

УДК 666.11

*Я.І. Кольцова, В.І. Овчаренко***ПОРИСТІ СКЛОКРИСТАЛІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ДЕКОРАТИВНО-ЗАХИСНИМ ПОКРИТТЯМ****ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна**

Здійснено дослідження, що спрямовані на одержання шаруватого пористого склокристалічного матеріалу з декоративно-захисною поверхнею при одностадійному випалі. Як газоутворювачі для таких матеріалів використовували відходи виробництв, що частково вирішує питання їх утилізації, та природну недефіцитну сировину. Декоративно-захисне покриття наносили одночасно з формуванням основних шарів матеріалу. До його складу входили скlobій і різна кількість фарбуючого оксиду. Випал зразків здійснювали за температури 750°C. Встановлено, що найбільш якісним є покриття складу 99,9 мас.% бою скла та 0,1 мас.% Cr_2O_3 завтовшки до 425 мкм зеленкуватого кольору. В результаті здійснених досліджень одержано тришаровий пористий склокристалічний матеріал з низьким коефіцієнтом теплопровідності 0,056 Вт/(м·град). Присутність четвертого лицьового декоративно-захисного шару дозволить використовувати такий матеріал в будівництві в якості теплоізоляційно-конструкційного без додаткового облицювання.

Ключові слова: пористі склокристалічні матеріали, покриття, температурно-часовий режим випалу, суглинок, скlobій, коефіцієнт спучування, коефіцієнт теплопровідності.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-136-3-100-106**Вступ**

Останнім часом при постійному удорожчання енергоносіїв особливо гостро постає проблема теплоізоляції будинків та споруд. Вирішення актуальних задач енергозбереження та підвищення економії паливних ресурсів вимагає розробки нових технологій і розширення асортименту теплоізоляційних виробів.

Сучасні теплоізоляційні матеріали для будівництва повинні мати не тільки високий тепловий опір, але й цілий комплекс таких властивостей, як пожежна безпека, відсутність виділення шкідливих речовин під час експлуатації, висока механічна міцність, стійкість до побутового впливу, простота використання, низька вартість. Більшість теплоізоляційних матеріалів, що використовуються в наш час, цим комплексом властивостей не характеризуються. Серед широкої номенклатури сучасних теплоізоляційних матеріалів піноскло у вигляді блоків, гранул та щебеню є найбільш універсальним. Промислове виробництво піноскла здійснюється в найбільш розвинених країнах (США, Японії,

Германії, Бельгії, Китаї). Завдяки своєму неорганічному складу воно поєднує високі теплоізоляційні показники з негорючістю, жорсткістю, екологічною безпекою і практично необмеженим терміном експлуатації. Так, піноскло завтовшки 5 см за своїми теплоізоляційними властивостями відповідає цегляній кладці завтовшки до 50 см. До того ж воно має високу механічну міцність при малій об'ємній вазі та низькому водопоглинанні. За цими показниками піноскло перевершує керамзит і пінопласти [1–9].

Раніше нами розроблено енерго- та ресурсозберігаючу технологію отримання пористих склокристалічних матеріалів (ПСКМ) з використанням недефіцитних природних матеріалів та відходів виробництв [10–12]. Розроблені ПСКМ відрізнялись більш високими показниками механічної міцності в порівнянні з піносклами, що дає змогу використовувати їх як теплоізоляційно-конструкційні матеріали. До того ж були одержані багатошарові ПСКМ [13], теплозахисні та механічні властивості яких можна регулювати в залежності від кількості шарів різної пористості.

До недоліків піноскла та аналогічних пористих матеріалів можна віднести неможливість використання їх як самостійного матеріалу для зовнішнього застосування; воно потребує додаткового оброблення поверхні (наприклад, нанесення шпаклівки). Тому розробка складів мас для піноскла з лицьовим покриттям має велике практичне значення з точки зору економії матеріалів та часу будівництва.

В даний час існує низка способів одержання покриттів на піносклі, основним з яких є двохстадійний спосіб. Він полягає у нанесенні покриття на вже готові вироби і потребує повторної термічної обробки для закріплення цього шару.

Метою даної роботи є розширення сфери застосування блоків ПСКМ, зокрема як теплоізоляційно-облицювального матеріалу, за рахунок нанесення лицьового шару без додаткової термообробки, тобто при одностадійному випалі, що дозволить знизити енергетичні витрати на їх виробництво.

