

УДК 666.3:691.43

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА ЛИТИЯ НА СВОЙСТВА САМОГЛАЗУРУЮЩЕЙСЯ ОБЛИЦОВОЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МАЛОПЛАСТИЧНОЙ ГЛИНЫ

Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.

*ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича
и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований зависимости основных физико-механических и эксплуатационных свойств облицовочной керамики на основе малопластичной глины от содержания в шихте карбоната лития. Совместно с карбонатом лития в состав шихты вводились борная кислота в качестве плавня и диоксид титана в качестве источника стекловидной фазы. За счет того, что карбонат лития во время обжига разлагается с образованием оксида лития и диоксида углерода, использование данной добавки позволяет получить комплексный эффект. С одной стороны, диоксид углерода приводит к образованию пор, что снижает плотность и теплопроводность керамики, а с другой стороны, оксид лития является плавнем и совместно с борной кислотой дополнительно снижает температуру жидкофазного спекания и повышает количество образующейся стекловидной фазы. При этом оксид лития снижает вязкость стекловидной фазы, способствуя ее равномерному распространению в объеме материала, и повышает ее прочность. В результате на поверхности керамики наблюдается эффект самоглазурования, а в ее объеме образуется пористая структура, преимущественно состоящая из закрытых пор. Порообразующий эффект карбоната лития преобладает над флюсующим действием данной добавки, поэтому ее введение снижает прочность и морозостойкость, повышает водопоглощение, а следовательно, содержание карбоната лития в шихте должно быть ограниченным. По результатам данной работы подобрано количество карбоната лития, позволяющее снизить плотность и теплопроводность при сохранении комплекса остальных эксплуатационных свойств на уровне, соответствующем нормативным требованиям, предъявляемым к плиткам для облицовки цоколей зданий и сооружений.

Ключевые слова: облицовочная керамика, самоглазурование, малопластичная глина, стекловидная фаза, плавень, порообразующая добавка, карбонат лития

INFLUENCE OF LITHIUM CARBONATE ON THE PROPERTIES OF SELF-GLAZING FACING CERAMICS BASED ON LOW-PLASTICITY CLAY

Vitkalova I.A., Torlova A.S., Pikalov E.S.

*Federal Educational Institution of Higher Education Vladimir State University of a name of Alexander
Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs, Vladimir, e-mail: evgeniy-pikalov@mail.ru*

This article presents the results of experimental research of the dependence of the basic physical-and-mechanical and operational properties of facing ceramics based on low-plastic clay from the content of lithium carbonate in the charge. Boric acid as a melt and titanium dioxide as a source of the vitreous phase were introduced into the charge together with lithium carbonate. Due to the fact that lithium carbonate decomposes during firing with the formation of lithium oxide and carbon dioxide, the use of this additive allows to obtain a complex effect. On the one hand, carbon dioxide leads to the formation of pores, which reduces the density and thermal conductivity of ceramics, and on the other hand, lithium oxide is smooth and, together with boric acid, further reduces the temperature of liquid-phase sintering and increases the amount of the formed glassy phase. At the same time, lithium oxide reduces the viscosity of the vitreous phase, contributing to its uniform distribution in the volume of the material and increases its strength. As a result, the effect of self-glazing is observed on the surface of ceramics, and in its volume a porous structure is formed, mainly consisting of closed pores. The pore-forming effect of lithium carbonate prevails over the fluxing effect of this additive, so its introduction reduces the strength and frost resistance, increases water absorption, and, consequently, the content of lithium carbonate in the charge should be limited. According to the results of this work, the amount of lithium carbonate was selected, which allows to reduce the density and thermal conductivity while maintaining the complex of other operational properties at a level corresponding to the regulatory requirements for tiles for lining the bases of buildings and structures.

Keywords: facing ceramic, self-glazing, low-plastic clay, vitreous phase, fusing agent, pore-forming agent, lithium carbonate

В настоящее время строительная индустрия является одной из наиболее крупнотоннажных и активно развивающихся отраслей промышленности. С каждым годом ассортимент выпускаемых строительных материалов и изделий расширяется, а объемы их производства постоянно увеличиваются. Качество, назначение

и эффективность применения строительных материалов и изделий определяются набором основных физико-механических и эксплуатационных свойств, а также их численными значениями. Причинами развития строительной индустрии и широкого ассортимента строительных материалов и изделий являются большие объемы стро-

ительства и реконструкции, разнообразие конструктивных типов и условий эксплуатации зданий и сооружений [1–3].

