

М. О. Юшкевич, М. И. Роговой

Технология керамики

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
М11

М11 **М. О. Юшкевич**
Технология керамики / М. О. Юшкевич, М. И. Роговой – М.: Книга по Требованию, 2013. – 348 с.

ISBN 978-5-458-38016-4

В книге дана классификация керамических изделий и подробная характеристика используемых для их производства сырьевых материалов. Разобраны технологические процессы производства различных видов керамики, приведены параметры производства, указаны требования к готовой продукции. Рассмотрены области применения керамики в различных отраслях техники и пути технического прогресса в керамической промышленности. Книга является учебником для техникумов по специальности «Технология керамики», а также может быть использована широким кругом работников промышленности строительных материалов.

ISBN 978-5-458-38016-4

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Г Л А В А П Е Р В А Я

КЛАССИФИКАЦИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Керамические изделия и материалы* обладают различными свойствами, которые определяются химическим составом исходного сырья, методами его переработки, а также условиями обжига — газовой средой, температурой и длительностью. В основу общепринятой их классификации положена структура пор. Согласно этой классификации изделия разделяются на две основные группы:

пористые, имеющие землистый излом и пропускающие воду;
спекшиеся, дающие блестящий, раковистый излом и не пропускающие воду.

Кроме этого, изделия классифицируются и по другим признакам.

В зависимости от степени однородности и зернистости керамического черепка их разделяют на изделия грубой и тонкой керамики. По применению в различных отраслях техники и в быту различают керамические строительные материалы и изделия, изделия огнеупорные, электротехнические, специального назначения (техническая керамика) и хозяйственно-бытовые.

Керамические строительные материалы и изделия по их назначению в отдельных элементах зданий и сооружений подразделяют на:

стенные изделия — кирпич, керамические камни и панели из них;

фасадные изделия — лицевой кирпич, плитки различного рода;

изделия для внутренней облицовки стен — глазурованные плитки и фасонные детали к ним (карнизы, уголки, пояски);

плитки для полов;

изделия для перекрытий (балки, панели, специальные камни);

кровельные изделия — черепица;

* Разница в понятиях «материал» и «изделие» заключается в том, что изделию свойственны определенные размеры и форма, материал обычно лишен одного или обоих этих признаков.

санитарно-строительные изделия — умывальные столы, унитазы, ванны;

дорожные изделия — мостовой клинкер;

изделия для подземных коммуникаций — канализационные и дренажные трубы;

теплоизоляционные изделия — диатомитовые и шамотные легковесные изделия;

заполнители бетонов — керамзит, аглопорит.

Г Л А В А В Т О Р А Я

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Сырьевые материалы, используемые при изготовлении керамических изделий, можно подразделить на две основные группы: глинистые и непластичные.

§ 1. ГЛИНЫ

1. Определение

К глинистым материалам относятся глины и каолины. Согласно ГОСТ 9169—59 глинистое сырье представляет собой горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов (каолинит, монотермит, монтмориллонит, гидрослюда, галлуизит и др.).

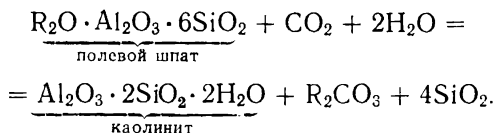
В техническом понимании глинами называют горные землистые породы, способные при затворении с водой образовывать пластичное тесто, которое в высушенном состоянии обладает некоторой прочностью (связностью), а после обжига приобретает камнеподобные свойства.

Термин глина имеет двоякое значение в глиноведении: им характеризуют определенные разновидности горных пород или же называют тонкодисперсную фракцию глинистой породы, проводя тем самым различие между глинистой частью и примесями, которые входят в состав глинистой горной породы.