Методи дослідження та результати

Поставлена мета може досягатися формуванням лицьового покриття на стадії пресування разом з основним шаром пористого склокристалічного матеріалу. Результатом цього є утворення готового продукту з декоративно-захисним шаром за один випал.

Для виготовлення дослідних пористих склокристалічних матеріалів використовували бій листового скла, а як газотворювач – суглинок Сурсько-Покровського родовища Дніпропетровської області, гранульований доменний шлак металургійного підприємства «Arsellor Metal Кривий Ріг» та мартенівський шлак ВАТ «Інтерпайп НТЗ». Склади ПСКМ та температурно-часові режими їх випалу були обрані з урахуванням результатів попередніх досліджень [10–12,14].

Для зовнішнього покривельного шару використовувались бій скла, а як барвники – оксиди металів та пігменти.

Сировинні суміші, що містили бій листового скла та газотворюючу добавку, готували сухим помелом у кульовому млині. З розмелених (до питомої поверхні 300 м²/кг) порошоків методом напівсухого пресування формували зразки циліндричної форми з діаметром 35 мм та висотою 38–40 мм. При цьому покривельну суміш, що складається з бою скла та барвника, укладали у форму та ущільнювали. Далі пошарово укладали суміші з бою скла та різної кількості газотворювачів. Кількість та черговість

укладання шарів сумішей склопорошку та газотворювачів в форму підбиралися в залежності від необхідної щільності, міцності та теплопровідності матеріалу. Дослідні зразки після сушіння випалювали за температури 750°C. Випал здійснювали за температурно-часовими режимами, що включали завантаження у піч за температури 600°C з наступним швидким підйомом до максимальної, витримку 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 нагріву; 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 пор та пор, що переважають, відповідно, мм; n_{\max} , n_{\min} , $n_{\text{сеп}}$ – кількість крупних, дрібних пор та пор, що переважають, відповідно.

Товщину покривельного шару вимірювали за допомогою мікроскопа з лінійкою та візуально оцінювали його стан.

Електронно-мікроскопічний аналіз виконували на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Зображення отримані в режимі роботи у вторинних електронах. Граничний залишковий тиск в колоні мікроскопу (на ділянці пушки) не більше $6,7 \cdot 10^{-4}$ Па ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.). Струм пушки 111 мА.






Спочатку в роботі були досліджені покриття, що містили 100 мас. % склобою та мали різну товщину шару.

Лицьові шари наносили на зразки складу: бій скла – 85 мас. %, суглинок – 15 мас. %. Товщину лицьових шарів на стадії формування регламентували їх масою. Для них розраховували щільність як відношення маси до площі поверхні (г/см²). Випал зразків здійснювали за температури 750°C. Результати визначення властивостей дослідних зразків наведені в табл. 1.

Як видно з табл. 1, зі зростанням товщини лицьового шару від 375 до 900 мкм відбувається поступове зниження коефіцієнту спучування зразків з 4,36 до 2,91. Зазначене може пояснюватись підвищенням тиску на зразок під час його спучення за рахунок маси лицьового шару, а також силами поверхневого натягу скломаси лицьового шару в момент її піропластичного стану.

Таблиця 1

Показники K_v дослідних зразків та візуальна оцінка покриттів різної товщини

№ зразка	Щільність, г/см ²	Товщина шару після випалу, мкм	K_v	Характеристика покриття	
				Вигляд покриття	Стан покриття
1	0,15	375	4,36		Тонкий шар, не покриває всю поверхню
2	0,2	450	4,12		Тонкий шар, має нерівності
3	0,31	600	3,87		Має нерівну поверхню
4	0,41	725	3,34		Гладка, однорідна поверхня
5	0,52	900	2,91		Гладка поверхня з нерівними краями

Що стосується якості отриманих покриттів, то спостерігається тенденція більш рівномірного та гладкого розподілу лицьового шару зі збільшенням його товщини. Шар покриття № 5, що виготовлявся зі щільністю 0,52 г/см² (товщина після випалу 900 мкм) рівномірно покривав виріб і мав гладку поверхню без видимих дефектів. Однак при цьому його краї відшарувувались і стягували виріб.

В подальшому до складу дослідного покриття № 5 вводили добавки, які б сприяли зниженню поверхневого натягу склофази та надавали їм певного кольору. Серед таких найбільший інтерес представляв хром(III) оксид. Загальновідомо [15], що його добавка навіть у невеликій кількості суттєво зменшує поверхневий натяг промислових лужносилікатних стекел. До того ж введення Cr_2O_3 буде сприяти одержанню ли-




цьового шару із зеленкуватим відтінком, що підвищить декоративні властивості матеріалу. Хром(III) оксид додавали до складу покриття у кількості від 0,005 до 0,1 мас.%. Результати визначення властивостей дослідних зразків наведені в табл. 2.