Свойства строительных материалов и изделий в первую очередь определяются характеристиками и свойствами сырья, из которого они получены. В большинстве случаев качественные материалы и изделия, соответствующие нормативным требованиям по значениям эксплуатационных свойств, не могут быть получены с использованием только одного сырьевого материала, поэтому в производственных процессах используются смеси сырьевых материалов, один из которых является основным, а другие выступают в качестве функциональных добавок.

Из-за возрастающих требований к эксплуатационным свойствам и ограниченности запасов природного сырья высокого качества возникает необходимость в расширении сырьевой базы, особенно в направлении поиска новых добавок, позволяющих получить качественную готовую продукцию. Решение об использовании материалов и веществ в качестве функциональных добавок связано с их влиянием на свойства и структуру готовой продукции, стоимостью, распространенностью и трудоемкостью переработки.

При этом стоит учитывать, что введение каждой добавки в состав сырьевой смеси приводит к повышению значений одних свойств и является причиной понижения значений других свойств. Поэтому комплексные исследования влияния добавок в составе сырьевых смесей на свойства материалов и изделий как строительного, так и любого другого назначений, являются актуальной задачей.

Авторы данной работы ранее проводили эксперименты по разработке составов шихт для производства самоглазурующей облицовочной керамики на основе малопластичной глины. В результате одного из экспериментов был разработан состав, включающий 5 мас. % борной кислоты в качестве плавня, 10 мас. % диоксида титана в качестве источника стекловидной фазы и до 7,5 мас. % карбоната лития в качестве порообразующей добавки и модификатора стекловидной фазы. Разработанный состав позволяет получать изделия, которые соответствуют требованиям ГОСТ 13996-93 для плиток, применяемых при облицовке цоколей зданий и сооружений [4].

Целями данной работы являлись изучение зависимостей основных физико-механических и эксплуатационных свойств разрабатываемой самоглазурующей облицовочной керамики от содержания карбоната лития в составе шихты и определение содер-

жания исследуемой добавки, обеспечивающего высокое качество и высокие эксплуатационные свойства получаемых изделий.

Материалы и методы исследования

Основным компонентом шихты для получения исследуемой керамики являлась глина Суворотского месторождения Владимирской области, имеющая следующий состав (в мас. %): $\text{SiO}_2 = 67,5$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,75$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,85$; $\text{CaO} = 2,8$; $\text{MgO} = 1,7$; $\text{K}_2\text{O} = 2,4$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,7$. Число пластичности данной глины, определенное по стандартной методике, составляет 5,2, а следовательно, она в соответствии с ГОСТ 9169-75 относится к малопластичным [4, 5].

В качестве плавня в составе шихты применялась борная кислота марки В 2-го сорта по ГОСТ 18704-78 с содержанием основного вещества не менее 98,6 мас. %. Как было ранее установлено авторами данной работы, применение борной кислоты в количестве от 2,5 до 5 мас. % позволяет повысить прочность керамики и снизить ее водопоглощение за счет интенсификации жидкофазного спекания и снижения температуры его проведения [5–7].

В качестве источника стекловидной фазы в составе шихты применялся диоксид титана марки Р-02 по ГОСТ 9808-84 с содержанием основного вещества не менее 93 мас. %. Как было ранее установлено одним из авторов данной работы, применение диоксида титана в количестве от 5 до 10 мас. % также позволяет повысить прочность керамики и снизить ее водопоглощение за счет образования стекловидной фазы [4, 8, 9]. При этом совместное введение диоксида титана и борной кислоты усиливает влияние каждой из добавок и позволяет получить эффект самоглазурирования поверхности, что дополнительно снижает водопоглощение и повышает морозостойкость [4].

Дополнительной добавкой в составе шихты являлся карбонат лития марки Ч по ТУ 6-09-3728-83 с содержанием основного вещества не менее 98 мас. %. Как было ранее установлено одним из авторов данной работы, введение карбоната лития совместно с другими указанными добавками позволяет получить керамику с эффектом самоглазурирования поверхности и закрытой пористостью в объеме, за счет которой происходит снижение теплопроводности при сохранении низкого водопоглощения и высокой морозостойкости [4]. Следует отметить, что выбор карбоната лития в качестве порообразующей добавки связан с тем, что образующийся во время обжига оксид лития является более реакционноспособным по сравнению с оксидами кальция, магния, калия и натрия, а поэтому относится к более сильным плавням, повышая действие борной кислоты и диоксида титана. Кроме того, оксид лития снижает вязкость стекловидной фазы, способствуя ее равномерному распределению в объеме материала и проникновению в мелкие поры и пустоты, а также повышает ее прочность [4, 10, 11].

