

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Оренбургский государственный университет»

# **АНАЛИЗ СИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящих в состав укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 Химия и 03.00.00 Физика и астрономия

Оренбург

2018

УДК 543.2:666(075.8)  
ББК 24.4я73+26.342я73  
А34

Рецензент – кандидат физико-математических наук, доцент А.Г. Четверикова

Авторы: Е.В Сальникова, О.Н. Каныгина, И.Н. Анисина, Е.А. Осипова

**А34** Анализ силикатного сырья и физико-химические процессы получения материалов на его основе: учебное пособие / Е.В. Сальникова, О.Н. Каныгина, И.Н. Анисина, Е.А. Осипова; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2018.  
ISBN 978-5-7410-2185-9

В учебном пособии описаны приемы пробоотбора и пробоподготовки силикатного сырья, способы извлечения из него и определения химических элементов; изложены методики полного разложения силикатного сырья; рассмотрены основы физико-химических процессов, протекающих при осуществлении технологических операций, необходимых для получения керамики на его основе. Описаны подходы и последовательность практических действий для реализации технологии получения керамики из природных алюмосиликатов.

Учебное пособие предназначено для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки, входящих в состав укрупненных групп направлений подготовки 04.00.00 Химия и 03.00.00 Физика и астрономия

УДК 543.2:666(075.8)  
ББК 24.4я73+26.342я73

ISBN 978-5-7410-2185-9

© Сальникова Е.В.,  
Каныгина О.Н.,  
Анисина И.Н.,  
Осипова Е.А., 2018  
© ОГУ, 2018

## Содержание

Введение .....	5
1 Отбор и подготовка пробы к анализу .....	8
1.1 Отбор и хранение пробы .....	8
1.2 Подготовка пробы к анализу .....	11
2 Полный анализ силикатного сырья .....	24
2.1 Характеристика состава силикатных пород .....	24
2.2 Объем силикатного анализа .....	26
2.3 Определение химически несвязанной влаги в силикатах косвенным гравиметрическим методом .....	28
2.4 Определение потери массы породы при прокаливании .....	30
2.5 Методика полного разложения силикатного сырья .....	32
2.6 Разложение кислоторастворимых силикатов .....	34
2.7 Разложение не растворимых в кислотах силикатов .....	35
2.8 Определение оксида кремния .....	39
2.9 Определение суммы полуторных оксидов .....	42
2.10 Определение титана .....	47
2.11 Расчетный способ определения содержания оксида алюминия .....	49
2.12 Комплексометрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой .....	50
2.13 Комплексометрическое определение ионов алюминия и цинка .....	51
2.14 Титриметрическое определение кальция и магния в растворах .....	55
2.15 Определение марганца в растворах .....	57
2.16 Определение серы .....	63
2.17 Определение фосфора колориметрическим методом .....	64
Вопросы для самоподготовки .....	65
3 Кремнеземистая или традиционная керамика .....	67
3.1 Структура и механические свойства традиционной керамики .....	72
3.2 Теплофизические свойства традиционной керамики .....	77
3.3 Основы технологии производства традиционной керамики .....	79

4 Основы технологии получения традиционной керамики .....	81
4.1 Определение гранулометрического состава глинистого сырья .....	82
4.2 Приготовление керамической массы и формование образцов.....	87
4.3 Сушка образцов .....	91
4.4 Спекание (обжиг) образцов.....	97
4.5 Определение плотности керамических образцов .....	103
4.6 Определение открытой и общей пористости в керамических материалах методом водопоглощения .....	104
4.7 Анализ пористости в керамических материалах.....	106
4.8 Определение удельной теплоемкости керамических образцов .....	111
Вопросы для самоподготовки .....	114
Заключение.....	115
Список использованных источников .....	116
Приложение А. Типичные силикаты.....	120
Приложение Б. Основные глинистые минералы .....	122

## Введение

Во все времена в аналитической химии важнейшим изучаемым объектом является минеральное сырье. Поиски полезных ископаемых, разведка обнаруженных месторождений, подсчет запасов и другие геологические исследования базируются на результатах анализа минерального сырья. В основе определения и классификации всего многообразия минералов, горных пород и руд лежит знание химического состава.

Известно, что горные породы представлены в основном силикатами и карбонатами. В химии силикатами называют соли кремниевых и алюмокремниевых кислот:  $H_2SiO_3$ ,  $H_4SiO_4$ ,  $H_6Si_2O_7$ ,  $H_6Si_3O_9$ ,  $H_8Si_4O_{12}$ ,  $H[AlSi_3O_8]$ ,  $H_2[Al_2Si_2O_6]$ ,  $H_3[AlSi_3O_{10}]$ . Химический состав силикатов – это сочетание различных оксидов металлов и неметаллов с  $SiO_2$ . Например, формулу силиката натрия можно записать как натриевую соль кремниевой кислоты  $Na_2SiO_3$  или как соединение  $Na_2O \cdot SiO_2$ . Формула полевого шпата, выраженная как соединение различных оксидов, может быть представлена следующим образом:  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$  или брутто-формулой  $K_2Al_2Si_6O_{16}$ .

Для анализа силикатов используют кислотное разложение или сплавление с карбонатом натрия, так как в воде растворяются только силикаты щелочных металлов, отвечающие формуле  $mMe_2O \cdot nSiO_2$  (Me – ион щелочного металла), чья растворимость определяется кремневым модулем и дисперсностью.

Силикатный анализ минерального сырья относится к числу наиболее трудоемких методик. Он выполняется химическими и физико-химическими методами и по трудоемкости составляет до 40 % от всего объема работы.

Физико-химические методы, отличающиеся экспрессностью, универсальностью и высокой селективностью определений, позволяют автоматизировать процесс силикатного анализа. Особенно перспективно применение рентгено-флуоресцентного метода анализа (РФА), который по точности измерений сопоставим с химическими методами.

Однако ряд операций нельзя исключить даже при наличии современных приборов. Это относится к методам вскрытия и полного разложения сырья, удаления мешающих примесей, подготовки растворов для анализа.

Природное сырьё настолько разнообразно по минеральным и химическим составам, что для применения разработанных методов исследователю необходимо знание кинетики разложения минералов, термодинамики процессов и т.д. Методическим проблемам анализа химического состава минерального сырья посвящена 1 часть учебного пособия.

Во второй части пособия рассмотрены основы физико-химических процессов, протекающих при осуществлении технологических операций, необходимых для получения керамических материалов из минерального сырья. Описаны подходы и последовательность практических действий для реализации технологии их получения из природных алюмосиликатов.

Сотрудниками ОГУ ведется активная научная работа по определению потенциала глин Оренбургской области в качестве перспективного сырья для получения новых керамических функциональных материалов, как с заданными свойствами, так и заданными свойствами, необходимыми для современной техники. Усовершенствуются методы изучения физических и химических свойств природных глин, фазовой морфологии глинистых систем. Результаты комплексных исследований лежат в основе создания новых и оптимизации известных технологий получения новых материалов из традиционного сырья; основные результаты отражены в приведенном списке литературы. В частности, исследована зависимость вязкости водно-глиняных суспензий от дисперсности частиц для выявления доминирующих физико-химических процессов, протекающих в системе «глина-вода».

Авторским коллективом изучены ионообменные процессы, протекающие на поверхности природных небогатых монтмориллонит содержащих глин Оренбургской области, исследовано влияние высокотемпературной обработки на рН и ионообменные свойства водно-глиняных суспензий. Установлена перспективность природных монтмориллонит и каолинит содержащих глин в

качестве сырья для функциональных материалов. Показано, что оптимизация состава керамической массы позволяет разработать способы формования и режимы обжига, определяет кинетику сушки, обжига и образование структур с широким спектром характеристик. Предложен комплекс оптико-физических методов, включающий рентгенофазовый анализ, колориметрию и вейвлет-анализ. С помощью данного комплекса зарегистрированы слабые структурные отклики дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения.

Сочетание методов рентгенофазового анализа и колориметрической градации позволило зафиксировать фазовые и полиморфные превращения, а вейвлет-анализ – эволюцию морфологии дисперсных частиц. Показана эффективность предложенного комплекса оптико-физических методов для исследования вторичных фазовых морфологий в миллиметровых, микро- и субмикрометровых масштабах.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа определена степень вариации вхождения железа в кристаллические решетки компонентов керамического композитного материала при термическом воздействии. Изучены мезопараметры порового пространства в керамиках, полученных при спекании природных монтмориллонит содержащей и кирпичной глин. Разработаны оптимальные режим спекания и состав керамической массы из смеси глин для получения пористой фильтрующей кремнеземистой керамики.

# 1 Отбор и подготовка пробы к анализу

Химический анализ начинают с отбора и подготовки пробы к анализу, все стадии которого связаны между собой. Тщательно измеренный аналитический сигнал не даст достоверной информации о содержании определяемого компонента, если неверно проведена пробоподготовка. Приёмы и порядок отбора пробы минерального сырья предписываются Государственным стандартом.

## 1.1 Отбор и хранение пробы

До проведения анализа выбирают среднюю пробу, небольшую часть анализируемого объекта, средний состав и свойства которой должны быть идентичны среднему составу и свойствам исследуемого объекта в целом. Различают генеральную, лабораторную и анализируемую пробы.

Генеральная (первичная, большая или грубая) проба отбирается из анализируемого объекта и может составлять от 1 до 50 кг руды массой от 0,5 до 5 тонн. Затем из неё отбирают лабораторную пробу массой от 25 г до 1 кг и делят её на 3 части. Первую часть используют для предварительных исследований, вторую – сохраняют для возможных в будущем арбитражных анализов, третью – используют непосредственно для анализа (анализируемая проба). В случае необходимости анализируемую пробу измельчают и усредняют, её масса лежит в пределах от 10 до 1000 мг. Масса представительной пробы ( $Q$ ) зависит от размера (диаметра,  $d$ ) неоднородных частиц (таблица 1.1):

Таблица 1.1

$d$ , мм	40 – 50	25	10	5	3	2	1
$Q$ , кг	$50 - 3 \cdot 10^3$	10 – 700	2 – 100	0,5 – 25	0,2 – 10	0,1 – 5	0,02 – 1

Для расчёта оптимальной массы представительной пробы часто используют приближённую формулу Ричердса-Чеччота:



$$Q = K d^2 \quad (1.1)$$

где  $Q$  – масса пробы, обеспечивающая её представительность, кг;

$d$  – наибольший диаметр неоднородных частиц, мм;

$K$  – эмпирический коэффициент пропорциональности, характеризующий степень неоднородности распределения определяемого компонента в материале, меняется от 0,02 до 1.

В более точных расчётах используют формулу Бенедетти – Пихлера:

$$S_r = \sqrt{\left(\frac{1}{P_A}\right)\left(\frac{\rho_A}{\rho}\right)\left(\frac{1}{N}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{W}}, \quad (1.2)$$

где  $S_r$  – относительное стандартное отклонение, характеризующее погрешность отбора пробы;

$P_A$  – доля фазы, содержащей определяемый компонент А во всей массе анализируемого объекта;

$\rho$  и  $\rho_A$  – плотность материала анализируемого объекта и фазы, содержащей определяемый компонент А, г/см<sup>3</sup>;

$W$  – оптимальная масса пробы, г;

$N$  – число частиц на 1 г материала пробы с наибольшим диаметром частиц  $d$  (мм) и плотностью  $\rho$ .

Вес конечной пробы, направляемой на химический анализ, составляет обычно от 20 до 30 г, от 30 до 100 г оставляют в качестве дубликата пробы.

**Потери и загрязнения при отборе пробы. Хранение пробы.** В процессе отбора и хранения пробы возможны потери определяемого компонента, внесение загрязнений, изменение химического состава. Перечисленные факторы приводят к увеличению общей погрешности анализа. Потери в виде пыли при измельчении твёрдых образцов горных пород могут составлять до 3 % массы объекта.

Другой вид потерь связан с возгонкой летучих продуктов при изменении температурного режима при хранении или разогрева при измельчении твёрдых образцов. Возможны потери веществ из-за адсорбции определяемого компонента на поверхностях емкостей для отбора и хранения пробы. В геологических образцах наблюдаются заметные потери определяемых компонентов вследствие окисления: серы, рения, железа (II) – или восстановления ртути. Потери ртути в пробе, если не принять особых мер предосторожности, могут достигать 60 %.

Погрешности, обусловленные внешними загрязнениями, особенно велики при определении примесей компонентов, их следовых количеств, поэтому при растирании образцов используют ступки из особо твёрдых минералов (агат или кварц) и хранят пробы в посуде из особых сортов стекла или полиэтилена.

Учитывая источники возможных потерь и загрязнений, следует строго регламентировать методику пробоподготовки:

- а) число и последовательность операций измельчения и просеивания;
- б) температурный режим;
- в) время растирания и контакта с атмосферой;
- г) материал измельчающих устройств;
- д) конечная крупность частиц в пробе (не должна превышать 0,1 мм).

Допустимый промежуток времени между отбором и анализом зависит от состава пробы, природы определяемых компонентов и условий ее хранения. Чем больше вероятность изменения содержания определяемых компонентов, тем скорее должен быть проведён анализ; если невозможно провести анализ сразу после отбора, то пробу следует консервировать. Некоторые определяемые вещества устойчивы длительное время и не требуют особых условий консервации (резкое охлаждение, изменение pH среды, добавление стабилизирующих веществ). В случае необходимости пробы можно стабилизировать на несколько часов охлаждением до 0 °С и на несколько месяцев – резким охлаждением до – 20 °С. Для сохранения определяемых компонентов добавляют консерванты, чаще всего кислоты и вещества, образующие комплексные соединения.

## 1.2 Подготовка пробы к анализу

Пробоподготовка включает следующие четыре стадии:

- 1) механическая обработка;
- 2) высушивание;
- 3) разложение (чаще с переводением пробы в раствор);
- 4) устранение влияния мешающих компонентов.

**1) Механическая обработка минерального сырья.** Отобранную генеральную или лабораторную пробу твердого вещества гомогенизируют, измельчают и просеивают. Крупные куски разбивают в дробильных машинах и мельницах разного типа. Для тонкого измельчения используют фарфоровые, агатовые, яшмовые и кварцевые ступки с пестиками из того же материала. Мягкие материалы измельчаются гораздо быстрее, чем твёрдые, поэтому периодически крупные и мелкие частицы разделяют рассеиванием, и крупную фракцию растирают дополнительно. Операции отсева и измельчения чередуют до тех пор, пока не получат достаточно однородную пробу.

**2) Типы воды в минералах. Высушивание образцов.** Вода может входить во многие минералы и оказывать существенное влияние на их свойства. Различают воду, находящуюся в минералах в виде гидроксид-ионов и занимающих определенное положение в кристаллической структуре минерала, и молекулярную воду, входящую в минералы в виде отдельных молекул  $H_2O$  или группы молекул. Молекулярная вода может являться частью молекулярной или кристаллической структуры твёрдого вещества (*химически связанная вода или стехиометрическая*) или заполнять пустоты в структуре вещества – ячейки, каналы, межслоевые пространства (*химически несвязанная вода или нестехиометрическая*). Вода в пробу может попасть также из атмосферы или раствора, кроме того её количество меняется в зависимости от температуры и влажности окружающей среды.

Форму вхождения воды в минералах определяют методами термического анализа, ядерно-магнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, изучением изменения диэлектрической проницаемости минералов, титриметрическим, гравиметрическим, дистилляционным, хроматографическим методами.

Выделяют следующие типы воды в минералах:

1 *Конституционная вода*. Представлена в минералах гидроксид-ионами и в единичных случаях ионами  $H^+$ , располагающимися в узлах кристаллической решетки. Эта вода прочно удерживается минералами и удаляется при нагревании в температурном интервале от 300 °С до 1300 °С. Выделение воды сопровождается разрушением кристаллической решетки минерала. К минералам, содержащим конституционную воду, относятся тальк –  $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$ , брусит –  $Mg(OH)_2$ , гидроксилпатит –  $Ca_5[PO_4]_3(OH, F)$ , серпентин –  $Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$  и др.

2 *Кристаллизационная, или кристаллогидратная вода*. Входит в структуру минерала в виде молекулы  $H_2O$ . Вода выделяется при нагревании до 400-500 °С и сопровождается изменением структуры и образованием новых фаз. Примером минерала с кристаллогидратной водой может служить гипс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , при нагревании которого происходит ступенчатое выделение воды. На первой стадии нагревания образуется ангидрит –  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , далее в процессе нагревания он переходит в безводный ангидрит –  $CaSO_4$ , при этом физические свойства меняются скачкообразно.

Конституционная и кристаллизационная вода относятся к химически связанной воде. Часть её может теряться в процессе отбора и хранения пробы. Например, при измельчении гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  вследствие разогрева пробы при растирании содержание воды может уменьшиться от 20 % до 5 %.

Следующие типы воды химически не связаны с веществом сырья.

3 *Структурно свободная вода*. Молекулы  $H_2O$  располагаются в пустотах некоторых структур минералов, например, в кольцевых каналах или ячейках каркасных структур. Удаление воды при нагревании происходит в широком температурном интервале и не вызывает перестройки структуры минерала, но влияет на некоторые физические свойства минерала – твердость, удельный вес,

показатели преломления. Обезвоженный минерал может вновь легко поглощать воду.

4 *Адсорбционная (или коллоидная) вода.* Удерживается на поверхности дисперсных частичек за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды и удаляется при 110 °С-120 °С. Содержание воды этого типа зависит от адсорбционных свойств вещества, тонкости помола и влажности окружающей среды. Примером такого типа воды может служить коллоидная вода в опале.

5 *Гигроскопическая (или капиллярная) вода.* Располагается в трещинах, капиллярах, порах минерала и удерживается в нем силами поверхностного натяжения. Гигроскопическая вода удаляется при температурах от 100 °С до 110 °С.

В некоторых слоистых силикатах (монтмориллоните и др.) молекулы воды располагаются слоями между пакетами. Кристалл может разбухать или сжиматься при поглощении или отдаче воды без изменения структуры.

Для правильного определения состава пробы необходимо удалять нестехиометрическую влагу из образца, высушив его до постоянной массы в интервале температур от 100 °С до 110 °С и определив содержание химически несвязанной воды.

**3) *Разложение образцов. Переведение пробы в раствор.*** Способы разложения делят на так называемые «сухие» и «мокрые»: к первым относят термическое разложение, сплавление и спекание с различными веществами (соли, оксиды, щелочи и их смеси); ко вторым – растворение анализируемой пробы в различных растворителях, преимущественно в кислотах и их смесях.

Выбор способа разложения (сплавление, спекание, термическое разложение) определяется задачей анализа и природой объекта. «Сухой» способ менее предпочтителен, его используют в тех случаях, когда «мокрый» способ не дает удовлетворительных результатов. В первом случае возрастает величина погрешностей, особенно при сплавлении из-за высокой температуры обработки образца и большими потерями летучих веществ, а также с разрушением материала посуды и дополнительным загрязнением пробы. Дополнительным источником

ошибок может служить (по сравнению с массой пробы) избыток разлагающих агентов. Анализируемый материал загрязняется, а растворы после обработки сплава или спека содержат много солей, которые мешают определению компонентов на последующих стадиях анализа.

*Термическое разложение* – это разложение пробы при нагревании, сопровождающееся образованием одного или нескольких компонентов разных фаз. При разложении анализируемого вещества образуются промежуточные и конечные продукты, которые могут быть использованы для определения его количества.

Химическая природа и количество продуктов термического разложения зависят от состава и строения исходного соединения, температуры и скорости нагревания, от химического состава газообразной фазы, находящейся в контакте с разлагаемым веществом. Термическое разложение можно проводить как в отсутствие (пиролиз), так и в присутствии (сухое озоление) веществ, реагирующих с разлагаемым соединением.

При пиролизе органических веществ характеристические фрагменты последних появляются в интервале температур от 300 °С до 700 °С. При более высоких температурах увеличивается степень образования простых веществ:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Неорганические вещества разлагаются при более высоких температурах. Скорость нагрева должна быть большой: потому что при медленном нагреве образовавшиеся продукты разложения могут вступать в реакции.

Пиролиз проводят в атмосфере инертного газа (азот, гелий) или в вакууме. Осуществляют пиролиз несколькими способами: прокаливают пробу в тигле в печи; наносят образец на металлическую проволоку или спираль; помещают в вакуумированную или заполненную инертным газом кварцевую трубку и нагревают до необходимой температуры. Сейчас используют для термического разложения лазерное излучение, поток электронов высокой энергии или нагревание смеси пробы с ферромагнитным материалом (например, порошком железа) в высокочастотном электрическом поле (СВЧ).

Пиролиз чаще всего используют для анализа органических веществ, особенно полимеров. Для разложения неорганических соединений пиролиз

используют значительно реже, например, при разложении сульфатов с выделением  $O_2$  и  $SO_2$  (1350 °C), стекла (1650 °C), оксидов алюминия и редкоземельных элементов (1000 °C) и т. д.

Газообразные продукты пиролиза поглощают твердыми сорбентами или соответствующими химическими реагентами и затем определяют различными аналитическими методами, например, методами газовой хроматографии, УФ- и ИК- спектроскопии, масс-спектрометрии.

При термическом разложении с окислением (*сухое озоление*) в качестве окислителя, как правило, используют кислород. Сожжение в кислороде применяют в основном при анализе органических соединений, а также некоторых неорганических веществ, например, металлов и сульфидов. Выбор условий проведения окисления (в открытых или закрытых сосудах, в потоке кислорода или воздуха и т. д.) зависит от химической природы анализируемого вещества и последующих определений.

Простейший метод разложения проб с окислением – прокаливание на воздухе в открытых чашках или тиглях при температурах от 500 °C до 600 °C. Такой способ используют при определении неорганических компонентов в органических материалах. Летучие продукты окисления, особенно органические соединения определяют, сжигая пробу в токе кислорода или воздуха. Очищенный, сухой кислород смешивают при этом с инертным газом-носителем (азот, гелий и т.д.).

При озолении в пробу иногда вводят вещества, ускоряющие окисление, понижающие летучесть некоторых компонентов пробы и препятствующие взаимодействию компонентов анализируемого образца с материалом тигля, чашки или лодочки. В качестве катализаторов при сухом озолении используют платину, палладий, никель или оксид  $V_2O_5$ . Для уменьшения потерь летучих компонентов к пробе добавляют серную кислоту, карбонаты или оксиды щелочных металлов.

Реакции окисления анализируемых веществ проводят в закрытых стеклянных или кварцевых сосудах при нормальном или высоком давлении. Важно, чтобы продукты реакции поглотились находящимся в сосуде подходящим адсорбентом

или раствором до открытия реакционного сосуда. Это дает возможность избежать потерь летучих компонентов, более точно провести их определение. Иногда при окислении пробы вместо кислорода или одновременно с ним используют другие окисляющие соединения, например,  $\text{CuO}$  в токе  $\text{CO}_2$  (метод Дюма).

Реже проводят термическое разложение проб с использованием восстановления водородом или аммиаком. На реакции восстановления очищенным водородом в непрерывном потоке смеси водорода с инертным газом основано определение кислорода в металлах. Этот метод разложения используют и при определении галогенов, серы и азота.

Способы нагрева сосудов, в которых проводят разложение пробы, техника эксперимента, методы определения продуктов сухого озоления практически те же, что и при пиролизе. В последние годы для термического разложения проб используют микроволновые печи, что существенно ускоряет процесс разложения.

Итак, выбор способа термического разложения определяется задачей анализа, природой разлагаемого вещества, выбранным методом определения компонентов, наличием необходимой аппаратуры.

*Сплавление.* Сплавление как метод разложения пробы сухим способом используют обычно при анализе неорганических веществ.

Тонко измельченный образец перемешивают с 8-10 кратным избытком реагента (плавня) и нагревают от  $300\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  до получения прозрачного плава. Время плавления определяют опытным путем. В зависимости от природы разлагаемой пробы оно может составлять от нескольких минут до нескольких часов. После охлаждения застывшую массу растворяют в воде или кислотах. При сплавлении используют *щелочные, кислые, окислительные плавни* (таблица 1.2).



Таблица 1.2 – Плавни, наиболее часто используемые при разложении проб

Плавень	Тпл., °С	Разлагаемые вещества	Материал тигля
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	853	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
$\text{K}_2\text{CO}_3$	903	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ + $\text{K}_2\text{CO}_3$	712	Силикаты, сульфаты, фосфаты	Платина
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1000 – 1100	Алюмосиликаты, оксиды Al, Zr, Sn, Ta, Nb, минералы РЗЭ	Платина
NaOH	321	Природные силикаты, стекла, бокситы, фториды	Никель, железо, циркон
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	419	Оксиды металлов	Платина, кварц, фарфор
$\text{B}_2\text{O}_3$	577	Силикаты, оксиды металлов	Платина
$\text{Na}_2\text{O}_2$	495	Полиметаллические руды, металлы, сплавы	Никель, железо, циркон

В качестве щелочных плавней часто применяют карбонаты, гидроксиды, бораты щелочных металлов и их смеси. При обработке щелочным плавнем металлические компоненты превращаются в растворимые в кислотах оксиды и соли, неметаллические – в растворимые соли щелочных металлов. Из плавней, обладающих кислыми свойствами, чаще используют пиросульфат калия, гидросульфат калия и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . В результате в плаве образуются сульфаты и бораты соответствующих металлов.

В качестве окислительных плавней используют щелочные плавни ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , NaOH и др.) с добавкой окисляющих веществ ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KClO}_3$  и др.). Наиболее активный из них – пероксид натрия  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , используют только если сплавление с другими плавнями не дает результатов. Для предотвращения разрушения тиглей сплавление часто ведут в присутствии гидроксидов или карбонатов щелочных металлов.