З отриманих даних (табл. 2) видно, що спостерігається значне збільшення K_v дослідних зразків зі збільшенням вмісту добавки хром(III) оксиду (від 2,91 – без Cr_2O_3 до 4,10 – з 0,1 мас.% Cr_2O_3). Також можна зробити висновок про те, що введення 0,1 мас.% Cr_2O_3 до складу покриття сприяє зменшенню товщини лицьового шару з 900 до 400 мкм без втрати його якісних властивостей.

В подальшому дослідне покриття з вмістом 0,1 мас.% Cr_2O_3 використовували для отримання шаруватих ПСКМ. При цьому передбачалось,

Таблиця 2

Показники K_v зразків та візуальна оцінка покриттів із вмістом хром(III) оксиду

№ зразка	Щільність шару, г/см ²	Товщина шару після випалу, мкм	Кількість Cr ₂ O ₃ , мас.%	K_v	Характеристика покриття	
					Вигляд покриття	Стан покриття
1	0,52	450	0,005	3,36		Поверхня має нерівності
2	0,52	450	0,01	3,87		Поверхня однорідним шаром покриває зразок
3	0,52	400	0,1	4,10		Рівномірна гладка поверхня

Таблиця 3

Склад маси та властивості пористого шаруватого склокристалічного матеріалу з декоративно-захисним покриттям

Кількість шарів	Бій листового скла, мас.%	Компонент маси, %	Товщина шару	K_n	Об'ємна вага, кг/м ³	Теплопровідність, Вт/(м·град)
Шари пористого склокерамічного матеріалу						
3	85,0	Суглинок, 15,0	1,0 см	0,32	340	0,056
	90,0	Мартенівський шлак, 10	1,5 см	0,25		
	85,0	Суглинок, 15,0	0,9 см	0,37		
Декоративно-захисний шар покриття						
1	99,9	Cr ₂ O ₃ , 0,1	425 мкм			

що такий матеріал буде мати зовнішнє щільне покриття, другий шар може вміщувати не високу кількість газотворювача та мати дрібнопористу структуру з метою попередження виникнення напружень між ним та покрівельним шаром, а середні шари можуть мати середньо- та крупнопористу структуру (тобто вміщувати більшу кількість газотворювача) для зниження теплопровідності. Останній (внутрішній шар) може мати дрібнопористу структуру з метою покращення зчеплення з поверхнею при укладанні.

Таким чином, в результаті проведених досліджень було отримано шаруватий пористий

матеріал із захисно-декоративним покриттям, склад та властивості якого наведено в табл. 3, а зовнішній вигляд на рис. 1.

Попередніми дослідженнями було встановлено (рис. 2), що при використанні як газотворювача суглинку в пористих матеріалах, випалених за температури 750°C, як кристалічна фаза присутній β-кварц, а при вмісті мартенівського шлаку – β-кварц, анортит та властоніт. Зразок, сформований з бою віконного скла без добавок та випалений за тих же температурно-часових умов, є рентгеноаморфним.

Здійснені електронно-мікроскопічні дослідження кожного шару та межі розділення шарів

багатошарового матеріалу (рис. 3). Як видно з цього рисунку, шар покриття має щільну аморфну структуру (ділянка 1). При просоченні скляної фази в пористий матеріал спостерігається поява незначної кількості кристалічної фази та поодиноких пор (ділянки 2 та 3), але структура матеріалу залишається щільною. При цьому слід зазначити, що товщина дифузійного (перехідного) прошарку складає близько 500–550 мкм (це дещо перевищує товщину декоративно-захисного шару покриття), тобто рідка фаза достатньо глибоко просочує зразок та буде сприяти високому ступеню зчеплення покриття з ПСКМ. Початок утворення пор можна спостерігати на ділянці розділення 4. Після цього матеріал має порувату структуру з вмістом в міжпорових перегородках певної кількості кристалічних фаз розміром 3–10 мкм (ділянки 5, 6, 7).