2. Происхождение глин

Глина является продуктом разложения и взаимодействия с водой полевошпатных (гранитов, гнейсов, порфиров) и некоторых других (вулканические пеплы) горных пород. Это разложение происходило в результате многолетнего воздействия атмосферных агентов (воздух, дожди, морозы, солнце,

ветры и т. п.) и может быть в простейшем случае выражено формулой



Являясь продуктами выветривания горных пород, глины и каолины оставались на месте образования или переносились в другие места. В первом случае месторождения называются первичными, или элювиальными, во втором — вторичными, или отложными. Различают три основных вида вторичных глин.

Делювиальные глины. Агентами их переноса являются дождевые и снеговые воды. Месторождения этих глин расположены, как правило, недалеко от мест их происхождения: в нижних частях склонов оврагов, в бывших озерах, болотах, морях. Для месторождений характерны слоистые напластования, неоднородный состав и засоренность мелкими примесями.

Ледниковые глины. Агентом их переноса является ледник, который в далеком прошлом покрывал значительную часть земной поверхности. Характер залегания глин линзообразный. Они сильно засорены каменистыми включениями всевозможных размеров, от крупных валунов до мелкой щебенки.

Лёссовидные глины. Агентами их переноса являются ветры. Месторождения глин расположены преимущественно на окраине бывших пустынь, там, где ветры вынуждены были значительно менять свою скорость, и характеризуются отсутствием слоистости, однородностью состава. Для глин характерны высокая дисперсность (пылеватость) и сильно пористое строение.

3. Состав глин

Различают вещественный, химический и гранулометрический составы глины, а также ее минеральный тип.

В вещественном составе глины принимают участие глинистое вещество и примеси.

Глинистое вещество является наиболее дисперсной фракцией глинистой породы и представляет собой комплекс глинообразующих минералов, придающих породе свойство пластичности. Главнейшие из них — каолинит, иллит (гидрослюда) и монтмориллонит. Все глинообразующие минералы представляют собой водные алюмосиликаты и при затворении с водой образуют тесто, способное формоваться.

Каолинит имеет химическую формулу $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Его кристаллическая решетка характеризуется относительно плотным строением с наименьшим расстоянием между закономерно повторяющимися группами ионов (пакетами, плоскостя-

ми) и неподвижна. Поэтому каолинит не способен присоединять и прочно удерживать большое количество воды. При сушке он сравнительно свободно отдает присоединенную воду. Размеры частиц каолинита от 1 до 3 мк.

Монтмориллонит имеет химическую формулу (идеальную по Россу) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Эта формула наиболее проста, однако не совсем точно отражает состав монтмориллонита, так как в состав кристаллической решетки некоторых разновидностей этой группы минералов входят также Mg, Fe, Na. Кристаллическая решетка монтмориллонита имеет слоистое строение, отдельные слои в ней могут раздвигаться под воздействием вклинивающихся молекул воды. В связи с этим монтмориллонит способен интенсивно поглощать довольно большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, а также сильно набухать при увлажнении — объем увеличивается в 16 раз. Вода, принимающая участие в строении кристаллической решетки монтмориллонита, имеет неодинаковую прочность связи: одна ее молекула находится в узлах решетки и связана наиболее прочно, остальная вода может иметь переменное количество n и связана менее прочно. Размеры частиц монтмориллонита много меньше 1 мк.

Иллит (гидрослюда) является продуктом многолетней гидратации слюд и имеет химическую формулу $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая решетка у этого минерала не разбухающая. По интенсивности связи с водой он занимает среднее положение между каолинитом и монтмориллонитом. Характерной особенностью минерала является то, что в его составе принимают участие окислы щелочных и щелочноземельных металлов, а также способность отдельных катионов к изоморфным замещениям. Так, Si^{4+} может замещаться Al^{3+} , а последний — Mg^{2+} . Размеры частиц гидрослюды около 1 мк.

В зависимости от количественного преобладания того или иного глинистого минерала различают глины каолиновые, монтмориллонитовые, гидрослюдистые и т. п.