*Спекание.* Нагревание пробы с подходящим твердым реагентом не всегда сопровождается образованием расплава; в отдельных случаях смесь только спекается. Спекание – сложный, до конца не изученный процесс. Предполагается, что спекание основано на высоком химическом сродстве компонентов пробы к введённым реагентам.

В отдельных случаях спекание позволяет провести разложение пробы быстрее и проще и при меньшем загрязнении, поскольку используется меньший (двух- или четырехкратный) избыток реагентов и менее высокие температуры.

Спекание обычно проводят со смесью карбонатов щелочных металлов и оксидов магния, кальция или цинка. Рекомендуется использовать спекание при разложении проб силикатов, сульфидов, оксидов металлов.

Например, при разложении силикатов с целью определения в них щелочных металлов проводят спекание пробы со смесью  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в соотношении 8:1 (метод Лоуренса-Смита). Сначала при слабом нагревании хлорид аммония сублимируется и диссоциирует с образованием аммиака и хлорида водорода, последний взаимодействует с  $\text{CaCO}_3$  с образованием мелких частиц  $\text{CaCl}_2$ . При повышении температуры от  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  медленно выделяется  $\text{CO}_2$ , а смесь  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCl}_2$  взаимодействует с пробой, образуя силикат кальция и хлориды щелочных металлов. Получившийся спек обрабатывают горячей водой.

*Растворение.* В идеальном случае растворитель должен растворять пробу быстро, в достаточно мягких условиях и не мешать на последующих стадиях анализа.

Лучший растворитель – вода. Многие неорганические соли (особенно соли щелочных металлов, аммония и магния) и некоторые органические соединения (низшие и многоатомные спирты, аминокислоты, гидрохлориды аминов, соли щелочных металлов органических кислот, мочевины и т. п.) легко растворяются в воде. Иногда в воду добавляют немного кислоты для предотвращения гидролиза и частичного осаждения некоторых катионов металлов.

При «мокром» способе разложения проб применяют кислоты и их смеси, а также нагревание. В пробу не вводят посторонние катионы, а сами кислоты сравнительно легко удаляются из сферы реакции при нагревании. Кислоты в зависимости от их природы и концентрации могут проявлять окислительные (конц.  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или комплексообразующие ( $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) свойства. Иногда к кислотам добавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$ , органические оксикислоты. Наиболее часто используемые для растворения кислоты и их смеси представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Кислоты и их смеси, используемые при растворении проб

Кислота	Растворяемый объект	Примечание
1	2	3
НСl	Металлы, оксиды металлов, железные руды, карбонаты, органические амины	Кислота улетучивается при нагревании
HF	Силикатные горные породы и минералы, стекла, керамика	1) Кислота удаляется при нагревании с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; 2) Устраняется кремний в виде SiF <sub>4</sub> ; 3) Избыток кислоты мешает, так как образуются комплексные и малорастворимые соединения с некоторыми металлами

Продолжение таблицы 1.3

1	2	3
$\text{HNO}_3$ (конц.)	Металлы (кроме Au, Pt, Cr, Al), сплавы, сульфиды, арсениды, органические соединения	Окислитель
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)	Металлы (сурьма, олово), оксиды металлов, арсениды, ферротитан, органические соединения	Окислитель, возможно разрушение стекла посуды
$\text{HClO}_4$ (конц.)	Сплавы железа, нержавеющая сталь	Сильный окислитель, <b>взрывоопасна!</b>
$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Большинство неорганических веществ, органические соединения	Используют смесь $\text{HNO}_3$ и $\text{H}_2\text{SO}_4$ переменного соотношения
$\text{HF} + \text{HNO}_3$	Сплавы вольфрама, молибдена, тантала, циркония, силикаты, ферромolibден	Образуются фторидные комплексные соединения
$\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	Сплавы многих редких металлов, природные фосфаты, керамические материалы	1) смесь кислот часто используют в автоклавах; 2) в присутствии $\text{H}_3\text{BO}_3$ заметно ускоряются многие процессы растворения
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1, царская водка)	Металлы (Au, Pt, Pd), сплавы, сульфидные руды, органические соединения	Сильные окислительные свойства
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ + $\text{H}_3\text{PO}_4$	Ферросплавы, железные руды	Связывание $\text{Fe}^{3+}$ в фосфатные комплексы
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ + $\text{Br}_2$	Металлы (индий, сурьма), некоторые органические соединения	—

Источниками загрязнений при растворении в кислотах могут быть примеси в используемых реагентах или частичное растворение материала посуды, поэтому используют кислоты высокой степени очистки и сосуды из соответствующего материала. Например, растворение в HF ведут в чашках и стаканчиках из платины, фторопласта (политетрафторэтилен), стеклоуглерода. При растворении в кислотах возможны также механические потери при вскипании и разбрызгивании, потери летучих ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  и т. п.) или труднорастворимых веществ ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  и т. п.).

При разложении проб растворы гидроксидов, карбонатов щелочных металлов или аммиака применяют значительно реже, чем кислоты. Эти соединения используют для перевода в раствор анионов; при этом многие неорганические катионы и органические соединения, входящие в состав образца, остаются в осадке. Гидроксид натрия (или калия) растворяет некоторые металлы (алюминий) и оксиды кислотного характера ( $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $GeO_2$ ,  $V_2O_5$ ).

**4) Маскирование.** Нередко в практике химического анализа применяемый метод определения нужных компонентов не обеспечивает надежных результатов без предварительного устранения влияния мешающих компонентов (в том числе и основных, составляющих «матрицу» анализируемого образца). Устранить мешающие компоненты можно маскированием – перевод мешающих компонентов в такую форму, которая уже не оказывает влияния на ход анализа. Эту операцию осуществляют непосредственно в анализируемом растворе, содержащем мешающие компоненты.

Маскированием называют торможение или полное подавление химической реакции в присутствии веществ, способных изменить ее направление или скорость. При этом не происходит образования новой фазы, в чем и состоит основное преимущество маскирования перед разделением, поскольку исключаются операции, связанные с отделением фаз друг от друга. Различают два вида маскирования – термодинамическое (равновесное) и кинетическое (неравновесное). При термодинамическом маскировании условная константа реакции понижается до такой степени, что реакция идет незначительно. Концентрация маскируемого компонента становится недостаточной для фиксирования аналитического сигнала. Кинетическое маскирование основано на увеличении разницы между скоростями реакции маскируемого и определяемого веществ с одним и тем же реагентом. Например, индуцированная реакция  $MnO_4^-$  с  $C1^-$  в присутствии Fe (II) замедляется в присутствии фосфат-ионов.

Можно выделить несколько групп маскирующих веществ:

1) вещества, образующие с мешающими веществами более устойчивые соединения, чем с определяемыми. Например, образование комплекса Fe (III) с

тиоцианат – ионом красного цвета можно предотвратить введением в раствор фторида натрия. Фторид-ионы связывают Fe (III) в бесцветный комплекс  $\text{FeF}_6^{3-}$ , более устойчивый, чем  $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{(n-3)-}$ , что позволяет устранить мешающее влияние Fe (III) при обнаружении, например, Co (II) в виде комплекса синего цвета  $\text{Co}(\text{SCN})_n^{(n-2)-}$ . Триэтаноламин удобен для маскирования Mn (II), Fe (III) и Al (III) в щелочных растворах при комплексонометрическом титровании кальция, магния, никеля и цинка;

2) вещества, предотвращающие кислотно-основные реакции с образованием малорастворимых гидроксидов. Например, в присутствии винной кислоты гидроксид Fe (III) не осаждается аммиаком вплоть до pH 9-10;

3) вещества, изменяющие степень окисления мешающего иона. Например, для устранения мешающего влияния Cr (III) при комплексонометрическом титровании алюминия и железа рекомендуется его окислить до Cr (VI);

4) вещества, осаждающие мешающие ионы, но осадок при этом можно не отделять. Например, при комплексонометрическом титровании кальция в присутствии магния, который осаждают в виде гидроксида, но не отделяют;

5) вещества со специфическим действием. Например, подаются полярографические волны в присутствии некоторых поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Иногда маскирование сочетает указанные приемы. Например, ионы Cu (II) можно замаскировать цианид-, тиосульфат-ионами. При этом Cu (II) восстанавливается до Cu (I), а затем с избытком маскирующего вещества образует комплексы состава  $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ ;  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ .

Для оценки эффективности маскирования пользуются *индексом маскирования* – логарифмом отношения общей концентрации мешающего вещества к его концентрации, оставшейся не связанной. Индекс маскирования можно рассчитать, зная условные константы равновесия соответствующих маскирующих реакций.

В химическом анализе часто используют следующие маскирующие вещества: комплексоны; оксикислоты (винная, лимонная, малоновая, салициловая);

полифосфаты, способные к образованию комплексов с шестичленной хелатной структурой (пиро- и триполифосфаты натрия); полиамины; глицерин; тиомочевина; галогенид-, цианид-, тиосульфат-ионы; аммиак, а также смесь веществ (например, KI в смеси с NH<sub>3</sub> при комплексонометрическом титровании Cu (II) в присутствии Hg (II)).

Наряду с маскированием в химическом анализе иногда прибегают к демаскированию – переводу замаскированного вещества в реакционноспособную форму. Это достигается путем протонирования маскирующего соединения (если оно является слабым основанием), необратимым его разрушением или удалением (например, при нагревании), изменением степени окисления, связыванием в более прочное соединение. Например, демаскирование ионов металлов из комплексов с NH<sub>3</sub>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> можно осуществлять уменьшением pH. Комплексы кадмия и цинка с CN<sup>-</sup> - ионом разрушаются при действии формальдегида, который реагирует с CN<sup>-</sup> - ионом, образуя нитрил гликолевой кислоты. Пероксидные комплексы, например, титана (IV), разлагают кипячением в кислых растворах. Демаскирования можно достигнуть также окислением (например, окисление ЭДТА) или изменением степени окисления маскирующего вещества ( $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ ).

## 2 Полный анализ силикатного сырья

### 2.1 Характеристика состава силикатных пород

Большинство кристаллических силикатных пород имеет сложный минералогический состав; породы, состоящие в основном из одного минерала (мономинеральные породы), относительно редки.

Разнообразие силикатов велико, их насчитывают более 500 видов, распространенных в различной степени (Приложение А). Сложность минералогического состава и обилие видов минералов обуславливают широкие колебания их химического состава.

По результатам многочисленных исследований проб, взятых с учетом распространенности пород, вычислен (таблица 2.1) средний состав силикатных пород (в мас.%):

Таблица 2.1 – Состав силикатных пород

SiO <sub>2</sub> . . . . .	59,83	MnO . . . . .	0,10	CO <sub>2</sub> . . . . .	0,49
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,79	NiO . . . . .	0,026	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,29
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	0,023	MgO . . . . .	3,74	Cl . . . . .	0,063
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	15,02	CaO . . . . .	4,783	F . . . . .	0,10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,048	BaO . . . . .	0,10	S . . . . .	0,10
(Ce,Y) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,02	SrO . . . . .	0,043	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	1,42
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,026	Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,37	H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	0,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,62	K <sub>2</sub> O . . . . .	3,05		
FeO . . . . .	3,43	Li <sub>2</sub> O . . . . .	0,011		

К главным типам горных пород относятся магматические и осадочные породы. *Магматические горные породы* образуются в глубоких слоях земной коры в условиях высоких температур и большого давления. Они подразделяются на следующие типы: ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты), основные



(базальт, габбро), средние (диориты, сиениты), кислые (граниты, гнейсы) и кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты).

В верхних слоях земной коры и на земной поверхности минералы разрушаются под воздействием механических и химических агентов. В результате получают отложения вторичных, так называемых осадочных пород. К ним относятся – глинистые осадки, сланцы, песчаники, известняки с доломитами и пр. Наиболее стойким из породообразующих минералов осадочных пород является кварц. В результате разрушения остальных компонентов породы он образует рыхлые скопления – *пески* или сцементированные различными веществами *песчаники*.

Наибольшее распространение из силикатных пород осадочного происхождения имеют *глинистые* породы, являющиеся продуктом разрушения алюмосиликатов. Они представляют собой тонкодисперсные образования весьма разнообразных составов. Характерным является присутствие в глинах гидратированных алюмосиликатов (каолинит, аллофан) наряду с тончайшими частицами кварца и других остатков изверженных пород, а также с гидроксидами железа. Содержание магния обычно невелико; кальций часто содержится в больших количествах в виде карбонатов (мергеля). Для многих глин типично содержание оксида титана, превышающее 1 %.

Все силикаты по содержанию кислотных оксидов делят на три группы: кислые, средние и основные. Принадлежность силиката к той или иной группе определяют по коэффициенту кислотности, который представляет собой отношение числа атомов кислорода, связанных с кремнием, к сумме числа атомов кислорода, связанных с другими элементами. Для силиката общей формулы  $a\text{Me}_2\text{O} \cdot b\text{MeO} \cdot c\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot d\text{SiO}_2$  коэффициент кислотности  $Y$  вычисляют по формуле (2.1):

$$Y = \frac{2d}{a + b + 3c} \quad (2.1)$$

Для кислых силикатов коэффициент кислотности больше трех ( $Y > 3$ ), для

средних  $2 \leq Y \leq 3$ , а для основных меньше двух ( $Y < 2$ ).

К кислым и средним силикатам, которые можно перевести в раствор только сплавлением с щелочами, силикатов относят следующие вещества:

1) природное сырье: глины и каолины ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ); полевые шпаты – ортоклаз ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), альбит ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ); слюда ( $2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); асбест ( $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ); тальк ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ); минералы силикатной группы: андалузит, силлиманит, цианит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) и ряд других силикатных горных пород и минералов;

2) искусственное сырье: металлургические и котельные шлаки, отвечающие общим формулам  $x\text{MeO} \cdot y\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot m\text{Me}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , а также различные золы и др;

3) силикатные материалы: стекло, эмали, глазури, керамика, фарфор, фаянс, шамот, высокоглиноземистые, динасовые изделия, глиняный (красный) строительный кирпич, клинкерный кирпич, облицовочные плиты, ситаллы, цемент и др [4, 5].

К основным силикатам разлагаемым минеральными кислотами, относят: нефелины, портландцемент, романцемент, гидравлическую известь, некоторые виды шлаков и силикатных минералов.

## 2.2 Объем силикатного анализа

Перед проведением химического анализа желательно провести оптическую микроскопию и провести полуколичественный спектральный анализ объекта. Такое исследование часто позволяет упростить силикатный анализ, ограничив его определением отдельных компонентов и, исходя из результатов предварительного исследования, правильно выбрать способ проведения силикатного анализа и величину навесок. Состав силикатной породы обычно представляют в виде суммы оксидов составляющих его элементов. В измеримых количествах в силикатах, как правило, содержатся: **SiO<sub>2</sub>**, **TiO<sub>2</sub>**, **ZrO<sub>2</sub>**, **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, **FeO**, **MnO**, **CaO**,

NiO, CoO, **MgO**, SrO, BeO, ZnO, CuO, **K<sub>2</sub>O**, **Na<sub>2</sub>O**, Li<sub>2</sub>O, **H<sub>2</sub>O**, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S, SO<sub>3</sub>, C, CO<sub>2</sub>, F, Cl, N, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, TR (Terraе rаrае – редкие земли), SnO<sub>2</sub>, (Ta, Nb)<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Pb, Mo, W.

Жирным шрифтом отмечены оксиды тех элементов, которые присутствуют в том или ином количестве в любом силикате. Обычный, или «нормальный», силикатный анализ включает определение оксидов этих элементов. Остальные определения дополняются на основании данных минералогического исследования, рентгеноструктурного и спектрального анализа породы.

Иное соотношение элементов имеют породы, основу которых составляют силикаты цветных и редких элементов.

Анализы силикатных пород, сопровождающие минералогические и петрографические исследования, включают большее число определяемых элементов (до 23-25) и проводятся с повышенной точностью. Когда химический анализ служит для ориентировочного определения состава породы или силикатного остатка руды, он нередко проводится в сокращенном объеме, и для него применяют ускоренные методы.

Для выполнения обычного силикатного анализа требуется от 4 до 8 г исследуемого вещества. При недостатке материала это количество можно значительно уменьшить путем комбинирования определений, обычно выполняемых из отдельных навесок; однако такой подход замедляет выполнение анализа.

В «основной навеске» силикатной породы обязательно определяют следующие показатели: влажность, потерю массы при прокаливании (сокращенно п. п. п.), содержание кремниевых кислот, сумму «полупторных оксидов» (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub>) и отдельно оксиды железа, алюминия, кальция и магния. Для ускорения анализа иногда раствор после отделения кремниевой кислоты переносят в мерную колбу и отбирают пипеткой аликвотные части для отдельных определений. При этом точность анализа несколько снижается за счёт ошибок при отмеривании и уменьшения навески для отдельных определений.

При полном анализе, проведенном с достаточной точностью, сумма результатов анализа должна находиться в пределах от 99,5 % до 100,75 %. Если

одновременно с анализом исследуемой пробы не проводился холостой опыт со всеми применявшимися реактивами, фильтрами и т. д., то сумму результатов анализа, превышающую 100 %, следует считать более правильной, учитывая неизбежные загрязнения. Заниженные результаты анализа иногда объясняются содержанием элементов, пропущенных при обычном ходе анализа (бор, фтор, цинк и др.).

Следует иметь в виду, что ряд определений силикатного анализа может дать компенсирующие друг друга ошибки. Например, при определении количеств MgO и CaO, K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O, FeO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при определении Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> «по разности».

В доменных и мартеновских шлаках, а также шлаках электросталеплавильного производства определяют диоксид кремния, оксиды железа, кальция и магния, содержание карбида кальция, свободного и общего углерода.

Анализ руд черных и цветных металлов, а также металлургических шлаков производят по схеме анализа горных пород, используя специальные стандарты.

### **2.3 Определение химически несвязанной влаги в силикатах косвенным гравиметрическим методом**

**Сущность метода.** Самым простым способом определения нестехиометрической влаги в руде является гравиметрический метод, прямой или косвенный.

*Прямой гравиметрический метод* основан на поглощении выделившейся из образца воды подходящим поглотителем, чаще всего безводным перхлоратом магния. О содержании воды судят по увеличению массы предварительно взвешенного поглотителя.

*В косвенном методе* о содержании воды судят по потере массы анализируемой пробы при её высушивании или прокаливании. Недостатками

второго метода связаны с неточностью определения температуры, необходимой для полного выделения воды, и возможными побочными процессами, происходящими при нагревании пробы. Окислительные процессы, например, приводят к увеличению массы пробы и занижению количества воды, а разложение и удаление летучих органических веществ сырья дает прибавку к массе, которая ошибочно укажет на наличие воды. При проведении гравиметрического анализа содержания воды необходимо строго придерживаться методических указаний.

**Ход анализа.** Усредненную пробу силиката измельчают в агатовой или фарфоровой ступке. Отвешивают на аналитических весах в бюксе с притертой крышкой около 1 г измельченного силиката и сушат его в интервале температур от 100 °С до 125 °С в сушильном шкафу в течение 2 часов. После чего бюкс закрывают крышкой, помещают в эксикатор на 30 мин для охлаждения и взвешивают с точностью до 0,0001 г. Затем повторно бюкс с навеской ставят в сушильный шкаф, сушат еще 1 час, охлаждают в эксикаторе и вновь взвешивают.

Высушивание и взвешивание повторяют до постоянной массы. Отклонение должно составлять не более 0,0002 г. Результаты определений заносят в таблицу 2.2.

Таблица 2.2 – Содержание нестехиометрической воды в породе

масса бюкса, г	масса навески , г	масса навески после высушивания, г	масса воды, г	W, %

Относительную влажность или влажность, отнесенную к влажной навеске, в процентах, рассчитывают по формуле:

$$W = \frac{a - b}{a} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где  $W$  - содержание воды, %;

$a$  - масса исходной навески, г;

$b$  - масса остатка после высушивания, г.

Содержание в процентах всех составных частей анализируемого силиката ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и т. д.) пересчитывают на абсолютно сухой образец.

Для этого пользуются следующей формулой:

$$W(X) = \frac{m(X) \cdot 100 \cdot 100}{a(100 - W)}, \quad (2.3)$$

где  $W(X)$  - масса определяемого компонента, %;

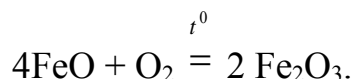
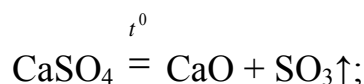
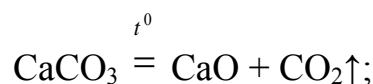
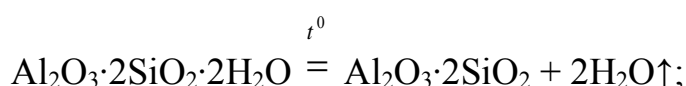
$m(X)$  - содержание определяемого вещества в воздушно-сухом состоянии, г;

$a$  - исходная навеска анализируемого силиката, г;

$W$  - содержание воды, %.

## 2.4 Определение потери массы породы при прокаливании

**Сущность метода.** При прокаливании исходной навески силикатов удаляются гигроскопическая и химически связанная вода, оксид  $\text{CO}_2$ , образующийся при термической диссоциации карбонатов и сгорании органических примесей, и другие летучие продукты. Например, разложение гидроалюмосиликатов, карбонатов и сульфатов происходит по уравнениям:



Окисление  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  сопровождается увеличением массы нелетучих веществ.

**Ход анализа.** Для определения потери массы при прокаливании ( $m_{n. n. n.}$ ) берут либо навеску исходного воздушно-сухого силиката или навеску, в которой предварительно была определена химически несвязанная влага, т. е. сухую навеску.

В первом случае около 2-3 г средней пробы исследуемого силиката тонко измельчают в агатовой ступке, отбирают 1,0000 г пробы и помещают в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый или лучше платиновый тигель и выдерживают в муфельной печи при 1000 °С 30 минут. Прокаленный тигель с навеской ставят в эксикатор для охлаждения, после чего взвешивают и повторно прокаливают до постоянной массы. Результаты определений заносят в таблицу 2.3.

Содержание потерь при прокаливании (п. п. п.) вычисляют в процентах, по формуле (2.4):

$$n.n.n. = \frac{m_{n.n.n.} \cdot 100 \cdot 100}{a(100 - W)}, \quad (2.4)$$

где  $m_{n.n.n.}$  – потеря массы силикатов при прокаливании (г) рассчитывается по разности начальной массы навески и массы навески силикатов после прокаливании;

$a$  - масса исходной навески, г;

$W$  - содержание воды, %.

Таблица 2.3 – Содержание стехиометрической воды в породе

масса тигля, г	масса навески, г	масса породы после прокаливания, г	$m_{n.n.n.}$ , г	W, %	п. п. п., %

## 2.5 Методика полного разложения силикатного сырья

### *Необходимые реактивы и растворы:*

- 1 соляная кислота HCl, концентрированная и разбавленная (1:1);
- 2 безводные карбонат натрия и калия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, кристаллические;
- 3 нитрат калия KNO<sub>3</sub>, кристаллический;
- 4 нитрат аммония NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 2% - ный раствор;
- 5 азотная кислота HNO<sub>3</sub>, концентрированная;
- 6 смесь кислот, свежеприготовленная.

Приготовление смеси: в мерную колбу объемом 100 мл наливают 10 мл дистиллированной воды и осторожно вливают 25 мл концентрированной серной кислоты, после охлаждения приливают ещё 62,5 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают.

**Сущность метода.** Основные силикаты разлагают минеральными кислотами; при этом образуется осадок кремниевой кислоты. Например, разложение портландцемента соляной кислотой происходит по реакции:



### *Ход анализа.*

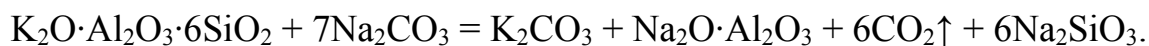
**Сплавление с щелочными плавнями.** Кислые и средние силикаты в кислотах не растворяются, поэтому их разлагают сплавлением, отбирая навеску плавня в 6 – 8 раз большую по сравнению с навеской силиката. Плавень и материал тигля выбирают в зависимости от типа исследуемого вещества (приложение А). Чаще всего применяется сплавление с содой; сплавление с карбонатом калий-натрия проводится обычно для определения летучих компонентов (фтор, хлор), так как точка плавления этого карбоната ниже. Вследствие более низкой температуры плавления карбонат калия-натрия разлагает некоторые силикаты менее полно.

Каолинит при сплавлении с содой разлагается по уравнению:

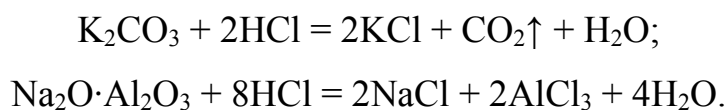




Полевые шпаты разлагаются по уравнению:



При сплавлении не разлагаемый кислотами силикат переходит в водорастворимую форму (щелочной силикат), а образующиеся карбонаты и оксиды металлов легко растворяются в кислотах:



При сплавлении с содой одновременно окисляются некоторые элементы; для более полного окисления которых добавляют селитру, хлорат калия, пероксид натрия. Если в породе присутствуют восстановители, окислитель сможет предохранить материал тигля от порчи. Количество добавляемого окислителя колеблется в зависимости от состава породы от нескольких крупинок до 0,5 г. Селитра, понижающая температуру плавления соды, «разъедает» тигли, поэтому лучше применять её в минимальном количестве.