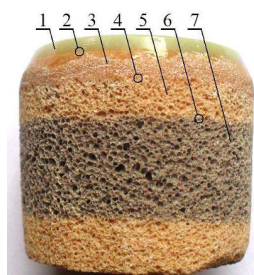


Рис. 1. Зовнішній вигляд зразка та зображення дослідних ділянок багатошарового ПСКМ

Висновки

Встановлена можливість одержання щільноспеченого декоративно-захисного покриття на пористих склокристалічних матеріалах за один випал. Визначено, що найбільш які-

сне покриття мають зразки з щільністю шару 0,52 г/см² і складом маси 99,9 мас.% бою листового скла та 0,1 мас.% Cr₂O₃.

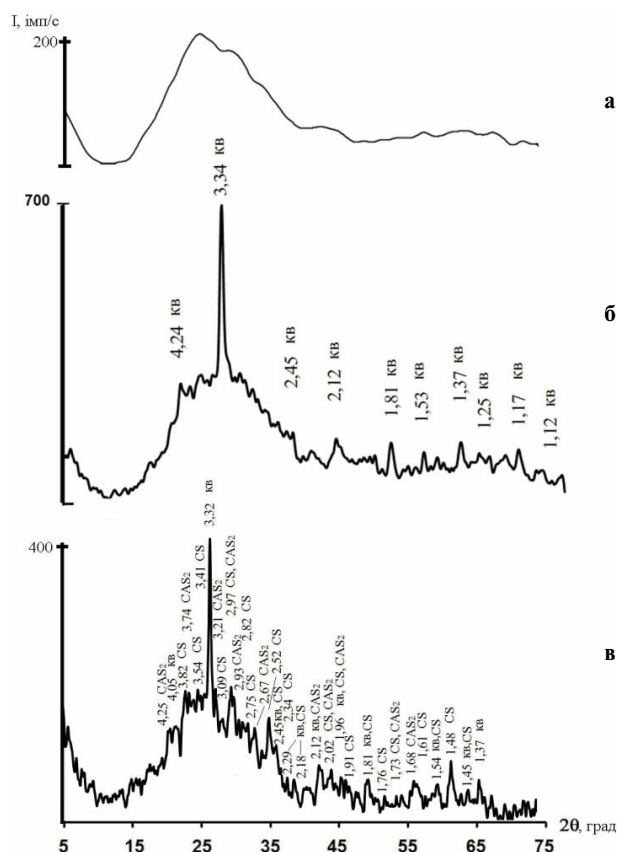


Рис. 2. Рентгенограми зразків ПСКМ: а) бою віконного скла без добавки; б) із вмістом 15 мас.% суглинку Сурсько-Покровського родовища; в) із вмістом 10 мас.% мартенівського шлаку: CS – β -CaO·SiO₂; кв – β -кварц; CAS₂ – CaO·Al₂O₃·2SiO₂

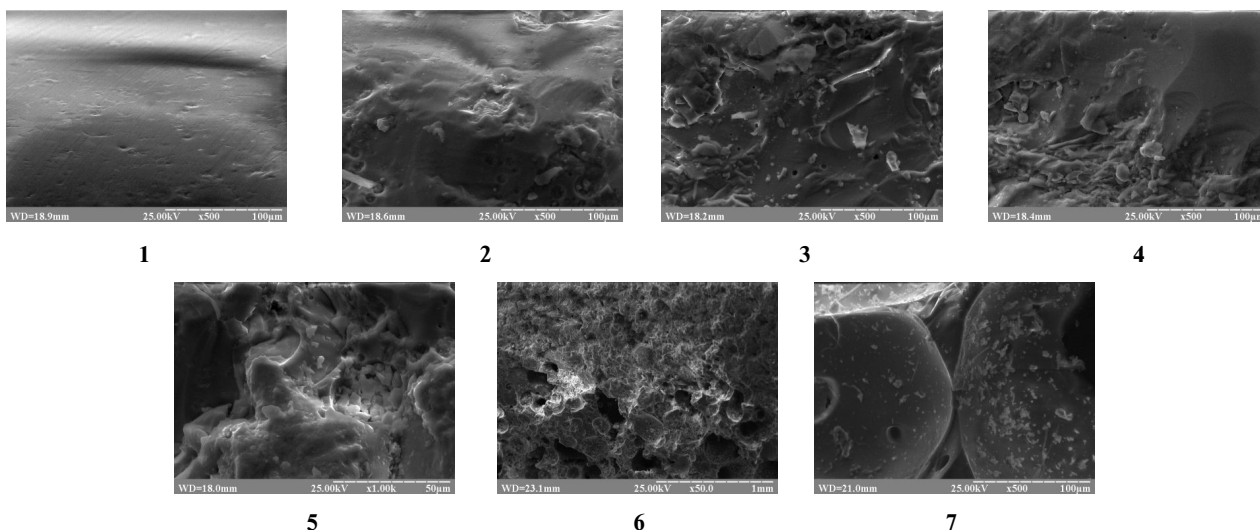


Рис. 3. Мікрофотографії різних ділянок дослідного ПСКМ (нумерація рисунків відповідає нумерації ділянок на рис. 1)