Примесями являются все компоненты глинистой породы, не входящие в состав глинообразующих минералов. В составе примесей различают их тонкодисперсную часть и включения. Согласно ГОСТ 9169—59 включениями считаются зерна величиной более 0,5 мм. Для глин, используемых в технологии грубой строительной керамики, к включениям относятся зерна величиной более 2 мм.

Кварцевые примеси встречаются в глине в виде кварцевого песка и тонкодисперсной кварцевой пыли — шлюфа. Они ухудшают глину, ухудшая ее формовочные свойства. Кварцевый песок улучшает сушильные свойства глин, а шлюф — ухудшает. Обжиговые свойства глин кварцевые примеси ухудшают, понижая трещиностойкость обожженных изделий при их охлаждении. Кроме того, они понижают прочность, а иногда и морозо-

стойкость обожженных изделий. Особенно вредны кварцевые примеси для производства керамзита.

Примесь полевошпатовых песков в глинах сравнительно редка и присуща в основном остаточным (первичным) глинам.

Карбонатные примеси встречаются в глинах в трех структурных формах: в виде тонкодисперсных равномерно распределенных пылеватых частиц, составляющих с остальной частью породы однородную массу, в виде рыхлых примазок и мучнистых стяжений и в виде плотных каменистых конкреций, которые являются включениями.

Тонкодисперсные карбонатные примеси, разлагаясь при обжиге по схеме $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, обуславливают повышенную пористость керамического черепка и некоторое понижение его прочности. При производстве стеновых материалов они не являются вредными, однако ухудшают свойства глин, используемых для производства изделий со спекшимся черепком, и керамзита.

Рыхлые примазки и скопления при механической обработке глины легко разрушаются и превращаются в равномерно распределенную безвредную тонкодисперсную примесь, количество которой обычно невелико, и потому они существенно не влияют на свойства глины.

Каменистые карбонатные включения являются вредными, вызывая в изделиях характерные пороки, получившие название «дутика». Этот вопрос подробно рассматривается во второй части (глава XIV).

Железистые примеси встречаются в виде тонкодисперсных равномерно распределенных минералов лимонита, гидроокиси железа и включений пирита. Тонкодисперсные железистые примеси придают глине окраску от светло-коричневого до темно-красного тона, а обожженному керамическому черепку — от кремового и бледно-розового до красного цвета.

При обжиге глины в окислительной атмосфере все железо переходит в окисную форму. В зависимости от количества окиси железа в глине изделие окрашивается в следующие цвета:

Содержание Fe_2O_3 в %	Цвет черепка	Содержание Fe_2O_3 в %	Цвет черепка
0,8	Белый	5,5	Светло-красный
1,3	Почти белый	8,5	Красный
2,7	Светло-желтый	10	Темно-красный
4,2	Желтый		

При обжиге изделий в восстановительной среде железистые окислы переходят из окисных соединений в закисные (восстанавливаются), окрашивающие изделие в сине-зеленоватый цвет. При увеличении содержания железа цвет глины после обжига делается все более темным и может стать черным. Красящее действие окислов железа значительно ослабляется при наличии в глине карбонатных примесей. Так, по данным Г. А. Каланта-

ра [1], обожженный черепок приобретает следующую окраску:

$\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	не менее	Цвет черепка
0,4		Розовый
0,3		Желтый
0,2		Светло-желтый

Этим, в частности, объясняется то, что спондилитовые глины Украины и среднеазиатские лессовидные суглинки, богатые карбонатными примесями, приобретают после обжига окраску желто-кремовых тонов. Закисные соединения железа, обладая большой реакционной способностью, интенсивно образуют железистые силикатные расплавы (стекла), способствуя сильному уплотнению керамического черепка. Наличие тонкодисперсных железистых примесей вредно для глин, используемых для производства беложгущихся керамических изделий (фарфор, фаянс), и, наоборот, благоприятно для красножгущихся изделий с плотным черепком (канализационные трубы, плитки для полов), а также для керамзита и аглопорита.

