч. каолинита содержится в минералогическом составе}$$

новой глины.

А) Определяем количество SiO₂, связанного каолинитом, в новой глине:

258 в.ч. каолинита содержат 120 в.ч. SiO₂

81,17 в.ч. каолинита связывают x в.ч. SiO₂, отсюда:

$$x = \frac{81,17 \cdot 120}{258} = 37,75 \text{ в.ч. SiO}_2, \text{ связанного каолинитом.}$$

2) Определяем количество *свободного кварца SiO₂* в новой глине:

$$50,70 \% - 37,75 \% = 12,95 \%$$

3) Определяем *содержание карбонатов* в новой глине (расчет вести по содержанию СаО в химическом составе новой глины, предполагая, что карбонаты представлены кальцитом СаСО₃):

100 в.ч. кальцита содержат 56 в.ч. СаО

x в.ч. кальцита связывают 1,40 в.ч. СаО, отсюда:

$$x = \frac{1,40 \cdot 100}{56} = 2,50 \text{ в.ч. кальцита содержится в минералогическом составе}$$

НОВОЙ ГЛИНЫ

4) Рассчитываем рациональный (минералогический) состав новой глины:

каолинит	- 81,17 %
кварц свободный	- 12,95 %
известняк	- 2,50 %
железистые примеси	- 1,40 %

Итого: 98,02

Выполнив пересчет состава на 100 %, получим *рациональный состав новой глины*:

каолинит	- 82,8 %
кварц свободный	- 13,2 %
известняк	- 2,6 %
железистые примеси	- 1,4 %.

4) Для определения *рационального состава керамической массы* необходимо аналогично выше приведенному способу рассчитать *рациональный состав отдельных компонентов* (см. раздел 2.3).

После установления минералогического состава отдельных сырьевых компонентов с учетом их содержания в компонентном составе шихты необходимо определить минералогический состав керамической массы.

Результаты проведенных расчетов сводятся в таблицу 2.10.

Таблица 2.10 – Компонентный и рациональный состав керамической массы

Компонент	Содержание в массе, %	Минералогический состав керамической массы, %		
		каолинит	полевошпат	кварц
глина	30,0	20,60	1,70	7,60
каолин	40,6	32,00	0,68	7,10
полевошпат	13,7	-	13,6	-
кварцевый песок	15,7	1,21	-	14,50

5) Расчет *компонентного состава* новой шихты (после замены первоначальной глины на новую глину) ведется по содержанию каолинита в минералогическом составе массы.

В частности, содержание каолинита, вносимого с глиной, составляет 20,60 % (таблица 2.10). Отсюда проводим расчет *количества новой глины* в составе новой шихты для получения керамической массы неизменного рационального состава:

100 в.ч. новой глины содержат 82,80 в.ч. каолинита

x в.ч. новой глины должны внести в массу 20,60 в.ч. каолинита, отсюда:

$$x = \frac{20,60 \cdot 100}{82,80} = 24,88 \text{ в.ч. новой глины необходимо ввести в шихтовой состав}$$

массы.

6) Корректировка содержания кварца в компонентном составе новой шихты

Новая глина содержит свободный кварц, содержание которого составляет:

$$13,2 \cdot 0,2488 = 3,28 \text{ в.ч. кварца вносится в массу с новой глиной.}$$

Поскольку с ранее применяемой глиной вводилось 7,6 % свободного кварца, для обеспечения заданного минералогического состава массы недостающее количество кварца составит:

$$7,60 \% - 3,28 \% = 4,32 \%$$

Поскольку в кварцевом песке содержится 93,4 % собственно кварца, в массу необходимо дополнительно ввести песка:

100 в.ч. песка содержат 93,4 в.ч. кварца

x в.ч. песка вносят 4,32 в.ч. кварца

$$x = \frac{4,32 \cdot 100}{93,4} = 4,63 \text{ в.ч. кварцевого песка необходимо дополнительно ввести в}$$

состав новой шихты.