Используемая сода должна быть испытана на кремнезем, алюминий, железо, кальций, магний. Если содержание примесей в сумме не превышает 2 мг на 5 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , то при расчете анализа вводятся поправки; если примесей больше, то сода может применяться только для отдельных определений, где эти примеси не имеют значения.

*Сплавление с бурой.* Бура является одним из самых эффективных плавней; она разлагает даже такие стойкие минералы, как касситерит, хромит, корунд. Обычно бура применяется в смеси с содой. Недостатком этого плавня является необходимость удаления введенного бора перед большинством определений; поэтому сплавление с бурой при полных анализах применяется редко, главным образом для разложения таких стойких минералов, как циркон, корунд, шпинели.

Реже в качестве плавней применяют кислые соединения – бисульфат или пиросульфат калия, в основном для сплавления смешанных прокаленных осадков, образовавшихся в ходе анализа [6].

## **2.6 Разложение кислоторастворимых силикатов**

### ***Необходимые реактивы и растворы:***

1 свежеприготовленная смесь кислот. Приготовление смеси: в мерную колбу объемом 100 мл наливают 10 мл дистиллированной воды и осторожно вливают 25 мл концентрированной серной кислоты, после охлаждения приливают ещё 62,5 мл концентрированной соляной кислоты, перемешивают;

2 концентрированная соляная кислота;

3 концентрированная азотная кислота;

4 раствор нитрата аммония 2 %;

5 нитрат серебра для обнаружения хлорид ионов.

***Сущность метода.*** Разложение ведут в двух параллельных пробах силиката, фильтрат первой пробы используют для определения в нем индивидуальных оксидов металлов, редкоземельных элементов и суммы полуторных оксидов; раствор плава второй пробы используют для определения оксида кремния.

***Ход анализа.*** 1,0000 г воздушно-сухой пробы основного силиката или около 0,5 г из остатка после определения потерь при прокаливании основного силиката помещают в фарфоровую чашку диаметром 12 см, а тигель снова взвешивают, массу взятого вещества определяют по разности взвешиваний.

Навеску силиката смачивают дистиллированной водой и приливают к ней по каплям 60 мл свежеприготовленной смеси кислот.

Содержимое чашки выпаривают досуха на водяной бане. Во избежание разбрызгивания раствора фарфоровую чашку сверху прикрывают кварцевым стеклом. При высоком содержании железа в пробе сухой остаток приобретает оранжевую окраску. Такой осадок повторно обрабатывают 50 мл

концентрированной соляной кислоты и 10 мл концентрированной азотной кислоты. Далее снова выпаривают раствор досуха. Остаток сухих солей светло-желтой окраски смачивают 20 мл горячей дистиллированной воды и оставляют на водяной бане в интервале температур от 80 °С до 90 °С на 15 мин до полного растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера под разряжением водоструйного насоса. Стенки фарфоровой чашки и осадок кремниевой кислоты промывают 2 % -ным раствором нитрата аммония. После фильтрования осадок обрабатывают 30-40 мл горячей воды до полного удаления  $\text{Cl}^-$ -ионов. Фильтрат вместе с промывными водами собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки, тщательно перемешивают (раствор № 1) и сохраняют для определения индивидуальных концентраций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  титриметрическим методом по методикам 2.11 – 2.14, а также суммы полуторных оксидов по методике 2.9.

Раствор плава от второй пробы силиката (раствор № 2) оставляют для определения в нем оксида кремния (п. 2.8).

## **2.7 Разложение не растворимых в кислотах силикатов**

### ***Необходимые реактивы и растворы:***

- 1 безводная сода  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или смесь соды с поташем  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;
- 2 нитрат калия;
- 3 соляная кислота (1:1);
- 4 концентрированная соляная кислота;
- 5 нитрат серебра для обнаружения хлорид ионов.

***Сущность метода.*** Разложение ведут в двух параллельных пробах силиката; фильтрат первой пробы используют для определения содержания индивидуальных оксидов металлов, суммы полуторных оксидов; раствор плава второй пробы используют для определения количества в нем оксида кремния.

*Ход анализа.* В предварительно взвешенный платиновый или никелевый тигель добавляют 2 г плавня – безводной соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или смеси соды с поташем  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (нижний слой). Затем взвешивают на аналитических весах навеску среднего или кислого силиката (глина, каолин, полевой шпат и пр.) после определения потерь при прокаливании в количестве 0,5 г с точностью до 0,0001 г и помещают её в платиновый тигель (средний слой). К навеске сверху добавляют ещё 2 г плавня (верхний слой). Для реакции окисления можно добавить 0,5 г нитрата калия. Размер платинового тигля подбирают таким образом, чтобы он был заполнен порошком не более чем на половину.

Тигель помещают в разогретую муфельную печь в интервале температур от 200 °С до 300 °С и медленно нагревают до 800 °С-900 °С в течение 40-60 мин. В муфельной печи при температуре около 800 °С удается сплавлять породу только с карбонатом калия-натрия. Следует иметь в виду, что тигли при сплавлении в муфеле разрушаются в большей степени, чем на горелке. Часто тигель выше поверхности сплава покрывается коричневатым налетом, поэтому не следует держать его со сплавом в муфеле слишком долго.

Если сплавление ведется на газовой горелке, тигель со смесью нагревают так, чтобы сначала была раскалена лишь одна сторона тигля; когда смесь расплавится, передвигают горелку на другую сторону. Когда смесь с боков тигля расплавится и осядет, нагревают дно тигля, иначе не расплавившаяся смесь может шапкой подняться кверху и ее будет трудно сплавить.

Необходимо следить, чтобы расплав не разбрызгивался. Сплавление следует считать законченным через 10 мин после прекращения выделения пузырьков углекислого газа, о чем судят по образованию сплошной прозрачной однородной массы. Весь процесс можно закончить за 60-70 мин. Не рекомендуется оставлять тигель с плавом в остывающем муфеле, т.к. образующиеся продукты реакции нестойкие на воздухе.

Тигель щипцами вынимают из муфельной печи и, наклоня его, равномерно распределяют плав по стенкам круговым вращением, давая тиглю при этом немного остыть. Затем помещают тигель в эксикатор над влагопоглощающим

веществом (прокаленный хлорид кальция, силикагель и др.) на 5-10 мин. Тигель закрывают кварцевым стеклом для предотвращения разбрызгивания раствора. Теплый сплав смачивают 2 мл горячей дистиллированной воды и обрабатывают соляной кислотой (1:1) объемом 5-10 мл, прибавляя её осторожно, опустив только кончик пипетки под часовое стекло. Когда прекратится выделение пузырьков  $\text{CO}_2$ , добавляют ещё 20 мл избытка соляной кислоты. Реакция растворения считается законченной, если раствор гомогенный и не содержит островков твердой фазы. В противном случае расплав оставляют в соляной кислоте до полного растворения. Нельзя приливать соляную кислоту к сплаву в тигле до его выщелачивания водой, если в сплаве имеется марганец (голубой или зеленый цвет сплава) или если сплавление проводилось с добавкой селитры, так как при этом может выделяться хлор, растворяющий платину.

Раствор переносят в фарфоровую чашку емкостью 200 - 250 мл, стенки тигля ополаскивают сначала 2 мл соляной кислоты (в случае полного растворения плава раствор должен быть прозрачным), затем тремя порциями дистиллированной воды по 10-20 мл. Кварцевое стекло ополаскивают дистиллированной водой и добавляют её к основному раствору (получают растворы № 1 и № 2 от двух проб силиката).

Раствор сплава от второй пробы силиката (раствор № 2) оставляют для определения в нем оксида кремния (п. 2.8).

Освобожденный от сплава тигель следует прокалить и убедиться в том, что на его внутренней поверхности нет темного налета (так называемой «болезни тигля»). Такой налет часто появляется при сплавлении богатых железом силикатов, в особенности, если железо находится в них в двухвалентном состоянии. Однако и трехвалентное железо, восстанавливаясь в процессе сплавления, также может дать налет. Особенно легко налет образуется, если сплавление ведется при слишком высокой температуре. Если в тигле обнаружен налет, необходимо прокипятить в нем соляную кислоту (1:1) и присоединить ее к главному раствору. Пустой тигель следует снова прокалить и, если налет не исчез, обработку соляной кислотой повторить. Предотвратить образование налета можно предварительным (до

сплавления) прокаливанием навески (п. 2.4); можно прибавить к смеси до сплавления несколько кристалликов селитры. Для богатых железом пород рекомендуется предварительная обработка навески концентрированной соляной кислотой и выпаривание досуха. Сухой остаток смачивают соляной кислотой, нагревают и разбавляют водой. Нерастворимую часть, обычно сильно обедненную железом, отфильтровывают, промывают, по сжиганию фильтра сплавляют с содой, как описано выше, и раствор сплава присоединяют к солянокислой вытяжке.

Кислый раствор (раствор № 1) сплава от первой пробы силиката вместе с промывными водами выпаривают до сухих солей на водяной бане для полного удаления  $\text{Cl}^-$  - ионов и выделения из него геля кремниевой кислоты в виде  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . Для избегания разбрызгивания раствора фарфоровую чашку сверху прикрывают кварцевым стеклом. Если сухой остаток имеет оранжевую окраску (при высоком содержании оксид железа растворяется медленно) его повторно обрабатывают 20 мл соляной кислоты (1:1) и снова выпаривают раствор до сухих солей светло-желтой окраски. Остаток сухих солей смачивают 20 мл горячей дистиллированной водой и оставляют на водяной бане в интервале температур от 80 °C до 90 °C на 15 мин до полного растворения солей.

После этого осадок кремниевой кислоты отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера под разряжением водоструйного насоса. Стенки фарфоровой чашки и осадок кремниевой кислоты промывают 2 % раствором нитрата аммония, по окончании фильтрования обрабатывают 30-40 мл горячей воды до полного удаления  $\text{Cl}^-$  -ионов. Фильтрат вместе с промывными водами собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят водой до метки, тщательно перемешивают (раствор № 1) и сохраняют для определения индивидуальных концентраций  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  титриметрическим методом по методикам 2.11–2.14, а также суммы полуторных оксидов по методике 2.9.

## 2.8 Определение оксида кремния

### *Необходимые реактивы и растворы:*

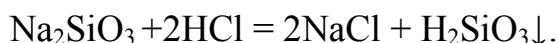
1 соляная кислота HCl, 10%-ный раствор и концентрированная с плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>;

2 плавиковая кислота HF, 40%-ный раствор;

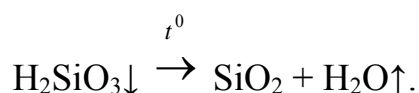
3 нитрат серебра AgNO<sub>3</sub>, 1%-ный раствор;

4 серная кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, концентрированная с плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>.

**Сущность метода.** При растворении сплава в соляной кислоте выделяется кремниевая кислота:



Некоторая часть образовавшейся кремниевой кислоты остается в растворе в виде гидрозоля. Чтобы перевести её полностью в осадок, раствор сплава выпаривают и остаток от выпаривания высушивают, при этом золь кремниевой кислоты переходит в гель. При прокаливании до 1000 °С кремниевая кислота теряет воду, превращаясь в оксид кремния



**Ход анализа.** Раствор в фарфоровой чашке после выщелачивания сплава (раствор № 2, полученный в работе 2.5) разбавляют 10%-ным раствором соляной кислоты до 150 мл и выпаривают досуха на водяной бане. От капель разбрызгиваемого раствора фарфоровую чашку сверху прикрывают часовым стеклом. Добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток сушат 1 час в сушильном шкафу при 120 °С. Более эффективна сушка на водяной бане до полного удаления запаха HCl с последующим прокаливанием в течение 2 часов.

Содержимое чашки охлаждают и осторожно смачивают 15 мл концентрированной соляной кислоты, прибавляя её по каплям. Покрывают чашку часовым стеклом и оставляют на 10 минут. После этого содержимое чашки обрабатывают 70-80 мл горячей дистиллированной воды, ставят на 10 минут на кипящей водяной бане и отстоявшийся раствор фильтруют через фильтр с «красной лентой», не перенося осадка. Осадок в чашке промывают горячей водой, вначале декантацией, затем переносят на фильтр и промывают его на фильтре до исчезновения ионов хлора (его наличие проверяют качественной реакцией с нитратом серебра в промывных водах). Для удаления невидимых на белом фоне чашки оставшихся крупинок кремниевой кислоты чашку протирают маленьким кусочком фильтровальной бумаги, который присоединяют затем к осадку на фильтре.

После разложения сплава кремневая кислота выделяется в виде студенистых белых хлопьев. Если при надавливании палочкой обнаруживаются частицы, песчинки, это указывает на неполноту сплавления навески. В таких случаях осадок кремневой кислоты после выпаривания следует осторожно озолить и еще раз сплавить или лучше взять новую навеску.

Общий осадок кремниевой кислоты вместе с фильтрами озоляют вначале при низкой температуре во взвешенном и прокаленном платиновом или фарфоровом тигле на газовой горелке, помещая тигель на асбестовую сетку, затем на голом огне, постепенно увеличивая пламя. Под конец прокаливают до постоянной массы в муфельной печи в течение 30-50 мин в интервале температур от 1000 °С до 1100 °С.

Расчет количества оксида кремния ведут по формуле:

$$W(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 100}{a(100 - W)}, \quad (2.5)$$

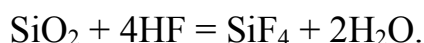
где  $W(\text{SiO}_2)$  - массовая концентрация оксида кремния, %;

$m_1$  - масса прокаленного осадка  $\text{SiO}_2$ , г;

$a$  - навеска силиката, г.



Весовая форма SiO<sub>2</sub> имеет белый цвет, но может приобрести буроватый оттенок вследствие адсорбции полупрозрачных оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>. Для получения более точного результата прокаленный осадок оксида кремния смачивают только в платиновом тигле двумя - тремя каплями дистиллированной воды и прибавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Наблюдают разогрев тигля. После того как он остынет, в него (в вытяжном шкафу) приливают 7 мл 40%-ного раствора плавиковой кислоты. Тигель нагревают на водяной бане до удаления плавиковой кислоты в виде легколетучего фторида кремния SiF<sub>4</sub>, а оксиды металлов остаются в тигле:



После удаления плавиковой кислоты тигель нагревают через сетку на газовой горелке, а затем в муфельной печи при температуре не ниже 950 °С до постоянной массы. Остаток присоединяют к сумме полупрозрачных оксидов. Процентное содержание SiO<sub>2</sub> вычисляют по формуле

$$W(\text{SiO}_2) = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100 \cdot 100}{a(100 - W)}, \quad (2.6)$$

где  $m_1$  – масса прокаленного тигля (с SiO<sub>2</sub>) до прибавления плавиковой кислоты, г;

$m_2$  – масса прокаленного тигля (с полупрозрачными оксидами) после прибавления плавиковой кислоты, г.

Все исходные и расчетные данные по определению содержания оксида кремния заносят в таблицу 2.4.

Таблица 2.4 – Содержание оксида кремния

Масса тигля, г	Масса навески, г	$m_1$ , г	$m_2$ , г	W, %	$W(\text{SiO}_2)$ , %

## 2.9 Определение суммы полуторных оксидов

### *Необходимые реактивы и растворы:*

1 азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , концентрированная;

2 индикатор метиловый красный, 0,2 %-ный водно-спиртовой раствор.

Приготовление: 0,2 г индикатора растворяют в 60 мл этилового спирта и доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл. Индикатор изменяет окраску раствора из красной в синюю в интервале рН 4,4 – 6,2. рТ = 5,0;

3 хлорид аммония  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , кристаллический;

4 аммиак  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 10%-ный раствор;

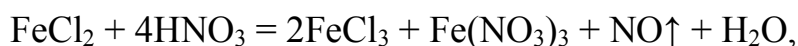
5 нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2%-ный раствор;

6 серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 н. (нормальный) раствор;

7 нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ , 0,5%-ный раствор.

**Сущность метода.** Следующей стадией анализа основной навески является выделение элементов, осаждаемых аммиаком. За этой группой с давних времён утвердилось название «полуторные оксиды». Это название не совсем правильно, так как кроме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в осадок входят оксиды титана (IV) и циркония (IV), фосфат-ион и др.

Для их определения используют фильтрат, полученный после отделения кремниевой кислоты, т. к. сама кремниевая кислота мешает их количественному определению. К солянокислому анализируемому раствору сначала приливают азотную кислоту для перевода железа (II) в железо (III):



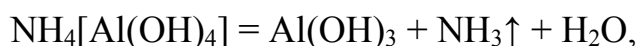
затем осаждают  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и прочие компоненты аммиаком при рН 6,5. В результате реакции выпадают осадки гидроксидов железа, алюминия и титана, которые таким образом отделяются от кальция и магния.

Осадки гидроксидов представляют собой аморфные вещества, склонные к адсорбции и образованию коллоидных растворов. Поэтому при осаждении необходимо соблюдать следующие условия:

1) осаждение ведут из горячего раствора в присутствии коагулирующего электролита соли аммония –  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , разлагающегося без остатка в процессе последующего прокаливания полуторных оксидов;

2) для предупреждения адсорбции примесей осаждение аморфных осадков проводят из концентрированных растворов;

3) следует избегать большого избытка аммиака, так как при этом магний соосаждается с гидроксидами, а  $\text{Al}(\text{OH})_3$  частично переходит в раствор с образованием растворимого в аммиаке комплекса – тетрагидроксоалюмината аммония  $\text{NH}_4[\text{Al}(\text{OH})_4]$ . При кипячении образующийся алюминат гидролизуеться по реакции:



а выделяющийся гидроксид аммония разлагается и улетучивается. Подходящим индикатором для регулирования реакции среды является метиловый красный;

4) при высоком содержании марганца, никеля и кобальта необходимо более точно регулировать pH. В этих случаях применяют осаждение пиридином или способом гидролиза уксуснокислых или янтарнокислых солей. Марганец при обычном его содержании (десятые и сотые доли процента) почти целиком попадает в осадок магния; при полном анализе на его содержание в магнии вводят поправку;

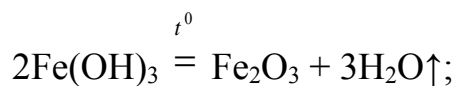
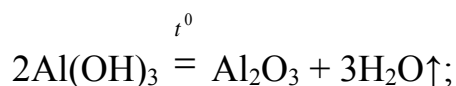
5) после осаждения сразу приливают 100 мл горячей воды и выдерживают несколько минут на водяной бане. Осадки при этом хорошо коагулируют, раствор над ним становится прозрачным;

6) объемистый осадок гидроксидов склонен забивать поры фильтра, особенно при высоком содержании алюминия. Раствор следует фильтровать горячим, фильтр все время держать заполненным; если дать раствору полностью стечь, фильтрование резко замедляется. Полезно производить осаждение и

фильтрование в присутствии бумажной массы или остатков фильтра, упрощающей последующее фильтрование и прокаливание осадка;

7) аморфные осадки промывают горячим 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или 0,5%-ным раствором уротропина (для предупреждения пептизации), сбивая осадок к вершине фильтра.

Выделенные гидроксиды прокаливают, взвешивают, определяя весовую форму оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ .



При значительном содержании алюминия осадок гидроксидов прокаливают при более высокой температуре. При  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  оксид алюминия переходит в кристаллический, не гигроскопичный  $\alpha$ -глинозем. Прокаленный при более низкой температуре оксид алюминия очень гигроскопичен.

Для обезвоживания гидроксида железа при высокой температуре может образоваться  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Это можно заметить по изменению цвета осадка из красно-бурого в сероватый или черный. Обратное окисление до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  совершается с большим трудом.

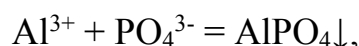
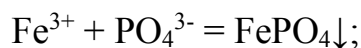
Для осадков с высоким содержанием алюминия необходим платиновый тигель в случае прокаливания на горелке; прокаливать в муфеле можно в фарфоровом тигле. Если железо составляет основную массу осадка, то платиновые тигли не используют.

**Ход определения.** Рекомендуется проводить два параллельных определения. Из мерной колбы емкостью 250 мл (раствор № 1, полученный в работе 2.5) отбирают две аликвотные части по 100 мл, переносят в термоустойчивые стаканы емкостью 500 мл. В каждый добавляют по несколько капель концентрированной

$\text{HNO}_3$  и нагревают до кипения для окисления двухвалентного железа в трехвалентное.

К кипящим растворам добавляют несколько капель раствора метилового красного, 0,3 г кристаллического хлорида аммония и хорошо перемешивают. Осаждают Al (III), Fe (III) и Ti (IV) в виде  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  медленно по каплям приливая 10%-ный раствор аммиака, при постоянном перемешивании жидкости до появления взвеси желтого цвета и изменения окраски раствора из красной в синюю (pH6). Растворы с осадками нагревают 5 – 10 мин на водяной бане при 80 °C-90 °C для коагуляции. Избыток хлорида аммония не дает ионам щелочноземельных металлов адсорбироваться на осадке.

При наличии примесей фосфорной кислоты в аммиачном растворе выпадают фосфаты алюминия и железа  $\text{AlPO}_4$  и  $\text{FePO}_4$ :



что может привести к неточным результатам определения полуторных оксидов.

После коагуляции осадков гидроксидов тяжёлых металлов в горячем состоянии последние отфильтровывают через фильтр «красная лента» диаметром 20 - 30 мм и промывают тремя порциями по 10 - 20 мл тёплым 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  до исчезновения реакции на хлорид ион (проверяют качественной реакцией по нитрату серебра). Для полного переноса осадка стенки стакана, в котором проводилось осаждение, ополаскивают 2%-ным раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Фильтрат и промывные воды собирают в мерные колбы емкостью 250 мл (раствор № 1).

В случае высокого содержания железа осаждение гидроксидов может быть не полным, поэтому проводят повторное осаждение аммиаком полуторных оксидов из раствора в соответствии с вышеописанными методиками. Полученные осадки объединяют.

Если велико содержание щелочноземельных металлов, то осадок гидроксидов растворяют в серной кислоте и снова переосаждают.

Раствор № 1 можно использовать для определения в нем щелочноземельных металлов комплексонометрическим методом (работа 2.14).

Далее один из осадков вместе с фильтром переносят в прокаленный взвешенный тигель и прокаливают в муфельной печи до постоянной массы в интервале температур от 1000 °С до 1100 °С в течение часа. В этом температурном диапазоне обезвоживание гидроксида алюминия  $Fe_2O_3$  частично переходит в  $Fe_3O_4$ . Поэтому, для перевода обратного  $Fe_3O_4$  снова в  $Fe_2O_3$  прокаливание необходимо заканчивать при температурах от 800 °С до 900 °С в открытом тигле.

Если осадок гидроксидов велик и содержит соосажденные примеси, то после фильтрования его вновь растворяют в соляной кислоте и осаждают аммиаком по вышеописанной методике, затем промывают, прокаливают и взвешивают.

Содержание суммы полуторных оксидов вычисляют по формуле:

$$W(Me_xO_y) = \frac{m_{осадка} \cdot 100 \cdot 100 \cdot 5}{a(100 - W)}, \quad (2.7)$$

где  $W(Me_xO_y)\%$  - масс. концентрация полуторных оксидов, %;

$a$  - масса исходной навески, г;

$W$  - содержание воды, %;

$m_{осадка}$  - масса прокаленного осадка, г;

5 - коэффициент разбавления.

Воронку с осадком помещают над колбой емкостью 250 мл и на фильтре растворяют в 50 мл 2 н. раствором  $H_2SO_4$ . Фильтр промывают водой и объем в колбе доводят до метки. Полученный раствор (раствор № 2) используют для определения железа комплексонометрическим методом (п. 2.12) алюминия (п. 2.13) и определения оксида титана (п. 2.10).

## 2.10 Определение титана

### *Необходимые реактивы и растворы:*

- 1 серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разбавленная (1:1);
- 2 пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3%-ный раствор;
- 3 фосфорная кислота, разбавленная (1:1);
- 4 стандартный раствор титана.

Приготовление: 1 г оксида титана, предварительно прокаленный при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30-40 мин, смешивают в платиновом или фарфоровом тигле с 8 г дисульфата калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  и сплавляют при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  до тех пор, пока масса в тигле не расплавится. Сплав охлаждают, количественно переносят в стакан, приливают от 50 до 60 мл серной кислоты, разбавленной (1:3) и нагревают до его растворения, размельчая стеклянной палочкой. Сплав почти никогда не растворяется полностью, и некоторая часть титана остается в осадке. Оставшийся осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в мерную колбу емкостью 500 мл, доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки и хорошо перемешивают. Содержание титана определяют весовым методом. Пипеткой помещают 50 мл раствора титана в стакан емкостью 150-200 мл, нагревают до кипения и осаждают 10%-ным раствором аммиака, приливая небольшой избыток до слабого запаха. Осадок отфильтровывают через фильтр «белая лента» и промывают горячей водой. Фильтр с осадком высушивают, озоляют и прокаливают в интервале температур от  $900\text{ }^\circ\text{C}$  до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  до постоянной массы:



По массе  $\text{TiO}_2$  определяют содержание титана в 1 мл стандартного раствора по формуле:

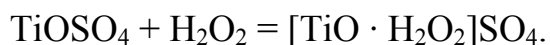
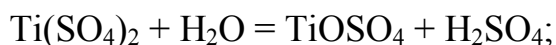
$$T_{Ti} = \frac{m(TiO_2) \cdot f}{50}, \quad (2.8)$$

где  $T_{Ti}$  - концентрация титана в стандартном растворе, г/мл;

$f$  - фактор пересчета массы оксида титана на массу титана;

$m(TiO_2)$  - масса оксида титана, г.