Образцы исследуемой керамики получали по технологии полусухого прессования [4]. Перед использованием глина измельчалась до размера фракции с размером частиц не более 0,63 мм и высушивалась до постоянной массы. Затем компоненты шихты в заданных соотношениях перемешивались вначале в сухом состоянии, а затем с добавлением 8 мас. % воды до получения однородной массы, из которой при давлении прессования 15 МПа и при максимальной температуре обжига 1000 °С получали образцы керамики.

У образцов по стандартным для строительной керамики методикам определяли плотность ρ ($\text{кг}/\text{м}^3$), прочность при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ (МПа) и изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (МПа), открытую $P_{\text{отк}}$ (%) и общую $P_{\text{общ}}$ (%) пористость, водопоглощение V (%), морозостойкость M (циклы) и теплопроводность λ ($\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены полученные в результате экспериментальных исследований зависимости общей и открытой пористости керамики от количества карбоната лития в составе шихты, в которой содержится 5 мас. % борной кислоты и 10 мас. % диоксида титана.

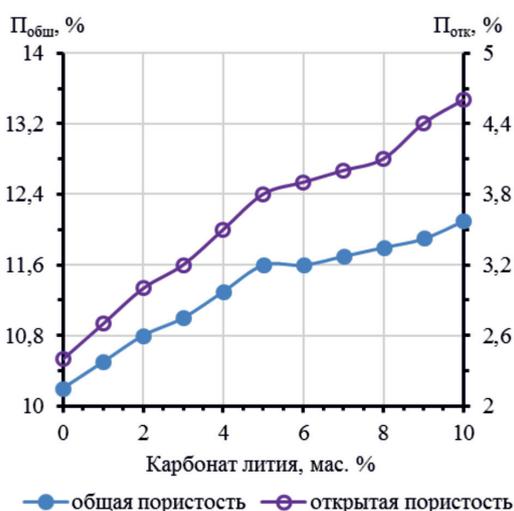


Рис. 1. Влияние содержания карбоната лития на пористость разрабатываемой керамики

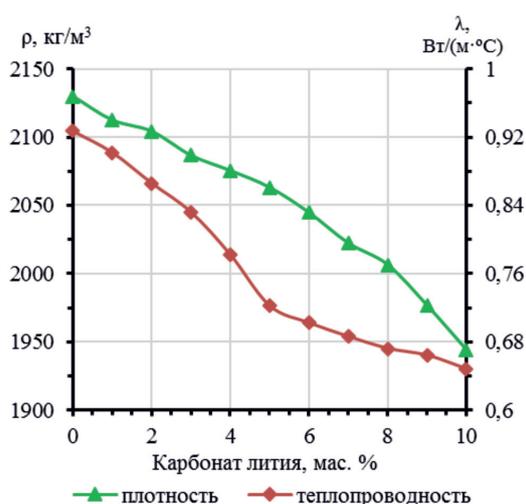


Рис. 2. Влияние содержания карбоната лития на плотность и теплопроводность разрабатываемой керамики

Как видно из полученных данных, пористость материала увеличивается с повышением содержания карбоната лития в связи с тем, что во время обжига данная добавка при температурах свыше 730°C разлагается с образованием оксида лития и диоксида углерода [12, 13]. Из представленных зависимостей также видно, что наибольший рост пористости наблюдается при введении до 5 мас. % исследуемой добавки, а при дальнейшем повышении количества карбоната лития в основном повышается доля открытых пор относительно общей пористости материала, которая растет уже менее значительно. По-видимому, при таком количестве добавки флюсующее действие оксида лития, образующегося при разложении карбоната лития во время обжига, начинает в большей степени компенсировать порообразующее действие добавки. Полученные численные значения пористости разрабатываемой керамики находятся ниже среднего для керамических полнотелых изделий уровня, составляющего около 25–35 % [3, 14]. Следует отметить, что значения и характер пористости будут оказывать существенное влияние на остальные рассматриваемые в данной работе свойства.

На рис. 2 представлены зависимости плотности и теплопроводности от содержания карбоната лития в составе шихты. Как видно из полученных данных, оба рассматриваемых свойства уменьшаются с повышением содержания карбоната лития. Подобный характер зависимостей связан с тем, что образующиеся при разложении карбоната лития поры снижают плотность и теплопроводность керамики. Численные значения плотности при этом снижаются от высоких до средних для строительных стеновых и облицовочных керамических материалов. Теплопроводность в свою очередь снижается от значений, характерных для клинкерных изделий ($0,8\text{--}1,6 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$), до значений, характерных для керамического полнотелого кирпича ($0,5\text{--}0,65 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$) [15].

