



**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ДГТУ)**

УТВЕРЖДЕНО
на заседании кафедры
«Строительные материалы»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе

**«Исследование различных способов объемного окрашивания керамического
черепка»**

Ростов-на-Дону
2017

Методические указания к лабораторной работе по теме «Исследование различных способов объемного окрашивания керамического черепка». – Ростов н/Д: Донской государственный технический университет, 2017. – 15 с.

Приведены основные способы получения окрашенного черепка при производ-стве стеновой и архитектурно-строительной керамики, изложены положитель-ные стороны и недостатки различных способов окрашивания, методика приго-товления масс и материалы применяемые для окрашивания керамических масс, а также необходимые испытания полученных образцов.

Предназначены для обучающихся бакалавриата и магистратуры по направлению подготовки 08.03.01 и 08.04.01 «Строительство» и направления 29.03.04 «Технология художественной обработки материалов».

Составители: ст. преп. Я.В. Черевкова

ассист. Ю.В. Терехина

канд. техн. наук, доц. А.А. Наумов

Рецензент: канд. техн. наук, доц. А.В. Козлов

ВВЕДЕНИЕ

Возросшие масштабы жилищного строительства в последнее время увеличили спрос на долговечные облицовочные материалы для наружной отделки зданий. Одним из лучших облицовочных материалов является керамика. Она обладает многими положительными качествами: долговечностью, прочностью, цветоустойчивостью, красивым видом и хорошей декоративностью, а стоимость по сравнению с другими видами отделок с учетом эксплуатации зданий в течение 50 лет в 2 – 5 раз дешевле. Широко распространенный способ облицовки кирпичных зданий керамической плиткой не всегда оправдывается, так как крепление плиток на цементных растворах к поверхности стены не связывает их с конструкцией, несмотря на отличные качества керамической плитки. При штучной кладке самым эффективным облицовочным материалом являются лицевые керамический кирпич и камни, они выполняют одновременно функции конструктивного и облицовочного материала.

К сожалению, в подавляющем большинстве случаев окраска лицевого кирпича ограничена красно-коричневым цветом, с небольшой вариацией оттенков, хотя современная архитектура жилых домов и зданий общественного назначения ориентирована на разнообразие цветов оттенков. Стремление архитекторов к светлой окраске зданий современных городов увеличило спрос на лицевой кирпич светлых тонов, при этом для облицовки фундаментов и цокольных этажей чаще всего используется темные облицовочные материалы. В последнее время для этих целей стал применяться колотый кирпич, имитирующий природный камень.

В связи с этим производство лицевого кирпича разнообразной окраски в настоящее время является актуальной задачей. Один из методов достижения этой

цели - способ объемного окрашивания. Рекомендации по использованию этого способа учитывают конкретные сырьевые материалы и технологию.

СПОСОБЫ ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА

Одним из важнейших требований, предъявляемых к сырью для производства фасадной керамики, является способность давать после обжига ровный цвет светлых тонов без пятен и выцветов, а при введении красителей - равномерно окрашиваться в соответствующие цвета.

Цвет глины после обжига зависит от количества и характера примесей и меняется от белого до черного. Легкоплавкие глины после обжига обычно имеют жёлтые, красные и бурые тона.

На цвет обожженной глины в значительной степени влияет наличие в ней соединений железа, оксида титана, марганца, органических примесей, карбонатных включений.

Цветные керамические массы можно получить несколькими способами, но надо иметь в виду, что окраску любых цветов воспринимают практически только светложгущиеся глины, которые являются малораспространенными и соответственно дорогими. Ниже приводятся основные способы получения цветных керамических масс:

- использование смесей естественно окрашенных глин и кремнистых пород;
- ввод в массу природных красителей — это гематитовые, марганцевые, железные руды, а также мумия, охра, мел, глауконитовый песок и др;
- ввод в массу красящих оксидов — железа, марганца, хрома, кобальта, никеля;
- затворение массы растворами некоторых солей — хлориды, сульфаты, нитраты вышеперечисленных металлов;
- использование жаростойких керамических пигментов;
- химическое отбеливание керамического черепка;

- использование отходов промышленности – цветной металлургии, гальванических производств т.д.