**Сущность метода.** Колориметрическое определение титана основано на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с пероксидом водорода в кислой среде по реакции:



При повышении pH окраска раствора ослабевает или исчезает совсем. Трехвалентное железо, особенно в солянокислых растворах, образует окрашенный в желтый цвет хлоридный комплекс железа и мешает определению титана с пероксидом водорода. Поэтому определение титана лучше проводить в сернокислой среде. Влияние железа устраняют добавлением фосфорной кислоты. Большие количества железа отделяют методом электролиза, извлечением эфиром или купферонным методом. Определению мешает наличие оксидов ванадия и большого количества хрома. Для их удаления осадок сплавляют с содой, сплав выщелачивают водой и отфильтровывают водную вытяжку, содержащую хром и ванадий. Остаток растворяют в 5%-ном растворе  $H_2SO_4$ . Колориметрический метод позволяет обнаружить от 0,5 до 5 % оксида титана в пробе.

#### **Ход анализа.**

**Построение калибровочной кривой.** В 6 мерных колб емкостью 100 мл помещают стандартный раствор титана, содержащий 0,0 (холостой раствор), 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,2 мг титана. Холостой раствор служит раствором сравнения. Во все колбы добавляют по 10 мл раствора серной кислоты (1:1), 5 мл 3 %-ного раствора пероксида водорода и 3 мл фосфорной кислоты, перемешивают, доводят до метки



дистиллированной водой и снова перемешивают. Интенсивность окраски растворов измеряют точно через 10 мин на фотоколориметре с синим светофильтром (400 нм) в кювете толщиной слоя 50 мм. Строят график зависимости оптической плотности растворов  $A$  (ось ординат) от концентрации титана  $C_{Ti}$  (ось абсцисс).

*Определение титана.* Отбирают аликвотную часть раствора с содержанием титана 0,2-1,2 мг (25 мл раствора) из мерной колбы объемом 250 мл (раствор № 2, полученный после выделения полуторных оксидов, п. 2.7) в мерную колбу на 100 мл, приливают к ней растворы серной и фосфорной кислот и пероксида водорода, затем фотометрируют в тех же условиях, что указаны при построении калибровочной кривой.

Процентное содержание титана вычисляют по формуле:

$$W(Ti) = \frac{C_{Ti} \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 50 \cdot (100 - W)}, \quad (2.8)$$

где  $W(Ti)\%$  – масс. концентрация титана, %;

$C_{Ti}$  – концентрация титана, найденная по калибровочной кривой, г/мл;

$a$  – навеска силиката, г;

$W$  – количество гигроскопической влаги, %.

## 2.11 Расчетный способ определения содержания оксида алюминия

Из массы прокаленного осадка полуторных оксидов вычитают общее содержание железа в пересчете на  $Fe_2O_3$  и оксида титана  $TiO_2$ , определённых прямым путем, затем вычитают «дополнительный» кремнезем и марганец (в виде  $Mn_3O_4$ ), определенный по разности между общим его содержанием и количеством, найденным в осадке пирофосфата магния.

При значительном превышении содержания железа относительно алюминия предпочитают прямое определение алюминия. Определение алюминия является наименее точным из всех определений силикатного анализа. За алюминий могут

быть приняты элементы, входящие в состав осадка полуторных оксидов, например,  $P_2O_5$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$  и др. Большую погрешность могут дать оксиды  $P_2O_5$  и  $SiO_2$ , если их содержание в осадке не определено. При несоблюдении точных условий осаждения в осадке полуторных оксидов могут находиться кальций и магний.

Часть алюминия может пройти в фильтрат, особенно при чрезмерном избытке аммиака или при промывании осадка гидроксида водой. Алюминий неполно осаждается аммиаком в присутствии фтора. Это следует учитывать при определении алюминия (суммы полуторных оксидов) из отдельной навески, разложенной плавиковой и серной кислотами. На полноту удаления фтора необходимо обращать серьезное внимание.

Источниками ошибок могут явиться недостаточная температура прокаливания и гигроскопичность осадков оксида алюминия, полученного при температуре ниже  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому необходимо осадок взвешивать как можно быстрее, а тигель закрывать крышкой. Прямое определение алюминия слишком длительно, а точность определения снижается из-за большого числа операций при отделении мешающих элементов.

## **2.12 Комплексометрическое определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой**

### ***Необходимые реагенты и растворы:***

- 1 концентрированные кислоты: соляная  $HCl$ , азотная  $HNO_3$ ;
- 2 аммиак  $NH_3 \cdot H_2O$ , разбавленный (1:1);
- 3 соляная кислота  $HCl$ , 2М и 1М растворы;
- 4 сульфосалициловая кислота  $C_7H_9O_6S$ , 25 % - ный водный раствор;
- 5 ЭДТА, 0,01н. раствор.

***Сущность метода.*** Метод основан на образовании комплексного соединения железа (III) с комплексом III в кислой среде при  $pH=2$ . В качестве индикатора используют сульфосалициловую кислоту. Метод позволяет определять

от 0,5 мг ионов железа (II) и железа (III) при совместном присутствии в одной пробе 1,0 мл 0,0100 н. раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 1,596 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Ход работы.** Аликвотную часть раствора, содержащего от 1 до 30 мг  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (раствор № 2, полученный после выделения полуторных оксидов, п. 2.7) переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. Для окисления двухвалентного железа прибавляют 5 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , 2 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$ , накрывают часовым стеклом, помещают на песочную баню и нагревают до кипения. Раствор кипятят 3-5 мин, не допуская бурного кипения. После этого колбу снимают, ополаскивают над колбой часовое стекло водой и охлаждают. Осторожно нейтрализуют раствором аммиака (1:1) по каплям до pH от 2,0 до 3,0 (контролируют значение pH по универсальной индикаторной бумаге). После этого вводят 1-2 капли 2 М  $\text{HCl}$ , 1 мл 1 М  $\text{HCl}$  и нагревают раствор почти до кипения. В горячий раствор добавляют 4-5 капель 25 % - ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,01 н. раствором ЭДТА до изменения окраски раствора из вишнёвой в желтую или бесцветную (при малом содержании железа) от одной капли титранта. Вблизи конечной точки титрования раствор ЭДТА прибавляют медленно и следят, чтобы раствор был горячим. На основании закона эквивалентов рассчитывают содержание железа в растворах.

## 2.13 Комплексометрическое определение ионов алюминия и цинка

### **Необходимые реагенты и растворы:**

- 1 концентрированная азотная кислота  $\text{HNO}_3$ ;
  - 2 сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , 2%-ный раствор;
  - 3 щелочь  $\text{NaOH}$ , 1% и 20%-ный раствор;
  - 4 ксиленоловый оранжевый  $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ , 0,1%-ный раствор в этаноле.
- 0,1 г препарата растворяют в 50 мл этилового спирта и доводят объем раствора

водой до 100 мл в мерной колбе. Используют в анализе свежеприготовленный раствор;

5 соляная кислота HCl, разбавленная (1:1);

6 ацетатный буферный раствор с pH 5,5 или 50%-ный раствор ацетата аммония. Приготовление буферного раствора: 250 г ацетата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 мл, растворяют в воде, приливают 20 мл ледяной уксусной кислоты и доливают водой до метки, перемешивают;

7 ЭДТА, 0,01 н. раствор;

8 фторид натрия NaF, насыщенный раствор;

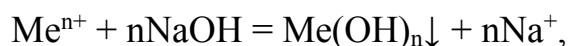
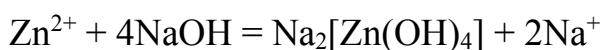
9 сульфат цинка  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ , 0,01 н. раствор.

**Сущность метода.** Комплексометрическое определение алюминия основано на образовании внутрикомплексной соли алюминия с ЭДТА при pH 5,5 и последующем оттитровывании добавленного в анализируемый раствор избытка стандартного раствора комплексона солями цинка, железа или тория. Мешающие определению алюминия элементы отделяют гидроксидом натрия. Цинк в растворе анализируется совместно с алюминием. Для их разделения комплекс алюминия с ЭДТА разрушают фторидом натрия (цинк не образует устойчивого соединения с фторид-ионом,  $K_{н.1} = 1,26$ ), а эквивалентное количество выделившегося трилона Б титруют стандартным раствором соли цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. По количеству вошедшего в реакцию с ионами алюминия ЭДТА судят о содержании алюминия в анализируемом растворе: 1,0 мл 0,0100 н. раствора ЭДТА эквивалентен содержанию 1,02 мг  $Al_2O_3$ .

#### **Ход анализа.**

**Отделение ионов цинка и алюминия.** Аликвотную часть раствора, содержащую от 1 до 25 мг  $Al_2O_3$ , (раствор № 2 или 1, полученный после выделения полуторных оксидов, п. 2.7) переносят в коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл. После приливают 5-6 капель концентрированной азотной кислоты, раствор нагревают до кипения, охлаждают и прибавляют из пипетки 1 мл 2%-ного раствора сульфида натрия и 3-5 мл 20 % раствора щелочи до pH 11. Раствор греют 10 мин при температуре 80-90 °С, не допуская кипения. После

коагуляции осадка гидроксидов железа, титана и других тяжелых металлов его отфильтровывают через фильтр «белая лента» в коническую колбу объемом 250 мл. Осадок на фильтре промывают 30 мл 1 % раствора щелочи. Фильтр отбрасывают. Операция отделения характеризуется следующими реакциями:



где  $\text{Me}^{n+}$  - ионы тяжелых металлов.

*Определение суммарного количества цинка и алюминия.* Фильтрат нагревают, добавляют 3-4 капли 0,1 % свежеприготовленного раствора ксиленолового оранжевого и нейтрализуют раствором соляной кислоты (1:1), прибавляя её по каплям, до перехода окраски раствора в желтый цвет. После нейтрализации к раствору с помощью цилиндра наливают 20 мл ацетатного буферного раствора с рН 5-6 (или 5 мл 50%-ного раствора ацетата аммония), кипятят 2-3 минуты, охлаждают, и вновь прибавляют 3-4 капли раствора ксиленолового оранжевого и избыток ЭДТА (20 мл с концентрацией 0,01 н.). Далее оттитровывают непрореагировавший ЭДТА 0,01 н. раствором сульфата цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую, устойчивую не менее 30 с. В основе титрования лежит следующая реакция:



где  $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$  – ЭДТА.

Содержание алюминия и цинка оценивают по формуле:

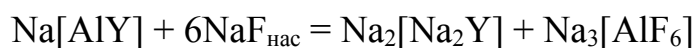
$$C(\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+}) = \frac{(C(\text{ЭДТА}) \cdot V(\text{ЭДТА}) - C_1(\text{ZnSO}_4) \cdot V_1(\text{ZnSO}_4))}{V_a}, \quad (2.8)$$

где  $C_1(ZnSO_4)$  – концентрация раствора сульфата цинка;

$V_1(ZnSO_4)$  – объем сульфата цинка пошедший на первое титрование;

$V_a$  – аликвотный объем пробы.

*Определение алюминия.* К оттитрованному раствору (после определения суммарного количества цинка и алюминия) приливают 30 мл насыщенного раствора фторида натрия, кипятят 3 минуты и охлаждают. Ионы алюминия образуют с фторид-ионом устойчивое комплексное соединение гексафтороалюминат (III) -  $[AlF_6]^{3-}$  по реакции:



$$K_{н. II} = 16,13$$

$$K_{н. I} = 7,10$$

При этом раствор приобретает вновь желтый цвет. Его быстро охлаждают, прибавляют 3 капли ксиленолового-оранжевого и оттитровывают освобожденный фторидом натрия ЭДТА 0,01 н. раствором сульфата цинка до перехода окраски раствора из желтой в розовую, устойчивую не менее 30 с.

Концентрацию алюминия рассчитывают по формуле:

$$C(Al^{3+}) = \frac{C_2(ZnSO_4) \cdot V_2(ZnSO_4)}{V_a}, \quad (2.9)$$

где  $C_2(ZnSO_4)$  – концентрация раствора сульфата цинка;

$V_2(ZnSO_4)$  – объем сульфата цинка пошедший на второе титрование.

Концентрацию цинка рассчитывают по формуле:

$$C(Zn^{2+}) = C(Al^{3+} + Zn^{2+}) - C(Al^{3+}).$$

## 2.14 Титриметрическое определение кальция и магния в растворах

### *Необходимые реагенты и растворы:*

- 1 азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , концентрированная;
- 2 сахароза  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , 5%-ный раствор;
- 3 аммиак  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , приготовленный (1:1);
- 4 соляная кислота  $\text{HCl}$ , приготовленная (1:3);
- 5 уротропин  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ , 10%-ный и 0,5%-ный растворы;
- 6 сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}$ , 5%-ный раствор. Раствор осадителя хранят не более двух недель в колбе, покрытой парафином, в сосуде из полиэтилена высокого давления или органического стекла;
- 7 солянокислый гидроксилламин  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ , 1%-ный водный раствор. Ядовит. Хранят в колбе, покрытой парафином;
- 8 щелочь  $\text{NaOH}$ , 1М раствор, не содержащий углекислоты;
- 9 индикатор кислотный хром темно-синий, используют сухую растертую смесь индикатора с хлоридом калия (1:100) или раствор индикатора в этаноле. Раствор устойчив в течение 6 дней;
- 10 ЭДТА, 0,01 н. раствор;
- 11 аммиачная буферная смесь с рН 10. Приготовление: 70 г хлорида аммония смешивают с 570 мл концентрированного раствора аммиака плотностью 0,90 г/см<sup>3</sup> и разбавляют в мерной колбе до 1 л;
- 12 диэтилдитиокарбаминат натрия, кристаллический.

**Сущность метода.** Метод состоит в титровании кальция в сильнощелочном растворе в присутствии осадка гидроксида магния, в дальнейшем растворении осадка гидроксида магния в соляной кислоте и оттитровывании в аммиачной среде при рН = 10.

### *Ход работы.*

*Отделение железа и алюминия осаждением уротропином.* К 10 мл анализируемого раствора (раствор № 1, полученный в работе 2.6), в котором содержится не более 5 мг кальция, прибавляют 5-7 капель концентрированной

азотной кислоты для перевода железа из двухвалентного в трехвалентное состояние, раствор подогревают. Затем приливают 10 мл 5 % раствора сахарозы и несколько мл раствора аммиака (1:1) до появления взвеси (рН 2). Как только образовалась муть, добавляют 1 каплю соляной кислоты (1:3) до её исчезновения, и затем 20 мл 10 % раствора уротропина до полного выделения гидроксидов железа и алюминия, и от 1 до 2 г диэтилдитиокарбамина натрия. Раствор нагревают в течение 10 мин в интервале температур от 80 °С до 90 °С, следя, чтобы он не кипел. Горячий осадок гидроксидов тяжёлых металлов после коагуляции отфильтровывают через фильтр «красная лента» диаметром 20-30 мм и промывают тремя порциями по 15 - 20 мл тёплым 0,5 % раствором уротропина. Стенки колбы, в которой проводилось осаждение, ополаскивают 0,5 % раствором уротропина для полного переноса осадка. Фильтрат оставляют для определения в нем кальция и магния, а фильтр отбрасывают или используют для определения полуторных оксидов.

В фильтрате проверяют полноту отделения железа и алюминия добавлением нескольких капель раствора аммиака (1:1). Присутствие макропримесей определяют появлением мути при рН от 2 до 5. При большом содержании железа и алюминия операцию отделения повторяют. Осадок гидроксидов железа и алюминия объединяют с осадками предыдущей операции и оставляют для определения полуторных оксидов.

*Определение кальция.* К фильтрату, не содержащему примесей железа и алюминия, добавляют 4 мл 5 % раствора сахарозы, раствор перемешивают. Если в пробах содержатся ионы меди и цинка, их удаляют из сферы реакции осаждением 5 %-ным раствором сульфида натрия. Для маскирования марганца в раствор добавляют 3 капли 1 % раствора солянокислого гидроксиламина  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ; медленно по каплям прибавляют около 10 мл 1М раствора  $\text{NaOH}$  до рН 12-13, постоянно перемешивая. Выдерживают 2 минуты для формирования осадка гидроксида магния и прибавляют от 30 до 50 мг сухой растертой смеси индикатора кислотного хром темно-синего с хлоридом калия. Перемешивают и титруют стандартным 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода окраски раствора из розовой в



неизменяющийся сиренево-синий цвет. Вблизи конечной точки титрование замедляют, поскольку реакции комплексообразования протекают медленно. Очень важно не перетитровать раствор.

*Определение магния.* Содержание магния определяют в той же аликвотной части фильтрата после титрования кальция. В раствор добавляют 5 мл соляной кислоты (1:3) до растворения осадка гидроксида магния и изменения окраски раствора на розовую. Затем создают рН=10 прибавлением около 10 мл аммиачной буферной смеси. Требуемое значение рН контролируют по окраске универсальной индикаторной бумаги. Далее прибавляют от 30 до 50 мг сухой растертой смеси индикатора кислотного хром темно-синего с хлоридом калия и титруют 0,01 н. раствором ЭДТА до перехода розового цвета раствора в устойчивый сине-голубой. На основании закона эквивалентов рассчитывают содержание кальция и магния в растворах.

## **2.15 Определение марганца в растворах**

### ***Необходимые реагенты и растворы:***

- 1 азотная кислота  $\text{HNO}_3$ , концентрированная;
- 2 фосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85%-ный раствор;
- 3 нитрат серебра, 1%-ный раствор;
- 4 персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , кристаллический;
- 5 серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , концентрированная и 2 н. раствор;
- 6 периодат калия  $\text{KIO}_4$  (или  $\text{NaIO}_4$ ), кристаллический;
- 7 перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , 0,1 н. стандартный раствор, предварительно оттитрованный по 0,1 н. щавелевой кислоте. Рабочий 0,02 н. раствор  $\text{KMnO}_4$  готовят разбавлением 0,1 н.

*Сущность метода.* Содержание марганца в силикатных породах редко превышает 0,5 %. В обычном ходе анализа большая часть марганца попадает в осадок пирофосфата магния, остаток распределяется между осадком от аммиака и

осадком оксалата кальция. Если кальций определяется весовым путём, то уже небольшая примесь марганца заметна по изменению окраски прокалённого осадка оксида кальция.

На практике марганец определяют из отдельной навески (или аликвотной части раствора). При точном анализе марганец определяют в осадке пирофосфата магния и вносят поправку.

### ***Ход работы.***

*Определение марганца при малом содержании его в породе.* При малом содержании марганца навеску разлагают плавиковой и серной кислотами или сплавляют с содой и выделяют кремневую кислоту однократным выпариванием с азотной кислотой. Остаток после выщелачивания сплава водой растворяют в азотной кислоте и однократным выпариванием выделяют кремневую кислоту. Если ранее определяли хром или ванадий, то для определения марганца можно использовать остаток после водной вытяжки сплава. К подготовленному раствору добавляют азотную кислоту и определяют марганец колориметрическим методом с применением персульфата или периодата.

*Колориметрические методы определения марганца.* Колориметрические методы определения марганца основаны на окислении марганца в кислом растворе и последующем измерении интенсивности окраски марганцевой кислоты.

Чувствительность метода – 0,008 мг Mn в 50 мл раствора.

Для окисления марганца до семивалентного чаще всего применяют персульфат аммония в присутствии нитрата серебра или соли кобальта, играющих роль катализаторов. Наиболее надёжные результаты получаются при окислении двухвалентного марганца периодатами. При окислении персульфатом аммония могут иногда наблюдаться буроватые или винно-красные тона, искажающие окраску марганцевой кислоты. Их появление объясняется образованием труднорастворимых соединений четырёхвалентного марганца. Чтобы избежать этих явлений, применяют следующие способы:

1) прибавление фосфорной кислоты (или фосфорнокислых солей) и азотной или серной кислот способствует образованию устойчивой окраски раствора марганцевой кислоты;

2) добавление к раствору, имеющему буроватый или красный оттенок, несколько крупинок формиата натрия, восстанавливает соединения четырёхвалентного марганца. Избыток персульфата аммония окисляет двухвалентный марганец до семивалентного. Формиат натрия прибавляют в небольшом количестве, чтобы не восстановить марганцовую кислоту.

*Окисление марганца персульфатно-серебряным методом.* К полученному раствору (раствор № 1 п. 2.6) добавляют столько азотной кислоты, чтобы её концентрация была не ниже 3 %. При значительном содержании железа и марганца добавляют от 1 до 1,5 мл  $H_3PO_4$ , затем от 1 до 5 мл 1 % раствора  $AgNO_3$ , нагревают раствор в интервале температур от 50 °С до 60 °С и вводят от 0,5 до 1 г кристаллического  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Раствор нагревают, пока окраска не перестанет усиливаться, добавляют ещё от 0,1 до 0,2 г  $(NH_4)_2S_2O_8$  и быстро охлаждают. Если раствор принимает красноватый или буроватый цвет, добавляют фосфорную кислоту, избыток азотной кислоты или формиата аммония.

*Колориметрическое титрование.* стакан с испытуемым раствором помещают на лист белой бумаги. В другой такой же стакан наливают равный объём подкисленной воды. Если анализируемый раствор окрашен соединениями меди, ванадия, церия или хрома, добавляют в стакан с водой соединения этих элементов до одинаковой окраски. Окраска солей церия имитируется раствором бихромата. Для сравнения приливают из бюретки 0,1 или 0,05 н. раствор  $KMnO_4$  до совпадения окраски с анализируемым раствором.

Если окраска определяемого раствора слишком интенсивна, разбавляют оба раствора или помещают окрашенный раствор пробы в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают и берут для анализа аликвотную часть. При сравнении окраски в колориметре раствор перманганата калия разбавляют непосредственно перед определением, потому что разбавленные растворы малоустойчивы.

*Фотоколориметрическое определение.* При фотоколориметрическом определении пользуются зелёным светофильтром. В качестве стандартного раствора для построения калибровочной кривой применяют титрованный раствор перманганата калия, отмеренный объем которого восстанавливают сернистой кислотой и кипятят до удаления избытка восстановителя. После этого марганец вновь окисляют до семивалентного тем же методом, который применялся при анализе проб.

Для построения калибровочной кривой в серию колб объемом 50 мл приливают 0 мл (холостой раствор), 2,5, 5, 7,5, 10 мл 0,02 н. раствора перманганата калия и по 2 мл 2 н. серной кислоты, доводят растворы до метки, перемешивают и фотометрируют на КФК-2 при 540 нм в кюветах с толщиной слоя 5 мм.

*Окисление марганца периодатом.* При окислении солями иодной кислоты растворы марганцевой кислоты относительно устойчивы. Необходимо присутствие фосфорной кислоты для связывания железа, так как периодат железа слаборастворим; фосфорная кислота предотвращает возможность осаждения периодата или иодата марганца.

К подготовленному, как описано выше, раствору объемом около 50 мл прибавляют 3 мл конц.  $H_2SO_4$ , от 2 до 5 мл 85 %  $H_3PO_4$  и от 0,3 до 0,5 г  $KIO_4$  или  $NaIO_4$ . Раствор нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению, около 5 мин., охлаждают и разбавляют водой, если окраска слишком интенсивна. Определяют окраску так же, как при персульфатно-серебряном методе. 1 мл 0,1 н.  $KMnO_4$  соответствует 0,00142 г  $MnO$  или 0,001099 г  $Mn$ .

*Определение марганца при высоком содержании его в породе.*

***Необходимые реагенты и растворы:***

- 1 азотная кислота  $HNO_3$ , разбавленная (1:1);
- 2 хлорат калия  $KClO_3$ , кристаллический;
- 3 соляная кислота  $HCl$ , разбавленная (1:4);
- 4 хлорид аммония  $NH_4Cl$ , кристаллический и 2%-ный раствор;
- 5 аммиак  $NH_3 \cdot H_2O$ , 10%-ный раствор;

6 пероксид водорода, 2%-ный раствор;

7 гидрофосфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), 10%-ный раствор;

8 нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 2%-ный раствор.

**Сущность метода.** При содержании марганца в пределах от 1 % до 2 % его можно выделить вместе с полуторными оксидами, добавив перед осаждением соответствующий окислитель. При осаждении марганца в присутствии брома или пероксида водорода требуется избыток аммиака. Персульфат аммония неудобен при значительном содержании в пробе кальция, так как способствует осаждению кальция. При всех окислителях есть опасность осаждения манганитов щелочноземельных металлов, поэтому этот метод применяется при невысоком содержании щелочноземельных металлов или при анализах пониженной точности.

Более удобным является метод выделения марганца из кислого раствора хлоратом калия в виде гидроксида марганца. С марганцем соосаждается небольшое количество железа, если содержание его в пробе велико; в фильтрат может пройти марганец в количествах, не превышающих десятых долей миллиграмма.

**Ход работы.** Солянокислый раствор после отделения кремневой кислоты (раствор № 1 п. 2.7) дважды выпаривают с азотной кислотой для удаления хлоридов. Остаток обрабатывают от 5 до 10 мл  $\text{HNO}_3$ , разбавляют равным объемом воды, добавляют постепенно небольшими порциями от 1 до 2 г  $\text{KClO}_3$  и нагревают раствор от 1 до 3 часов под стеклом, не допуская выпаривания досуха. Если раствор слишком выпарен, то прибавляют азотную кислоту (1:1).

В результате выпадает мелкий темно-бурый, иногда почти чёрный осадок гидроксида марганца. Когда жидкость над осадком просветлится, и при добавке хлората калия раствор не будет темнеть, - осаждение закончено. Раствор разбавляют 30-40 мл горячей воды, перемешивают и оставляют на плитке или водяной бане на 15-20 мин, затем отфильтровывают осадок и промывают его горячей водой.

