УДК 666.7

Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін

ВПЛИВ РЕЖИМУ ВИПАЛУ ТА ДОБАВКИ МІКРОВОЛАСТОНІТУ НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Були здійснені дослідження, спрямовані на збільшення ступеня кристалізації пористих склокристалічних матеріалів з метою підвищення їх механічних властивостей. Одним з таких способів є підбір спеціальних методів термооброблення. В роботі досліджено вплив температурно-часового режиму випалу, що включав витримування при температурі 600^{0}С під час охолодження, на властивості зразків. Встановлено, що застосування зазначеного режиму випалу в порівнянні із випалом, що включає повільне охолодження зразків разом з піччю, сприяє зниженню в їх складі кристалічної складової та призводить до суттєвого (в середньому на 16,3%) зменшення коефіцієнта конструктивної якості дослідних матеріалів. Також в роботі з метою підвищення ступеня кристалізації та переважного утворення кристалів воластоніту, які мають голчасту форму та можуть чинити армуючу дію, досліджено вплив добавки мікроволастоніту в кількості 1,5–7,5 мас.ч. (понад 100%) на властивості дослідних пористих склокристалічних матеріалів. Встановлено, що введення дослідної добавки підвищує механічні властивості зразків (коефіцієнт конструктивної якості збільшується з 15,17 до 16,33) за рахунок кристалізації воластоніту у міжпорових перегородках, що забезпечує армуючий ефект для матеріалу в цілому.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, температурно-часовий режим випалу, склобій, коефіцієнт конструктивної якості, кристалізація.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-126-5-48-53

Вступ

Вирішення актуальних задач енергозбереження та підвищення економії паливних ресурсів вимагає розробки нових технологій і розширення асортименту теплоізоляційних виробів, серед яких найбільший інтерес становлять матеріали із середньою об'ємною вагою до 350 кг/м^3. Серед широкої номенклатури сучасних теплоізоляційних матеріалів, які використовуються у будівництві, піноскло у вигляді блоків, гранул та щебеню є найбільш універсальним. Завдяки своєму неорганічному складу воно поєднує високі теплоізоляційні показники з негорючістю, жорсткістю, екологічною безпекою і практично необмеженим терміном експлуатації.

Застосування «традиційного» піноскла як теплоізоляційно-конструкційного матеріалу обмежується його механічною міцністю, яка знаходиться в межах 0,5–1,0 МПа. У літературі наводяться дані про можливість одержання пористих матеріалів з об'ємною вагою до 350 кг/м^3 та міцністю 1,5–5,0 МПа за рахунок присутності в міжпорових перегородках кристалічних фаз розміром 3–20 мкм. Однак технології їх одержання є енергоємними, оскільки потребують варіння склогрануляту певного складу з тонкомеленої сировини ($S_{пит}$ до 1000 м^2/кг) або використання непоширеної природної сировини (закристалізованих та (або) зневоднених перлітів), що вимагає повторного термічного оброблення. Кристалізація ж піноскла за даними літератури вважається явищем негативним, оскільки стримує процес поризації. Тому дослідження можливості одержання пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ) з високими фізико-механічними показниками за спрощеною технологією є актуальним.

Беручи до уваги відому різницю характеристик міцності аморфних і склокристалічних матеріалів, можна прогнозувати досить широкі межі зміни конструктивних і функціональних властивостей за умов спрямованого формування структури міжпорових перегородок склокри-

© Я.І. Кольцова, С.В. Нікітін, 2019

сталічних матеріалів. Модифікуючи структуру твердої фази в бік підвищення в ній вмісту дрібнозернистої кристалічної фази, можна змінювати структуру міжпорового простору.

У сумішах меленого скла та газоутворюючої добавки, які фактично є полідисперсним середовищем і мають велику питому поверхню, може відбуватися гетерогенне виникнення центрів кристалізації. При цьому великою є вірогідність утворення кристалічних фаз, які зазвичай характерні для розскловування листового скла: девітриту, воластоніту, альбіту тощо. Між тим присутність дрібних кристалів голчастої, волокнистої або віялоподібної будови у міжпорових перегородках ймовірно чинитиме армуючу дію та підвищуватиме механічну міцність ПСКМ.