Отсюда всего в состав новой шихты должно быть введено $15,7 + 4,63 = 20,30$ % кварцевого песка.

7) Корректировка содержания полевых шпатов в компонентном составе новой шихты

Ранее применяемая глина содержала полевой шпат, и введенное с ней количество полевого шпата составляло:

$$5,7 \cdot 0,30 = 1,7 \text{ в.ч. полевого шпата (см. таблицу 2.10).}$$

Аналогичное количество полевого шпата необходимо дополнительно ввести в массу непосредственно с полевым шпатом, поскольку в рациональном составе новой глины его нет. Тогда общее количество полевого шпата в массе составит:

$$13,7 \% + 1,7 \% = 15,4 \% \text{ полевого шпата.}$$

8) Скорректированный состав шихты керамической массы после замены первоначальной глины на новую имеет следующий вид:

глина новая	- 24,88 в.ч.
каолин	- 40,60 в.ч.
полевой шпат	- 15,40 в.ч.
кварцевый песок	- 20,30 в.ч

Итого: 101,18

В пересчете на 100 %:

глина новая	- 24,6 %
каолин	- 40,1 %
полевошпат	- 15,2 %
кварцевый песок	- 20,1 %.

Пример

Дан компонентный состав стеатитовой массы СК-1:

<i>тальк сырой</i>	– 30 %,
<i>тальк обожженный</i>	– 50 %,
<i>карбонат бария</i>	- 18 %,
<i>глина</i>	– 2 %.

Необходимо провести корректировку компонентного состава, полностью заменив тальк сырой на тальк обожженный.

Решение

Количество сырого талька в составе шихты массы СК-1 при его замене на тальк обожженный должно быть уменьшено на величину потерь массы при прокаливании 30 % сырого талька при его обжиге:

Потери массы при прокаливании ($\Delta m_{\text{прк.}}$) 30 % сырого талька составляют $4,8 \cdot 0,30 = 1,45$ в.ч., отсюда: (30 в.ч. талька сырого – 1,45 в.ч. $\Delta m_{\text{прк.}}$) = 28,55 в.ч. *обожженного талька*, которого необходимо ввести в состав шихты вместо 30 % сырого талька.

Отсюда скорректированный *состав шихты* массы СК-1 после замены талька сырого на тальк обожженный будет следующим:

<i>тальк обожженный</i>	– 78,55 %,
<i>карбонат бария</i>	- 18 %,
<i>глина</i>	– 2 %.

Итого:	98,45 %
--------	---------

В пересчете на 100 %:

<i>тальк обожженный</i>	– 79,8 %,
<i>карбонат бария</i>	- 18,2 %,
<i>глина</i>	– 2,0 %.

3 РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС И ГЛАЗУРЕЙ

3.1 Расчет коэффициента кислотности керамических масс и глазурей

Коэффициент кислотности K_k определяется как отношение эквивалентов кислот к эквивалентам оснований:

$$K_k = \frac{a_3 RO_2 + 3a_4 B_2O_3 + \dots}{aR_2O + a_1 RO + 3a_2 R_2O_3} \quad (3.1)$$

где K_k - коэффициент кислотности;

a, a_1, a_2, a_3, a_4 – содержание соответствующих оксидов в массе или глазури в приведенных молях (из молекулярной формулы);

RO_2 - сумма молей кислотных оксидов ($SiO_2, TiO_2, B_2O_3, As_2O_3, P_2O_5, Sb_2O_3, Sb_2O_5$);

R_2O - сумма молей щелочных оксидов ($Li_2O, Na_2O, R_2O, Cu_2O$);

R_2O_3 - сумма молей полуторных оксидов ($Al_2O_3, Fe_2O_3, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Bi_2O_3$);

RO - сумма молей щелочноземельных оксидов ($CaO, MgO, PbO, ZnO, BaO, MnO, FeO, CdO, NiO$).