При точной работе можно выделить соосаждённое железо. Для этого осадок на фильтре и пристывшие к стенкам частицы растворяют в небольшом количестве соляной кислоты (1:4) с перекисью водорода (под стеклом, так как идёт бурное

выделение кислорода), промывают фильтр горячей водой и кипятят для разрушения перекиси водорода. После этого к горячему раствору прибавляют от 0,5 до 1 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (до слабого запаха). Осадок быстро отфильтровывают через неплотный фильтр, промывают 2 % раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и растворяют в соляной кислоте (если надо, с добавкой возможно меньшего количества пероксида водорода). Отделение железа повторяют. Осадок гидроксида железа прокаливают и взвешивают  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Фильтрат следует сразу подкислять, иначе марганец начнет окисляться кислородом воздуха и выделяться в осадок.

В фильтрате марганец, в зависимости от его содержания, может быть определён в виде  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  или  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

*Определение марганца в виде пирофосфата.* Марганец осаждают в виде фосфорнокислой соли состава  $\text{NH}_4\text{MnPO}_4$ , которую прокаливанием переводят в  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Осаждение производится из нейтрального раствора в присутствии избытка аммонийных солей. Раствор не должен содержать других металлов (кроме щелочных). Пирофосфат марганца растворим в кислотах. Весовое определение марганца в виде пирофосфата является наиболее точным.

*Ход анализа.* К солянокислому раствору, занимающему объём от 100 до 200 мл, добавляют от 5 до 10 г хлорида аммония (если он отсутствует в растворе), 10-20 мл 10 % раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и затем по каплям аммиак до появления осадка. Раствор с осадком перемешивают, добавляют снова аммиак (до слабого запаха) и кипятят в течение 3-4 минут до перехода хлопьевидного осадка в шелковистые кристаллические иглы. Затем смесь быстро охлаждают сразу же фильтруют, чтобы не допустить окисление марганца. Осадок фосфата марганца промывают холодным 2 % раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , содержащим несколько капель аммиака. Фильтрат оставляют для проверки на полноту осаждения марганца.

Фильтрат с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, осторожно озоляют при невысокой температуре, прокаливают и взвешивают бледно-розовый осадок  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

## 2.16 Определение серы

### *Необходимые реагенты и растворы*

- 1 карбонат калия-натрия, кристаллический;
- 2 нитрат калия  $KNO_3$ , кристаллический;
- 3 карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , 2%-ный и 1%-ный растворы;
- 4 соляная кислота  $HCl$ , разбавленная (1:1);
- 5 хлорид бария  $BaCl_2$ , 5%-ный раствор.

**Сущность метода.** При сплавлении сульфидная сера окисляется, а нерастворимые сульфаты переходят в растворимые. Метод может быть применен для объектов, содержащих серу в различных формах.

**Ход работы.** Навеску силикатной породы от 0,5 до 1 г (в зависимости от содержания серы) помещают в тигель, смешивают с шестикратным количеством смеси, состоящей из 0,1-1 части  $KNO_3$  и 5 частей карбоната калия-натрия и сверху присыпают тонким слоем смеси. Сплавление проводят с 8-10-кратным количеством плавня в платиновых, железных и никелевых тиглях.

Тигель закрывают крышкой; при сплавлении на горелке тигель помещают в отверстие асбестового листа для защиты от газов пламени, содержащих серу, и нагревают, постепенно повышая температуру. Сплавляют от 15 до 20 мин., при этом сера окисляется и образует растворимый в воде сульфат натрия.

Сплавление завершают при прекращении выделения углекислого газа. Удерживая щипцами с платиновыми наконечниками край тигля, осторожно вращая его, распределяют расплав тонким слоем по стенкам и ставят тигель на массивную стальную плиту для быстрого охлаждения. При этом сплав растрескивается и легко отстает от стенок тигля. Сплав выщелачивают горячей водой, остаток кипятят с 2 %-ным раствором  $Na_2CO_3$ , отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают его 1 % раствором  $Na_2CO_3$ . Фильтрат подкисляют соляной кислотой, если выпадает кремневая кислота, то раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха, остаток смачивают 3 - 4 мл  $HCl$  (1:1), растворяют в горячей воде, фильтруют и промывают горячей водой. Фильтрат разбавляют водой до объема 300-400 мл и прибавляют

столько соляной кислоты, чтобы ее концентрация достигла 0,5 % (по объему). Затем подкисленный раствор подогревают до кипения и быстро, в один приём, вливают горячий 5%-ный раствор  $BaCl_2$ , кипятят от 15 до 20 мин. и оставляют на несколько часов в теплом месте. На следующий день фильтруют через плотный фильтр и промывают осадок до отрицательной реакции на хлорид-ион.

Осадок с фильтром помещают во взвешенный фарфоровый тигель, сушат, озоляют и прокаливают в интервале температур от 700 °С до 800 °С. Переводный множитель сульфата бария на серу – 0,1373.

## 2.17 Определение фосфора колориметрическим методом

### *Необходимые реагенты и растворы:*

1 реактив А: 10 г  $(NH_4)_2MoO_4$  растворяют в 100 мл воды и нагревают в интервале температур от 50 °С до 60 °С. К горячему раствору постепенно прибавляют 2 мл концентрированной  $HNO_3$ , если требуется, то фильтруют. Отдельно 0,3 г  $NH_4VO_3$  растворяют в 50 мл воды, в интервале температур от 50 °С до 60 °С, охлаждают и прибавляют 50 мл  $HNO_3$  (1:3). Растворы молибдата и ванадата аммония смешивают и добавляют 16 мл конц.  $HNO_3$ . Реактив А сохраняется длительное время в темном месте в закрытой склянке;

2 стандартный раствор дигидрофосфата калия. Приготовление: 0,438 г химически чистой дважды перекристаллизованной соли  $KH_2PO_4$  растворяют в 1 л дистиллированной воды. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг Р или 0,23 мг  $P_2O_5$ ;

3 безводный карбонат натрия  $Na_2CO_3$ , кристаллический;

4 азотная кислота  $HNO_3$ , концентрированная.

**Сущность метода.** Фосфор определяют из отдельной навески, разлагаемой сплавлением с содой. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием как обычно (п. 2.6). Если проба содержит в значительных количествах титан или цирконий, то осадок кремневой кислоты озоляют, вновь сплавляют его и водную вытяжку присоединяют к основному раствору.



Колориметрический метод определения фосфора основан на образовании окрашенного в желтый цвет фосфорнованадиевомолибденового комплексного соединения в присутствии азотной кислоты определённой концентрации.

### ***Ход работы.***

*Приготовление серии стандартных растворов.* В мерные колбы объемом 50 мл приливают от 1 до 3,2 мл стандартного раствора дигидрофосфата калия и прибавляют реактивы в следующем порядке: 2,5 мл  $\text{HNO}_3$ , 30 мл воды и 10 мл реактива А, затем колбы доливают водой до метки, перемешивают и точно через 15 мин. фотометрируют на КФК-2 при длине волны 400 нм. В качестве холостого раствора используют смесь реактивов.

*Определение фосфора колориметрическим методом.* Навеску от 0,2 до 3 г силиката сплавляют с 5-6 кратным количеством соды. Сплав растворяют в азотной кислоте и удаляют кремневую кислоту выпариванием. Сухой остаток смачивают 2,5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , заливают горячей водой и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают кремневую кислоту и промывают горячей водой. Фильтрат переносят в мерную колбу объемом 50 мл, прибавляют 10 мл реактива А и доливают водой до 50 мл. Раствор перемешивают и фотометрируют в тех же условиях, что и при построении калибровочной кривой.

## **Вопросы для самоподготовки**

1. Общая характеристика рудных и нерудных месторождений.
2. Виды проб, различаемые в современном химическом анализе.
3. Особенности отбора пробы. Требования, предъявляемые к генеральной пробе.
4. Способ отбора и размер пробы. Способы отбора пробы в потоке жидкости и газа.
5. Вода в пробах. Высушивание образцов.
6. Разложение образцов. Переведение пробы в раствор.
7. Природные алюмосиликаты. Химико-минералогическая характеристика.

8. Задачи силикатного анализа и его объём.
9. Разложение силикатных пород (кислотами, сплавлением или спеканием).
10. Методы отделения магния: в виде пирофосфата магния; осаждение оксихинолином; объёмный метод.
11. Методы определения титана: колориметрический; гравиметрический; объёмный.
12. Разложение соединений содержащих фосфор. Методы отделения фосфора: объёмный; колориметрический; гравиметрический.
13. Методы определения железа: перманганатометрический; бихроматометрический; титанометрический, комплексонометрический, колориметрический и др.
14. Определение общего содержания серы. Определение сульфатной серы. Определение сульфидной серы.

### 3 Кремнеземистая или традиционная керамика

В общем смысле керамика – это синтезированные поликристаллические неорганические неметаллические материалы, получаемые путем внешнего воздействия (изменения температуры, давления или состава окружающей среды) на исходную керамическую массу. В начальном смысле слово керамика («керamos» – глина, греч.) обозначало глину, прошедшую обжиг (или спекание) при высокой температуре. Однако современное использование этого термина расширяет его значение до включения всех неорганических неметаллических материалов. Исходным сырьем могут служить как вещества природного происхождения (алюмосиликаты, глины, кварц и др.), так и получаемые искусственно (чистые оксиды, карбиды, нитриды, отходы производства).

Керамические материалы классифицируют по химическому составу и по назначению.

Классификация керамики по химическому составу:

1) оксидная керамика: состоит из чистых оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , оксидов редкоземельных металлов, их механических смесей ( $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  и др.), твердых растворов ( $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  и др.), химических соединений (муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  и др.);

2) безоксидная керамика: материалы на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов, фосфидов, арсенидов и халькогенидов (кроме оксидов) переходных металлов и неметаллов III–VI групп периодической системы.

Классификация керамики по назначению:

- огнеупорная керамика;
- тонкая керамика;
- химически стойкая керамика;
- строительная керамика;
- техническая керамика.

Техническая керамика объединяет материалы, применяемые в различных областях современной техники, которые можно разделить на следующие группы:

- конструкционная керамика;
- инструментальная керамика;
- электрорадиотехническая керамика;
- керамика с особыми свойствами.

Керамические материалы условно делят на «традиционные» и «новые». Традиционная керамика используется в строительстве, металлургической, химической промышленности. Новая керамика используется в машиностроении, авиационной, космической промышленности в качестве конструкционного и инструментального материала, в электронике.

Основным сырьем для производства кремнеземистой керамики являются полиминеральные глины. Специфические особенности глинистых минералов позволяют рассматривать их как объекты для разработки керамических материалов различного назначения. В керамических изделиях глины выполняют две важные функции.

Во-первых, они придают массам пластичность, что необходимо для большинства используемых процессов формования – придания заготовке изделия нужной формы. Способность водно-глинистых композиций деформироваться и сохранять прочность и форму в процессе сушки и обжига является основой всех керамических процессов.

Во-вторых, глины спекаются таким образом, что происходящие при этом уплотнение и упрочнение не вызывают потери формы изделия. Очень чистые глины огнеупорны, а загрязненные плавятся при более низкой температуре.

Глинистым сырьем служат тонкообломочные горные породы различного химико-минералогического состава, встречающиеся в природе в рыхлом, пастообразном или уплотненном состоянии. При обжиге до соответствующей температуры они теряют химически связанную воду и при дальнейшем повышении температуры приобретают механическую прочность, свойственную камню. Глина является продуктом разложения и выветривания полевошпатовых и некоторых

других горных пород. В результате многовековых изменений температуры, действия солнечных лучей, мороза, дождей, ветра кристаллические горные породы растрескивались и разрушались. При химическом взаимодействии горных пород с углекислым газом воздуха, водой, породы постепенно превращались в глинистые минералы, карбонаты и кварц.

Глины характеризуют вещественным, зерновым и химическим составами.

Вещественный состав включает глинистое вещество и примеси.

Глинистое вещество представляет собой комплекс глинообразующих минералов, главные из которых - каолинит, монтмориллонит и гидрослюда (Приложение В). Все глинообразующие минералы являются водными алюмосиликатами со слоистым (пакетным) строением кристаллической решетки, при затворении водой образующие массу, способную формоваться.

Каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) имеет двухслойный пакет с одним тетраэдрическим и одним октаэдрическим слоем. Строение решетки плотное, она малоподвижна и способна прочно удерживать небольшое количество воды. Глины, состоящие в основном из каолинита, называются каолинами, размер частиц каолина менее 0,01 мм. После обжига эти глины сохраняют преимущественно белый цвет.

Монтмориллониты (монтмориллониты, нонтронит, бейделлит) интенсивно поглощают большое количество воды, прочно ее удерживают и трудно отдают при сушке; при увлажнении сильно набухают и могут увеличиваться в объеме до 16 раз. Размеры частиц монтмориллонита пластинчатой формы меньше 1 мкм. Такие глины высокопластичны, дают значительную воздушную усадку, имеют повышенную склонность к трещинообразованию в процессе сушки и вспучиванию в процессе обжига; используются в качестве добавок в массы для повышения пластичности и связующей способности.

Гидрослюда ( $0,2\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) является продуктом многолетней гидратации слюд. Кристаллическая решетка сходна с решеткой монтмориллонита, за исключением того, что некоторая часть атомов кремния здесь всегда замещена алюминием, а образовавшийся недостаток зарядов сбалансирован

ионами калия. По интенсивности связи с водой занимает промежуточное положение. Гидрослюдистые тугоплавкие глины широко применяют в производстве строительной керамики.

Химический состав глин в значительной мере характеризует их пригодность для производства изделий определенных видов и представляется следующими основными оксидами.

Кремнезем  $\text{SiO}_2$  находится в глинах в связанном и свободном состояниях. Связанный кремнезем входит в состав глинообразующих минералов, свободный представлен примесями кварцевого песка. Оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , самый тугоплавкий оксид, находится в глинах в связанном состоянии, в составе глинообразующих минералов и слюдистых примесей. По его содержанию глины подразделяют на высокоглиноземистые (свыше 45 %), высокоосновные (от 45 % до 38 %), основные (от 38 % до 28 %), полукислые (менее 28 % до 14 %) и кислые (менее 14 %). Оксиды щелочноземельных металлов -  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  входят обычно в состав карбонатов - кальцита и доломита, а в небольших количествах - в состав некоторых глинистых минералов. Щелочные оксиды натрия  $\text{Na}_2\text{O}$  и калия  $\text{K}_2\text{O}$  в количествах от 3 % до 4 % способствуют спеканию керамических масс, при больших концентрациях - повышению пористости черепка. Оксид титана  $\text{TiO}_2$  придает обожженному черепку зеленоватую окраску.

К примесям относят все составные части глинистой породы, не обладающие свойствами глинистых минералов. Включения кварца, кварцитов, гранитов, сланцев и других пород отощают глину, ухудшают ее технологические свойства: усложняют формование, обжиг, понижают прочность, а иногда и морозостойкость обожженных изделий. Оксиды железа присутствуют в глинах главным образом в составе примесей. Включения железистых минералов встречаются в виде тонкодисперсных, равномерно распределенных частиц (минерала лимонита, оксидов или гидроксидов железа) или твердых включений пирита, сидерита. Тонкодисперсные железистые примеси придают обожженному керамическому черепку различную окраску от белого до красного цвета и способствуют одновременно уменьшению огнеупорности глин и снижению температуры обжига

изделий. Повышенное содержание железистых примесей увеличивает склонность глины к вспучиванию в процессе обжига. Щелочные оксиды калия и натрия - растворимые соли, при сушке изделий выступают на поверхности, при обжиге оплавляются, образуя на ней налеты различных цветов и ухудшают эксплуатационные свойства изделий. Органические примеси при обжиге изделия сгорают, выделяя газы, что может привести к образованию черной сердцевины в черепке изделия, а в ряде случаев - к вспучиванию черепка.

Техническая керамика включает искусственно синтезированные керамические материалы различного химического и фазового состава; они обладают специфическими комплексами свойств. Такая керамика содержит минимальное количество или совсем не содержит глины. Основными компонентами технической керамики являются оксиды и бескислородные соединения металлов; кислородсодержащая керамика составляет более 90% от всего объема керамических изделий.

В производстве оксидной керамики используют в основном следующие оксиды:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $BeO$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ . Температура плавления чистых оксидов превышает  $2000\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому их относят к классу высокоогнеупорных. Она обладает высокой прочностью при сжатии по сравнению с прочностью при растяжении или изгибе. С повышением температуры прочность керамики понижается. При использовании материалов в области высоких температур важным свойством является окисляемость. Керамика из чистых оксидов, как правило, не подвержена процессу окисления и деградации структуры с течением времени.

*Две керамики считаются «элитными» - корундовая и циркониевая.*

Керамика на основе  $Al_2O_3$  (корундовая) обладает высокой прочностью, твердостью, огнеупорностью, химической стойкостью, отличный диэлектрик. В корундовых тиглях проводят плавление различных металлов и оксидов, шлаков. Корундовый материал микролит (ЦМ-332) по свойствам превосходит другие инструментальные материалы, его плотность до  $3960\text{ кг/м}^3$ , сопротивление сжатию до  $5000\text{ МПа}$ , твердость –  $92-93\text{ HRA}$ , красностойкость до  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Особенностью оксида циркония  $ZrO_2$  (циркониевой керамики) является способность к полиморфным превращениям с изменением температуры, низкий коэффициент теплопроводности. Рабочая температура керамики из оксида циркония достигает от 2000 °С до 2200 °С.

### 3.1 Структура и механические свойства традиционной керамики

Спеченный керамический материал обычно состоит из двух фаз: кристаллической и аморфной (стекловидной). Кристаллическая фаза представляет собой определенные химические соединения, твердые растворы, фазы внедрения. Аморфная фаза всегда присутствует во всех традиционных керамиках, в состав которых входит стеклообразующий оксид  $SiO_2$ . Количество стеклофазы может достигать 60 % (об.), что приводит к деградации прочностных характеристик материала.

Все спеченные керамические материалы содержат поры. Их подразделяют на две группы:

- закрытые поры – не сообщающиеся с окружающей средой.
- открытые поры – сообщающиеся с окружающей средой.

В некоторых видах керамики пористость задается и формируется целенаправленно, например, в керамических фильтрах. В технологии прочной керамики конструкционного и инструментального назначения пористость является отрицательным фактором, поскольку она снижает прочность изделий.

Пористость и плотность керамик принято характеризовать следующими показателями:

1 истинная (теоретическая) плотность  $\rho_{и}$ ,  $г/см^3$  – плотность беспористого материала;

2 кажущаяся плотность  $\rho_{к}$ ,  $г/см^3$  – плотность материала, содержащего поры;

3 относительная плотность  $\rho_{к}/\rho_{и}$  ;



4 истинная пористость  $\Pi_{и}$ , – суммарный объем всех пор, выраженный в процентах или долях к общему объему материала;

5 кажущаяся (открытая) пористость – объем открытых пор, заполняемых водой при кипячении, выраженный в процентах к общему объему материала.

Механические свойства керамики в большей степени, чем какие-либо другие, определяются её структурой и пористостью. Это предопределяет закономерности изменения механических свойств от пористости и технологических факторов. При комнатной температуре под действием механических напряжений для керамик характерно хрупкое разрушение, наступающее после незначительной упругой деформации. Керамические материалы, как и всякое твердое тело, оценивают по пределу прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и изгибе  $\sigma_{изг}$ , причем прочность конструкционной и инструментальной керамики чаще оценивается пределом прочности при изгибе.

Значительное влияние на прочность керамики оказывает микроструктура: количественное соотношение кристаллических фаз, содержание и состав стеклофазы, размер зерна, пористость. Увеличение содержания кристаллических фаз и уменьшение размера зерна ведет к росту прочности. Наличие стеклофазы в керамике в большинстве случаев приводит к снижению прочности. Поры не только уменьшают площадь поперечного сечения, но и действуют как концентраторы напряжений. Зависимость прочности керамики от пористости описывается формулой Рымкевича:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-n\Pi), \quad (3.1)$$

где  $n$  – постоянная, изменяющаяся от 4 до 7,

$\Pi$  – пористость в долях,

$\sigma_0$  – прочность беспористой керамики.

Из этой зависимости следует, что при пористости 5 % прочность снижается от 25 % до 40 % по сравнению с прочностью материала, полностью свободного от пор, а при пористости 10 % прочность снижается примерно в два раза.

Важной прочностной характеристикой керамики является способность противостоять распространению в материале трещин – трещиностойкость, которая количественно определяется критическим коэффициентом интенсивности напряжений  $K_{Ic}$ , имеющим размерность МПа·м<sup>1/2</sup>.

Третья характеристика – твердость, сопротивление керамики вдавливанию индентора.

Механические свойства керамик оценивают по модулю упругости  $E$ , модулем сдвига  $G$  и коэффициентом Пуассона.

Для большинства керамических материалов справедлив закон Гука, в соответствии с которым до предела пропорциональности растягивающее напряжение  $\sigma$  прямо пропорционально относительному удлинению  $\varepsilon$ .

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, \quad (3.2)$$

где  $\varepsilon$  – упругая деформация;

$\sigma$  – нормальное напряжение.

Модуль сдвига  $G$  входит в формулу, связывающую деформацию сдвига и касательное напряжение:

$$\gamma = \tau / G, \quad (3.3)$$

где  $\gamma$  – упругая деформация сдвига;

$\tau$  – максимальное касательное напряжение.

Коэффициент Пуассона определяется по формуле:

$$\nu = (\Delta d / d) / (\Delta l / l), \quad (3.4)$$

где  $\Delta d / d$  – относительное сужение;

$\Delta l / l$  – относительное удлинение испытуемого образца.

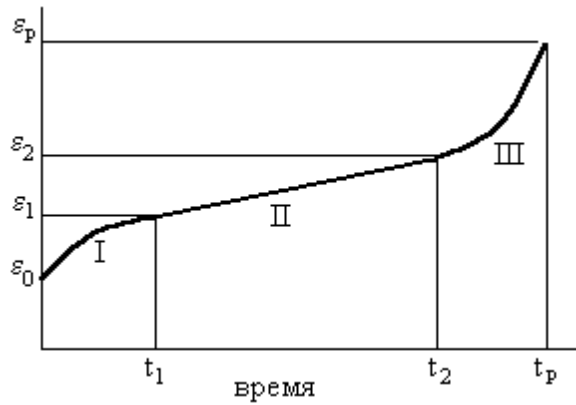
Для большинства керамик коэффициент Пуассона  $\nu$  колеблется в пределах от 0,25 до 0,3, при пластической деформации обычно равен 0,5. Между модулем упругости  $E$  и модулем  $G$  существует зависимость:

$$G = E/2(1 + \nu). \quad (3.5)$$

Главное отличие поведения керамики при нагружении при обычной (20 °С) и повышенной температуре (свыше 1000 °С) состоит в том, что при повышенных температурах керамический материал начинает испытывать пластическую деформацию.

Характер разрушения керамики в зависимости от ее фазового состава различен. Разрушение при сжатии, изгибе или растяжении происходит либо по телу стекловидной фазы, либо по кристаллам. В некоторых случаях в материалах чисто кристаллического строения разрушение происходит по границам зерен без нарушения их целостности. Если керамика содержит значительное количество стекловидной фазы, то разрушение обычно происходит в первую очередь по стеклу, обладающему меньшей прочностью.

Механические свойства керамики при высокой температуре оценивают путем измерения ползучести. Ползучесть – характерный вид необратимой деформации материала при одновременном воздействии на него высокой температуры и механического напряжения, обусловленной главным образом скольжением по границам между отдельными кристаллами или перемещениями дислокаций. Существует несколько механизмов ползучести: дислокационный, диффузионный, вязкое течение. Для керамических материалов характерен механизм ползучести, связанный с вязким течением материала по границам зерен. Различают три стадии ползучести керамики в зависимости от времени при постоянной температуре и напряжении (рисунок 3.1).



$\varepsilon_0$  – деформация, соответствующая пределу текучести керамики;

$\varepsilon_p$  – деформация керамики при разрушении;

I – участок неустановившейся ползучести; II – участок установившейся ползучести; III – участок кратковременной ползучести.

Рисунок 3.1 – Кривая ползучести керамики

Ползучесть оценивается по скорости деформации керамики в период установившейся ползучести при температурах от 1500 °С до 1800 °С и напряжении от 1 до 10 МПа:

$$d\varepsilon/dt = S \cdot e^{-Q/RT} \cdot \sigma^n, \quad (3.6)$$

где  $S$  – структурный фактор;

$Q$  – энергия активации;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – температура;

$\sigma$  – напряжение;

$n = \text{const} (1 - 2)$ .

При оценке механических свойств керамики следует учитывать тот факт, что результаты измерений в значительной степени определяются методикой подготовки образцов и проведения испытаний, в первую очередь степенью обработки поверхности, скоростью нагружения и характером распределения нагрузки.

### 3.2 Теплофизические свойства традиционной керамики

К теплофизическим свойствам керамических материалов относятся теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность и термическое расширение.

Теплопроводность характеризует скорость переноса теплоты материалом. Теплопроводность принято характеризовать уравнением теплового потока:

$$dQ/dt = -\lambda dT/dx, \quad (3.7)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;

$dT/dx$  – градиент температур.

Установлено два механизма теплопередачи в твердом теле: перенос тепла упругими колебаниями атомов – фононами и движение электронов. Для оксидной керамики характерен фононный механизм распространения тепла. Коэффициент теплопроводности оценивается величиной свободного пробега фонона. При низких температурах длина пробега фонона значительна, что связано с гармоничностью колебаний атомов. Зависимость теплопроводности от температуры имеет два участка: область, ниже характеристической температуры и область высоких температур (рисунок 3.2).