У зв'язку з вищезазначеним, метою роботи є дослідження впливу спеціального режиму випалу та добавок, які б сприяли додатковому утворенню кристалічної фази в пористих склокристалічних матеріалах, на їх фізико-механічні властивості.

Методи дослідження, результати та обговорення

Для здійснення досліджень було обрано склад маси, що вміщував бій віконного скла та мартенівський шлак ВАТ «Интерпайп НТЗ», що пройшов попереднє магнітне збагачення [1]. Слід зазначити, що дослідний мартенівський шлак за зерновим складом являє собою неоднорідний матеріал: він містить особливо тверді важко розмелюванні включення різної природи, причому їх вміст сягає 35,52 мас.%. В основному такого роду включення зосереджені у великих фракціях шлаку (розміром більше 1 мм), що дозволило припустити їх металізовану природу. Для досліджень обрана немагнітна частина дослідного мартенівського шлаку, що добре розмелювалась.

З метою підвищення ступеня кристалізації зразків в роботі використовували добавку мікроволастоніту $CaSiO_3$ марки МВ-03-97 виробництва ЗАТ «Геоком» (в кількості 1,5; 3,0; 4,5; 6,0 та 7,5 мас.ч. понад 100%).

Мікроволастоніт марки МВ-03-97 являє собою порошок білого кольору та є очищеним природним метасилікатом кальцію, фракціонованим в процесі виробництва. За даними [2–4] мікроволастоніт забезпечує явно виражений підсилюючий ефект в композиціях, що експлуатуються в умовах навантажень: підвищує стійкість до УФ-випромінювання, водостійкість, надає матеріалам стійкість до біоуражень, не є канцерогенним і класифікується як безпечний матеріал. Основні характеристики мікроволастоніту наведено у табл. 1.

Кристали мікроволастоніту мають голчасту форму, рівномірний розподіл яких в міжпорових перегородках може сприяти підвищенню механічної міцності зразків за рахунок чинення армуючої дії.

З розмелених (до питомої поверхні 300 $м^2/кг$) сировинних матеріалів формували зразки циліндричної форми з діаметром 24 мм та висотою 9–10 мм, які випалювали при температурі 750^{0}С за описаними нижче режимами.

Для дослідних зразків визначали об'ємну вагу ($кг/м^3$), міцність на стиск (МПа) та розраховували коефіцієнт конструктивної якості (ККЯ).

Для визначення кількості кристалічної фази в матеріалах, крім рентгенофазового аналізу, застосовували стандартну методику, яка полягає у визначенні різниці мас наважок до та після їх розчинення у сірчаній та фтористоводневій кислотах.

Аналіз літературних даних показав [5,6], що для одержання піностекол використовуються температурно-часові режими випалу, згідно з якими після витримування при максимальній температурі відбувається різке охолодження матеріалу з метою зняття внутрішніх напруг та запобігання кристалізації новоутворень. Нами для одержання ПСКМ зазвичай застосовувався режим випалу, що включав підйом температури з середньою швидкістю 4–5^{0}С/хв. до максимальної, витримування при цій температурі протягом 1 год та охолодження разом з піччю [7]. За

Таблиця 1

Характеристики мікроволастоніту

Хімічний склад, мас.%		Фізичні властивості:	
SiO_2, не менше	50–53	Вологість, %	0,1–0,2
CaO, не менше	45–48	Коефіцієнт заломлення	1,64
MgO, не менше	0,4–1,0	Твердість (Mohs)	4,5–5,0
Al_2O_3, не більше	0,1–0,3	Щільність, $кг/м^3$	2900
Fe_2O_3, не більше	0,05–0,2	Довжина, мкм	12
домішки, не більше	0,5	Діаметр, мкм	1,2
ВПП	0,5–1,2	Залишок на ситі №0045 не більше, мас.%	0,01

таким режимом з використанням в якості газоутворюючої добавки мартенівського шлаку були одержані зразки з вмістом кристалічної фази до 10–13 мас.%.

