

УДК 666.7

*Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін, С.І. Петух***ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНО-ЧАСОВИХ РЕЖИМІВ ВИПАЛУ НА СТРУКТУРУ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро**

В роботі здійснені дослідження впливу температурно-часового режиму термічного оброблення (температур завантаження, спікання та вивантаження з печі, а також часу витримування при максимальній температурі) пористих склокристалічних матеріалів, що вміщують в якості газоутворювача 15% суглинку, на їх структуру. Для випалених зразків визначали зміну об'єму та вимірювали діаметр пор, розраховували коефіцієнти спучування та неоднорідності структури, а також аналізували тип структури, який залежить від середнього діаметра пор, що переважають. Встановлено, що для одержання матеріалів з рівномірною середньопористою структурою (переважаючий розмір пор 0,5–1,0 мм), при застосуванні в якості газоутворюючої добавки суглинку, температура їх садки в піч повинна становити 600°C з наступним підйомом її до максимальної (750°C) та ізотермічного витримування протягом 60 хв. Показано переваги використання обраного газоутворювача за рахунок його впливу на реологічні властивості скломаси та стабілізацію пористої структури матеріалу під час охолодження, що дозволяє уникнути стадії різкого охолодження після випалу та спрощує технологію виготовлення.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, температурно-часовий режим випалу, суглинок, склобій, коефіцієнт спучування, коефіцієнт неоднорідності структури.

Вступ

Останнім часом при постійному збільшенні цін на енергоносії особливо гостро постає проблема теплоізоляції будинків і споруд. Серед сучасних видів пористих матеріалів будівельного призначення піноскло відрізняється ефективним поєднанням теплоізоляційних властивостей з негорючістю, екологічною безпекою та практично необмеженим терміном експлуатації, що обумовлює підвищений інтерес до здійснення досліджень в напрямі удосконалення технології його одержання [1–3]. Для виготовлення піноскла здебільшого використовують газоутворювачі двох типів [4]: нейтралізаційні [5,6], до яких відносяться карбонати, що розкладаються при нагріванні з виділенням CO₂, та окисно-відновні (сажа, кокс, графіт, карбід силіцію тощо) [7].

Технологія пористих скломатеріалів включає такі основні операції як підготовка шихти, її спікання, спучування скломаси та стабілізація структури матеріалу. При цьому якість готового виробу, його структура, фізико-хімічні

та теплофізичні характеристики багато в чому залежать від умов проведення процесу спучування. В патентній і технічній літературі описана велика кількість температурно-часових режимів спучування для піноскла. І якщо вибір максимальної температури та часу ізотермічного витримування більшою мірою залежать від виду газоутворювача, то температура садки в піч, швидкість нагрівання шихти до температури спікання та швидкість охолодження дещо різняться. Зазначається [8,9], що з метою стабілізації пористої структури піноскла температурно-часовий режим його випалу повинен мати стадію різкого охолодження (до 600°C) після ізотермічного витримування. Інакше відзначається осадження виробу та, як наслідок, збільшення його щільності.

Нами в роботах [10–13] для одержання пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ) в якості газоутворювачів пропонується використовувати комплексні газоутворюючі добавки у вигляді техногенної (металургійні шлаки, відходи енергетичної та будівельної галузей) та природної (глинисті матеріали) сировини. Наявність

у їх складі, окрім газоутворюючої складової (яка забезпечує спучування склофази), наповнювача у вигляді оксидів силіцію, алюмінію та інших, впливає на реологічні властивості піропластичної скломаси та стабілізує пористу структуру матеріалу під час охолодження, що значно спрощує технологію виготовлення.

Метою даної роботи було дослідження впливу температурно-часових умов випалу пористих склокристалічних матеріалів, які містять в якості газоутворюючої добавки глинисту сировину (суглинок), на особливості формування їх структури.

Методи дослідження, результати та їх обговорення

Для здійснення досліджень було обрано склад маси, що вміщував 85% бою віконного скла та 15% суглинку Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області.

З розмелених (до питомої поверхні 300 м²/кг) сировинних матеріалів формували зразки, які випалювали при температурах 700, 750, 800 та 850°C. Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали підйом температури з середньою швидкістю 4–5°C/хв до максимального, витримання при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю.