При этом необходимо учитывать экономические факторы. К примеру, керамические пигменты довольно дороги, поэтому окрашивание всего тела кирпича по экономическим соображениям в большинстве случаев невыгодно.

ВЫПОЛНЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

Данная работа выполняется группой студентов, разделенных на четыре бригады, выполняющие отдельные части общей темы с последующим обобщением полученных результатов всей группой.

1. Исследование способа отбеливания керамического черепка введением в глину тонкомолотого известняка.

Способ отбеливания керамического черепка основан на введении тонкомолотого известняка в глину и его взаимодействии с оксидами железа при температуре 750 - 1000 °С в процессе обжига изделия.

Известно, что крупные включения карбонатов кальция или магния в глине после обжига превращаются в CaO и MgO, поглощают влагу из воздуха, образуя гидроксиды, и, значительно увеличиваясь в объеме, разрушают изделие. Поэтому при отбеливании глины надо добавлять тонкомолотый известняк. Остаток на сите 5100 отв/см² (сито 0085) не должен превышать 5 % и должен быть равномерно перемешан с глиной.

Известь в тонкомолотом состоянии лучше реагирует с составляющими глины при обжиге, после чего теряет способность гидратироваться.

Опытным путем установлено, что для получения керамического черепка определенного цвета соотношение оксидов в массе должно быть следующим:

$$\text{для черепка розового цвета } \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,4;$$

желтого - $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,3;$

светло-желтого - $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}} = 0,2.$

Количество добавляемого известняка до отбеливания рассчитывают по формуле $I = \frac{A_{ж.г} - M_{ж.и}A_{к.г}}{0,4M_{ж.и}},$

где I – добавка известняка к глине, %; $A_{ж.г}$ – содержание Fe_2O_3 в глине, %; $A_{к.г}$ – содержание CaO в глине, %; $M_{ж.и}$ – необходимое отношение $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$; 0,4 –

условно принятое содержание CaO в известняке в долях единицы.

Если химический состав глины помимо Fe_2O_3 содержит и FeO , то содержание FeO нужно пересчитать на Fe_2O_3 по формуле $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,2 \text{ FeO}$, где FeO – количество закиси железа в глине; Fe_2O_3 – количество закиси железа, пересчитанное на оксид, %.

В этом случае величина $A_{ж.г} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}'_3.$

Интенсивность отбеливающего действия CaCO_3 зависит также от температуры обжига. Поэтому для выбора оптимальной температуры обжига необходимо сделать пробные обжиги при различных температурах.

Основной задачей работы является исследование зависимости интенсивности отбеливания керамического черепка от количества добавки тонкомолотого известняка и температуры обжига изделия. Работа выполняется бригадой студентов в количестве 2 - 3 человек в течение 8 учебных часов.

Методика исследования. Легкоплавкую глину с известным химическим составом предварительно высушивают, измельчают на бегунах или в лабораторной дробилке и просеивают через сито с размерами отверстий 1 мм.

По химическому составу глины рассчитывают количество тонкомолотого известняка, которое надо добавить к глине для получения черепка розового, желтого и светло-желтого цвета.

Для испытуемой глины без добавок известняка и с добавками различного количества известняка определяют нормальную формовочную влажность органолептическим способом.

Для этого к навеске глины (или глины с добавками известняка) массой 150г постепенно добавляют воду небольшими порциями. После каждой добавки воды пробу тщательно перемешивают шпателем на стекле. Нормальной формовочной влажностью обладает проба в том случае, если последующая добавка воды в количестве 0,5 см³ приводит ее в такое состояние, при котором она начинает прилипать к тыльной стороне ладони.

Подсчитать нормальную формовочную влажность испытуемой глины можно после высушивания подготовленной пробы до постоянной массы. Для этого пользуются обычным весовым способом (сушка в сушильном шкафу), спиртовым, методами радиационной сушки, карбидной сушки и пр.