З метою підвищення ступеня кристалізації зразків в даній роботі було досліджено температурно-часовий режим випалу, який відрізнявся витримування під час охолодження при температурі 600^{0}С (рис. 1). За даними попередніх досліджень кристалізаційної здатності дрібномеленого бою скла було встановлено , що в інтервалі температур 590–610^{0}С він схильний до часткової кристалізації.

Склади дослідних мас та результати визначення властивостей зразків, випалених за звичайним та за спеціальним режимами, наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, спостерігається суттєве (в середньому на 16,3%) зменшення ККЯ зразків, випалених за дослідним температурно-часовим режимом (рис. 1) в порівнянні зі зразками, випаленими за звичайним режимом. Результати рентгенофазового аналізу матеріалів із вмістом 10 мас.% мартенівського шлаку (рис. 2) вказують на зменшення в їх складі кількості кристалічної фази після застосування спеціального режиму випалу (рис. 2,б), що опосередковано підтверджує припущення щодо армуючої дії кристалів і підвищення міцності ПСКМ.

Таким чином, застосування дослідного температурно-часового режиму охолодження зразків не дає бажаного ефекту підвищення міцності через зменшення кристалічної складової у ПСКМ, в той час як повільне охолодження зразків разом з піччю після випалу сприяє утворенню більшої кількості кристалічної фази (рис. 2,а). Застосування інших, більш складних та тривалих температурно-часових режимів випалу з метою збільшення кількості кристалічної фази не є доцільним через ускладнення технології, підвищення енерговитрат на термооброблення та зменшення продуктивності пічного устаткування. Тому в роботі була досліджена можливість підвищення ступеня кристалізації ПСКМ за рахунок збільшення центрів кристалізації у пропластичній скломасі шляхом введення невеликих кількостей мікроволастоніту. Мало місце припущення про переважне утворення в зразках кристалів воластоніту, що мають голчасту форму.

Добавка мікроволастоніту у кількості 1,5–7,5 мас.ч вводилась до складу 3 (табл. 2) понад 100 мас.%. Зразки обраного складу характеризувалися високими значеннями ККЯ (15,17·10^3)

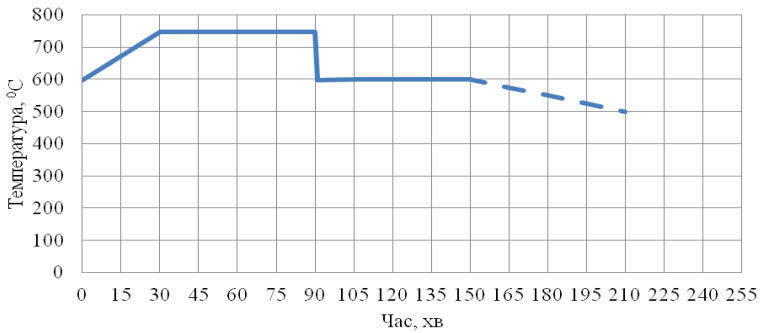

Рис. 1. Температурно-часовий режим випалу зразків

Таблиця 2

Склади дослідних мас і результати визначення об'ємної ваги, механічної міцності та ККЯ зразків, випалених за звичайним (з/р) та за спеціальним (с/р) режимами

№	Склад зразків, мас.%		Об'ємна вага, кг/м^3		Міцність на стиск, МПа		ККЯ·10^3	
	Бій скла	Мартенівський шлак	з/р	с/р	з/р	с/р	з/р	с/р
1	95,0	5,0	420	417	7,74	6,13	18,42	14,70
2	92,5	7,5	391	385	5,34	4,48	13,65	11,63
3	90,0	10,0	340	333	5,16	3,96	15,17	11,89
4	87,5	12,5	227	226	3,28	2,94	14,45	13,00
5	85,0	15,0	305	305	4,39	3,66	14,39	12,00

та вмістом кристалічної фази 13 мас.%. Дослідні зразки випалювали при температурі 750^{0}С за звичайним температурно-часовим режимом, що включав повільне охолодження їх разом з піччю.

Шихтові склади дослідних мас і властивості одержаних матеріалів наведені в табл. 3. Залежність коефіцієнта конструктивної якості дослідних зразків від вмісту мікроволастоніту наведена на рис. 3.