Для дослідних зразків визначали коефіцієнт спучування (K_v), як відношення об'ємів матеріалів до та після нагрівання; коефіцієнт неоднорідності структури (K_n), значення якого розраховували згідно з методикою, описаною Казьміною О.В., за формулою

$$K_n = \frac{d_{\max} \cdot n_{\max} - d_{\min} \cdot n_{\min}}{d_{\text{сеп}} \cdot n_{\text{сеп}}},$$

де d_{\max} , d_{\min} , $d_{\text{сеп}}$ – середній діаметр крупних, дрібних і пор, що переважають, відповідно, мм; n_{\max} , n_{\min} , $n_{\text{сеп}}$ – кількість крупних, дрібних і пор, що переважають, відповідно.

Також визначали тип структури зразків, який залежить від середнього розміру пор, що переважають. Дрібнопориста (Д) структура має

середній розмір пор менше 0,5 мм; середньопориста (С) – 0,5–3,0 мм та крупнопориста (К) >3,0 мм.

Коефіцієнти спучування та візуальне оцінювання випалених зразків наведені у табл. 1.

Згідно з наведеними даними (табл. 1) зразок, випалений при 700°C, зменшився в об'ємі та має щільну спечену структуру. Найбільш однорідною пористою структурою характеризувався зразок, випалений при 750°C, проте він має менший коефіцієнт спучування ($K_v=2,5$) в порівнянні із зразками, випаленими при 800 та 850°C ($K_v=3,9-2,9$). Це може пояснюватись тим, що при підвищенні температури випалу спостерігається зниження в'язкості та поверхневого натягу скломаси, наслідком чого є коалесценція дрібних, та утворення ніздрюватих сполучених пор у матеріалі. Коли тиск газів підвищується, то вони проривають стінки пор і видаляються, а матеріал зменшується в об'ємі. Тому в подальшому для визначення впливу на властивості матеріалу інших параметрів режиму випалу, таких як температура садки в піч та час витримання при максимальній температурі, випал зразків здійснювали при температурі 750°C.

В технології виготовлення піноскла поширеним є прийом завантаження шихти у заздалегідь розігріту до 400–600°C піч. Це дозволяє, по-перше, змістити температурний інтервал розкладання (або вигорання) газоутворювача до області більш високих температур (температур розм'якшення основного скла), а по-друге, підвищити продуктивність пічного устаткування за рахунок зменшення часу випалу.

Оскільки дослідний суглинок містить органічні домішки (вигорання яких відбувається при 300–600°C), хімічно-зв'язану воду та гідрослюди (з температурою дегідратації 550–700°C), а також карбонати (з температурою декarbonізації 800–900°C), то важливим є встановлення оптимальної температури садки дослідних зразків в піч. Для цього зразки завантажували у піч при температурах 20, 100, 200, 300, 400, 500, 600 та 700°C. Після чого їх витримували при максимальній температурі 750°C протя-

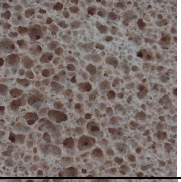
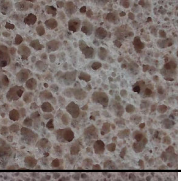
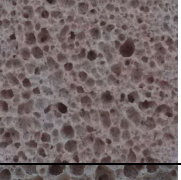
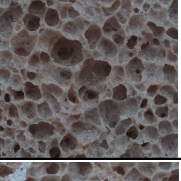

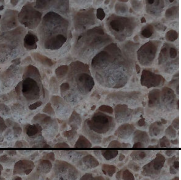
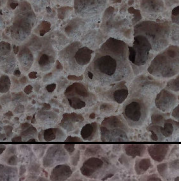

Таблиця 1

Характеристика дослідних зразків

№	Температура випалу, °C	Візуальне оцінювання	K_v	Тип структури	K_n
3с1	700	Щільноспечений матовий	0,82	–	–
3с2	750	Спучений, дрібні пори, глянцекий	2,50	Д	0,57
3с3	800	Спучений, великі ніздрюваті пори	3,90	К	0,83
3с4	850	Спучений з пузирями	2,90	К	1,40