Включения пирита FeS_2 вызывают на обожженных изделиях появление железистых выплавок, а мелкодисперсных железистых включений — точечных черных пятен («мушки»). Аналогичные последствия, но с меньшей интенсивностью вызывают и примеси сидерита FeCO_3 .

Щелочные окислы в примесях глин присутствуют обычно в виде полевошпатового песка и растворимых солей. Последние при сушке изделия мигрируют по капиллярам на его поверхность, а после обжига спекаются с черепком, образуя на внешней поверхности изделия белые налеты, портящие цвет черепка (в особенности красный).

Органические примеси окрашивают глину в черный цвет. В обжиге они выгорают, выделяя газы и обуславливая восстановительную среду внутри черепка. Эти явления полезны в производстве керамзита и, наоборот, могут являться источником определенных пороков («пузыря») при обжиге изделий с плотным черепком.

Гранулометрическим (зерновым) составом глин называется процентное содержание зерен различной величины в глинистой породе.

Гранулометрический состав глин, используемых в производстве изделий тонкой керамики, характеризуют чаще всего шестичленной классификацией со следующим размером частиц в $\mu\text{к}$: 1000—250, 250—50, 50—10, 10—5, 5—1 и менее 1. В этом случае к глинистому веществу относят только последнюю фракцию (менее 1 $\mu\text{к}$).

При специальных исследованиях глин фракцию менее 1 $\mu\text{к}$ разделяют иногда на ряд дополнительных с зернами меньших размеров, так как в некоторых случаях именно эти фракции

обуславливают некоторые особенности в поведении глин при их взаимодействии с водой.

В производстве стеновых и других изделий грубой керамики чаще всего пользуются трехчленной классификацией глин (по Рутковскому), относя к глинистой части фракцию менее 5 мк, к пылевидной — от 5 до 50 мк и к песчаной — от 50 мк до 2 мм. Включениями считаются зерна величиной более 2 мм.

Трехчленная классификация дает возможность графически изображать гранулометрический состав глинистой породы при

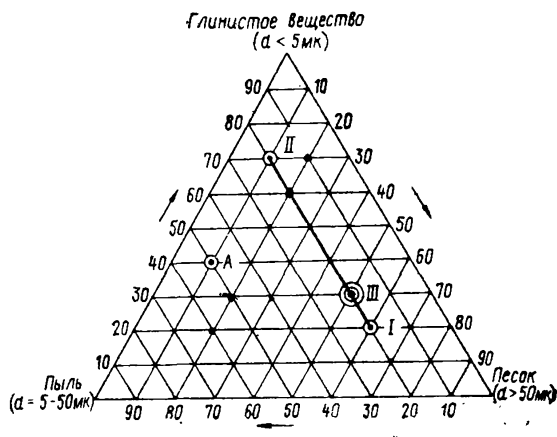


Рис. 1. Треугольная диаграмма гранулометрического состава глин

помощи треугольной диаграммы (рис. 1). Она представляет собой равносторонний треугольник, каждая из вершин которого соответствует 100%-ному содержанию какой-либо одной фракции (глинистой, пылевидной, песчаной), а каждая сторона является геометрическим местом точек соответствующих бинарных составов (глинистое вещество — песок, глинистое вещество — пыль, пыль — песок). Внутри треугольника располагаются все трехчленные составы глинистой породы. Против вершин располагаются параллельные эквидистантные линии с убывающим содержанием фракции, соответствующей рассматриваемой вершине. Так, например, состав, содержащий глинистой фракции 40%, пылевидной — 50% и песчаной — 10%, изобразится точкой A.

Пользование треугольной диаграммой весьма удобно для наглядного изображения результатов систематического контроля гранулометрического состава глины, поступающей в производство. Если точки, изображающие гранулометрический состав, располагаются на диаграмме «кучно», то это свидетельствует о сравнительном постоянстве состава глины: если же они сильно

разбросаны, то это указывает на нестабильность состава глины и на возможное появление брака готовой продукции.

