

УДК 666.11

*Я.І. Кольцова<sup>а</sup>, В.В. Пісчанська<sup>б</sup>***БАГАТОШАРОВІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ**<sup>а</sup> ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна<sup>б</sup> Національна металургійна академія України, м. Дніпро, Україна

Здійснені дослідження, які спрямовані на одержання пористих шаруватих матеріалів, в яких кожний шар відрізняється за об'ємною вагою і механічною міцністю, а комбінація шарів виробу з градієнтною структурою дозволяє спрямовано регулювати формування комплексу необхідних фізико-механічних властивостей. Як газоутворювачі для одержання таких матеріалів використовували відходи виробництва, що сприяє їх утилізації, та природну недефіцитну сировину. Випал зразків залежно від виду газоутворювачів здійснювали за температур 750 та 850°C. Для випалених зразків визначали середню об'ємну вагу та міцність на стиск, вимірювали діаметр пор і розраховували коефіцієнти неоднорідності структури, а також аналізували тип структури, який залежить від середнього діаметра пор, що переважають. Було встановлено, що найбільш оптимальною структурою з точки зору однорідності ( $K_n=0,27-0,39$ ) та низькою об'ємною вагою (330 кг/м<sup>3</sup>) характеризується зразок, що складається з трьох шарів: середнього, що містить мартенівський шлак як газоутворювач, та двох зовнішніх, що містять суглинок. Міцність на стиск таких зразків складає 3,97 МПа при прикладенні навантаження вздовж шарів та 2,19 МПа – перпендикулярно. Температура випалу таких матеріалів становить 750°C.

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

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-96-100

**Вступ**

Важливим напрямком у практичній реалізації підвищення потенціалу енергозбереження та забезпечення енергоефективності теплозахисних конструкцій будівель і споруд є застосування пористих теплоізоляційних матеріалів, зокрема, піноскла. Піноскло за ефективним поєднанням фізико-технічних та експлуатаційних властивостей, довговічністю, стійкістю до хімічно- та біологічно-активних середовищ, екологічною та пожежною безпечністю не має альтернативи серед широкого спектра сучасних теплоізоляційних матеріалів [1,2]. Але висока вартість сировинних матеріалів та удорожчання енергоносіїв для здійснення технологічних процесів спучування скломаси обумовлюють низький рівень економічної рентабельності виробництва та підвищену вартість, що не задовольняє зростаючому попиту та вимагає розробки і впровадження ресурсозберігаючих технологій.

Крім того, недостатньо висока механічна міцність піноскла стримує його використання в якості теплоізоляційно-конструкційних матеріалів.

Перспективним напрямом вирішення техніко-економічних проблем виробництва піноскломатеріалів будівельного призначення є розробка технологій, які передбачають мінімальне використання природних сировинних матеріалів із переважним застосуванням вторинних і техногенних продуктів виробництв різних галузей промисловості, хіміко-мінералогічний склад яких сприяє інтенсифікації процесів газоутворення і забезпечує формування пористої та механічно міцної структури матеріалу.

До найбільш поширених способів виробництва теплоізоляційних піноскломатеріалів відноситься спосіб одержання пористих матеріалів шляхом спікання сумішей дисперсних порошків і добавок газоутворювачів, який перед-

бачає використання в якості сировинних матеріалів господарських і промислових відходів, що частково вирішує екологічні проблеми і має певний економічний ефект.

Для одержання піноскломатеріалів відомі використання червоного шламу – відходів виробництва глинозему [3], зол і золошлакових відходів пилосугільних електростанцій [4] та інших вторинних матеріалів. В якості газоутворюючих добавок використовують добавки двох типів: диссоціативні – солі та карбонати ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ), доломіт і кальцит, що розкладаються під час нагрівання та виділяють газ; окисно-відновні – вуглецевмісні (кокс, антрацит, сажа, карбід кремнію) [5,6]. З використанням різних видів утилізованих відходів одержують піноскло з об'ємною вагою 0,33–0,41 г/см<sup>3</sup> і механічною міцністю 0,33–2,74 МПа за температур спікання 760–840°C [3]; з об'ємною вагою 0,36–0,41 г/см<sup>3</sup> і міцністю 2,4–2,8 МПа за температури 850°C [4].

Незважаючи на існуючий досвід щодо використання різних видів утилізованої сировини та пороутворювачів, технології одержання піноскло матеріалів залишаються складними і енергоємними, а проблема підвищення конструктивних властивостей піноскломатеріалів при збереженні їх низької об'ємної ваги є актуальною практичною задачею.

З метою підвищення теплоізоляційно-конструкційних властивостей піноскломатеріалів запропоновано створення багатошарової структури композиту, в якій кожний шар буде відрізнятися за щільністю і механічною міцністю, а комбінація шарів виробу з градієнтною структурою дозволить спрямовано регулювати формування комплексу необхідних фізико-механічних властивостей за рахунок варіювання виду і кількості композиційних сумішей окремих шарів.