Як видно з табл. 3, збільшення в шихтах кількості мікроволастоніту до 4,5 мас.ч. приводить до поступового зростання механічної міцності зразків без підвищення їх об'ємної ваги. Натомість введення мікроволастоніту понад 4,5 мас.ч. суттєво підвищує середню об'ємну вагу зразків, що зменшує їх ККЯ (рис. 3).

Слід також зазначити, що введення мікроволастоніту у кількості 4,5 мас.ч. майже не змінює об'ємну вагу ПСКМ, проте підвищує їх механічну міцність (з 5,16 до 5,80 МПа) та ККЯ (з 15,17 до 16,33).

Для зразка складу 3.4 (табл. 3), що вміщував 4,5 мас.ч. добавки і характеризувався найбільшими показниками міцності та ККЯ, був виконаний рентгенофазовий аналіз (рис. 4), який показав наявність воластоніту з характерними для нього дифракційними максимумами (d·10^{10}=3,83; 3,52; 2,97; 2,18 м). В той час як у складі зразка без добавки (рис. 2,а) одночасно присутні фази β-кварцу та воластоніту.

Таблиця 3

Дослідні склади мас та властивості зразків, що містять мікроволастоніт

№	Склад зразків, мас. %			Об'ємна вага, кг/м^3	Міцність на стиск, МПа	ККЯ·10^3
	Бій скла	Мартенівський шлак	Воластоніт*			
3.1	90	10	–	340	5,16	15,17
3.2			1,5	340	5,18	15,23
3.3			3,0	340	5,25	15,44
3.4			4,5	355	5,80	16,33
3.5			6,0	420	6,10	14,52
3.6			7,5	450	6,30	14,00

Примітка: * – понад 100 мас.%

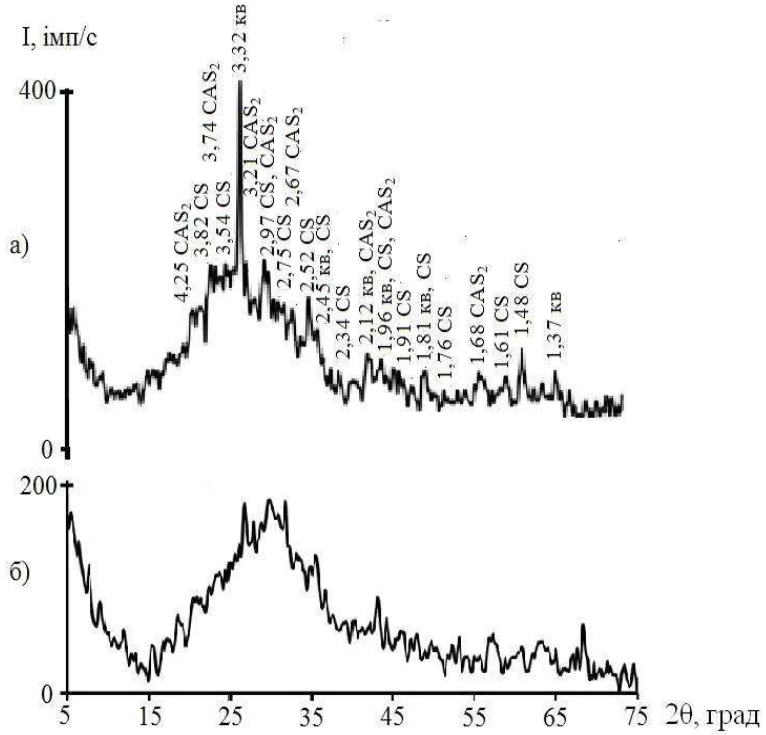

Рис. 2. Рентгенограми зразків із вмістом 10 мас.% мартенівського шлаку, випалених: а – за звичайним режимом; б – за спеціальним режимом. кв – β-кварц; CS – β-$CaO{\cdot}SiO_2$; CAS_2 – $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$

