

Влияние триоксида молибдена на свойства облицовочной строительной керамики на основе малопластичной глины

А.С. Акимова, Е.С. Пикалов

Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

Аннотация: В работе представлены результаты изучения зависимостей физико-механических свойств облицовочной керамики от применения триоксида молибдена. Добавка совместно с борной кислотой вводится в шихту на основе малопластичной глины. Исследуемый керамический материал получали при помощи полусухого прессования при максимальной температуре обжига 1050 °С. Обе применяемые добавки являются плавнями, способствуя жидкофазному спеканию и эффекту самоглазурования поверхности материала. При этом триоксид молибдена также позволяет уменьшить вязкость стекловидной фазы и повысить степень ее кристалличности. Установлено оптимальное количество триоксида молибдена, позволяющее эффективно повысить прочность и морозостойкость керамики. Практическое применение разработанного состава шихты позволит применять сырье низкого качества для получения облицовочной строительной керамики с высокими эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: облицовочная керамика, триоксид молибдена, малопластичная глина, борная кислота, плавень, жидкофазное спекание, самоглазурование.

Введение

Керамика широко применяется с древних времен и на сегодняшний день остается одним из самых распространенных материалов в строительстве, машиностроении, приборостроении и других отраслях [1-3]. В свою очередь, в строительстве керамика применяется в качестве стенового, облицовочного, отделочного и теплоизоляционного материала, как для наружных, так и для внутренних работ, являясь эффективной альтернативой другим строительным материалам [4-6].

В то же время запасы керамического сырья высокого качества ограничены и в большинстве случаев использование доступной сырьевой базы не обеспечивает производство продукции, отвечающей нормативным показателям и сравнимой с аналогами, присутствующими на рынке в настоящее время. В связи с этим, актуальными направлениями исследований являются возможности по расширению сырьевой базы, подбор функциональных добавок и технологических параметров для производства

керамики с высокими показателями основных эксплуатационных свойств [7-9].

Кроме того, производство керамики в большинстве случаев сопряжено с высокими затратами энергоресурсов на создание усилий при формовании, нагрев и поддержание высоких температур при обжиге. В условиях постоянного роста цен на энергоресурсы большое значение имеет поиск путей по снижению энергоемкости производства.

Перспективным путем решения актуальных для производства строительной керамики проблем может быть использование глинистого сырья низкой пластичности с подбором добавок, обеспечивающих его жидкофазное спекание при обжиге. Малопластичные глины являются распространенным природным сырьем и их применение позволит не только расширить сырьевую базу для строительной керамики, но и обеспечит возможность применения глин высокой пластичности в других отраслях [10, 11].

Однако малопластичные глины не могут быть использованы напрямую без функциональных добавок, так как полученные из них изделия отличаются низкими показателями физико-механических характеристик и склонностью к трещиностойкости. В то же время эти показатели могут быть изменены за счет жидкофазного спекания, при котором образуется плотный спекшийся черепок. Жидкофазное спекание проводится при высоких температурах, что повышает энергоемкость производства, или за счет добавок, снижающих температуру его проведения – плавней.

Одним из авторов данной работы ранее доказывалась возможность получения облицовочной керамики, соответствующей нормативным требованиям по прочности, водопоглощению и морозостойкости, из малопластичной глины при введении триоксида молибдена и борной кислоты в качестве флюсующе-упрочняющих добавок [12].

Целью данного исследования является определение зависимостей физико-механических характеристик керамики от количества триоксида молибдена и определение его оптимального содержания в составе шихты.

Объекты и методы исследования

Основным сырьевым компонентом для получения керамического материала являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области следующего состава (в мас. %): 67,5 SiO₂; 10,75 Al₂O₃; 5,85 Fe₂O₃; 2,8 CaO; 1,7 MgO; 2,4 K₂O; 0,7 Na₂O [10, 12]. Для используемой глины характерно число пластичности, равное 5,2 [10], и, в соответствии с ГОСТ 9169-2021, она является малопластичной. Перед использованием глину высушивали до постоянной массы при температуре 130 °С и измельчали до получения фракции с размером частиц не более 0,63 мм.

В качестве плавней были использованы борная кислота марки В 2-го сорта по ГОСТ 18704–78, содержащая не менее 98,6 мас. % основного компонента, и триоксид молибдена марки Ч по ТУ 6-09-4471–77, содержащий не менее 99 мас. % основного компонента.