#### *Методи дослідження та результати*

Для виготовлення дослідних пористих

склокристалічних матеріалів використовували бій листового скла, а як газоутворювачі – суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області, гранульований доменний шлак металургійного підприємства «Arsellor Metal Кривий Ріг» та мартенівський шлак ВАТ «Інтерпайп НТЗ».

Діапазони раціональних речовинних складів композиційних сумішей і температурно-часових режимів випалу дослідних зразків було обрано з урахуванням результатів раніше здійснених досліджень [7–10].

Сировинні суміші, що містили бій листового скла та газоутворюючу добавку (табл. 1), готували сухим помелом у кульовому млині. З розмелених (до питомої поверхні 300 м<sup>2</sup>/кг) порошків методом напівсухого пресування форм готували зразки циліндричної форми з діаметром 35 мм та висотою 38–40 мм, які після сушіння випалювали за температур 750 та 850°C (дослідні зразки із вмістом доменного шлаку випалювали при 850°C, а із вмістом суглинка та мартенівського шлаку – при 750°C). Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали завантаження у піч при температурі 600°C з наступним швидким підйомом до максимальної, витримування при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю.

Для дослідних зразків визначали об'ємну вагу та механічну міцність на стиск; коефіцієнт неоднорідності структури ( $K_n$ ), значення якого розраховували згідно з методикою, описаною Казьміною, 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 та пор, що переважають, відповідно, мм;

Таблиця 1

Склади дослідних сумішей, характеристика структури та фізико-механічні властивості зразків

№ суміші	Вміст компонентів, мас.%				Тип структури	$K_n$	Об'ємна вага, кг/м <sup>3</sup>	Міцність на стиск, МПа
	Склобій	Суглинок	Доменний шлак	Мартенівський шлак				
1с	90,0	10,0	–	–	С	0,42	290	3,56
2с	85,0	15,0	–	–	С	0,82	230	2,45
3д	97,5	–	2,5	–	Д	0,05	610	12,20
4д	95,0	–	5,0	–	Д	0,08	520	9,80
5д	92,5	–	7,5	–	Д	0,17	450	6,65
6д	90,0	–	10,0	–	Д	0,24	330	4,39
7д	87,5	–	12,5	–	С	0,28	320	4,10
8м	90,0	–	–	10,0	С	0,44	330	5,05

$n_{\max}$ ,  $n_{\min}$ ,  $n_{\text{ср}}$  – кількість крупних, дрібних та 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.

Теплопровідність одержаних пористих матеріалів вимірювали згідно зі стандартною методикою на приладі ИТС-1 на зразках розміром 15×150×150 мм.

Спочатку було досліджено зразки з окремих сумішей, обраних для виготовлення шаруватих пористих матеріалів. Результати визначення властивостей дослідних зразків наведені у табл. 1.

Згідно з наведеними даними (табл. 1), за-

лежно від типу та кількості газоутворюючої добавки, можливо одержати пористі матеріали з різними типом структури, об'ємною вагою та міцністю на стиск. Спостерігається загальна тенденція підвищення міцності зразків (з 2,45 до 12,2 МПа) зі збільшенням середньої об'ємної ваги (з 230 до 610 кг/м<sup>3</sup>).

Встановлено, що зразки із вмістом доменного шлаку як газоутворюючої добавки мають однорідну дрібнопористу структуру (тип структури Д,С;  $K_n=0,05-0,28$ ), міцність на стиск 4,1–12,2 МПа та середню об'ємну вагу 330–610 кг/м<sup>3</sup>. Зразки ж із вмістом суглинку та мартенівського шлаку характеризувалися середньопористою структурою з коефіцієнтом неоднорідності 0,42–0,82, міцністю на стиск 2,45–5,05 МПа та об'ємною вагою 230–330 кг/м<sup>3</sup>.

Для виготовлення шаруватого піноскла

Таблиця 2

Склади шаруватих пористих матеріалів та їх характеристика

№	Кількість шарів	Склад шару за табл. 1	Співвідношення мас шарів, %	$K_n$	Об'ємна вага, кг/м <sup>3</sup>
1	2	2с	50,0	0,84	300
		1с	50,0	0,58	
2	3	1с	33,3	0,46	310
		2с	33,3	0,94	
3	4	1с	33,3	0,67	500
		3д	25,0	0,09	
		4д	25,0	0,12	
		5д	25,0	0,19	
4	3	6д	25,0	0,22	540
		3д	33,3	0,06	
		5д	33,3	0,17	
5	4	7д	33,3	0,28	410
		6д	25,0	0,37	
		5д	25,0	0,20	
		4д	25,0	0,09	
6	3	3д	25,0	0,05	390
		6д	33,3	0,35	
		3д	33,3	0,11	
7	3	6д	33,3	0,41	330
		2с	33,3	0,31	
		8м	33,3	0,27	
8	3	2с	33,3	0,39	350
		1с	37,0	0,43	
		8м	26,0	0,72	
9	3	1с	37,0	0,52	280
		8м	33,3	0,88	
		2с	33,3	0,97	
10	3	8м	33,3	1,08	290
		1с	29	0,81	