Расчет нормальной формовочной влажности проводят по формулам:

$$W_a = \frac{m_1 - m_2}{m_2} 100 \%, \quad W_o = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100 \%,$$

где W_a - абсолютная влажность, %; W_o – относительная влажность, %; m_1 – масса влажной пробы, г; m_2 – масса абсолютно сухой пробы, г.

Определить нормальную формовочную влажность можно и приборными способами: с помощью иглы Вика, широко используемая для определения нормальной густоты и сроков схватывания цементов. Определение проводят следующим образом. Из испытуемого теста в стальной цилиндрической форме изготавливают образец высотой 50 мм и диаметром 35 мм и помещают его на площадку прибора под иглу. Масса всей перемещающейся части прибора вместе с иглой должна составлять (300 ± 2) г. Опустив иглу до соприкосновения с

поверхностью образца, предоставляют ей возможность свободно погружаться в тесто. Испытуемая масса характеризуется нормальной формовочной влажностью в том случае, если в течение 5 минут игла опускается на глубину 4 см.

Изготовление образцов фасадной керамики способом введения тонкомолотого известняка производят следующим образом.

К трем навескам воздушно-сухой глины (~ по 150 г) добавляют рассчитанное количество известняка для получения образцов розового, желтого и светло-желтого цвета. Известняк должен иметь тонкость помола, соответствующую полному проходу через сито 0085. К четвертой навеске глины известняк не добавляют; она предназначена для изготовления контрольных образцов ("нулевое" испытание). Порошки глины и известняка тщательно перемешивают до получения однородной смеси и затворяют количеством воды, необходимым для получения теста нормальной формовочной влажности.

Из подготовленных четырех масс формируют по три плитки размером 60×30×15 мм и маркируют каждый образец условным обозначением, в котором должны быть указаны номер группы, подгруппы, бригады студентов, предполагаемый цвет после обжига и температура обжига. Например, условное обозначение 1 – 2 – 3 – р – 950 означает, что образец изготовлен студентами первой группы, второй подгруппы, третьей бригады, предполагаемый цвет после обжига – розовый, температура обжига 950 °С.

После формовки образцы высушивают в сушильном шкафу до остаточной влажности 3...5 % и обжигают партии по четыре плитки в каждой при температурах 950, 1000 и 1050 °С (сушку и обжиг образцов проводят лаборанты во внеучебное время).

Готовые образцы осматривают, отмечая при этом цвет, наличие дефектов (трещин и деформаций). Кроме того, определяют среднюю плотность и прочность при сжатии образцов. Результаты определений записывают в таблицу по форме:

Маркировка образца	Количество добавки и известняка по массе, %	Температура обжига, °С	Цвет образца после обжига	Средняя плотность образцов, г/см ³	Прочность, МПа		Примечание
					При сжатии	При изгибе	

По полученным данным делают вывод об оптимальном количестве добавки тонкомолотого известняка и оптимальной температуре обжига для получения изделия розового, желтого и светло-желтого цвета.

2. Исследование способа химического отбеливания керамического черепка ортофосфорной кислотой при получении фасадных керамических изделий. Для получения лицевого кирпича из легкоплавких глин с отбеленной поверхностью отформованные и высушенные изделия обрабатывают ортофосфорной кислотой и затем высушивают и обжигают по обычной технологии.

Метод химического отбеливания основан на реакции взаимодействия ортофосфорной кислотой с гематитом α - Fe_2O_3 , обуславливающим красный цвет керамического черепка после обжига. Отбеливание происходит за счет образования бесцветных фосфатов железа FePO_4 и FePO_7 .

С экономической точки зрения для химического отбеливания керамики более рационально применять ортофосфорную кислоту, полученную экстракционным способом, как более дешевую (по сравнению с кислотой, полученной термическим способом).

Основной задачей работы является исследование зависимости интенсивности отбеливания поверхностного слоя керамического черепка, полученного из легкоплавких глин, от времени выдерживания его в ортофосфорной кислоте и температуры обжига.

Работа проводится бригадой студентов в количестве 3 - 4 человек в течение 8 учебных часов.

Методика исследования. Легкоплавкую глину, применяемую в исследованиях, предварительно высушивают, измельчают на бегунах или в лабораторной дробилке и просеивают через сито с размером отверстий 1 мм.