Для твердого фарфора K_k находится в пределах 1,10 - 1,30; для мягкого – 1,68 - 1,75. Если $K_k > 1,7$ фарфор имеет короткий интервал спекания, у него увеличивается хрупкость, снижается термическая стойкость /3/.

Пример:

Рассчитать коэффициент кислотности фарфоровых глазурей следующего состава: $(R_2O+RO) 0,5 Al_2O_3 \cdot 4,5 SiO_2$.

Решение:

$$K_k = \frac{4,5 SiO_2}{1 + 3 \cdot 0,5 Al_2O_3} = \frac{4,5}{1 + 3 \cdot 0,5} = 1,8.$$

Глазурь становится тем более тугоплавкой, чем больше ее коэффициент кислотности, увеличиваемый за счет повышения содержания кремнезема. Наоборот, снижение коэффициента кислотности за счет уменьшения SiO_2 в составе глазури ведет к понижению температуры плавления глазурей.

3.2 Расчет плавкости глазури

Согласованность керамики с глазурью, образование надежного промежуточного слоя, вид глазурного слоя (матовый – недоплавленный при слишком тугоплавких глазурях, сухой – частично всосавшаяся в керамическую основу легкоплавкая глазурь) свидетельствует о большом значении правильно подобранной плавкости глазури.

По А.А. Аппену, плавкость – практическая величина, характеризующая скорость размягчения стекла при различных температурах. Плавкость представляет сложную функцию вязкости, поверхностной энергии на границе фаз, кристаллизационной способности, температуры начала кристаллизации и плотности расплава, однако решающую роль при этом принадлежит вязкости.

Для получения ориентировочных данных, температуру расплава глазури рассчитывают по эмпирической формуле с определением числа плавкости:

$$K = \frac{a_1 \cdot n_1 + a_2 \cdot n_2 + \dots + a_i \cdot n_i}{b_1 \cdot m_1 + b_2 \cdot m_2 + \dots + b_i \cdot m_i} \quad (3.2)$$

где a_1, a_2, a_i – константы плавкости для соответствующих легкоплавких оксидов (таблица 3.1);

n_1, n_2, n_i – содержание легкоплавких оксидов, мас. %;

b_1, b_2, b_i – константы плавкости для соответствующих тугоплавких оксидов;

m_1, m_2, m_i – содержание тугоплавких оксидов, мас. %.

По полученному числу плавкости находят соответствующую температуру плавления глазури (таблица 3.2).

Таблица 3.1 – Константы плавкости оксидов

Для легкоплавких оксидов				Для тугоплавких оксидов	
оксиды	коэффициент, a	оксиды	коэффициент, a	оксиды	коэффициент, b
NaF	1,3	Fe ₂ O ₃	0,8	Al ₂ O ₃ (более 3 %)	1,2
B ₂ O ₃	1,25	CaO	0,8	SiO ₂	1
Na ₂ O	1	NiO	0,8	P ₂ O ₅	1,9
K ₂ O	1	Mn ₂ O ₃	0,8	SnO ₂	1,67
CaF ₂	1	CuO	0,8		
ZnO	1	Na ₂ SbO ₃	0,65		
BaO	1	MgO	0,6		
PbO	0,8	Sb ₂ O ₃	0,6		
AlF ₃	0,8	Cr ₂ O ₃	0,6		
Na ₂ SiF ₆	0,8	CaO	0,5		
FeO	0,8	Al ₂ O ₃ (менее 3 %)	0,3		

Таблица 3.2 – Температура плавления, соответствующая числу плавкости глазури

Число плавкости	Температура, °C	Число плавкости	Температура, °C	Число плавкости	Температура, °C
2	750	1,3	759	0,6	905
1,9	751	1,2	765	0,5	1025
1,8	753	1,1	771	0,4	1100
1,7	754	1,0	778	0,3	1200
1,6	755	0,9	800	0,2	1300
1,5	756	0,8	829	0,1	1450
1,4	758	0,7	861		