шихта кожного шару готувалася окремо. Шари поміщалися у форму послідовно з наступним ущільненням. Почерговість укладання шарів у форму може здійснюватись залежно від необхідної об'ємної ваги, міцності та теплопровідності матеріалу, а температура спінювання залежить від виду газоутворювача.

Результати визначення властивостей дослідних шаруватих пористих матеріалів залежно від складів та кількості їх шарів наведені у табл. 2.

Отримані результати (табл. 2) вказують на принципову можливість одержання шаруватих пористих матеріалів з дослідних складів мас. Варто зазначити, що зразки із шарами з використанням як газоутворювача доменного шлаку (№ 3–6) мають підвищену об'ємну вагу (390–540 кг/м<sup>3</sup>) та характеризуються низьким значенням коефіцієнта неоднорідності структури. Зразки із вмістом суглинку навпаки, мають низьку об'ємну вагу (300–310 кг/м<sup>3</sup>) та неоднорідну структуру з  $K_n=0,46-0,94$ . Зразки № 9 та 10, що на зовнішніх шарах мають маси із вмістом мартенівського шлаку, характеризуються найнижчою середньою об'ємною вагою (280–290 кг/м<sup>3</sup>), але при цьому мають найбільш неоднорідну структуру з присутністю окремими великих пор. Коефіцієнт неоднорідності структури таких зразків перевищує 1.

Найбільш оптимальною структурою з точки зору однорідності ( $K_n=0,27-0,39$ ) та низькою об'ємною вагою (330 кг/м<sup>3</sup>) характеризується зразок № 7 (табл. 2), який складається з трьох шарів: середнього з вмістом мартенівського шлаку як газоутворювача, та двох зовнішніх – із вмістом суглинку.

Для дослідного матеріалу визначали міцність на стиск при прикладенні навантаження вздовж шарів та перпендикулярно. Результати досліджень показали, що при однаковій об'ємній вазі матеріалу при прикладенні навантаження вздовж шарів зразків їх міцність на стиск є більшою (в середньому 3,97 МПа), ніж при прикладенні перпендикулярно – в середньому 2,19 МПа. Це пояснюється тим, що середній шар, який містить 90% бою скла і 10% мартенівського шлаку, має менший коефіцієнт неоднорідності і, приймаючи на себе основне навантаження, здійснює йому більший опір, не даючи руйнуватися іншим шарам, які є менш міцними та більш неоднорідними за пористістю. При цьому два зовнішні шари, які містять 15 мас.% суглинку та 85 мас.% бою скла, маючи малу об'ємну вагу (290 кг/м<sup>3</sup>) та низький коефіцієнт теплопровідності (0,05 Вт/(м·град)),

будуть чинити опір теплопередачі. Коефіцієнт теплопровідності такого шаруватого матеріалу становить 0,056 Вт/(м·град).

### **Висновки**

Таким чином, показана можливість одержання шаруватих пористих склокристалічних матеріалів, що поєднують у собі високі механічні властивості з низькими об'ємною вагою та теплопровідністю. Встановлено залежності типу одержаних структур від кількості та складу дослідних мас. Зазначене передбачає їх використання у будівельній галузі як теплоізоляційно-конструкційного матеріалу з високими екологічними та протипожежними показниками. Такі матеріали можливо одержати за одностадійним режимом випалу з використанням недефіцитної природної та вторинної сировини.

### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. *Казьмина О.В.* Перспективы использования тонкодисперсных кварцевых песков в производстве пеностеклокристаллических материалов // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 9. – С.28-30.
2. *Маневич Е.В., Субботин К.Ю.* Пеностекло и проблемы энергосбережения // *Стекло и керамика*. – 2008. – № 4. – С.3-6.
3. *Novel glass ceramic foams materials based on red mud / Guo Y., Zhang Y., Huang H., Meng K., Hu K., Hu P., Wang X., Zhang Z., Meng X.* // *Ceram. Int.* – 2014. – Vol.40(5). – P.6677-6683.
4. *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 // *Ceram. Int.* – 2009. – Vol.35(1). – P.229-235.
5. *Тугоплавкие теплоизоляционные материалы, полученные способами пено- и газообразования / Дятлова Е.М., Гайлевич С.А., Миненкова Г.Я., Радченко С.Л.* // *Стекло и керамика*. – 2002. – № 2. – С.20-23.
6. *Спирidonov Ю.А., Орлова Л.А.* Проблемы получения пеностекла // *Стекло и керамика*. – 2003. – № 10. – С.10-11.
7. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В.* Про можливість отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин // *Вісник Національного техн. ун-ту «ХПІ»*. – 2012. – № 48(954). – С.138-146.
8. *Nikitin S., Koltsova Y., Bely Y.* Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // *J. Univ. Chem. Technol. Metal.* – 2013. – Vol.48. – No. 4. – P.396-406.
9. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В.* Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку // *Вопросы химии и хим. техноло-*