Применяемые материалы перемешивали в две последовательных стадии: в сухом состоянии и с добавлением 8 мас. % воды до получения однородной керамической шихты. Образцы получали из шихты при давлении прессования 15 МПа и максимальной температуре обжига 1050 °С. При этом борную кислоту вводили в количестве 6 мас. %, что обеспечивает жидкофазное спекание керамики при температуре 1050 °С [12].

У образцов определяли среднюю (кажущуюся) плотность (ρ , кг/м³), водопоглощение (В, %) и морозостойкость (М, циклы) по ГОСТ 7025-91, прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$, МПа) и изгиб ($\sigma_{изг}$, МПа) по ГОСТ Р 58527-2019, теплопроводность (λ , Вт/(м·°С)) по ГОСТ 7076-99, открытую ($P_{отк}$, %) и закрытую ($P_{зак}$, %) и общую ($P_{общ}$, %) пористость по ГОСТ 2409-2014.

Результаты и обсуждение

Исследуемые в данной работе свойства керамики во многом определяются характером ее пористой структуры, зависимость которой от содержания триоксида молибдена показана на рис. 1.

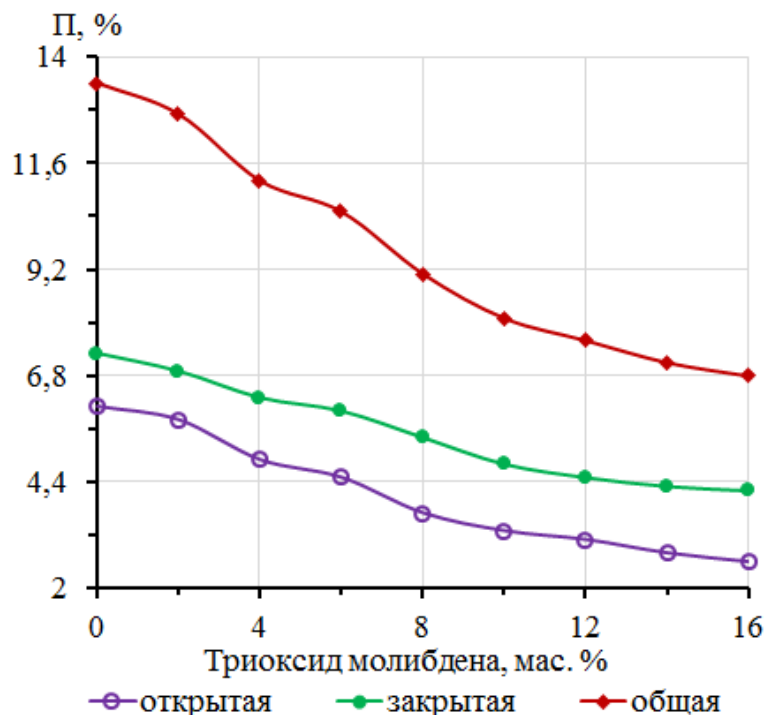


Рис. 3. Зависимость пористости керамики от содержания триоксида молибдена в составе шихты

Как видно из полученных данных, повышение количества триоксида молибдена приводит к постепенному снижению пористости. При этом в материале практически одинаковое количество открытых и закрытых пор с небольшим преобладанием последних в структуре. Это связано с тем, что триоксид молибдена является плавнем, действие которого значительно усиливается при совместном введении с борной кислотой. В результате происходит жидкофазное спекание материала с самоглазурованием поверхности образцов и остекловыванием поверхности зерен керамики.

Образующаяся при этом стекловидная фаза заполняет крупные поры и пустоты, а также переводит часть их из открытых в закрытые.

В тоже время триоксид молибдена выступает не только одним из источников стекловидной фазы, но и уменьшает ее вязкость [13], позволяя заполнить более мелкие поры, в которые боросиликатный расплав без исследуемой добавки проникнуть не может.

При этом стекловидная фаза выступает связующим, объединяя частицы кристаллических фаз в объеме материала в прочный каркас, что отражается на прочностных характеристиках керамики (см. рис. 2).