Таблиця 2

Характеристика та структура ПСКМ

Шифр зразка	Температура садки в піч, °С	Фото зразків, +++++10 мм	K_v	Тип структури	K_n
3с5	20		2,55	С	0,56
3с6	100		2,50	С	0,56
3с7	200		2,60	С	0,55
3с8	300		2,90	К	0,61
3с9	400		3,10	К	0,63
3с10	500		3,65	К	0,67
3с11	600		4,70	К	0,66
3с12	700		4,50	К	0,65

гом 1 год та охолоджували разом з піччю. Зовнішній вигляд зразків після випалу та характеристика їх структури надані в табл. 2.

За результатами досліджень (табл. 2) вста-

новлено, що з підвищенням температури садки в піч з 100 до 500°C коефіцієнт спучування зразків, як і розмір пор в них збільшуються, а структура матеріалу стає менш однорідною. Це

пояснюється тим, що за умов швидкісного нагрівання зразка, температури дегідратації і вигорання сполук зміщуються у більш високотемпературну область, що збільшує кількість одночасно утвореної газової фази та її тиск на піропластичну скломасу. Наслідком цього є коалесценція пор і утворення крупнопористої структури матеріалу.

Процес утворення пористої структури базується на низці положень фізичної та колоїдної хімії. Скломаца при температурі інтенсивного газовиділення повинна мати достатню в'язкість (для протидії розриву плівки, що утворюється) та низький поверхневий натяг (для зменшення товщини цих плівок). Ці умови визначаються хімічним складом скломаси і температурою її нагрівання. Тож за високих температур садки у піч поверхневі шари зразків швидко прогриваються та починають спучуватись, в той час як внутрішні шари перебувають в твердому стані і відчують напруги розтягування (під дією поверхневих шарів) і стискання (обумовлені їх спіканням) [14]. При такому режимі спучування в зразках формуються порожнечі, що призводить до утворення матеріалу, який за своєю структурою подібний до керамзиту.

Аналіз результатів здійснених досліджень показав, що для одержання матеріалу з рівномірною пористою структурою при використанні газоутворюючих добавок комплексної дії температура садки зразків в піч повинна становити 600°C.

Ще одним важливим технологічним фактором при випалі є час витримання при максимальній температурі. Якщо він буде коротким, то процеси газовиділення не відбудуться повною мірою і це негативно позначиться на структурі матеріалу. Якщо ж він буде занадто довгим, то під тиском газів почнеться процес коалесценції пор і в подальшому газу почнуть проривати зовнішню в'язку плівку матеріалу, що призведе до зменшення його розмірів. До того ж необгрунтоване збільшення часу витримання зменшить продуктивність пічного устаткування та збільшить енерговитрати на виробництво.

Для визначення необхідного часу витримання дослідних зразків при максимальній температурі їх завантажували у нагріту до 600°C піч і за 30 хв підіймали температуру до 750°C з наступним ізотермічним витриманням впродовж 10, 20, 30, 40, 50, 60 та 70 хв. Слід зазначити, що після витримання при максимальній температурі, зразки виймалися з нагрітої печі з метою фіксування структури, що утворилася за даний

проміжок часу. Після випалу для дослідних зразків визначали коефіцієнт спучування (табл. 3).

Аналіз структури пористих матеріалів після випалу показав, що збільшення часу витримання при максимальній температурі з 40 до 70 хв практично не впливає на характер розташування пор, а їх коефіцієнти спучування змінюються несуттєво (табл. 3). Зазначене вказує на можливість ведення процесу спучення у пролонгованому часовому інтервалі, що дозволить одержувати якісні ПСКМ з використанням інших видів стекол (тарного, лампового тощо).