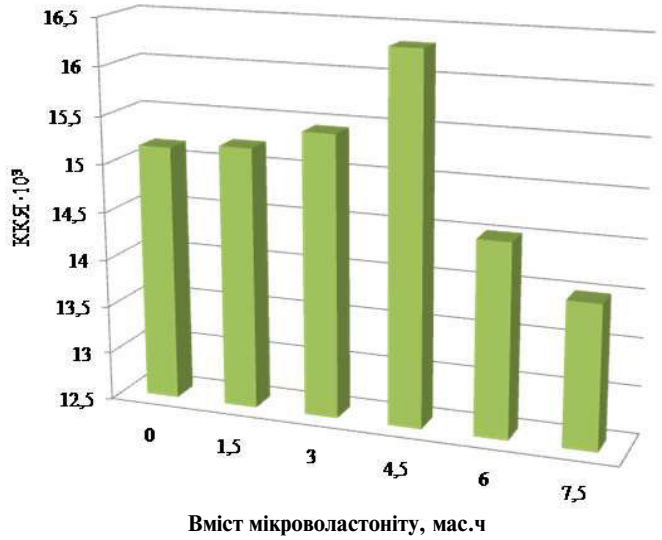

Рис. 3. Залежність ККЯ дослідних зразків від вмісту мікроволастоніту

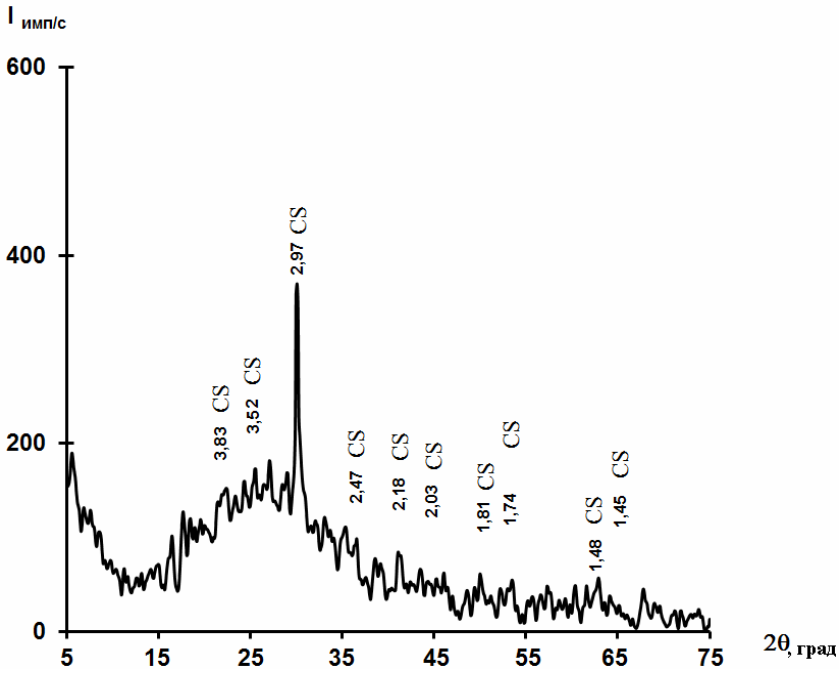

Рис. 4. Рентгенограма зразка із вмістом 10 мас.% мартенівського шлаку та 4,5 мас.ч. (понад 100%) мікроволастоніту
CS – β-$CaO{\cdot}SiO_2$

Відмічене підвищення міцності одержаного воластонітовмісного ПСКМ можна пояснити вбудовою кристалів воластоніту у скломатрицю міжпорових перегородок. Це забезпечує армуючий ефект для матеріалу в цілому, описаний авторами [2–4].

Висновки

За результатами здійснених досліджень встановлено, що застосування температурно-часового режиму випалу зразків, що включає витримування при температурі 600°С під час охолодження, не призводить до збільшення кількості кристалічної фази в дослідних ПСКМ та знижує показники їх міцності в середньому на 16,3%. Застосування інших, більш складних та тривалих температурно-часових режимів випалу з метою збільшення кількості кристалічної фази не є доцільним через ускладнення технології,

підвищення енерговитрат на термооброблення та зменшення продуктивності пічного устаткування. Введення ж добавки мікроволастоніту до складу ПСКМ, які вміщують в якості газоутворювача мартенівський шлак, сприяє утворенню в міжпорових перегородках переважно кристалів волластоніту голчастої форми, які чинять армуючу дію та підвищують механічну міцність зразків з 5,16 до 5,80 МПа, а ККЯ з 15,17 до 16,33.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Nikitin S., Kol'tsova Y., Beliy Y.* Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // J. Chem. Technol. Metal. – 2013. – Vol.48. – No. 4. – P.396-405.