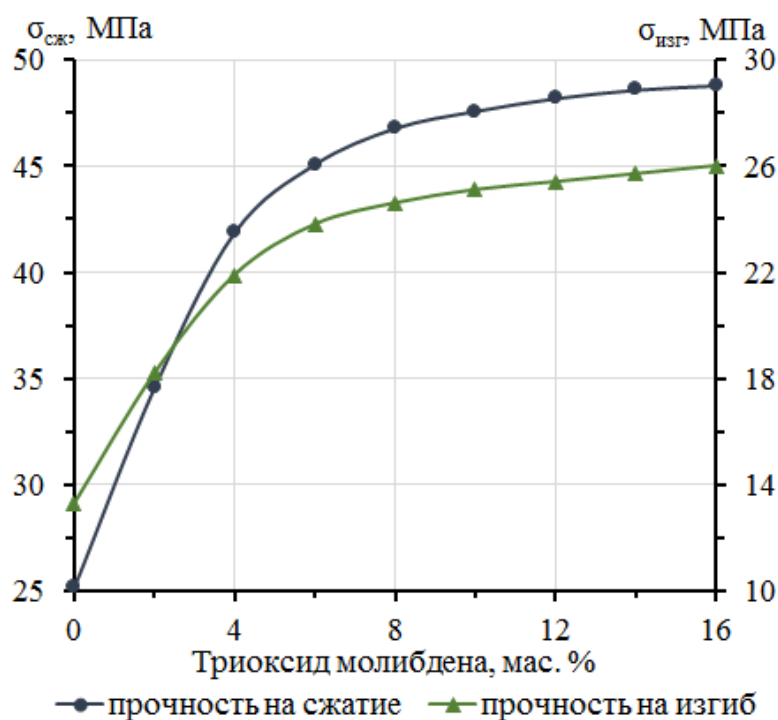


Рис.2. Зависимость прочности керамики от содержания триоксида молибдена в составе шихты

Повышению прочности способствует не только флюсующее действие добавки, но и ее способность увеличивать степень кристалличности стекловидной фазы [12]. Это приводит к частичной кристаллизации

стекловидной фазы после обжига, повышая ее прочность и прочность связи с зернами керамики. В тоже время наиболее интенсивный рост прочности наблюдается при повышении количества молибдена в количестве до 5 мас. %. Это связано с тем, что плавление триоксида молибдена, начинающееся при 795 °С, на воздухе сопровождается его частичным улетучиванием [14] с последующей конденсацией и образованием возгона, который при больших количествах добавки может наблюдаться на поверхности образца.

Улетучивание препятствует более полному спеканию материала и может способствовать образованию микропор, что влияет не только на прочностные характеристики, но и на водопоглощение и морозостойкость (см. рис. 3).

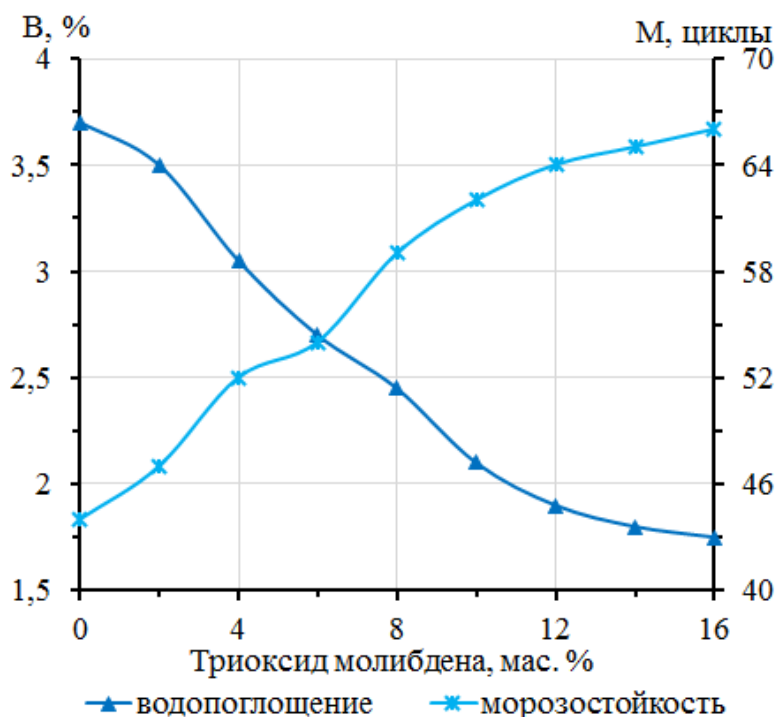


Рис. 3. Зависимость водопоглощения и морозостойкости от содержания триоксида молибдена в составе шихты

Видно, что снижение пористости за счет повышения содержания триоксида молибдена в составе шихты приводит к уменьшению водопоглощения, что в свою очередь позволяет повысить морозостойкость материала. При введении добавки свыше 10 мас. % интенсивность изменения данных свойств несколько снижается, что можно объяснить влиянием частичного улетучивания триоксида молибдена на степень спекания керамики.