Пример:

А) Определить температуру плавления легкоплавкой глазури следующего химического состава (таблица 3.3):

Таблица 3.3 – Химический состав керамической глазури, мас. %

SiO_2	Al_2O_3	BaO	CaO	MgO	B_2O_3	K_2O	Na_2O
55,2	10,8	11,56	5,45	0,03	8,51	3,84	4,61

Решение

1) Рассчитываем число плавкости (по формуле 3.2):

$$K = \frac{0,5 \cdot 5,45 CaO + 1 \cdot 11,56 BaO + 0,6 \cdot 0,03 MgO + 1,25 \cdot 8,51 B_2O_3 + 1 \cdot 3,84 K_2O + 1 \cdot 4,61 Na_2O}{1 \cdot 55,2 SiO_2 + 1,2 \cdot 10,8 Al_2O_3} =$$

$$= \frac{0,5 \cdot 5,45 + 1 \cdot 11,56 + 0,6 \cdot 0,03 + 1,25 \cdot 8,51 + 1 \cdot 3,84 + 1 \cdot 4,61}{1 \cdot 55,2 + 1,2 \cdot 10,8} = 0,5$$

По таблице 3.2 находим, что числу плавкости 0,5 соответствует температура плавления глазури 1025 °С.

3.3 Расчет коэффициента термического расширения (КТР) керамических масс и глазурей

Коэффициент термического расширения (КТР) – относительное увеличение размеров материала при нагревании его на 1 градус в данном интервале температур.

Различают линейный (α) и объемный (β) коэффициент термического расширения [2].

Для расчета линейного КТР используют формулу:

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{(t - t_0) \cdot l_0} \quad (3.3)$$

где α - линейный КТР;

l_0 - первоначальная длина образца, см;

t_0 - начальная температура, °С;

l_t - длина образца после нагревания до t , см;

t - конечная температура нагрева образца, °С.

Для расчета объемного КТР используют формулу:

$$\beta = \frac{V_t - V_0}{(t - t_0) \cdot V_0}, \text{ град}^{-1} \quad (3.4)$$

где V_0 - первоначальный объем образца; см³;

V_t - объем образца после нагрева до t ; см³;

t_0 - начальная температура, °С;

t - конечная температура нагрева образца, °С.

Для твердых тел при отсутствии анизотропии расширение можно принять $\beta = 3\alpha$.

Знание точной величины термического расширения керамических и огнеупорных материалов имеет большое практическое значение, в частности при подборе глазури для керамических масс, для оценки термической стойкости, для расчета печных конструкций, для оценки возможности согласования

разноименных материалов и т.д. Кривые термического расширения позволяют изучать величину и температурный интервал полиморфных превращений материалов.

В лабораторной практике наиболее широко используется dilatометрический метод определения КТР.

В настоящее время используется два *метода расчета* коэффициента термического расширения стекол и глазурей (метод Аппена и метод Винкельмана-Шотта). В случае определения КТР керамических масс помимо первых двух, приемлемых для расчета КТР керамики с повышенным содержанием стеклофазы, зачастую необходимо применять расчет КТР по Кингери, разработанный для полифазной керамики с преобладающим содержанием кристаллической фазы.

А) Определение коэффициента термического расширения по методу Винкельмана-Шотта основано на предположении об аддитивности зависимости коэффициента термического расширения стекла от его химического состава, выраженного в массовых процентах:

$$\alpha = \sum p_i \cdot x_i \quad (3.5)$$

где p_i - содержание оксида в массовых процентах;

x_i - эмпирические числовые факторы, характеризующие расширение оксида.

Анализ экспериментальных данных различных исследователей показал, что метод Винкельмана-Шотта не обеспечивает точности расчета КТР стекол и глазурей.