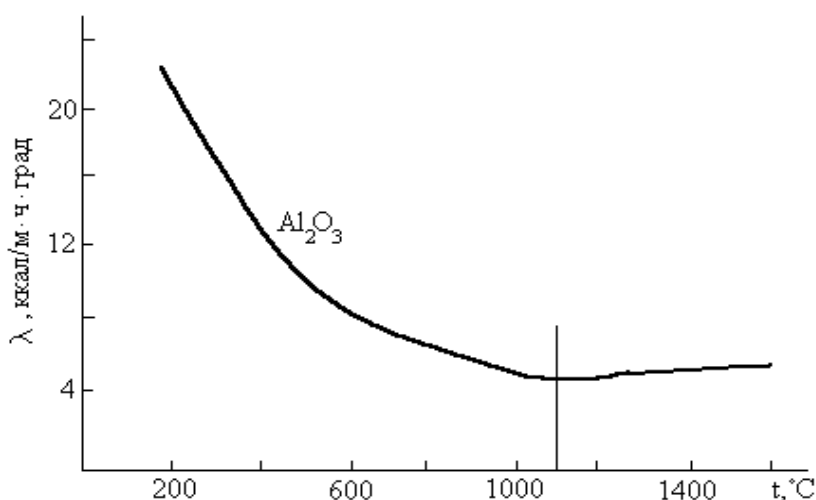


Рисунок 3.2 – Зависимость теплопроводности керамики от температуры

Термическое расширение является следствием увеличения амплитуды колебаний ее атомов или ионов относительно их среднего положения, происходящих под влиянием температуры. Керамики характеризуются средним коэффициентом линейного термического расширения (ТКЛР):

$$\alpha_{cp} = (l_t - l_{t_0}) / l_{t_0} (t - t_0), \quad (3.8)$$

где  $l_{t_0}$  – длина образца при комнатной температуре;

$l_t$  – длина образца при температуре измерения.

Термическая стойкость характеризует в определенной степени материал, но в большей степени изделие из данного материала, так как на результаты испытаний оказывают очень большое влияние размер и форма изделия.

ТКЛР оксидов обычно увеличивается с повышением температуры, что объясняется ослаблением при этом сил связи ионов в кристаллической решетке.

Огнеупорность керамических материалов определяется их температурами плавления. Температура плавления является физической характеристикой перехода кристаллического состояния вещества в жидкое и имеет строго определенное значение.

Термостойкость – способность керамического изделия выдерживать колебания температуры, не разрушаясь, в процессе ее эксплуатации. Термостойкость керамики при условии относительно медленного нагрева и охлаждения оценивают критической разностью температур, которая определяется по формуле:

$$\Delta T = \lambda \cdot (1 - \nu) \cdot \sigma_s / \alpha \cdot c \cdot \rho \cdot E, \quad (3.9)$$

где  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,

$\nu$  – коэффициент Пуассона,

$\sigma_s$  – предел прочности,

$\alpha$  – коэффициент термического расширения,

$c$  – удельная теплоемкость,

$\rho$  – плотность,

$E$  – модуль Юнга.

На термическую стойкость керамики сильно влияет ее макро- и микроструктура. Материал с зернистой структурой, как правило, более термостоек, чем плотный.

### **3.3 Основы технологии производства традиционной керамики**

Общая схема технологии производства керамики состоит из 5-х основных этапов:

- 1 получение из исходного сырья керамической массы;
- 2 формование изделия из керамической массы;
- 3 сушка отформованного изделия (заготовки);
- 4 обжиг (спекание) высушенных заготовок;
- 5 медленное охлаждение спеченного изделия вместе с печью.

В зависимости от назначения керамики разрабатывают различные методы получения исходного сырья, формования и обжига изделий. В технологии традиционной керамики используется природное сырье (глины, полевой шпат, пески), подвергнутое соответствующей обработке. Эта обработка включает в себя измельчение и смешивание компонентов, обогащение (удаление водорастворимых солей, магнитную сепарацию). Глинистые материалы сначала обрабатываются в глинорезательных машинах, подсушиваются и затем измельчаются в дезинтеграторах. Для измельчения непластичных добавок – отощителей, плавней используют дробилки, шаровые, вибрационные мельницы. После измельчения порошки просеивают через сита для получения фракций с частицами требуемых размеров. Перед формованием компоненты шихты должны быть тщательно перемешаны и иметь необходимую степень влажности. Влажность керамической массы определяется дальнейшим технологическим регламентом, в частности, способом формования, и обеспечивается добавлением в сухую керамическую массу воды, называемой водой затворения.

Для формования изделий используют методы полусухого прессования или формования пластичных масс. Прессование осуществляется на прессах различных конструкций в металлических пресс-формах либо на установках для гидростатического прессования. В первом случае достигается высокая производительность процесса, во втором – возможность получения равноплотных изделий сложной конфигурации. Полусухое прессование используют в технологии огнеупоров, стеновой керамики, электрофарфора.

В технологии керамики как традиционной, так и технической для формования изделий широко используется метод шликерного литья. Шликер получается при добавлении в исходное сырье жидкой связки в количестве от 30 % до 70 % (об.) и специальных добавок – разжижителей. Применяются три метода литья – литье водных шликеров в пористые формы, в которых материал уплотняется за счет удаления воды в поры формы; горячее литье с использованием термопластичных связующих; литье пленок из шликеров на полимерных связках – пленка образуется в результате быстрого испарения растворителя связки.

В производстве традиционной керамики важной операцией является сушка отформованных изделий, поскольку они содержат значительное количество временной связки (до 25 %). Содержание влаги после сушки не превышает 1 % – 3 %. Время сушки в зависимости от формы и толщины стенок изделия может колебаться от 6 мин до нескольких суток. Скорость сушки определяет качество формовки: высокая скорость сушки вызывает деформацию или появление трещин.

Обжиг является определяющей операцией в технологии керамики. В процессе обжига протекают следующие процессы: изменение объема отформованного изделия (усадка или рост), полиморфные и фазовые превращения, химические реакции, стеклообразование или кристаллизация. Движущей силой спекания является избыточная поверхностная энергия на границе раздела фаз порошковой системы. Различают следующие виды спекания: жидкофазное и твердофазное. При жидкофазном спекании уплотнение материала происходит за счет сил поверхностного натяжения образующейся жидкой фазы. При твердофазном спекании перенос вещества происходит за счет процессов



поверхностной, зернограничной и объемной диффузии дефектов кристаллической решетки, главным образом, вакансий. Контур места контакта частиц является источником вакансий вследствие их повышенной концентрации, а сама поверхность контакта и выпуклые поверхности частиц – стоком. Основными признаками спекания керамики являются повышение плотности и механической прочности изделия.

Процесс обжига состоит из трех периодов – нагрева, выдержки при требуемой температуре и охлаждения. Для обжига керамики применяются печи разнообразных типов и конструкций. Наиболее распространены туннельные печи непрерывного действия, в которых спекается большая часть традиционной керамической продукции. Готовые изделия охлаждают медленно во избежание растрескивания или разрушения изделий за счет термических напряжений.

## 4 Основы технологии получения традиционной керамики

### 4.1 Определение гранулометрического состава глинистого сырья

*Сущность метода.* Одним из главных факторов, определяющих физические и физико-химические свойства глины и керамической массы на ее основе, является гранулометрический состав – количественное соотношение частиц разного размера, фракций. Известно, что фракционный состав может оказывать существенное влияние на кинетику фазовых превращений при спекании керамики.

Дисперсность – одна из важнейших характеристик глинистых материалов. Дисперсные системы отличаются от компактных тел избыточной поверхностной энергией из-за высокой удельной поверхности. Удельная поверхность равна отношению суммарной поверхности частиц  $\Sigma S$  к их общему объему  $\Sigma V$  или массе  $\rho \Sigma V$  дисперсной фазы:

$$S_{y\partial} = \Sigma S \cdot K / \rho \Sigma V , \quad (4.1)$$

где  $K$  – фактор формы,  
 $\rho$  – плотность частиц.

Для сферических частиц диаметром  $d$  удельная поверхность равна:

$$S_{y\partial} = 6/d\rho \quad (4.2)$$

Для частиц произвольной формы :

$$S_{y\partial} = K \frac{6}{d\rho} . \quad (4.3)$$

Методы анализа дисперсных материалов весьма разнообразны. Объясняется это не только большим ассортиментом порошков, отличающихся своей природой и дисперсностью, но и спецификой областей их использования. В одних случаях

важно знать распределение частиц по размерам, в других – форму и средний размер частиц или удельную поверхность. Не существует универсального метода дисперсионного анализа, который даже с ограниченной надежностью может быть применен ко всему многообразию дисперсных материалов и применительно ко всем условиям их практического использования. Поэтому возникает необходимость правильного выбора способа определения дисперсности с учетом конкретных физико-химических свойств порошков и условий их применения.

Основные методы дисперсионного анализа можно сгруппировать по принципам, положенным в их основу, и по характеристикам степени дисперсности исследуемого материала, которые получаются в результате его анализа:

1) по массе фракций после механического разделения частиц просеиванием или фильтрацией:

а) *ситовый анализ*: механическое разделение частиц по крупности;

б) *седиментометрия*: использование методов отмучивания, измерения плотности столба суспензии, пофракционного осаждения, накопления осадка, отбора весовых проб, электрофотоседиментации;

в) *сепарация в потоке (гидродинамические методы)*: в вертикальных сосудах, в центробежных аппаратах;

- с вращающимся ротором;

- в «циклонах», в струйных аппаратах-ловушках, в электрическом поле.

2) по числу частиц во фракциях:

а) *счет и измерение размеров частиц*: световая микроскопия, электронная микроскопия;

б) *счет частиц с распределением их по размерам* на основе косвенных показателей: ультрамикроскопии, измерения электрических зарядов частиц, измерения рассеяния света;

- фотоимпульсным способом;

- по характеристикам светорассеяния, кондуктометрия; использование мультифрактальных методы обработки оптических изображений.

3) по условным усредненным показателям:

- а) удельной поверхности;
- б) воздухопроницаемости слоя порошка при давлении, близком к атмосферному, при протекании разреженного воздуха;
- с) адсорбции газов;
- д) по измерению скорости растворения;
- е) вычислению по функции распределения, найденной весовыми или счетными методами.

Порошкообразные материалы могут быть одно- или многокомпонентными. Частицы имеют обычно неправильную геометрическую форму и образуют полидисперсные системы. Для оценки степени дисперсности таких материалов используют различные характеристики, например, наименьший и наибольший размеры частиц, разность между наибольшим и наименьшим размерами, средний размер частиц, удельная поверхность и др. Наиболее полно дисперсность характеризуется дисперсным (гранулометрическим) составом, когда устанавливается и процентное содержание частиц каждого размера.

Для совместной характеристики размеров и формы частиц приняты понятия эквивалентного и седиментационного диаметра  $\delta_e$  и  $\delta_s$ . Диаметр частиц следует рассматривать как одномерную случайную величину, описываемую функцией распределения  $D(\delta)$  массы материала по диаметрам частиц или связанной с ней функцией  $R(\delta)$ . Обозначения кривых  $D$  и  $R$  соответственно начальным буквам немецких терминов Durchgang (проход) и Ruckstang (остаток).

Функция  $D(\delta)$  равна выраженному в процентах отношению массы всех частиц, диаметр которых меньше  $\delta$ , к общей массе порошка.

Функция  $R(\delta)$  определяется как выраженное в процентах отношение массы всех частиц, диаметр которых больше  $\delta$ , к общей массе материала. Таким образом, выполняются следующие соотношения:

$$D+R=100\%; D(\delta_{\min})=0; D(\delta_{\max})=100\%; R(\delta_{\min})=100\%; R(\delta_{\max})=0, \\ (4.4)$$

где  $\delta_{\min}$  и  $\delta_{\max}$  – наименьший и наибольший диаметры частиц исследуемого материала.

Графически функции распределения изображаются в виде кривых  $D(\delta)$  или  $R(\delta)$ , где по оси абсцисс откладываются значения одномерной случайной величины – значения диаметра  $\delta$ , а по оси ординат – количество частиц с размерами, заключенным и в данном интервале.

Вид кривых распределения может быть различным в зависимости от физико-химической природы и способа получения порошкообразного материала, в том числе и от типа оборудования, на котором произведено измельчение.

**Ход работы.** Наиболее простым и надежным методом определения зернового состава материалов является ситовой метод, сущность которого заключается в нахождении количества материала, задерживаемого на сите с отверстиями известного размера. Результаты анализа представляют в виде таблиц, графиков или функций распределения количества (массы, объема, поверхности или числа частиц) материала по размерам частиц  $x$ . Графики зависимости выражают в виде интегральных  $Q = Q(x)$  или дифференциальных  $q = q(x)$  кривых распределения. Функция распределения  $Q(x)$  обозначает содержание частиц размерами меньше  $x$ , функция  $q(x)$  – содержание частиц размерами от  $x$  до  $x + dx$ , т.е. функция  $q(x)$  является производной от функции распределения  $Q(x)$ :

$$q(x) = dQ(x)/dx. \quad (4.5)$$

Материал загружается на сито с ячейками известного размера и путем встряхивания, постукивания, вибрации разделяется на две части – *остаток* и *проход*.

Просеивая материал через набор различных сит, можно разделить пробу на несколько фракций. Размеры частиц этих фракций ограничены размерами отверстий в ситах.

Полный ситовый анализ для определения степени дисперсности измельченного материала можно производить двумя путями.

*При машинном просеве* анализируемая проба помещается на сито с наибольшими отверстиями в используемом наборе. Проход из этого сита падает на следующее, более тонкое, и так до последнего, самого тонкого. Такая последовательность позволяет сита всего набора поставить друг на друга и разделить пробы на фракции за одну рабочую операцию.

*При ручном просеве* пробу сначала помещают на наиболее тонкое сито, а полученный остаток перекалывают на следующее по крупности ячеек сито. Преимущество такой последовательности в том, что грубое зерно способствует процессу просева на наиболее тонких ситах. Анализируемая проба порошка должна быть воздушно-сухой. Если во время анализа влажность пробы изменяется, то навески и получаемые остатки следует пересчитывать на сухое вещество. Количество просеиваемого порошка зависит от площади сита, которую не следует перегружать. Рекомендуется брать пробу объемом  $100 \text{ см}^3$  и взвешивать ее с точностью  $0,01 \text{ г}$ .

Сита могут забиваться частицами, соизмеримыми с размерами ячеек, и выключать из работы значительную площадь, поэтому вместе с пробой в них помещают латунные штифты длиной  $10 \text{ мм}$  (около  $30 \text{ г}$  на каждое сито), которые во время просева способствуют разрушению агломератов. При расसेве порошка, склонного к истиранию, в качестве вспомогательных средств рекомендуется применять резиновые кубики. Поверхность кубиков должна быть гладкой, чтобы на ней не скапливался порошок.

Кисточки для ручного рассева следует применять плоские, мягкие. Кисточку держат под острым углом к полотну и проводят по поверхности материала так, чтобы избежать пыления. При слишком крутом наклоне кисточки ее волоски могут застрять в отверстиях сита и повредить его.

Порошки материалов, частицы которых могут приобретать высокие электрические заряды, рассеивают мокрым способом. Применяемая жидкость не должна влиять на просеиваемый материал. Жидкость надо подавать на сито осторожно, равномерно и при малом давлении. До промывания пробу рекомендуется смочить жидкостью и осторожно перемешать, избегая при этом

потери материала. После промывания сита просушиваются и остатки взвешиваются.

Просев можно заканчивать, если остаток на сите уменьшается не более, чем на 0,2 % в течение 2 минут. Время просева зависит от плотности, размеров и формы частиц, объема порошка, интенсивности просева, размеров отверстий сита, площади закупоренных сит и влажности воздуха. После окончания ситового анализа каждая фракция должна взвешиваться с точностью до 0,01 г. Суммарная масса всех фракций не должна отклоняться от массы исходной навески (100 %) более чем на 2 %. Для достоверности полученных результатов обычно выполняется два анализа, при этом массы соответствующих фракций должны различаться менее чем на 1 %. Результаты заносятся в таблицу 4.1.

Таблица 4. 3 – Форма отчетности

Размер ячеек сита, мкм	Масса фракций		Остаток R, %	
	Без учета потерь при расसेве			С учетом потерь при рассеве R, %
	$\Delta m$ , г	$\Delta R$ , %		
1000 – 630				
630 – 160				
160 – 40				
менее 40				

## 4.2 Приготовление керамической массы и формование образцов

Физико-химические и физико-механические свойства дисперсных систем, используемых в технологии керамических материалов, predetermined содержанием и свойствами удерживаемой ими воды, которая вступает в сложнейшее взаимодействие с поверхностью частиц твердой фазы. Способность твердых тел к взаимодействию с водой определяется свойствами этих тел: химическим и минеральным составом, типом кристаллической решетки, состоянием поверхности и многими другими факторами. Сила взаимного сцепления частиц твердой фазы predetermined, в первую очередь, величиной

энергии взаимодействия пограничных молекул воды и твердой фазы, и как следствие, толщиной прослойки жидкости между частицами, от величины которой зависят структурно-механические и реологические свойства дисперсной системы.

Пластичность глиняной массы предопределяется ее способностью деформироваться под действием внешнего давления без нарушения сплошности и сохранять полученную форму после устранения внешнего воздействия. Распространяя понятие пластичности на различные формовочные керамические массы, некоторые исследователи характеризуют пластичность как свойство структурированных дисперсных систем из твердой и жидкой фаз принимать под влиянием внешнего воздействия желаемую форму и сохранять ее после прекращения воздействия или уменьшения его величины ниже предела текучести. Понятие пластичности отождествляется со связностью керамических масс, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия между отдельными частицами через прослойки жидкой фазы или иной временной технологической связки. Связность керамических масс можно менять путем изменения соотношения твердой и жидкой фаз, и при некотором содержании влаги можно получить массу даже из непластичного материала со свойствами, которые удовлетворяют понятию пластичности. Пластичность глин характеризуется *числом пластичности*. Число пластичности соответствует количеству капиллярно-подвижной воды, которое способна удержать глина. Влагоудерживающая способность глин, прежде всего, зависит от их дисперсности. Высокодисперсные гидрофильные материалы способны образовывать с водой массы с достаточной величиной сил внутреннего сцепления (силы когезии), которые способны противостоять силам внешнего воздействия при деформации масс в достаточно широком интервале влажного состояния. Такие массы достаточно близко приближаются к свойствам пластичных тел, которые способны необратимо и без разрушения изменять свою форму под действием внешних сил.

С увеличением начальной влажности материалов, уменьшаются значения критической плотности и давления прессования. Превышение критического давления прессования сопровождается выжиманием связки или жидкой фазы,



которая, перемещаясь в менее напряженные участки системы, увеличивает неоднородность как физических, так и механических свойств массы.

Среди основных свойств, которыми должны обладать формовочные массы, можно назвать следующие:

– массы должны обладать высокой начальной однородностью, которая не должна нарушаться в процессе деформирования при напряжениях, больших динамического предела текучести;

– силы внутреннего сцепления массы (силы когезии) должны быть больше сил внешнего сцепления (силы адгезии), возникающих при контакте массы с рабочей поверхностью формующего оборудования;

– силы внутреннего трения массы должны превышать силы внешнего трения массы о рабочую поверхность формуемой машины, то есть формовочные массы должны обладать достаточно высокой вязкостью;

– массы должны формироваться при пониженной влажности, так как уменьшение влаги в массе приводит к увеличению сил внутреннего сцепления.

**Ход работы.** При затворении глины водой образуются индивидуальные структурные комплексы или кластеры, физико-химические и технологические свойства которых определяются структурой, размерами и формой глиняных частиц, толщинами водных оболочек и составом адсорбированных катионов. Пространственное распределение центров адсорбции воды на поверхности частиц зависит от давления  $p$ , определяемого формулой Томсона-Кельвина:

$$p = p_0 \exp(-gV_m/rRT), \quad (4.6)$$

$$r = r^+/\cos \delta, \quad (4.7)$$

где  $p$  и  $p_0$  – соответственно, давление над искривленной поверхностью и внешнее давление;

$g$  – поверхностное натяжение;

$V_m$  – молярный объем жидкости;

$r^+$  – радиус капилляра;

$\delta$  – краевой угол смачивания.

Радиус капилляра, краевой угол смачивания и поверхностное натяжение определяются, главным образом, микрорельефом поверхности частиц и могут существенно меняться при использовании различных типов воды затворения для одной и той же глины. Согласно соотношению Томсона-Кельвина (4.6), различия в процессах адсорбции воды с различными значениями рН в одной и той же глине могут сказываться на формировании пористой микроструктуры в системе «глина–вода» и наследоваться при термическом воздействии. Диапазон вариации внутренних параметров керамической массы, связанных с рН воды затворения и содержанием водорастворимых солей натрия, калия и т.д., особенно широк для монтмориллонитовых глин. Применение кислых растворов затворения существенно повышает поверхностную активность ионов, в частности поверхностную проводимость, удельную электропроводность поверхностных ионов или противоионов двойного электрического слоя. В процессе заполнения межслоевого пространства монтмориллонита молекулами воды появляются внутренние поверхности – внутричастичные микропоры размером менее 0,001 мкм. Ионы кислорода связываются с ионами алюминия, магния, железа и других металлов, расположенными в октаэдрическом слое. Связь между катионами, способными к обмену, и молекулами воды, находящимися в межслоевых позициях, ослабляется. Монтмориллонитовая глина, набухшая в дистиллированной воде, имеет трубчато-ячеистое микростроение из ячеек неправильной или щелевидной формы, размерами от 15 до 20 на 3-5 мкм. При кислотности воды рН 2 поры увеличиваются, стенки их утолщаются и структура размывается. В таких структурах вода удерживается гораздо сильнее.

Наиболее высокой структурной чувствительностью к напряжению прессования и эластичностью (незначительным разрушением и быстрым восстановлением связей молекул воды с поверхностью частиц после снятия нагрузки) обладает керамическая масса с кислой водой затворения (рН 2).

В рамках практической работы керамические образцы для исследования получают по традиционной технологии: готовится керамическая масса (шихта), в

глину массой 100 г. добавляется до 20 % воды с различными значениями рН 7 (дистиллированная вода) и рН 2 (кислая вода). Полученную массу перемешивают и помещают на сутки в эксикатор для равномерного распределения влаги по объему. С помощью пресса и пресс-формы производят полусухое прессование образцов в форме дисков.

### **4.3 Сушка образцов**

Технология получения керамики из дисперсных систем представляет собой непрерывную цепь количественно-качественных изменений структуры и свойств исходного сырья, вызываемых комплексом физико-химических процессов. Все функциональные свойства изделий из керамики закладываются при формировании керамической массы и ее последующей термической обработки. В исходном состоянии керамическая масса представляет собой систему, далекую от состояния термодинамического равновесия по многим параметрам. Это связано с высокой удельной поверхностью частиц, наличием сильно развитой свободной поверхности дисперсных элементов, разветвленными сетками межкристаллитных границ, микрополостями внутри порошинок, дефектностью кристаллических решеток веществ. Нагрев реализует сложный комплекс разнообразных протекающих одновременно или последовательно явлений. При температурном воздействии происходит изменение размеров, структуры и свойств исходных порошковых тел, протекают процессы поверхностной, граничной и объемной само- и гетеродиффузии, разнообразные дислокационные явления, осуществляются перенос вещества через газовую фазу, химические реакции, релаксации микро- и макронапряжений, рекристаллизация частиц. Конечные свойства определяются доминирующими процессами при термообработке глин: дегидратация, выгорание органики, появление легкоплавких эвтектик, полиморфные и фазовые превращения.

Сложную структуру кремнеземистой керамики, формирующуюся при сушке и спекании необходимо рассматривать на разных уровнях ее организации, в соответствии с иерархией структурных уровней. Твердофазные частицы шихты формируют структуру на мезо- (размеры и форма частиц) и микроуровнях (структура самих частиц). Первостепенное значение при сушке и спекании имеют процессы, связанные с содержанием и удалением воды в керамических массах.

Влагу в керамических массах по форме связи с минеральными частицами делят на химическую, физико-химическую (связанную и диффузионную) и механическую (свободную) (п. 1.2). Химическая влага входит в состав кристаллической решетки монтмориллонита и удаляется во время обжига при температурах от 550 °С до 800 °С. При этом образуется новая структура, в которую может входить вода.

Физико-химическая, или связанная влага делится на прочносвязанную (адсорбционную) и рыхлосвязанную (осмотическую). Содержание прочно связанной воды зависит от строения кристаллической решетки глинистых минералов, дисперсности и состояния поверхности частиц. Прочносвязанная вода мало подвижна, обладает вязкостью, значительно превосходящей вязкость свободной воды, и сдвиговой прочностью, что приближает ее к вязко-пластичным телам.

Адсорбционная вода находится в составе гидратных оболочек глинистых частиц. Мономолекулярный слой этой воды прочно связан с частицами минерала до температур от 200 °С до 250 °С, следующие слои жидкости связаны с частицей менее прочно. Толщина слоя полимолекулярной абсорбции составляет несколько сотен диаметров молекул. Основная часть связанной воды является рыхлосвязанной. Эта вода удерживается за счет вторичной ориентации дипольных молекул вследствие диполь-дипольного взаимодействия с молекулами прочносвязанной воды и удаляется при температурах от 110 °С до 120 °С. По мере удаления от поверхности частицы степень ориентации дипольных молекул уменьшается и деление физико-химически связанной воды на прочно- и рыхлосвязанную можно считать весьма условным. Физико-механическая, или

свободная влага содержится в макро- и микрокапиллярах керамических масс. Эта связь слабая и нарушение ее происходит уже при испарении воды в интервале температур 100 °С - 120 °С.