На рис. 3 представлены зависимости водопоглощения и морозостойкости разрабатываемой керамики от содержания карбоната лития в составе шихты. Из полученных данных видно, что рост доли открытой пористости при увеличении количества карбоната лития (рис. 1) приводит к увеличению водопоглощения, которое в свою очередь является причиной снижения морозостойкости. Снижение морозостойкости связано с тем, что вода, проникая в открытые поры, при снижении температуры до отрицательных значений замерзает и увеличивается в объеме примерно на 9%, вызывая напряжения внутри материала, которые являются причиной его разрушения при перепадах температур [1, 3].

Зависимости прочности на сжатие и изгиб от содержания карбоната лития в составе шихты представлены на рис. 4. Как следует из полученных данных, карбонат лития в значительной степени снижает прочность получаемой керамики, что можно объяснить порообразующим действием данной добавки, которое, как было установлено при ранее проведенных экспериментах [4], является преобладающим над флюсующим действием оксида лития и связано с большим относительно других карбонатов количеством диоксида углерода, образующегося при разложении карбоната лития [13].

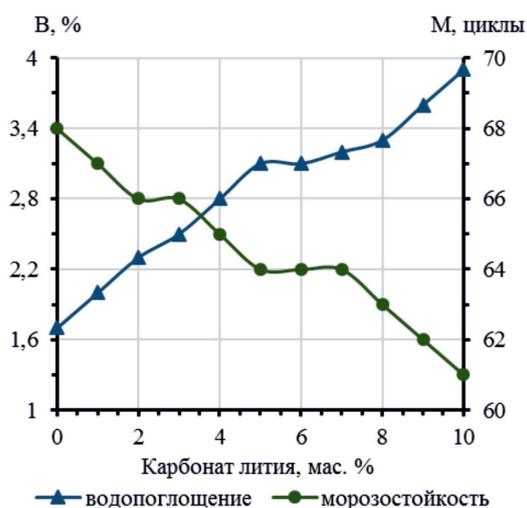


Рис. 3. Влияние содержания карбоната лития на водопоглощение и морозостойкость разрабатываемой керамики

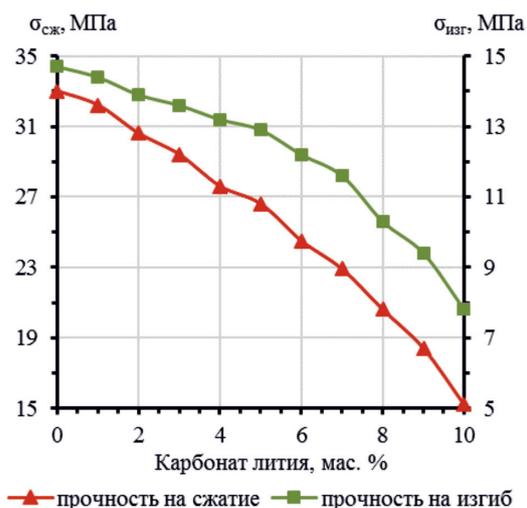


Рис. 4. Влияние содержания карбоната лития на прочность разрабатываемой керамики

В связи с тем, что предусматривается применение разработанного материала для производства изделий в виде плит для наружной облицовки цоколей зданий и сооружений, основными свойствами, значения которых определяют выбор содержания карбоната лития, являются прочность на изгиб и морозостойкость. В ходе экспериментов было установлено, что морозостойкость во всём рассмотренном интервале изменения содержания карбоната лития в шихте остаётся на уровне, позволяющем использовать данный материал для наружной облицовки (> 50 циклов для цокольных плиток по ГОСТ 13996-93). Для прочности на изгиб в соответствии с ГОСТ 13996-93 минимальным значением для цокольных плиток является 8 МПа. Следовательно, в соответствии с данными рис. 4, максимальное количество карбоната лития, которое может быть введено в состав шихты, составляет 9,8 мас. %, что соответствует прочности на изгиб, равной 8,1 МПа.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что в состав шихты на основе малопластичной глины, содержащей 5 мас. % борной кислоты и 10 мас. % диоксида титана, может быть дополнительно введено до 9,8 мас. % карбоната лития для снижения теплопроводности керамики, что повышает ее энергоэффективность при сохранении значений основных эксплуатационных свойств на уровне, соответствующем требованиям, предъявляемым ГОСТ 13996-93 к плиткам для наружной облицовки цоколей зданий и сооружений.