Таблиця 3

Характеристика ПСКМ, одержаних при температурі 750°C з різним витриманням

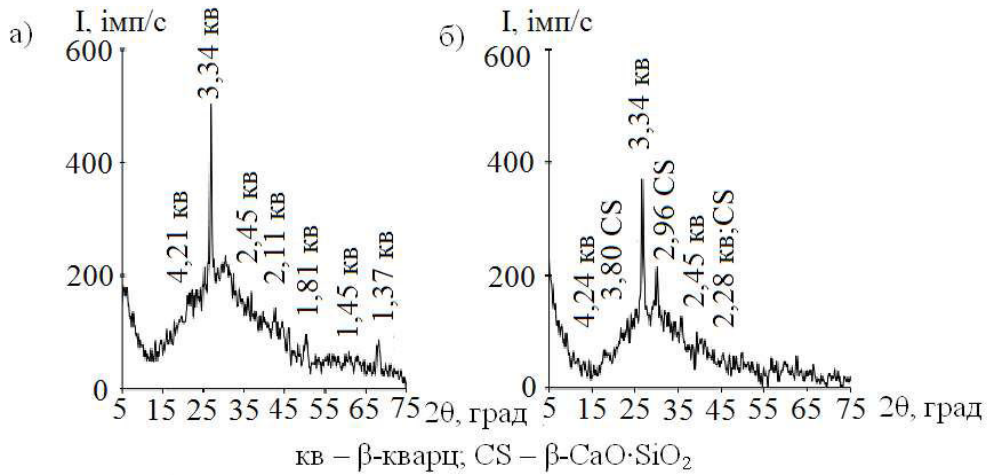
Шифр зразка	Час витримки, хв	K_v
3с13	10	0,95
3с14	20	1,24
3с15	30	2,84
3с16	40	4,42
3с17	50	4,63
3с18	60	4,75
3с19	70	4,69

Рентгенофазові дослідження зразків після витримання протягом 10 та 60 хв при максимальній температурі випалу (3с13 та 3с18 (табл. 3)), показали (рисунок), що зі збільшенням часу ізотермічного витримання в дослідних матеріалах зменшується кількість кристалічної фази – β -кварцу. Це може відбуватися за рахунок його часткового розчинення у скломасі, що призводить до локального підвищення її в'язкості та дозволить уникнути стадії різкого охолодження при одержанні ПСКМ.

З метою підтвердження висунутого припущення нами були досліджені зразки, випалені при температурі 750°C впродовж 1 год (температура завантаження 600°C) з наступним вийманням з гарячої печі під час охолодження при 750, 700, 650, 600 та 550°C. Аналіз властивостей дослідних зразків показав (табл. 4), що вони характеризуються майже однаковими коефіцієнтами спучування (від 4,65 до 4,77) та характером розташування пор без притаманного «класичному» піносклу ущільнення структури. При цьому структура таких матеріалів середньопориста з розміром переважаючих пор 0,5–1,0 мм.

Висновки

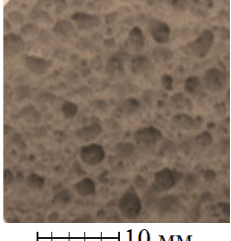
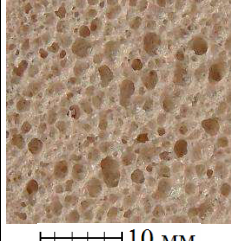
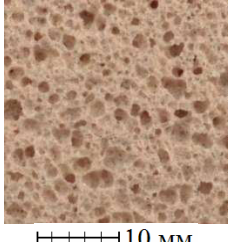
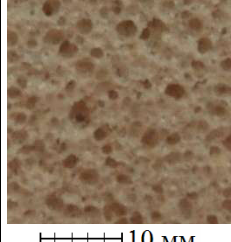

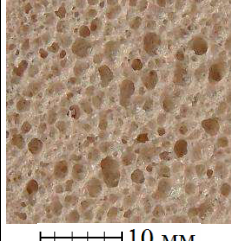
Таким чином, здійсненими експериментальними дослідженнями встановлено, що з метою одержання матеріалу з рівномірною середньопористою структурою при використанні



Рентгенограми дослідних зразків з різною тривалістю ізотермічного витримання: а – 10 хв; б – 60 хв

Таблиця 4

Характеристика та зовнішній вигляд дослідних зразків, з фіксацією структури під час охолодження

Температура виймання з печі, °С	Фото	K_v	Температура виймання з печі, °С	Фото	K_v
750		4,68	600		4,74
700		4,71	550		4,70
650		4,65	20		4,77

в якості газоутворюючої добавки комплексної дії суглинку, температура садки зразків в піч повинна становити 600°C, з наступним швидким (5°C/хв) підйомом до максимальної температури випалу 750°C. В іншому випадку відзначається зменшення коефіцієнта спучування пропор-

ційно збільшенню часу підйому температури за рахунок часткового вивільнення газоподібних продуктів, що утворилися, до моменту переходу основної маси у піропластичний стан. Витримка при максимальній температурі повинна становити 60 хв без стадії різкого охолодження.