Пользование треугольной диаграммой открывает и некоторые расчетные возможности. Так, например, можно решать задачи по определению состава смеси различных глин, их отощению и обогащению. Предположим, что в производство поступает глина из двух карьеров *I* и *II* следующего состава (в %):

	<i>I</i>	<i>II</i>
глинистое вещество . . .	20	70
пылевидная фракция . . .	20	20
песчаная » . . .	60	10

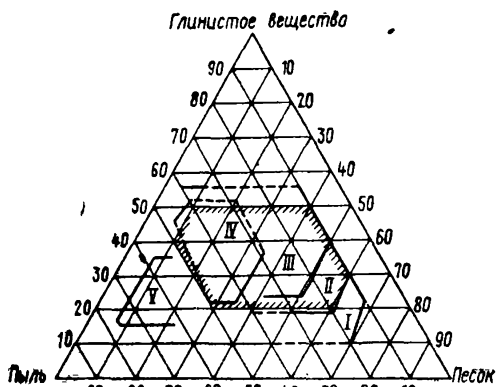


Рис. 2. Диаграмма гранулометрического состава глин. Глины пригодны для изготовления

I — полнотелого кирпича; *II* — дырчатого кирпича; *III* — черепицы; *IV* — дренажных труб и других тонкостенных изделий; *V* — гончарных и других изделий, для которых необязательна морозостойкость черепка

Глина смешивается в соотношении 1:4, причем из карьера *I* поступает 80, а из карьера *II* — 20% глины. Требуется узнать состав смеси, поступающей в производство. Для решения этой задачи наносим на диаграмму (см. рис. 1) точки *I* и *II*, соответствующие заданным составам глин, и соединяем их прямой линией. Она будет являться геометрическим местом точек всех смесей, которые можно получить из этих глин. Разделив ее на 1+4=5 частей и применив правило обратных рычагов, нахо-

дим точку *III*, которая и будет соответствовать искомому составу смеси. В рассматриваемом примере найденный состав смеси будет содержать глинистого вещества 30, пылевидной фракции 20 и песчаной фракции 50%.

Аналогичным образом можно решить и обратную задачу — найти пропорцию, в которой нужно смешать глины исходных составов, для того чтобы получить смесь заданного состава. Причем если искомая точка не попадает на прямую линию, соединяющую исходные составы, то это означает, что смесь заданного состава из этих глин получить нельзя, в какой бы пропорции их не смешивать.

Исследуя гранулометрические составы многочисленных глин и сопоставляя их с результатами использования этих глин для изготовления отдельных видов керамических изделий, некото-

рые авторы определили на треугольной диаграмме области составов, пригодных для изготовления определенных видов изделий грубой керамики. Это сделано, например, на диаграмме А. С. Беркмана и И. Г. Мельниковой [2] (рис. 2). Зная гранулометрический состав глины и пользуясь этой диаграммой, можно составить первое представление о пригодности глин для изготовления определенных видов изделий грубой строительной керамики.

Классификация глин по содержанию тонкодисперсных фракций и крупнозернистых включений согласно ГОСТ 9169—59 приведена в табл. 1.

По содержанию крупнозернистых включений размером более 0,5 мм согласно ГОСТ 9169—59 различают следующие группы глинистого сырья: с низким содержанием включений — не более 1%, со средним — от 1 до 5%, с высоким — более 5%.

В зависимости от размера преобладающих включений имеется глинистое сырье с мелкими включениями — менее 2 мм, со средними включениями — от 2 до 5 мм и с крупными включениями — более 5 мм.

По виду включений различают глинистое сырье с кварцевыми (преобладающие включения: кварцевый песок, кварц, кварциты, сланцы, обломочные силикатные горные породы и др.), железистыми (сидерит, пирит, лимонит, гидрослюдистое железо и др.), карбонатными (кальцит, доломит и др.), гипсовыми (гипс), органическими (растительные остатки, торф, уголь) и другими включениями.