2. *Коробщикова Т.С., Орлова Н.А.* Моделирование механических свойств лакокрасочного материала, наполненного волластонитом // Лакокрасочные материалы и их применение.– 2011. – № 1-2. – С.62-63.

3. *Шевченко В.П.* Использование волластонита в керамической промышленности // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 4 – С.31-32.

4. *Смиренская В.Н., Верещагин В.И., Антипина С.А.* Улучшение свойств силикатных строительных материалов на известковокремнеземистом вяжущем с добавлением волластонита // Изв. Томского политехн. ун-та. – 2003. – Т.306. – № 5. – С.65-67.

5. *Маневич В.Е., Субботин К.Ю.* Пеностекло и проблемы энергосбережения // Стекло и керамика. – 2008. – № 4. – С.3-6.

6. *Маневич В.Е., Субботин К.Ю.* Закономерности и формирование пеностекла // Стекло и керамика. – 2008. – № 5. – С.18-20.

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

Надійшла до редакції 25.03.2019

INFLUENCE OF BURNING MODE AND ADDITION OF MICRO-WOLLASTONITE ON CRYSTALLIZATION OF POROUS GLASS-CRYSTALLINE MATERIALS AND THEIR PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES

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

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* **e-mail: kolyariv@ukr.net**

The paper is focused on increasing the crystallization degree of porous glass-crystalline materials to improve their mechanical properties. The search for a favorable heat treatment method is one of the ways to achieve this. This study reveals the influence of the temperature-time mode on the samples properties in the course of the roasting process; the procedure includes endurance at the temperature of 600°C during cooling. It is determined that the application of the specified roasting mode has a number of advantages in comparison with slow cooling of the samples together with a furnace. The proposed method of roast provides a decrease in the content of a crystalline component and ensures a significant decrease in the coefficient of constructive quality of the studied materials (on average 16.3%). The influence of micro-wollastonite additives in the amount of 1.5–7.5 mass fractions (beyond 100%) on the properties of experimental porous glass-ceramic materials is also investigated. The additive increases the crystallization degree and allows achieving the formation of wollastonite crystals. It is established that the use of the additive under consideration increases the mechanical characteristics of the samples (for instance, coefficient of constructive quality increases from 15.17 to 16.33) due to crystallization of wollastonite in the interporous partitions; this provides a reinforcing effect with respect to the whole material.

Keywords: porous glass-crystalline materials; temperature-time burning mode; glass cullet; coefficient of constructive quality; crystallization.

REFERENCES

1. Nikitin S., Kol'tsova Y., Beliy 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.

2. Korobschikova T.S., Orlova N.A. Modelirovanie mekhanicheskih svoistv lakokrasochnogo materiala, napolnennogo vollastonitom [Simulation of mechanical properties of paint-and-lacquer materials filled with wollastonite]. *Lakokrasochnye Materialy i ikh Primenenie*, 2011, vol. 1-2, pp. 62-63. (*in Russian*).

3. Shevchenko V.P. Ispolzovanie vollastonita v keramicheskoi promyshlennosti [The use of wollastonite in ceramic industry]. *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*, 2000, vol. 4, pp. 31-32. (*in Russian*).

4. Smirenskaya V.N., Vereschagin V.I., Antipina S.A. Uluchshenie svoistv silikatnykh stroitel'nykh materialov na izvestkovokremnezemistom vyazhushchem s dobavleniem vollastonita [Improvement of the properties of silicate building materials based on a calcareous-siliceous binder with the addition of wollastonite]. *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta*, 2003, vol. 5, pp. 65-67. (*in Russian*).

5. Manevich V.E., Subbotin K.Yu. Foam glass and problems of energy conservation. *Glass and Ceramics*, 2008, vol. 65, pp. 105-108.

6. Manevich V.E., Subbotin K.Yu. Mechanism of foam-glass formation. *Glass and Ceramics*, 2008, vol. 65, pp. 154-156.

7. 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*).