Уникнути зазначеної стадії різкого охолодження можливо за рахунок часткового розчинення компонентів газоутворюючих добавок комплексної дії в скломасі, що впливає на її реологічні властивості та забезпечує стабілізацію пористої структури матеріалу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes* / Souza M.T., Maia B.G.O., Teixeira L.B., de Oliveira K.G., Teixeira A.H.B., de Oliveira A.P.N. // *Process Safety and Environmental Protection* – 2017. – Vol.111. – P.60-64.
2. *Production and characterization of vitrocrySTALLINE foams from solid wastes* / Teixeira L.B., de Oliveira Maia B.G., Arcaro S., Sellin N., Oliveira A.P.N. // *Materia (Rio de Janeiro)*. – 2017. – Vol.22 – No. 4. – Article number e-11884.
3. *Preparation and characterization of foam glass based waste* / Stiti N., Ayadi A., Lerabi Y., Benhaoua F., Benzerga R., Legendre L. // *Asian Journal of Chemistry* – 2011. – Vol.23. – No. 8. – P.3384-3386.
4. *Spiridonov Y.A., Orlova L.A. Problems of foam glass production* // *Glass and Ceramics* – 2003. – Vol.60. – No. 9-10. – P.313-314.
5. *Preparation and characterization of glass foams for artificial floating island from waste glass and Li₂CO₃* / Fang X., Li Q., Yang T., Li Z., Zhu Y. // *Construction and Building Materials* – 2017. – Vol.134. – P.358-363.
6. *Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents* // *Ceramics International* – 2009. – Vol.35. – No. 1. – P.229-235.
7. *Effects of KNO₃ on the microstructure and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder* / Wang X., Feng D., Zhang B., Li Z., Li C., Zhu Y. // *Materials Letters* – 2016. – Vol.169. – P.21-23.
8. *Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий*. – М.: Высшая школа, 1989. – 381 с.
9. *Демидович Б.К. Пеностекло*. – Минск: Наука и техника – 1975. – 248 с.
10. *Nikitin S., Kol'tsova Y., Belyi Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources* // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. – 2013. – Vol.48. – No. 4. – P.396-405.
11. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В. Про можливість одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин* // *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. – 2012. – № 48 (954). – С.138-146.
12. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В. Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку* // *Вопросы химии и химической*

технологии. – 2012. – № 2. – С.163-166.

13. *Бельй Я.И., Кольцова Я.И., Никитин С.В. Получение пористых стеклокристаллических материалов с использованием топливных отходов* // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2011. – № 6. – С.177-179.

14. *Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Исследование влияния теплотехнических факторов на процесс формирования структуры пеностекла* // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2006. – № 10. – С.21-24

Надійшла до редакції 18.10.2017

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE-TIME CONDITIONS OF BURNING ON THE STRUCTURE OF POROUS GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS

Y.I. Koltsova, S.V. Nikitin, S.I. Petukh

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The effects of temperature-time conditions of the heat treatment (the temperatures of loading, sintering and removal from the furnace and the duration of exposure at a maximum temperature) of porous glass-crystalline materials containing 15% loam as a gas-forming agent on their structure were investigated in this work. The change in volume of the burned samples was determined and the diameters of the pores were measured. The coefficients of bloating and inhomogeneity of the structure were calculated, and the type of structure, which depends on the average diameter of the prevailing pores, was analyzed. In order to obtain materials with a medium porous structure (prevailing pore size of 0.5–1.0 mm), when loam is used as a gas-forming additive, the temperature of their placing in the furnace should be 600°C, followed by its raising to a maximum value (750°C) and a further isothermal exposure for 60 minutes. The advantages of the application of the chosen gas-forming agent were shown; they are due to its influence on the rheological properties of the pyroplastic glass-mass and the stabilization of the porous structure of the material during the cooling process. These allow avoiding the stage of sharp cooling after the firing and simplifying the manufacturing technology.