По методике, изложенной ранее (см. первую часть), определяют величину нормальной формовочной влажности глины.

Из исследуемой глины формируют партию образцов в количестве 15 шт. Для этого берут 750 г глины, готовят из нее массу с нормальной формовочной влажностью и с помощью формочек формируют образцы 60×30×15 мм. Полученные образцы делят на серии по три штуки (всего пять серий). Каждая серия образцов должна отличаться временем выдержки в ортофосфорной кислоте: 0 (контрольная серия), 2, 4, 6 и 8 мин. Образцы маркируют с помощью маркировочных штампов. В маркировке указывают: номер студенческой группы, подгруппы, бригады, время выдержки в ортофосфорной кислоте и температуру обжига. Три образца каждой серии должны обжигаться при разных температурах: 900, 950, 1000 °С. Обжиг при более высоких температурах не рекомендуется из-за возможного разложения белых фосфатов. После того как образцы замаркируют, на них наносят усадочные метки с помощью штангенциркуля или специального накалывающего приспособления. Для удобства последующих вычислений расстояние между усадочными метками делают равными 50 мм.

Отформованные и замаркированные образцы высушивают лаборанты кафедры вне учебного процесса. Высушенные образцы (за исключением трех контрольных) помещают в ванночку с ортофосфорной кислотой таким образом, чтобы они были погружены в кислоту на 1/2 высоты, и выдерживают разное количество минут: вторую серию – 2 мин, третью - 4 мин, четвертую – 6 мин,

пятую – 8 мин. После выдержки в сушильном шкафу при температуре $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут их затем обжигают в лабораторных муфельных печах при соответствующих температурах: 900, 950 и 1000 $^{\circ}\text{C}$. Время обжига 4 - 6 часов. После обжига образцы осматривают, сравнивают по цвету, определяют среднюю плотность, величину общей усадки и прочность при сжатии и изгибе.

Результаты испытаний записывают в таблицу по форме:

Маркировка образца	Время выдержки в ортофосфорной кислоте, мин	Температура обжига, $^{\circ}\text{C}$	Цвет лицевой поверхности после обжига	Средняя плотность образцов, кг/с^3	Прочность, МПа		Примечание
					При сжатии	При изгибе	

По полученным данным делают вывод об оптимальном времени выдержки образцов в ортофосфорной кислоте и оптимальной температуре обжига.

3. Исследование способа объемного окрашивания образцов фасадной керамики марганцевой рудой. Одним из перспективных способов получения фасадных керамических изделий из легкоплавких глин является распространенный за рубежом, а также получающий развитие в нашей стране метод объемного окрашивания массы сравнительно недефицитными добавками – марганцевыми, хромитовыми и железными рудами.

В нашей стране институтом ВНИИСТРОМ разработан способ объемного окрашивания массы при получении лицевого глиняного кирпича марганцевой рудой низкого сорта, которая может быть выделена для производства лицевого кирпича.

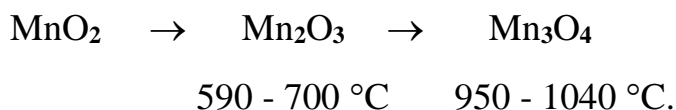
Объемное окрашивание глиномассы марганцевой рудой позволяет получить лицевой кирпич темного цвета – от коричневого до черного. Такой кирпич может

быть использован для облицовки цоколей домов и различных архитектурных вставок.

Марганцевые руды второго сорта, применяемые для окрашивания лицевого кирпича, содержат 50...53% MnO . В качестве примесей в них содержатся кварцевый песок, карбонатные и глинистые породы.

Основным минералом марганцевых руд является манганит $\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnO}_2$, содержащий гидрат закиси марганца. Кроме манганита в руде имеется другой марганцевый минерал – пиролюзит $\beta - \text{MnO}_2$ (безводный диоксид марганца).