Б) Определение коэффициента термического расширения по методу Аппена

Аппен доказал, что расширение стекол и глазурей не может подчиняться правилу аддитивности при выражении их составов в массовых процентах, так как расширение стекол связано с изменением объема входящих в его состав оксидов, а не их массовых количеств.

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum M_i \cdot \bar{\alpha}_i}{\sum M_i} \quad (3.6)$$

$$\alpha \cdot 10^7 = \frac{\sum A_i \cdot \bar{\alpha}_i}{100} \quad (3.7)$$

где M_i - содержание оксидов, выраженное в молях;

$\bar{\alpha}_i$ - усредненный коэффициент термического расширения оксида;

A_i - содержание оксида в мольных процентах.

Значения усредненных коэффициентов термического расширения оксидов $\bar{\alpha}_i$ берутся из таблицы 3.4, и только для SiO_2 , B_2O_3 , TiO_2 , PbO их вычисляют по приближенным эмпирическим формулам.

В частности, согласно методу Аппена для расчета $\bar{\alpha}_{\text{SiO}_2}$ пользуются формулой:

$$\bar{\alpha}_{SiO_2} \cdot 10^7 = 38 - 1 \cdot (A_{SiO_2} - 67) \quad (3.8)$$

где A_{SiO_2} - молекулярный процент кремнезема в массе и глазури.

Если SiO_2 содержится в массе или глазури в количестве равном или меньшем 67 молекулярных процентов, то величина $\bar{\alpha}_{SiO_2}$ условно принимается постоянной и равной 38.

Для TiO_2 расчет $\bar{\alpha}_{TiO_2}$ ведут по формуле:

$$\bar{\alpha}_{TiO_2} \cdot 10^7 = 30 - 1,5 \cdot (A_{SiO_2} - 50) \quad (3.9)$$

Таблица 3.4 – Усредненные парциальные расчетные коэффициенты линейного расширения оксидов и фторидов в силикатных стеклах

Компонент	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^7$ в интервале 20 – 400 °С	Молекулярная масса	Компонент	$\bar{\alpha}_i \cdot 10^7$ в интервале 20 – 400 °С	Молекулярная масса
SiO ₂	5-38	60,09	MnO	105	70,9
Li ₂ O	270	29,9	FeO	55	71,8
Na ₂ O	395	62,0	Fe ₂ O ₃	55	160
K ₂ O	495	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	TiO ₂	от +30 до -15	79,9
CaO	130	56,1	ZrO ₂	-60	123,2
SrO	160	103,6	P ₂ O ₅	140	142,0
BaO	200	153,4	Na ₂ SiF ₆	340	188,1
ZnO	50	81,4	Na ₃ AlF ₆	480	210,1
PbO	130-190	223,2			

Т.е. расчетный коэффициент для диоксида титана зависит от содержания SiO_2 в массе или глазури.

Для определения расчетного коэффициента борного ангидрида следует пользоваться формулой:

$$\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7 = 12,5 \cdot (4 - \varphi) - 50 \quad (3.10)$$

где φ - отношение суммарного числа молей оксидов $Li_2O, Na_2O, K_2O, CaO, BaO$ к числу молей B_2O_3 .

Если $\varphi > 4$, то $\bar{\alpha}_{B_2O_3} \cdot 10^7$ условно принимается постоянным и равным 50. При вычислении φ наличие в массе или глазури оксидов MgO, ZnO, PbO во внимание не принимается. В случае одновременного присутствия в массе или глазури борного ангидрида и оксида алюминия коэффициент φ определяется по формуле:

$$\varphi = \frac{A_{R_2O} + A_{RO} - A_{Al_2O_3}}{a_{B_2O_3}} \quad (3.11)$$

где A_{R_2O} и A_{RO} - суммарные молекулярные проценты одновалентных и двухвалентных оксидов.