Карбонат лития оказывает комплексное влияние на технологию и свойства получаемой керамики. В первую очередь данная добавка является порообразующей, позволяя снизить плотность и теплопроводность получаемой керамики, что снижает нагрузку на фундамент и несущие конструкции при использовании изделий и повышает их энергоэффективность. С другой стороны при разложении карбоната лития в процессе обжига образуется оксид лития, который наряду с борной кислотой является плавнем, повышая количество стекловидной фазы при обжиге и снижая температуру жидкофазного спекания, что позволило снизить максимальную температуру обжига с 1050 °С [5–7] до 1000 °С [4]. При этом у стекловидной фазы снижается вязкость, что позволяет достичь ее равномерного распределения в объеме изделий, и повышается прочность.

Порообразующее действие карбоната лития преобладает над флюсующим действием данной добавки, поэтому ее отдель-

ное введение снижает качество разрабатываемой керамики на основе малопластичной глины, и эффективное применение карбоната лития возможно только в сочетании с другими функциональными добавками в ограниченном количестве. Совместное применение борной кислоты, диоксида титана и карбоната лития позволяет получить керамику с преимущественно закрытыми порами и эффектом самоглазурования поверхности, то есть снизить плотность и теплопроводность при сохранении низкого водопоглощения и высокой морозостойкости. При этом прочность материала соответствует нормативным требованиям для цокольных облицовочных плиток.

Таким образом, применение карбоната лития в составе разрабатываемой шихты позволяет расширить сырьевую базу строительных материалов за счет использования малопластичной глины, которая мало востребована в керамическом производстве, но достаточно широко распространена, в получении качественных изделий для наружной облицовки цоколей зданий и сооружений.

Список литературы

1. Руднов В.С., Владимирова Е.В., Доманская И.К., Герасимова Е.С. Строительные материалы и изделия: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. 203 с.
2. Бадьин Г.М., Сычев С.А. Современные технологии строительства и реконструкции зданий. СПб.: БХВ-Петербург, 2013. 288 с.
3. Киреева Ю.И. Строительные материалы: учеб. пособие для студентов строительных специальностей. 2-е изд., доп. Новополюск: Изд-во ПГУ, 2010. 356 с.
4. 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.
5. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Использование отходов, содержащих тяжелые металлы, для получения кислотоупорной керамики с эффектом самоглазурования // Экология промышленного производства. 2018. № 2. С. 2–6.
6. Шахова В.Н., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Получение облицовочной керамики с использованием несортированного боя тарных стекол // Экология и промышленность России. 2019. № 2. С. 36–41.
7. Перовская К.А., Петрина Д.Е., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Применение полимерных отходов для повышения энергоэффективности стеновой керамики // Экология промышленного производства. 2019. № 1. С. 7–11.
8. Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Охлопкова Л.Б. и др. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения / Под ред. В.Н. Пармона. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. 246 с.
9. Шиманская А.Н., Левицкий И.А. Особенности формирования титаносодержащих глазурных покрытий плиток для полов // Стекло и керамика. 2016. № 3. С. 24–30.
10. Santos G.G., Serbena F.C., Fokin V.M., Zanotto E.D. Microstructure and mechanical properties of nucleant-free $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ glass-ceramics. Acta Materialia. 2017. V. 130. P. 347–360. DOI: 10.1016/j.actamat.2017.03.010.
11. Кичкайло О.В., Левицкий И.А. Получение термостойких керамических материалов в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 11–12. С. 50–60.
12. Суржиков А.П., Притулов А.М., Лысенко Е.Н., Соколовский А.Н., Власов В.А., Васендина Е.А. Влияние степени компактирования реакционной смеси на неизотермический синтез пентаферрита лития // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 2. С. 204–207.
13. Жариков С.В., Гринь А.Г., Богуцкий А.А., Недодай Р.С. Определение газовыделения из карбонатов металлов при плавлении самозащитных порошковых проволок // Научный Вестник Донбасской государственной машиностроительной академии. 2014. № 3 (15E). С. 22–26.
14. Широкий Г.Т., Юхневский П.И., М.Г. Бортницкая. Строительное материаловедение: учеб. пособие / Под ред. Э.И. Батяновского. Минск: Высшая школа, 2015. 460 с.
15. Зеликов В.В. Справочник инженера по отоплению, вентиляции и кондиционированию: Справочник. М.: Инфра-Инженерия, 2011. 624 с.