В процессе сушки происходит изменение форм связи влаги с материалом и ее частичное удаление путем испарения. Температурный градиент в керамике при сушке создается градиентом концентрации влаги, приводящий к ее перемещению в виде пара и жидкости. Плотность потока влаги  $q_T$  пропорциональна температурному градиенту:

$$q_T = -k\rho_0\delta \frac{\partial T}{\partial n}, \quad (4.8)$$

где  $\delta$  (град<sup>-1</sup>) – термоградиентный коэффициент;

$\partial T/\partial n$  – градиент температуры, град/м;

$\rho_0$  – плотность абсолютно сухого материала;

$k$  – коэффициент диффузии.

Скорость сушки (изменение влажности материала в единицу времени) зависит от коэффициентов диффузии влаги в окружающую среду и определяется теплопроводностью, теплоемкостью образца. Основной характеристикой перемещения влаги внутри сохнущего изделия, является коэффициент диффузии, зависящий от размеров капилляров, температуры и влагосодержания. При фиксированных значениях  $k, c, \rho$  и  $\frac{\partial T}{\partial n}$ , поток испаряющейся влаги будет зависеть от микроструктуры частиц и механизмов связи частиц с водой.

В керамической технологии наиболее распространены шихты, в которых жидкой фазой является вода. При смешивании глины с водой образуются коагуляционные структуры, во многом определяющие физико-химические свойства дисперсной системы глина-вода. Около коллоидных частиц типа  $m\text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , адсорбирующих на своей поверхности воду, образуются сольватные оболочки из прочносвязанной воды.

Молекулы физико-химической воды связаны с поверхностью частиц

адсорбционными силами, образуя вокруг частиц гидратные оболочки. Для неё характерна малая подвижность и свойства, резко отличающиеся от свойств свободной воды.

Химическая вода связана химическими силами в гидратах и кристаллогидратах. Вода конституционная находится в кристаллической решетке минерала в виде аниона  $\text{OH}^-$ , реже в виде ионов оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Кристаллизационная вода входит в состав минералов в виде нейтральных молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , занимающих определенные места. Удаление химически связанной влаги сопровождается полным разрушением структуры и образованием безводного соединения (рисунок 4.1). В начале сушки удаляется влага с поверхности изделий; скорость испарения зависит от температуры, влажности и скорости движения используемого теплого воздуха. По мере прогрева изделия влага из внутренних слоев поступает к поверхности и испаряется. Если скорость внешней диффузии значительно превышает скорость внутренней диффузии, может произойти растрескивание и деформация изделий.

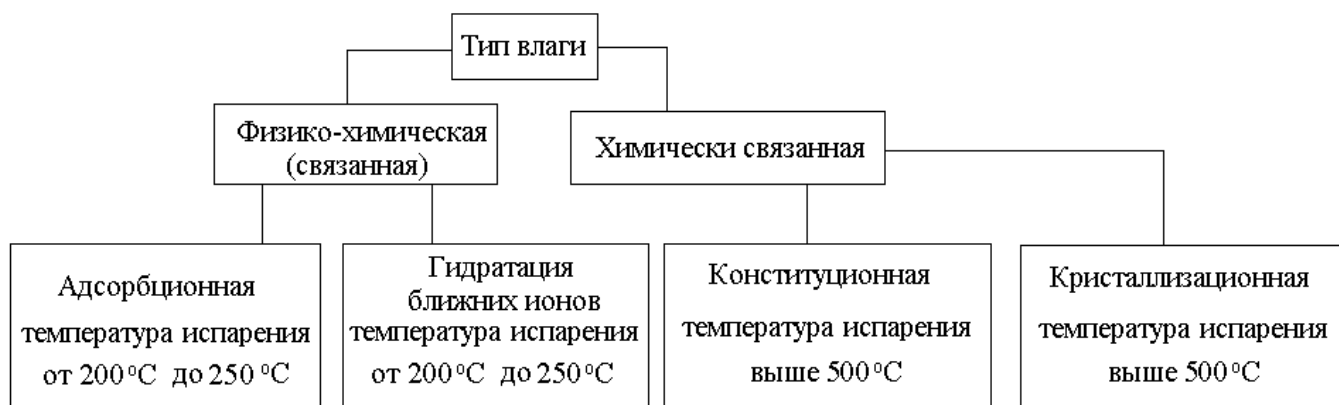


Рисунок 4.1 – Типы прочно связанной влаги, находящейся в глинистых массах

Различают три основных периода сушки керамических изделий:

- нагревание изделий до температуры теплоносителя; влажность в это время уменьшается незначительно.

- период постоянной скорости сушки – испарение влаги, поступающей из внутренних слоев изделий. Сокращение изделия в объеме, усадка.

- период окончания сушки, прекращение усадки изделий; конец сушки определяется равновесной влажностью при постоянной массе изделия.

Режим сушки обуславливается механизмами и интенсивностью перемещения воды внутри тела, а также толщиной стенок изделий. В зависимости от количества влаги в материале изменяется механизм ее перемещения. Продолжительность сушки керамических изделий колеблется в значительных пределах: в естественных условиях она составляет от 2 до 3 суток, а в сушильных устройствах – до 6 часов в зависимости от свойств массы, размера и конфигурации изделий. В наиболее совершенных сушилках процесс сушки тонкостенных фарфорово-фаянсовых изделий сокращена от 15 до 30 минут.

Сушильный шкаф предназначен для сушки образцов глинистых материалов подогретым воздухом. Под действием горячего потока воздуха из глины удаляется свободная вода, содержащаяся в порах.

Технические данные шкафа: максимальная температура сушки 340 °С; напряжение питания 220 В (вилка питания с заземляющим контактом).

### **Ход работы.**

1 Перед сушкой определяют исходные значения объема  $V_0$  и массы  $m_0$  образцов;

2 Помещают образцы в сушильный шкаф, включают его, установив температуру и отметив время;

#### *Правила работы с сушильным шкафом:*

- Положить образцы на поддоны. Включить вилку в розетку 220 В.
- Регулировочным винтом на конце контактного термометра установить необходимую температуру.

- По окончании сушки шкаф отключить.

#### Запрещается:

- Включать сушильный шкаф без разрешения инженера или преподавателя.

- Включать сушильный шкаф при открытой дверце.
- Сушить легковоспламеняющиеся и химически активные вещества.

3 Сушку производят в течение 120 – 150 минут (до постоянства массы образцов);

4 После охлаждения образцов в сушильном шкафу (около 3 часов) снова определяют их объем  $V$  и массу  $m$ ;

5 Результат процесса сушки определяют по усадке – изменению объема образцов:

$$V = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100, \quad (4.9)$$

где  $V_0$  и  $V$  – объемы образцов до и после сушки.

Определяют потерю массы:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100, \quad (5.10)$$

где  $m_0$  и  $m$  – массы образцов до и после сушки.

6 Определяют относительную погрешность измерений;

7 Результаты измерений параметров сушки заносятся в таблицу 5.2.

Таблица 4.2 – Форма отчетности

№ образца	Объемная усадка $\frac{\Delta V}{V}$ , %	Потеря массы $\frac{\Delta m}{m}$ , %
1		
2		
3		
...		



#### 4.4 Спекание (обжиг) образцов

Важнейшей задачей материаловедения является получение консолидированных материалов при условиях постоянной и строгой воспроизводимости их свойств. Свойства материала определяются его составом и структурой, которые учитываются при разработке материала. Формирование структуры при получении технического керамического материала приобретает особое значение, так как керамика хрупкий материал, что и определяет специфику ее технологии.

В исходном состоянии керамическая масса представляет собой систему, далекую от состояния термодинамического равновесия по многим параметрам. Это связано, прежде всего, с наличием сильно развитой свободной поверхности отдельных порошинок (межфазная поверхность раздела вещество – пустота) и поверхностями между дисперсными элементами структуры самих частиц (разветвленная сетка межкаристаллитных границ, микрополости внутри порошинок и др.), а также с дефектностью кристаллической решеток веществ. Структурными составляющими неконсолидированных частиц порошка являются основная фаза, включения и поры. Влияние дисперсности исходных порошков на структуру неоднозначно и по-разному проявляется при различных условиях термообработки.

Консолидация частиц и образование равновесной макрооднородной гетерогенной структуры возможно только благодаря спеканию. Спекание – это самопроизвольное уплотнение пористого тела, обусловленное тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии за счет сокращения или практической ликвидации пор путем их заполнения или вытеснения на поверхность.

Различают два основных механизма спекания: твердофазное и жидкофазное. Твердофазное спекание – спекание порошкового тела без образования жидкой фазы. Я.Е. Гегузин разделил процесс спекания на три периода. На начальной стадии, при спекании, частицы, составляющие систему, сохраняют свою индивидуальность. Суммарная поверхность контактов мала, а поры являются

непрерывной фазой. На промежуточной стадии образуется две непрерывные фазы: «фаза вещества» и «фаза пустоты». Образующиеся границы между элементами структуры спекающегося твердого тела уже не связаны с первоначальными границами частиц. Происходит рост зерен. Третья стадия характеризуется наличием разобщенных, изолированных пор, включенных в непрерывную твердую фазу; уплотнение материала на этой стадии происходит за счет уменьшения числа пор и их размеров. При более детальном анализе процессов, сопровождающих нагрев порошковых тел, выделяют шесть стадий:

- 1) развитие и возникновение связей между частицами;
- 2) образование и рост «шеек» межчастичных контактов;
- 3) закрытие сквозной пористости в порошковом теле;
- 4) сфероидизация пор;
- 5) уплотнение порошкового тела за счет усадки изолированных пор;
- 6) укрупнение (коалесценция) пор.

Развитие связей между частицами начинается с нагревом порошкового тела. Это диффузионный процесс, приводящий к образованию и развитию межчастичных границ и «шеек». Рост «шеек» характеризует начальный этап спекания. Закрытие сквозной пористости (поровых каналов) является результатом роста «шеек» и приводит к появлению изолированных групп пор или отдельных пор. При этом общий объем пор в порошковом теле уменьшается и происходит его уплотнение (усадка). С ростом «шеек» связана и сфероидизация пор, когда вещество с некоторых участков поверхности пор перемещается в область межчастичного контакта, а сами поры округляются.

Усадка сферических изолированных пор – одна из наиболее важных стадий спекания, требующая высоких температур и длительного нагрева. Только ее завершение может привести к получению беспористого порошкового тела, но часто это оказывается экономически нецелесообразным или практически недостижимым. Одновременно с усадкой идет и коалесценция пор, которая не изменяет общей пористости.

Спекание с участием жидкой фазы – самый распространенный случай

спекания керамики. Рассматривают два случая жидкостного спекания: в отсутствии взаимодействия твердой фазы с жидкой и при взаимодействии твердой фазы с жидкой. Спекание многофазовой керамической массы, содержащей стеклофазу, может сопровождаться заполнением пор между зернами кристаллической фазы без их взаимодействия с жидкой стекловидной фазой.

Процесс жидкостного спекания протекает в три стадии. На первой стадии при некоторой умеренной температуре образуется жидкая фаза. Под влиянием сил поверхностного натяжения частицы сближаются и вся система уплотняется. Если объем жидкой фазы превышает объем пустот, то жидкость может заполнить эти пустоты и дальнейшего уплотнения не произойдет. Если жидкой фазы недостаточно или она не смачивает твердую фазу, то возможно частичное твердофазовое спекание. На второй стадии при повышении температуры идет основной процесс растворения твердой фазы и по мере насыщения расплава продолжается кристаллизация из расплава этой же кристаллической фазы. В первую очередь растворяются более мелкие частицы, и выпадающие кристаллы переосаждаются на более крупные. Протекает процесс перекристаллизации через жидкую фазу, состав которой обогащается растворяемым веществом. Растворяются зоны контактов зерен, центры их сближаются, в результате чего происходят усадка и уплотнение спекаемого тела. На третьей стадии завершается перекристаллизация и образуется жесткий кристаллический каркас. Этому процессу способствует хорошее смачивание жидкой фазы, её способность проникать во все поры.

Наибольшее влияние на скорость усадки оказывает размер частиц. Поверхностное натяжение жидкофазовой составляющей в керамических массах существенно не меняется и решающего влияния на спекание не оказывает.

В производстве кремнеземистой керамики часто используют твердожидкостное спекание, при котором взаимно накладываются реакции в твердых фазах и с участием расплава. Скорость твердофазового периода невелика и возрастает при увеличении доли эвтектических расплавов, в которых происходит частичное или полное растворение компонентов шихты из которых осуществляется кристаллизация новых фаз. Повышение дисперсности частиц

исходных компонентов и температуры способствует увеличению скорости реакций. В глинистых минералах появляются вакансии на местах, ранее занятых  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ . Примеси способствуют образованию аморфных фаз, разновидностей стеклофаз и существенно ускоряют реакции, заполняя зазоры между твердыми частицами и перемещая их под действием сил поверхностного натяжения. На заключительном этапе существенно возрастает число твердых частиц, не разделенных жидкой прослойкой, которые взаимно «срастаются» с образованием жесткого «скелета».

Для оценки скорости спекания в присутствии жидкой фазы используют уравнения Френкеля:

$$\frac{x^2}{r} = \frac{3 \sigma \tau}{2 \eta}, \quad (4.11)$$

Кингери - Бергу:

$$\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{3 \sigma \tau}{4 \eta r}, \quad (4.12)$$

Скорохода:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{3 \sigma}{4 r \eta} A, \quad (5.13)$$

где  $x$  – радиус перемычки между двумя зернами;

$r$  – радиус частицы,

$\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;

$\eta$  – коэффициент вязкости;

$\tau$  – время спекания;

$V$  – объем;

$\rho$  – плотность;

$\Pi$  – пористость;

$A = \frac{\Pi(3 - \Pi)(1 - \Pi)^2}{1 - 2\Pi}$  – эмпирический коэффициент.

Во всех случаях скорость жидкофазного спекания прямо пропорциональна поверхностному натяжению на границе жидкость-твердая фаза и обратно пропорциональна вязкости жидкой фазы и размеру частиц твердой фазы.

Кинетика процесса припекания однофазных частиц может быть описана уравнением вида:

$$x^n(\tau) = A(T)\tau, \quad (4.14)$$

или

$$x^n \sim \tau, \quad (4.15)$$

где  $n$  – показатель степени, зависящий от конкретного транспортного механизма;

$x^n(\tau)$  – изменение радиуса межчастичного контакта во времени;

$A(T)$  – функция, конкретный вид которой зависит от температуры, геометрии приконтактного участка и тех констант вещества, которые определяют основной механизм припекания (температуры плавления, температуры кипения, дефектности частиц, состояния поверхности частиц, химического состава материала и др.).

С учетом изменения радиуса частицы:

$$\left(\frac{x^n}{a^n}\right)(\tau) = A(T)\tau. \quad (4.16)$$

Для механизма вязкого течения:

$$x^2 \sim \tau, \Delta L \neq 0, \quad (4.17)$$

где  $\Delta L$  – изменение расстояния между центрами частиц.

Для объемной диффузии при наличии стока в области контакта:

$$x^5 \sim \tau, \Delta L \neq 0. \quad (4.18)$$

В нагреваемом теле возможны такие механизмы транспорта вещества, как перенос через газовую фазу, поверхностная и объемная диффузия, вязкое течение. Поверхностная диффузия на всех стадиях спекания приводит к увеличению и

упрочнению межчастичных контактов. Рост контакта  $\frac{x^7}{a^3} \sim \tau$ , поверхностная диффузия вносит наиболее значительный вклад в формирование свойств тела на стадиях спекания.

Процесс спекания относится к важнейшему процессу, протекающему при изготовлении различных силикатных и других тугоплавких материалов и определяющему в значительной степени свойства получаемых продуктов. С увеличением степени спекания изделий возрастают их плотность, прочность, твердость, химическая стойкость и др.

### *Ход работы.*

1 Спекание образцов проводится в печах типа СНОЛ на воздухе при температурах от 900 °С до 1000 °С со скоростью нагрева 6 °С/мин. Температура спекания, время выдержки варьируются в соответствии с задачей исследования. Охлаждают образцы вместе с печью.

2 Кинетика спекания оценивается по технологическим параметрам – объемной усадке и изменению массы.

Объемную усадку определяют по изменению объема высушенных образцов после обжига по формуле (4.9), потерю массы – по формуле (4.10).

3 Определяют относительную погрешность измерений.

4 Результаты измерений параметров спекания заносят в таблицу 4.2.

## 4.5 Определение плотности керамических образцов

Часто используют понятие «относительной плотности», которая представляет собой отношение плотности рассматриваемого вещества к плотности другого вещества при определенных физических условиях. Относительная плотность является безразмерной величиной.

Простейшим и наиболее распространенным является метод измерения плотности жидкости ареометром (слово «ареометр» образовано из греческих слов «araios» - жидкий и «metreo» - мерю). Принцип действия ареометра, представляющего собой полое стеклянное тело, основан на законе Архимеда. Глубина погружения плавающего ареометра зависит от плотности жидкости.

На применении закона Архимеда основано измерение плотности жидкости или твердого тела методом гидростатического взвешивания. Подвешенный к коромыслу весов стеклянный поплавочный ареометр взвешивают поочередно в воздухе, дистиллированной воде и испытуемой жидкости. По результатам взвешивания определяют объем поплавка и массу жидкости в этом объеме, а затем подсчитывают искомую плотность жидкости.

При измерении плотности твердого тела методом гидростатического взвешивания необходимо взвесить тело последовательно в воздухе и дистиллированной воде. Разность результатов обоих взвешиваний позволяет определить объем тела, а, следовательно, и его плотность. Гидростатическое взвешивание производится либо на специальных гидростатических весах, либо на весах общего назначения.

Третьим, наиболее точным, но и самым трудоемким методом является измерение плотности при помощи пикнометра.

Для определения плотности жидкости пикнометром сначала определяют его массу, а затем взвешивают пикнометр, заполненный последовательно дистиллированной водой и испытуемой жидкостью. По этим данным определяют плотность жидкости.

## 4.6 Определение открытой и общей пористости в керамических материалах методом водопоглощения

Пористостью называется совокупность мелких пор, образующихся в материале в процессе его изготовления или эксплуатации. Пористость представляет собой отношение суммарного объема пор порошкового тела к полному объему тела. Порой называют несплошность произвольной формы размерами в среднем от 0,01 мкм до нескольких миллиметров в спеченном или литом материале. Поры делятся на две категории – открытые, сообщающиеся с поверхностью тела, и закрытые – не сообщающиеся с поверхностью тела. Отношение объема пор, не сообщающихся с внешней средой, к объему тела, называется закрытой пористостью. Открытой пористостью называется отношение суммарного объема открытых пор к полному объему тела.

Для определения параметров пористой структуры материалов разработано большое число методов, отличающихся границами применимости, чувствительностью и получаемой информацией. Один из методов – метод водопоглощения. Определение пористости данным методом стандартизировано ГОСТ 2409 - 80 «Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения водопоглощения, кажущейся плотности, открытой и общей пористости». Водопоглощением называется способность материала впитывать и удерживать воду, зависит она от величины открытой пористости и смачиваемости материала.

Сущность метода заключается в том, что высушенный образец взвешивают, насыщают жидкостью, смачивающей образец, но не взаимодействующей с ним. После этого образец взвешивают в насыщающей жидкости и на воздухе. На основании приведенных взвешиваний вычисляют водопоглощение  $W$ , кажущуюся плотность  $\rho_{каж}$ , открытую  $P_{откр}$  и закрытую пористость  $P_{зекр}$  по следующим формулам:

$$W = \frac{(m_{нас} - m_{сух})}{m_{сух}} 100\%, \quad (4.20)$$



$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}} \rho_{\text{ж}}}{(m_{\text{нас}} - m)}, \quad (4.21)$$

$$P_{\text{откр}} = \frac{(m_{\text{нас}} - m_{\text{сух}})}{(m_{\text{нас}} - m)} 100\%, \quad (4.22)$$

$$P_{\text{общая}} = \frac{(\rho - \rho_{\text{каж}})}{\rho} 100\%, \quad (4.23)$$

где  $m_{\text{сух}}$  – масса сухого образца;

$m$  – масса гирь, уравновешивающих насыщенный жидкостью образец при взвешивании его в жидкости;

$m_{\text{нас}}$  – масса образца, насыщенного жидкостью;

$\rho$  – плотность компактного материала образца;

$\rho_{\text{каж}}$  – кажущаяся плотность образца;

$\rho_{\text{ж}}$  – плотность насыщающей жидкости.

### **Ход работы.**

1 Измеряют массу сухих образцов  $m_{\text{сух}}$  с помощью весов, погрешность определения массы не должна превышать 0,5 мг.

2 Взвешенные образцы кипятят в дистиллированной воде в течение 4 часов и затем выдерживают этой воде в течение суток.

3 Методом гидростатического взвешивания определяют массу образцов в воде.

4 Для определения массы образцов, насыщенных жидкостью,  $m_{\text{нас}}$ , их извлекают, быстро вытирают влажной салфеткой и сразу же взвешивают на этих же весах.

5 Для каждого образца производят не менее 10 измерений, поскольку для получения надежных результатов необходима достаточно большая выборка значений и статистическая обработка измерений.

6 Полученные данные заносят в таблицу 4.3.

Таблица 4.3 – Форма отчетности

№ измерения	Плотность компактного образца $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Кажущая плотность $\rho_{каж}$ , кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение $W$ , %	Открытая пористость $P_{откр}$ , %	Общая пористость $P_{общ}$ , %
1					
2					
3					
...					

#### 4.7 Анализ пористости в керамических материалах

В исследовательской и производственной практике порошковых материалов крайне важна информация о размерах и форме структурных составляющих – порах, зернах и включениях. Методы оптической микроскопии как весьма доступные и информативные получили широкое распространение. Оптическая микроскопия (ОМ) обеспечивает измерение объектов размером обычно от 500 до 1 мкм (при использовании специальных объективов), растровая и просвечивающая электронная микроскопия (РЭМ и ПЭМ) эффективно используются для исследования объектов от 1 до 0,0001 мкм. Если методы ОМ и ПЭМ позволяют получить контуры частиц и их размеры, то РЭМ дает более подробную информацию и о рельефе за счет формирования изображения отраженными вторичными электронами.

Всегда важно оценить количество и форму пор, их распределение по размерам. Микроскопические методы эффективны как для получения качественной информации о пористости, так и для полуколичественных и количественных измерений.

Для определения пористости целесообразно использовать увеличение 100 или 200 крат для пор размерами более 50 мкм и увеличение свыше 500 для пор меньших размеров. Оценка пористости спеченных материалов заключается в просмотре нетравленной поверхности шлифа, выборе характерного участка, то есть участка, который полностью представляет исследуемую поверхность шлифа и

проведении серий измерений в соответствии с одним из количественных методов: точечного (метода Глаголева), линейного метода или метода площадей.

Шлифом называется полированная поверхность сечения металла или другого твердого тела, подготовленная для визуального макроскопического или микроскопического исследования.

Точечный метод является наиболее простым, так как позволяет с достоверной степенью точности быстро определить величину пористости (объемное содержание пор). В этом анализе используют «метод полей» Глаголева, сущность которого заключается в том, что количество точек, попавших на изучаемую структурную составляющую (в данном случае, поры), при наложении на изображение (или микрофотографию) равномерной сетки точек (рисунок 4.2), пропорционально объемному содержанию этой составляющей:

$$V_n = \frac{n_1}{n} 100\%, \quad (4.24)$$

где  $V_n$  – объемное содержание пор;

$n_1$  – число узлов сетки, попавших на поры;

$n$  – общее число узлов сетки.

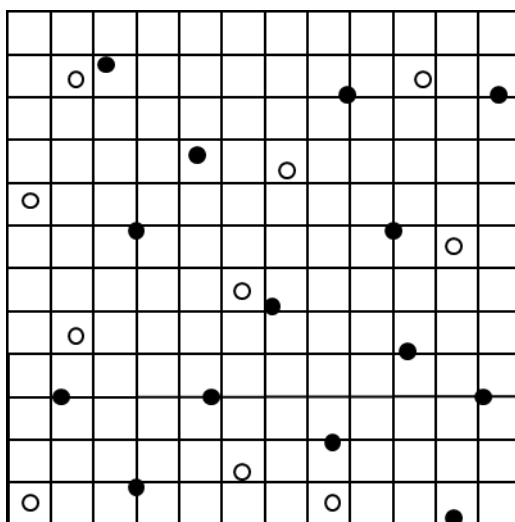


Рисунок 4.2 – Точечный метод оценки пористости спеченных материалов

Метод площадей используется при анализе структурных составляющих, объемная доля которых в спеченном материале невелика (крупные изолированные поры, включения). Он сводится к измерению площади случайных сечений пор на определенной площади шлифа. Суммируя площади всех измеренных микроучастков, занятых порами, относят их к общей площади исследованного шлифа и определяют объемное содержание пор по формуле

$$V = \frac{S_1}{S} 100\%, \quad (4.25)$$

где  $V$  – объемное содержание пор;

$S_1$  – суммарная площадь, занятая порами;

$S$  – общая исследованная площадь. Метод площадей является самым точным и надежным, однако весьма трудоемким.