Также следует учитывать, что уменьшение пористости в результате жидкофазного спекания с получением спекшегося черепка приводит к повышению плотности и снижению теплопроводности керамики, что наиболее интенсивно происходит при увеличении содержания триоксида молибдена до 8 мас. % (см. рис. 4).

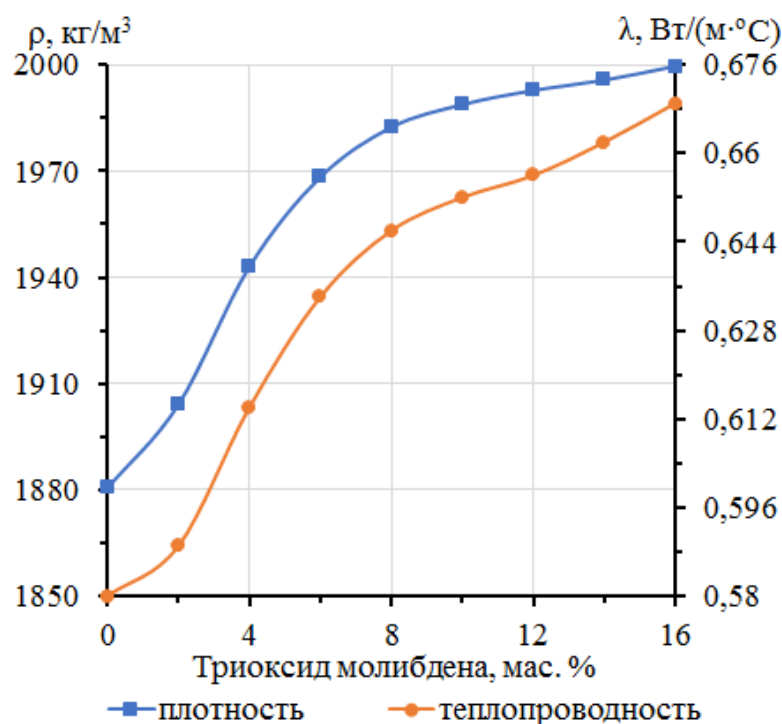


Рис. 4. Зависимость плотности и теплопроводности от содержания триоксида молибдена в составе шихты

С одной стороны, это также может быть связано с влиянием частичного улетучивания добавки и уменьшением степени спекания материала. С другой стороны, при таком количестве добавки большая часть крупных пор уже заполнена стекловидной фазой и дальнейшее повышение ее количества приводит к увеличению толщины слоев данной фазы между частицами керамики. При этом дальнейшее уплотнение минимально и на рассматриваемые свойства начинает влиять в основном соотношение между кристаллической и аморфными фазами в объеме материала.

Выводы

Из полученных результатов следует, что применение триоксида молибдена совместно с 6 мас. % борной кислоты способствует получению плотного и прочного черепка в процессе жидкофазного спекания керамики на основе глины с низкой пластичностью.

При этом наиболее интенсивное изменение водопоглощения и морозостойкости обеспечивается при помощи 10 мас. % рассматриваемой добавки, а максимальный прирост прочности достигается при добавлении 8 мас. % триоксида молибдена. Введение большего количества данной функциональной добавки становится нерациональным, особенно с учетом того, что при этом повышаются плотность и теплопроводность материала, что приводит к повышению массы изделий и снижает энергоэффективность строительных конструкций с их использованием.

Таким образом, для практического применения можно рекомендовать введение триоксида молибдена в рассматриваемый состав шихты в количестве 8-10 мас. %, что позволит оптимально повысить основные эксплуатационные характеристики облицовочной керамики.

По показателям прочности, водопоглощения и морозостойкости полученная керамика соответствует требованиям ГОСТ 530-2012 и может применяться для производства лицевых кирпичей и камней марки М-400 по

прочности и марки F50 по морозостойкости для наружных работ. Применение разработанного состава шихты позволит эффективно применять малопластичную глину в производстве строительной керамики и расширит ассортимент облицовочных материалов и изделий.