Расчетный коэффициент оксида свинца значительно меняется в зависимости от содержания в глазури щелочных оксидов. При содержании щелочей выше 3 % на каждый молекулярный процент щелочных оксидов к расчетному коэффициенту $\bar{\alpha}_{PbO}$ прибавляется 5 единиц. Расчетная формула для этого случая может быть представлена в следующем виде:

$$\bar{\alpha}_{PbO} \cdot 10^7 = 130 + 5 \cdot (A_{R_2O} - 3) \quad (3.12)$$

где A_{R_2O} - молекулярные проценты щелочных оксидов.

Следует отметить, что отрицательные значения $\bar{\alpha}_i$ нельзя понимать в том смысле, что соответствующие оксиды, находясь в массе или глазури, подвергаются сжатию при нагревании. Оксиды, имеющие отрицательные коэффициенты, способны особенно сильно снижать расширение массы и глазури, в состав которых они входят.

На практике состав стекол и глазурей, как правило, дается в массовых частях исходных сырьевых материалов и реже представлен химическим составом в массовых процентах. Поэтому для расчета коэффициента термического расширения необходимо рецепт глазури пересчитать вначале на химический состав, а последний выразить в молекулярных процентах.

Следует отметить, что коэффициент термического расширения глазурей в значительной степени меняется с изменением тонкости помола исходных материалов, а для фаянсовых глазурей, кроме того, и от температуры уфельного обжига, а также характера газовой среды (восстановительная или окислительная) при политем обжиге. Поэтому можно считать, что расчет коэффициента термического расширения по закону аддитивности имеет лишь ориентировочное значение.

В) Определение коэффициента термического расширения по Кингери

Термическое расширение сложных веществ, например полифазной керамики, не является аддитивным, но в некоторых случаях оно может быть рассчитано по сумме свойств отдельных фаз. Например, для тел с непрерывной структурой КТР рассчитывают по формуле:

$$\alpha_{cp} = \frac{\bar{\alpha}_i K_i F_i / \rho_i}{K_i F_i / \rho_i} \quad (3.13)$$

где K_i – коэффициент всестороннего сжатия, $K = E / 3 (1 - 2\mu)$;

E – модуль упругости;

M – коэффициент Пуассона;

F – массовая доля фазы i в долях единицы;

ρ_i – плотность фазы.

У огнеупорной керамики приблизительно $\mu_1 \approx \mu_2 \approx \mu_i$ поэтому в формуле вместо K_i можно брать E_i .

Значения КТР керамики мономинерального состава приблизительно равны коэффициенту термического расширения ведущих оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Практикум по технологии керамики и огнеупоров: Учебное пособие / Под ред. Полубояринова Д.Н., Попильского Р.Я. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972.- 349 с.
2. Дудеров Ю.Г., Дудеров И.Г. Расчеты по технологии керамики: Справочное пособие. - М.: Стройиздат, 1973.- 80 с.
3. Мороз И.И. Совершенствование производства фарфоровых и фаянсовых изделий. - М.: Изд-во легкая индустрия, 1973.- 247 с.
4. Строительная керамика. Справочник под ред. Рохваргера Е.Л. - М.: Стройиздат, 1976.- 493 с.
5. Лещенко Н.П., Гресс Р.И. Расчет фазового состава полевошпатового электротехнического фарфора // Стекло и керамика, 1975.- № 12. - с. 26.

Составители: д.т.н., доцент Вакалова Татьяна Викторовна
 д.т.н., профессор Погребенков Валерий Матвеевич
 к.т.н., ассистент Ревва Инна Борисовна

Методические указания к практическим занятиям, курсовому проектированию, самостоятельной работе и при выполнении ВКР по дисциплинам «Физико-химические основы технологии керамики и огнеупоров», «Технология тонкой и строительной керамики» студентов 5 курса ХТФ направления 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальности 240304 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» очной формы обучения

Подписано к печати

Формат 60 x 84/16. Бумага писчая № 2.
Плоская печать. Усл. печ. л. Уч. изд. л.
Тираж 50 экз. Заказ . Цена свободная, №
ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.
Ротапринт ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30