Keywords: porous glass-crystalline materials; temperature-time conditions; burning; loam; bloating coefficient; coefficient of inhomogeneity; structure.

REFERENCES

1. Souza M.T., Maia B.G.O., Teixeira L.B., de Oliveira K.G., Teixeira A.H.B., de Oliveira A.P.N. *Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. Process Safety and Environmental Protection*, 2017, vol. 111, pp. 60-64.
2. Teixeira L.B., de Oliveira Maia B.G., Arcaro S., Sellin N., de Oliveira A.P.N. *Production and characterization of vitrocrySTALLINE foams from solid wastes. Materia (Rio de Janeiro)*, 2017, vol. 22, no. 4, article no. e-11884. Available at: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620170004.0218>.
3. Stiti N., Ayadi A., Lerabi Y., Benhaoua F., Benzerga R., Legendre L. *Preparation and characterization of foam glass based waste. Asian Journal of Chemistry*, 2011, vol. 23, no. 8, pp. 3384-3386.
4. Spiridonov Yu.A., Orlova L.A. *Problems of foam glass production. Glass and Ceramics*, 2003, vol. 60, no. 9-10, pp. 313-314.

5. Fang X., Li Q., Yang T., Li Z., Zhu Y. Preparation and characterization of glass foams for artificial floating island from waste glass and Li_2CO_3 . *Construction and Building Materials*, 2017, vol. 134, pp. 358-363.

6. Fernandes H.R., Tulyaganov D.U., Ferreira J.M.F. Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceramics International*, 2009, vol. 35, no. 1, pp. 229-235.

7. Wang X., Feng D., Zhang B., Li Z., Li C., Zhu Y. Effects of KNO_3 on the microstructure and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder. *Materials Letters*, 2016, vol. 169, pp. 21-23.

8. Gorlov Yu.P., *Tekhnologiya teploizolatsionnykh i akusticheskikh materialov i izdelii* [Technology of heat-insulated and acoustic materials and products]. Vysshaya Shkola Publishers, Moscow, 1989. 381 p. (in Russian).

9. Demidovich B.K., *Penosteklo* [Foamglass]. Nauka i Tekhnika Publishers, Minsk, 1975. 248 p. (in Russian).

10. Nikitin S., Kol'tsova Y., Belyi Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2013, vol. 48, no. 4, pp. 396-405.

11. Bilij Y.I., Koltsova Y.I., Nikitin S.V. Pro mozhlyvist' oderzhannya porystykh sklokystalichnykh materialiv z vikorystannyam boyu vikonnogo skla ta legkoplavkykh glyn [Production of porous glass ceramic with the use of breakage of window glass and fusible clays]. *Visnyk Natsional'nogo Tehnichnogo Universitetu «KhPI»*, 2012, vol. 48(954), pp. 138-146. (in Ukrainian).

12. Bilij Y.I., Koltsova Y.I., Nikitin S.V. Oderzhannya porystykh sklokystalichnykh materialiv z vikoristannyam boyu skla ta domennogo shlaku [Preparation of porous glass ceramic with the use of breakage of glass and blast-furnace slag]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2012, no. 2, pp. 163-166. (in Ukrainian).

13. Belyi Y.I., Koltsova Y.I., Nikitin S.V. Poluchenie porystykh steklokristallicheskikh materialov s ispol'zovaniem toplivnyh otkhodov [Preparation of porous glass ceramic with the use of fuel wastes]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2011, no. 6, pp. 177-179. (in Russian).

14. Shelkownikova T.I., Baranov E.V. Issledovanie vliyaniya teplotekhnicheskikh faktorov na protsess formirovaniya struktury penostekla [The investigation of the effect of heat engineering factors on the process of the formation of foamglass structure]. *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*, 2006, vol. 10, pp. 21-24. (in Russian).