В химическом составе глин принимают участие следующие основные окислы: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O .

Кремнезем SiO_2 находится в глинах в связанном и свободном состояниях: связанный кремнезем входит в состав глинообразующих минералов, свободный представлен примесями кварцевого песка и шлюфа. Определение химическим анализом содержания свободного кремнезема является особо важным при оценке пригодности глин для производства керамзита. Общее содержание кремнезема в глинах составляет 60—65% и в запесоченных глинах достигает 80—85%.

Глинозем Al_2O_3 находится в глинах в связанном состоянии, участвуя в составе глинообразующих минералов и слюдистых примесей. Он является наиболее тугоплавким окислом: с повы-

Таблица 1

Классификация глин по содержанию тонкодисперсных фракций		
Группа глинистого сырья	Содержание в % частиц размером менее	
	10 мк	1 мк
Высокодисперсная	Более 85	Более 60
Дисперсная . . .	От 40 до 95	От 20 до 60
Грубодисперсная .	Менее 40	Менее 20

шением его содержания огнеупорность глин возрастает. Так как содержание слюдистых примесей в глинах обычно невелико, то содержание в них глинозема косвенно отражает относительную величину глинистой фракции, содержащейся в глинистой породе. Содержание глинозема колеблется от 10—15% в кирпичных и до 32—35% в наиболее ценных сортах огнеупорных глин.

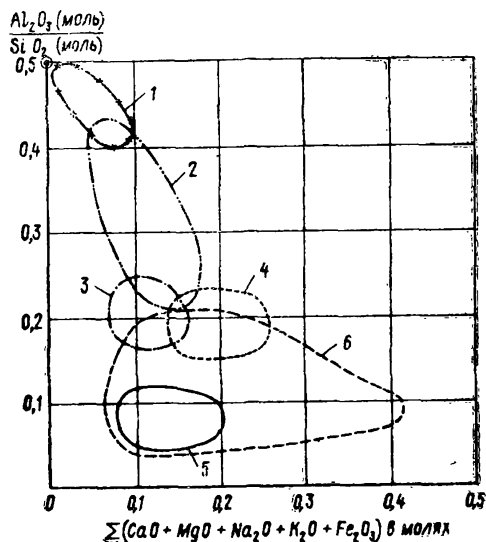


Рис. 3. Промышленное назначение глин в зависимости от их химического состава. Глины пригодны для производства

1 — огнеупорных шамотных изделий; 2 — плиток для полов, канализационных труб, кислотоупорных изделий и каменного товара; 3 — гончарных и терракотовых изделий; 4 — черепицы; 5 — мостового клинкера; 6 — кирпича

Известь CaO и магнезия MgO входят обычно в состав карбонатов — кальцита и доломита, в небольших количествах они участвуют также в составе некоторых глинистых минералов. При относительно высоких температурах обжига известь вступает в реакцию с глиноземом и кремнеземом и, образуя эвтектические расплавы в виде алюмо-кальциевых силикатных стекол, резко понижает температуру плавления глины. Содержание извести в глинах составляет обычно несколько процентов и лишь в отдельных разновидностях достигает 20—25%; содержание магнезии не превышает 2—3%.

Оксид железа Fe_2O_3 содержится в глинах главным образом в составе примесей и оказывает на них и на обожженный черепок прежде всего красящее действие. Температуру плавления глины железистые окислы заметно понижают лишь при обжиге в восстановительной среде. Содержание железистых окислов в глинах (в пересчете на Fe_2O_3) колеблется от долей процента в наиболее чистых беложгущихся глинах до 8—10% в кирпичных глинах.

Двуокись титана TiO_2 участвует в примесях и содержание ее не превышает 1,5%. Двуокись титана придает обожженному черепку окраску зеленоватых тонов. Интенсивность окрашивающего действия TiO_2 составляет примерно $\frac{2}{3}$ интенсивности окрашивания Fe_2O_3 .