гии. – 2012. – № 2. – С.163-166.

10. Кольцова Я.І., Нікітін С.В., Петух С.І. Вплив температурно-часових режимів випалу на структуру пористих склокристалічних матеріалів // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2018. – № 2. – С.79-85.

Надійшла до редакції 22.12.2019

## MULTILAYER GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS

Y.I. Koltsova <sup>a, \*</sup>, V.V. Peschanskaya <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

<sup>b</sup> National Metallurgical Academy of Ukraine, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: kolyariv@ukr.net

*The study was aimed at the preparation of porous layered materials in which each layer differs by volumetric mass and mechanical strength. The combination of product layers with a gradient structure allows purposefully controlling the achievement of required physical-mechanical properties of the synthesized materials. Industrial waste products and natural non-deficient raw materials were used as gas-forming agents to produce multilayer glass-crystalline materials. This contributes to the solution of the problem of waste utilization. The sintering of the samples was carried out at the temperatures of 750 and 850°C, depending on the type of a gas-forming agent. The average volumetric mass and compressive strength were determined for the burnt samples. The pore diameter was measured and the coefficient of the inhomogeneous structure was calculated. The type of the formed structure was analyzed, which depends on the average diameter of the predominant pores. It was found that the most optimal structure from the point of view of homogeneity ( $K_n=0.27-0.39$ ) and low volumetric mass ( $330 \text{ kg/m}^3$ ) showed the samples that consists of three following layers: a medium one that contained open-hearth slag and two outers ones that contained loam. The compressive strengths of such samples were 3.97 MPa and 2.19 MPa when the load was applied along the layers and perpendicularly to them, respectively. The firing temperature of these materials was 750°C.*

**Keywords:** porous glass-crystalline materials; temperature-time burning mode; loam; glass cullet; swelling coefficient; coefficient of inhomogeneous structure.

## REFERENCES

1. Kaz'mina O.V., Vereshchagin V.I., Abiyaka A.N. Prospects for use of finely disperse quartz sands in production of foam-glass crystalline materials. *Glass and Ceramics*, 2008, vol. 65, pp. 319-321.
2. Manevich V.E., Subbotin K.Yu. Foam glass and problems of energy conservation. *Glass and Ceramics*, 2008, vol. 65, pp. 105-108.
3. Guo Y., Zhang Y., Huang H., Meng K., Hu K., Hu P., Wang X., Zhang Z., Meng X. Novel glass ceramic foams materials based on red mud. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, pp. 6677-6683.
4. 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, pp. 229-235.
5. Dyatlova E.M., Gailevich S.A., Minenkova G.Ya., Radchenko S.L. High-melting heat-insulating materials obtained by foaming and gassing methods. *Glass and Ceramics*, 2002, vol. 59, pp. 58-61.
6. Spiridonov Yu.A., Orlova L.A. Problems of foam glass production. *Glass and Ceramics*, 2003, vol. 60, no. 9-10, pp. 313-314.
7. Biliy Ya.I., Koltsova Ya.I., Nikitin S.V. Pro mozhyvist' otrymannya porystykh sklokrystalichnykh materialiv z vikorystanniam boyu vikonnogo skla ta legkoplavkykh glyn [Production of porous glass ceramic with the use of breakage of window glass and fusible clays]. *Visnyk Natsional'noho Tekhnichnogo Universitetu «KhPI»*, 2012, vol. 48(954), pp. 138-146. (in Ukrainian).
8. Nikitin S., Kol'tsova Y., Belyi Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2013, vol. 48, no. 4, pp. 396-405.
9. Biliy Ya.I., Koltsova Ya.I., Nikitin S.V. Oderzhannya porystykh sklokrystalichnykh materialiv z vikorystanniam 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).
10. Koltsova Y.I., Nikitin S.V., Petukh S.I. Vplyv temperaturno-chasovykh rezhymiv vypalu na strukturu porystykh sklokrystalichnykh materialiv [The influence of temperature-time conditions of burning on the structure of porous glass-crystalline materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2018, no. 2, pp. 79-85. (in Ukrainian).