Цвет обожженного кирпича при введении в состав керамической массы марганцевой руды определяется в основном образованием в процессе обжига минерала гаусманита, представляющего собой буровато-черную закись марганца Mn_3O_4 :



Гаусманит – наиболее устойчивый марганцевый оксид в диапазоне температур 940...1100°C.

Основной задачей работы является исследование зависимости интенсивности окрашивания керамического черепка и свойств получаемых изделий от количества вводимой в массу марганцевой руды и температуры обжига. Работа проводится бригадой студентов в количестве 3...4 человек в течение 8 учебных часов.

Методика исследования. Для изготовления образцов применяют легкоплавкую глину, предварительно высушенную, измельченную на бегунах или в лабораторной дробилке и просеянную через сито с размерами отверстий 1 мм. Марганцевую руду также предварительно высушивают, подвергают помолу в

лабораторной шаровой мельнице и просеивают через сито с размерами отверстий 0,1 мм.

Для применяемой в работе глины определяют величину нормальной формовочной влажности. Марганцевую руду вводят в состав формовочной массы в количестве от 1 до 10 % от массы сухой глины (возможно и большее количество). Для более равномерного распределения руды по всей формовочной массе ее вводят в виде шликера, а количество воды шликера учитывается при расчете количества воды затворения формовочной массы.

Для проведения исследований изготавливают шесть (или более – по указанию преподавателя) серий образцов по три образца в каждой серии. Первая серия образцов – контрольная, в состав формовочной массы этой серии марганцевую руду не вводят. Следующие серии образцов отличаются количеством введенной руды: 1, 3, 5, 7 и 10 % (количество руды может быть изменено преподавателем). Для изготовления каждой серии образцов берут по 150 г воздушно-сухой глины, добавляют рассчитанное количество марганцевой руды в виде шликера и вводят необходимое количество воды для получения массы нормальной формовочной влажности. Компоненты тщательно перемешивают до получения однородной массы, из которой формуют три образца 60×30×15 мм. Образцы маркируют с помощью маркировочных штампов. В маркировке указывают: номер студенческой группы, подгруппы, бригады, количество вводимой руды и температуры обжига образца. После того как образцы замаркируют, на них наносят усадочные метки с помощью штангенциркуля или специального накалывающего приспособления. Для удобства последующих вычислений расстояние между усадочными метками делают равным 50 мм.

Отформованные образцы всех серий высушивают в сушильном шкафу до влажности 3 - 5 %. Высушенные образцы перед обжигом комплектуют в три

партии таким образом, чтобы образцы одного и того же состава обжигались при разных температурах: 950, 1000, 1050 °С.

При необходимости сушку и обжиг образцов проводят не сами студенты, а лаборанты кафедры вне учебного процесса.

После обжига и остывания образцы осматривают, отмечая при этом цвет, наличие трещин и деформаций, а также определяют общую усадку, среднюю плотность и прочность образцов при сжатии и изгибе.

Результаты испытаний записывают в таблицу по форме:

Маркировка образца	Количество марганцевой руды, % по массе	Температура обжига, °С	Цвет образца после обжига	Прочность, МПа		Усадка общая, %	Средняя плотность, кг/м ³	Примечание
				При сжатии	При изгибе			

По результатам таблицы строят графики зависимости свойств образцов (прочности, средней плотности, усадки) от количества введенной добавки марганцевой руды.

По полученным данным делают выводы о зависимости интенсивности окрашивания керамического черепка от количества введенной марганцевой руды и температуры обжига. В зависимости от интенсивности окрашивания и от свойств полученных образцов делают вывод об оптимальном содержании марганцевой руды в составе формовочной массы и оптимальной температуре обжига изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Августиник А.И. Керамика. - Л.: Стройиздат, 1975.
2. Мороз И.И. Технология строительной керамики. – Киев: ВШ, 1980.
3. Наназашвили И.Х. Строительные материалы, изделия и конструкции: Справочник. – М.: ВШ, 1990.
4. Кашкаев И.С., Шейман Е.Н. Производство глиняного кирпича. – М.: ВШ, 1974.
5. Кашкаев И.С., Никитин И.А., Володин Н.Н. Производство лицевых керамических изделий. – М.: Стройиздат, 1977.