Более простым и достаточно точным методом определения объемного состава материала является линейный метод. Этот метод основан на том, что объемная доля структурной составляющей, в том числе и пор, пропорциональна доле длины секущей линии, проходящей через эту составляющую в объеме (или на шлифе). Линейный метод сводится к измерению и суммированию длин отрезков прямой линии, проходящей через данную структурную составляющую на определенной длине секущей линии (рисунок 4.3). Объемное содержание пор находят по формуле

$$V = \frac{L_1}{L} 100\% , \quad (4.26)$$

где  $V$  – объемное содержание пор;

$L_1$  – суммарная длина отрезков случайной секущей, проходящей через структурную составляющую;

$L$  – длина случайной секущей.

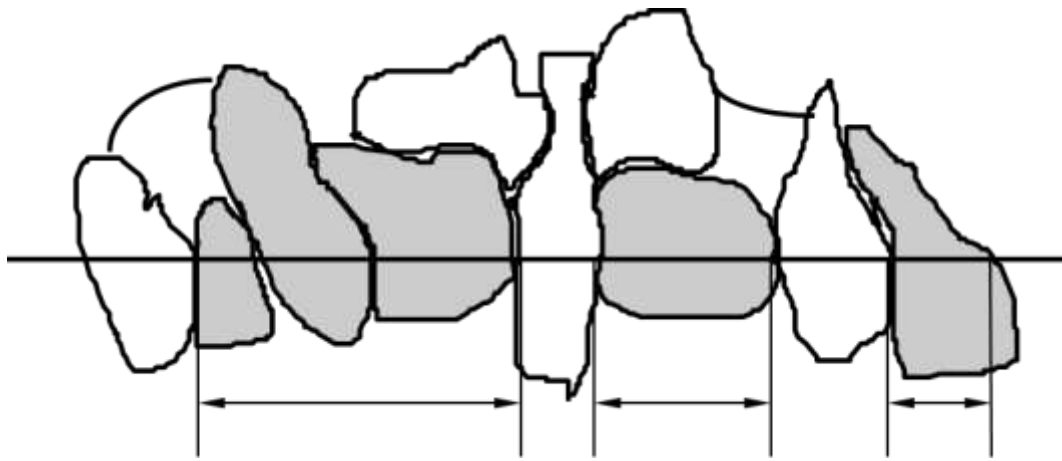


Рисунок 4.3 – Определение структурного объемного состава материала линейным методом

Суммируя все отрезки по восьми секущим, отнеся эту сумму к общей длине секущих, по формуле (4.27) определяют объемную долю пор. Методом площадей (планиметрическим методом) целесообразно определять пористость и объемное содержание включений только в случае крупных образований. Находят площадь каждой поры и затем значения суммируют.

Точность линейного метода в общем случае определяется количеством измеренных в процессе анализа отрезков, объемной долей структурной составляющей, ее дисперсностью и характером структуры. Точность же всех трех изложенных выше методов также зависит от тщательности приготовления шлифа. Для количественной оценки величины структурной составляющей целесообразно использовать линейный метод. При этом измеряют линейные размеры структурных составляющих, характеризуемых величиной диаметра, если сечение имеет форму круга или близкую к ней, и длинами хорд, отсекаемых на случайной секущей прямой сечениями структурных составляющих. Средний линейный размер определяют по формуле:

$$L = \frac{\sum l_i}{m}, \quad (4.27)$$

где  $L$  – средний линейный размер структурной составляющей;

$l_i$  – длина секущей, проходящей через структурную составляющую;

$m$  – число измеренных отрезков секущих.

Для полной оценки структуры спеченных материалов важно знать характер их распределения по размерам, что оказывает существенное влияние на свойства изделий. Характер распределения структурных составляющих анализируют с помощью построения гистограмм.

Исследование микроструктуры спеченных материалов проводят на специально приготовленных плоских поверхностях – шлифах. Приготавливают их путем обработки выбранной поверхности с помощью абразивных материалов-наборов наждачной бумаги. Последовательно переходят от грубого к более тонкому, при этом каждый раз шлиф поворачивают на  $90^\circ$ . При изготовлении шлифов необходимо правильно ориентировать плоскость шлифа, так как характер микроструктуры, размеры, форма и распределение пор зависят от метода прессования и направления приложенного давления. Для удобства шлифования или полирования образцы монтируют различным способом: закрепляют в зажимах, державках, струбцинах, заливают эпоксидной смолой или запрессовывают в пластмассу.

В качестве абразивов используют порошки электрокорунда, карбида кремния и алмазные порошки, нанесенные на бумагу или ткань (наждачная шкурка). Переходя к очередному номеру шлифовальной шкурки, шлиф промывают чистым бензином или спиртом для удаления частиц более крупного абразива, затем сушат фильтровальной бумагой и меняют направление шлифования на  $90^\circ$ .

После обработки шлифа шкурками переходят к шлифовальным пастам. Наиболее часто используют пасты из оксидов алюминия и хрома с несколько увеличенным содержанием связующих веществ – стеарина или парафина, которые служат для предотвращения попадания частиц абразивного материала в поры шлифа. Пасты наносят на плотную бумагу или сукно (фетр). При смене паст шлиф также необходимо промывать бензином или спиртом. Самая ответственная и сложная часть шлифовки – полирование поверхности, за время которой удаляются с поверхности только очень тонкие царапины. Полировку проводят с помощью

алмазных паст, нанесенных на плотную бумагу, драп или фетр, а затем окончательно промывают и сушат.

Качество полировки шлифов контролируют визуально в оптическом микроскопе при небольшом увеличении. Поверхность шлифа должна быть зеркальной, не иметь царапин, рисок, следов шлифования и «хвостов», свидетельствующих о выкрашивании структурных составляющих. Поверхность шлифа должна находиться в одной плоскости, не иметь «завалов».

#### **Ход работы.**

- 1 Снимают 2-3 соседних участка.
- 2 Изготавливают микрофотографии (общее увеличение должно быть не ниже  $\times 1000$ ) и всю дальнейшую работу по определению характеристик спеченного материала проводят с полученными фотографиями.
- 3 В зависимости от размеров структурных компонентов выбирают метод количественной оценки: если диаметр типичной поры не более  $1\text{ мкм}$ , то используют точечный метод, если более – то линейный или планиметрический (метод площадей).
- 4 Определяют объемное содержание пор или другой структурной составляющей, находят среднее значение, относительную погрешность, среднее отклонение от среднего значения и другие необходимые величины в зависимости от поставленной задачи в соответствии с правилами статистической обработки результатов измерений. Для определения среднего размера поры, зерна или включения используют линейный метод.
- 5 Составляют отчет с кратким обсуждением результатов анализа.

### **4.8 Определение удельной теплоемкости керамических образцов**

В исследовании влияния теплофизических процессов на свойства гетерогенных систем применяются экспериментальные и расчетные методы, имеющие своей целью прогнозирование свойств и поведения материала при

воздействии температуры. Такие характеристики теплофизических свойств, как удельная теплоемкость, коэффициент теплопроводности, температуропроводность, термостойкость могут использоваться для описания изменений структуры, которые происходят при спекании керамических материалов, так как они зависят от температуры и их можно считать структурно чувствительными.

Удельная теплоемкость керамического материала представляет собой важный информационный сигнал о состоянии, термодинамической устойчивости последнего и в соответствии с этим варьировать внешние и внутренние управляющие параметры технологических процессов. В большинстве случаев, в керамической шихте для кремнеземистой керамики изменения внутренних параметров связаны с фракционными составами и водой затворения. К основным внешним управляющим параметрам относят режимы спекания (скорость нагрева, температуру и время выдержки при спекании).

Экспериментальное определение удельной теплоемкости керамических материалов является трудоемким, поскольку для интерпретации результатов необходима большая статистическая выборка, которую далеко не всегда можно обеспечить.

**Ход работы.** Значения удельной теплоемкости  $c$  определяют неразрушающим способом, позволяющим за серию экспериментов проследить изменения значений  $c$  в температурном диапазоне от 80 °С до 120 °С. Температурный интервал измерений обеспечивает максимальные изменения в значениях теплоемкости, связанные с испарением и удалением свободной воды.

Для определения удельной теплоемкости образцов с погрешностью не более 15 % используют установку ЛКТ-8, изготовленную научно – техническим центром «Владис» г. Москвы. Печь – термостат состоит из плиты, окруженной теплоизолирующим кожухом. В плиту встроены два тепловыделяющих элемента (ТВЭЛ) и датчик температуры. Температура печи в диапазоне от 20 °С до 120 °С измеряют с разрешением 1°С.

1 Определяют мощность тепловых потерь калориметра, для чего строят график линейной зависимости температуры печи от времени  $T(t)$  с интервалом 20



°С при фиксированных мощностях нагрева  $W_1$  и  $W_2$  (20 и 30 Вт соответственно); рабочая мощность составляет 25 Вт.

2 Находят мощность потерь  $W'$  и теплоемкость системы (калориметра)  $C_0$  по формулам:

$$\begin{aligned} W' &= (W_1 \Delta t_1 - W_2 \Delta t_2) / (\Delta t_1 - \Delta t_2); \\ C_0 &= (W_2 - W_1) \Delta t_1 \Delta t_2 / (\Delta T (\Delta t_1 - \Delta t_2)) \end{aligned} \quad (4.37)$$

3 Эталонем служит алюминиевый тигель массой 0,063 кг и теплоемкостью 950 Дж/кг·К. В него помещают керамические образцы.

4 Значения удельных теплоемкостей определяют по соотношению:

$$c = \{[(W - W_x) \Delta t] / \Delta T - Q_T\} / m, \quad (4.38)$$

где  $W$  – номинальная мощность калориметра;

$W_x$  – мощность тепловых потерь калориметра при постоянной мощности нагрева  $W$ ;

$m$  – масса образца;

$\Delta T$  – постоянный температурный интервал (10 °С);

$\Delta t$  – измеряемый временной интервал;

$Q_T$  – тепло, потребляемое эталоном (тиглем).

5 Теплоемкость определяют в диапазоне температур от 60 °С до 120 °С с постоянным интервалом 10 °С. Для каждого образца проводят не менее трех испытаний.

## Вопросы для самоподготовки

- 1 Классификация керамических материалов.
- 2 Механические свойства керамики.
- 3 Теплофизические свойства керамики.
- 4 Основные технологические этапы производства керамических материалов.
- 5 Определение удельной поверхности дисперсных систем. Основные методы дисперсионного анализа.
- 6 Пластичность и свойства глиняной формовочной массы.
- 7 Типы влаги в керамических массах.
- 8 Спекание и его основные механизмы.
- 9 Определение плотности керамических образцов.
- 10 Понятие открытой пористости.
- 11 В чем заключается метод водопоглощения?
- 12 Микроскопические методы анализа пористости.
- 13 Удельная теплоемкость керамических образцов: метод определения.

## **Заключение**

Изучив материал, представленный в учебном пособии, студент будет знать основные виды силикатного сырья, их типичные составы, особенности отбора проб и современные методы силикатного анализа, а также физико-химические процессы получения материалов на основе алюмосиликатов.

Освоение материала, изложенного в пособии, способствует развитию умения отбора представительных проб, проведения расчетов, необходимых для количественного содержания основных оксидов в силикатах, а также умения интерпретировать экспериментальные данные.

Выполнение практических работ позволит студентам приобрести опыт работы с химическими реактивами и посудой, определения малых примесей в анализируемых пробах и практически отработать последовательность действий для реализации технологии получения керамических материалов на основе природных алюмосиликатов.

## Список использованных источников

- 1 Основы аналитической химии: в 2 кн. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения / под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
- 2 Новый справочник химика и технолога: в 6 ч. Часть 1. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. – СПб.: АНО НПО «Мир и Семья», АНО НПО «Профессионал», 2002. – 988с.
- 3 Артеменко, А.И. Справочное руководство по химии /А.И. Артеменко, И.В. Тикунова, В.А. Малеванный. – М.: Высшая школа, 2003. – С. 244-245.
- 4 Матренин С.В., Техническая керамика: учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
- 5 Андриевский, Р.А. Порошковое материаловедение / Р.А. Андриевский. – М. : Металлургия, 1991. – 205 с.
- 6 Бакунов, В.С. Особенности технологии высокоплотной технической керамики. Регулирование структуры при спекании / В.С. Бакунов, Е.С. Лукин // Стекло и керамика, 2008. – № 7. – С.17 – 21.
- 7 Ходаков, Г.С. Современные методы измерения дисперсности промышленных порошков и суспензий / Г.С. Ходаков // Заводская лаборатория. – 1988. – №7. – С. 12–17.
- 8 Ходаков, Г.С. Седиментационный анализ высокодисперсных систем / Г.С. Ходаков, Ю.П. Юдкин. – М. : Наука, 1980. – 344 с.
- 9 Лотов, В.А. Взаимосвязь водно-физических, структурно-механических и теплофизических свойств влажных дисперсных материалов / В.А. Лотов // Стекло и керамика, 2000. – № 5. – С. 17-21.
- 10 Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем / В.А. Лотов. – Томск : Изд-во ТПУ, 2006. – 202 с.
- 11 Рабухин, А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных соединений: учебник / А.И. Рабухин, В.Г. Савельев. – М. : ИНФРА-М, 2004. – 304 с. – ISBN 5-16-001927-8.
- 12 Горшков, В.С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких

соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М. : Высш. шк., 1988. – 400 с.

13 Каныгина, О.Н. Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. – 192 с.

14 Шишелова, Т. И. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах : учеб. пособие / Т.И. Шишелова, Т.В. Созинова, А.Н. Коновалова. – Издательство «Академия Естествознания», 2010. – 47 с.

15 Ишанходжаева, М.М. Физическая химия. Часть 1. Диффузия в системах с твердой фазой : учеб.-метод. пособие / М.М. Ишанходжаева. – СПбГТУРП. – СПб., 2012. – 35 с.

16 Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М. : Металлургия, 1991. – 431с.

17 Тихи, Ю. Обжиг керамики / Ю. Тихи. - М. : Стройиздат, 1988. – 344 с.

18 Ивенсен, В.А. Феноменология спекания / В.А. Ивенсен. – М. :Металлургия. – 1985. – 247 с.

19 Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пащенко. – М.: Высшая школа, 1986. – 397 с.

20 Шиманский, А.Ф. Физическая химия композиционных и керамических материалов : курс лекций / А.Ф. Шиманский. – Красноярский государственный университет. Химический факультет, 2008. – 57 с.

21 Балкевич, В.Л. Техническая керамика : учеб. пособие для студентов хим.-технолог. специальностей / В.Л. Балкевич. – 2-е изд. , перераб. и доп. – М. : Стройиздат, 1984. – 256 с.

22 Каныгина, О. Н. Микрореология кирпичных глин Оренбуржья [Электронный ресурс] / Каныгина О. Н., Кравцова О. С., Волков Е. В. // Вестник Оренбургского государственного университета, 2014. – № 1. – С. 93-97. Режим доступа: [http://vestnik.osu.ru/2014\\_1/18.pdf](http://vestnik.osu.ru/2014_1/18.pdf)

23 Кушнарера, О. П. Ионообменные свойства природной монтмориллонит содержащей глины Оренбургской области [Электронный ресурс] / Кушнарера О.

П., Каныгина О. Н. // Вестник Оренбургского государственного университета, 2017. - № 9 (209). – С. 23-26. Режим доступа: [http://vestnik.osu.ru/2017\\_9/5.pdf](http://vestnik.osu.ru/2017_9/5.pdf)

24 Каныгина, О. Н. Природные глины Оренбуржья как сырье для получения функциональной керамики [Электронный ресурс] / Каныгина О. Н., Анисина И. Н. // Вестник Оренбургского государственного университета, 2015. – № 10. – С. 291-293. Режим доступа: [http://vestnik.osu.ru/2015\\_10/71.pdf](http://vestnik.osu.ru/2015_10/71.pdf)

25 Физико-химические процессы синтеза алюмосиликатной керамики [Текст] : учебное пособие для аспирантов, обучающихся по программам высшего образования по направлению подготовки 03.06.01 Физика и астрономия / [О. Н. Каныгина и др.]; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. образования «Оренбург. гос. ун-т». - Оренбург : ОГУ, 2016. - 106 с. : ил.; 6,56 печ. л. - Библиогр.: с. 99-101. - ISBN 978-5-7410-1618-3. Режим доступа: [http://artlib.osu.ru/web/books/metod\\_all/32850\\_20170113.pdf](http://artlib.osu.ru/web/books/metod_all/32850_20170113.pdf)

26 Оптико-физические методы регистрации слабых структурных откликов дисперсных глинистых систем на воздействие микроволнового излучения [Электронный ресурс] / Четверикова А. Г., Каныгина О. Н., Филяк М. М., Савинкова Е. С. // Измерительная техника, 2017. – № 11. – С. 27-31. – 6 с.

27 Анисина, И. Н. Содержание элементного железа как метка для контроля спекания алюмосиликатной керамики [Электронный ресурс] / Анисина И. Н., Каныгина О. Н. // Стекло и керамика, 2017. – № 11. – С. 33-36.

28 Каныгина, О. Н. Физические методы исследования веществ [Электронный ресурс] : учебное пособие для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 011200.62 Физика / О. Н. Каныгина, А. Г. Четверикова, В. Л. Бердинский; М-во образования и науки Рос. Федерации, Федер. гос. бюджет. образоват. учреждение высш. проф. образования «Оренбург. гос. ун-т», Каф. общ. физики. – Оренбург : ОГУ. – 2014. ISBN 978-5-7410-1222-2. Режим доступа: [http://artlib.osu.ru/web/books/metod\\_all/9655\\_20160226.pdf](http://artlib.osu.ru/web/books/metod_all/9655_20160226.pdf)

29 Муканова, А. Ж. Проблемы создания порового пространства в кремнеземистой керамике для экологически чистых фильтров [Электронный ресурс] / Муканова А. Ж., Каныгина О. Н. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета, 2013. – № 3 (25). – С. 77-79.

**Приложение А.**  
**Типичные силикаты**



Пироксены



Нефелины





Амфиболы



Кианит



Берилл



Родонит – марганцевый силикат

**Приложение Б.**  
**Основные глинистые минералы**



Каолин

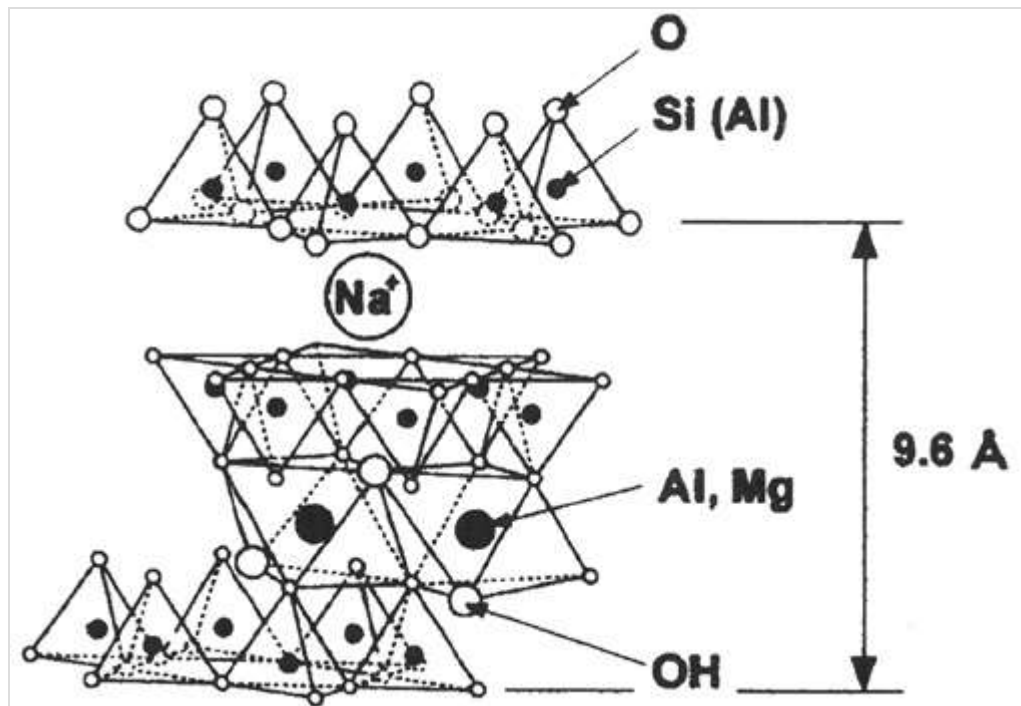


Монтмориллонит

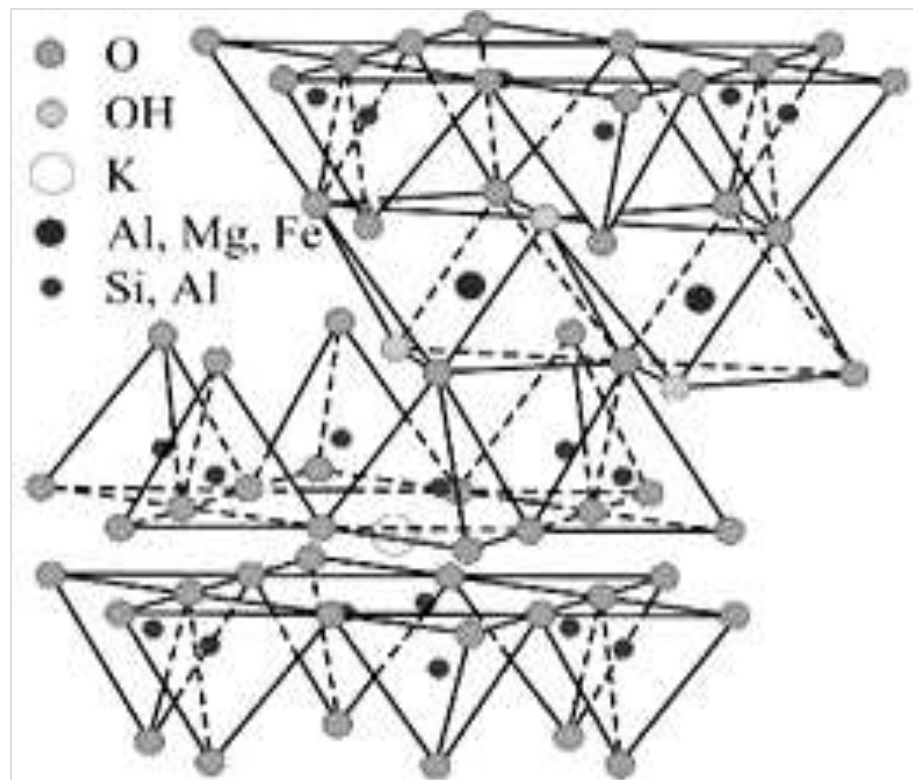


Гидролюда

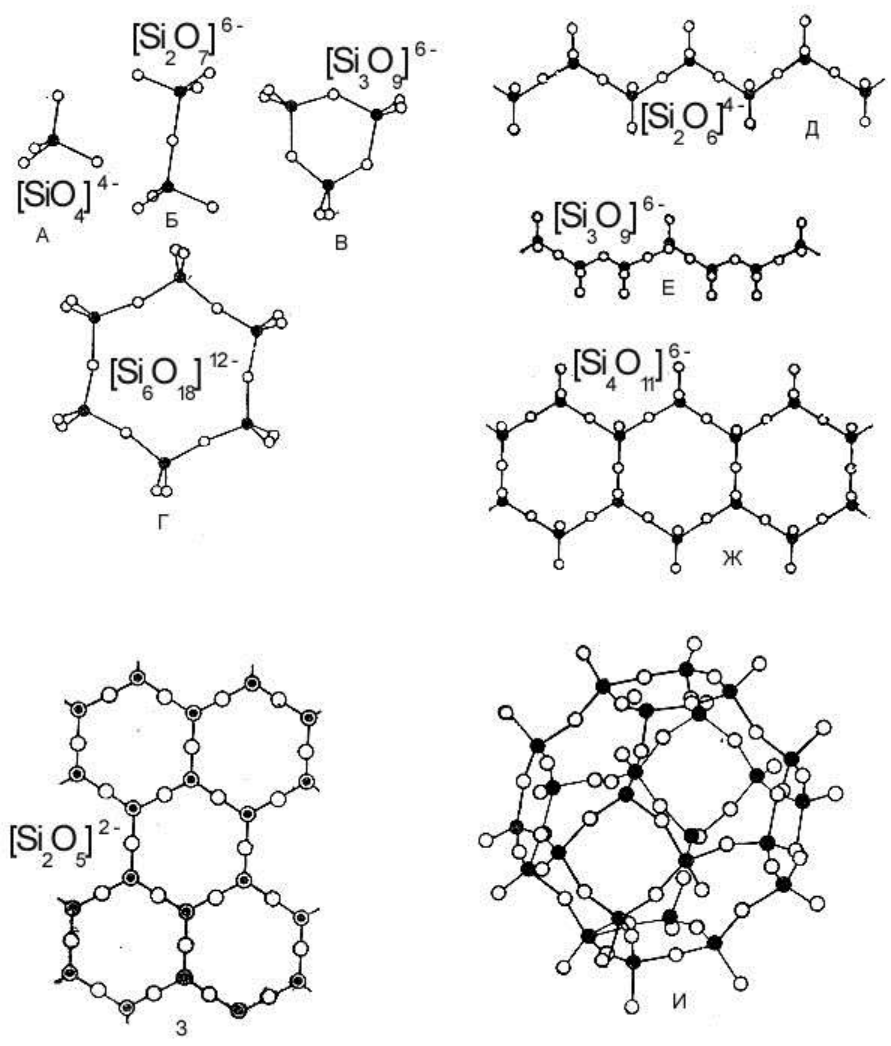
## Структура слоистых силикатов



Структура каолинита



Структура монтмориллонита



Схемы расположения кремния и кислорода в силикатах