Литература

1. Дубинецкий В.В. Буровой шлам как источник сырья для производства строительной керамики пластического формования // Инженерный вестник Дона. 2015. № 4. С. 97. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3457

2. Guerin S., Tofail S.A.M., Thompson D. Predictive Modeling of Ceramic Materials // Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. Vol. 1. P. 475-480.

3. Поклонская М.В. Исследование процессов теплообмена в керамических материалах для обеспечения нормального теплового режима электронной аппаратуры // Инженерный вестник Дона. 2022. № 12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2022/8081

4. Котляр В.Д., Братский Д.И. Вещественный состав и дообжиговые керамические свойства глинистых опок // Инженерный вестник Дона. 2010. № 4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249

5. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Характеристика современных материалов для облицовки фасадов и цоколей зданий и сооружений // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. №4. С. 55-61.

6. Ибе Е.Е., Чекалова А.Ю., Шибяева Г.Н. Поризованная керамика на основе гидролизного лигнина // Инженерный вестник Дона. 2021. № 7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7068

7. Сергиевич О.А., Алексеенко И.А., Артемьев Е.А. Керамические материалы с повышенной износостойкостью для машиностроительной и

легкой промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2017. № 5-1. С. 167-172.

8. Yuan Q., Robert D., Mohajerani A., Tran P., Pramanik B.K. Utilisation of waste-to-energy fly ash in ceramic tiles // Construction and Building Materials. 2022. Vol. 347. P.128475.

9. Fuertes V., Reinoso J.J., Fernández J.F., Enríquez E. Engineered feldspar-based ceramics: A review of their potential in ceramic industry // Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42. Iss. 2. Pp. 307-326.

10. Шахова В.Н., Березовская А.В., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П. Разработка облицовочного керамического материала с эффектом самоглазурования на основе малопластичной глины // Стекло и керамика. 2019. № 1. С. 13-18.

11. Столбоушкин А.Ю. Перспективное направление развития строительных керамических материалов из низкокачественного сырья // Строительные материалы. 2018. № 4. С. 24-28.

12. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка молибденсодержащей облицовочной керамики на основе малопластичной глины // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 24-28.

13. Fu M., Liu J., Dong X., Zhu L., Dong J., Hampshire S. Waste recycling of coal fly ash for design of highly porous whisker-structured mullite ceramic membranes // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. Iss. 16. P. 5320-5331

14. Chakraborty S.P., Banerjee S., Sharma I.G., Suri A.K. Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization // Journal of Nuclear Materials. 2010. Vol. 403. Iss. 1-3. pp. 152-159.

References

1. Dubineckij V.V. Inženernyj vestnik Dona. 2015. №4. P. 97. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2015/3457



2. Guerin S., Tofail S.A.M., Thompson D. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 2021. Vol. 1. pp. 475-480.
3. Poklonskaya M.V. Inzhenernyj vestnik Dona. 2022. №12. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n12y2022/8081
4. Kotlyar V.D., Bratskij D.I. Inzhenernyj vestnik Dona. 2010. №4. URL: ivdon.ru/magazine/archive/n4y2010/249
5. Pavlycheva E.A., Pikalov E.S. Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamental'nyh issledovanij. 2020. №4. P. 55-61.
6. Ibe E.E., Chekalova A.Yu., Shibaeva G.N. Inzhenernyj vestnik Dona. 2021. № 7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2021/7068
7. Sergievich O.A., Alekseenko I.A., Artem'ev E.A. Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. 2017. № 5-1. pp. 167-172.
8. Yuan Q., Robert D., Mohajerani A., Tran P., Pramanik B.K. Construction and Building Materials. 2022. Vol. 347. P.128475.
9. Fuertes V., Reinoso J.J., Fernández J.F., Enríquez E. Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42. Iss. 2. pp. 307-326.
10. Shahova V.N., Berezovskaya A.V., Pikalov E.S., Selivanov O.G., Sysoev E.P. Steklo i keramika. 2019. № 1. pp. 13-18.
11. Stolboushkin A.Yu. Stroitel'nye materialy. 2018. № 4. pp. 24-28.
12. Torlova A.S., Vitkalova I.A., Pikalov E.S., Selivanov O.G. Steklo i keramika. 2019. № 11. pp. 24-28.
13. Fu M., Liu J., Dong X., Zhu L., Dong J., Hampshire S. Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39. Iss. 16. P. 5320-5331
14. Chakraborty S.P., Banerjee S., Sharma I.G., Suri A.K. Journal of Nuclear Materials. 2010. Vol. 403. Iss. 1-3. Pp. 152-159.