Нанесення такого покриття на шаруваті пористі матеріали дозволить використовувати їх без додаткового облицювання, що підвищить швидкість та зменшить матеріальні витрати на будівництво.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *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. – No. 1. – P.229-235.

2. *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.* // *Mater. Lett.* – 2016. – Vol.169. – P.21-23.

3. *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 Saf. Environ. Prot.* – 2017. – Vol.111. – P.60-64.

4. *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. – No. 5. – P.6677-6683.

5. *Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н.* Расширение сырьевой базы для производства пеностеклокристаллических материалов // *Строительные материалы.* – 2009. – № 7. – С.54-55.

6. *Тенденции развития технологии пеностекла / Кетов А.А., Конец А.В., Пузанов И.С., Саулин Д.В.* // *Строительные материалы.* – 2007. – № 9. – С.28-31.

7. *Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абияка А.Н.* Оценка составов и компонентов для получения пеностеклокристаллических материалов на основе алюмосиликатного сырья // *Стекло и керамика.* – 2009. – № 3. – С.6-8.

8. *Минько Н.И., Пучка О.В.* Основные направления развития технологии производства и применения пеностекла // *Строительные материалы.* – 2007. – № 5. – С.17-20.

9. *Пеностекло с защитно-декоративным покрытием / Бессмертный В.С., Пучка О.В., Крахт В.Б., Бахмутская О.Н., Выскребенец Л.Н., Зимовина Н.Н.* // *Современные проблемы науки и образования.* – 2009. – № 1 – С.21-22.

10. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В.* Про можливість отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин // *Вісник нац. техн. ун-ту «ХПІ».* – 2012. – № 48(954). – С.138-146.

11. *Beliy Y., Koltsova Y., Nikitin S.* Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources // *J. Chem. Technol. Metall.* – 2013. – Vol.48. – No. 4. – P.396-406.

12. *Білий Я.І., Кольцова Я.І., Нікітін С.В.* Одержання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою скла та доменного шлаку // *Вопр. химии и хим. технол.* –

2012. – № 2. – С.163-166.

13. *Кольцова Я.І., Пісчанська В.В.* Багатошарові склокристалічні матеріали // *Вопр. химии и хим. технол.* – 2020. – № 3. – С.96-100.

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

15. *Яцишин Й.М.* Технологія скла у трьох частинах: Ч. I. Фізика і хімія скла. – Львів: Бескид Біт, 2008. – 204 с.

Надійшла до редакції 01.12.2020

POROUS GLASS CERAMIC MATERIALS WITH DECORATIVE-PROTECTIVE COATING

Y.I. Koltsova, V.I. Ovcharenko*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: kolyariv@ukr.net

This study was aimed at producing a porous layered glass ceramic material with a decorative-protective coating via one-stage firing. Waste products were used as gas-forming agents to fabricate a glass ceramic material, which partially solves a problem of their utilization; available natural raw materials were also used as gas-forming agents. A decorative-protective coating was applied simultaneously with the formation of the main layers of the material. It consisted of glass cullet and various amounts of coloring oxide. Firing of the samples was carried out at the temperature of 750°C. The coating containing 99.9 wt.% of glass cullet and 0.1 wt.% of Cr₂O₃ with the thickness of 425 μm and having a greenish color was stated to be the coating of the highest quality. As a result of the research, a three-layer porous glass ceramic material was obtained with a low coefficient of thermal conductivity (0.056 W m⁻¹ K⁻¹). The presence of a fourth front decorative-protective layer will allow using this material in construction as a heat-insulating and structural material without additional cladding.

Keywords: porous glass ceramic material; coating; temperature-time burning mode; loam; glass cullet; swelling coefficient; coefficient of thermal conductivity.

REFERENCES

1. *Fernandes HR, Tulyaganov DU, Ferreira JMF.* Preparation and characterization of foams from sheet glass and fly ash using carbonates as foaming agents. *Ceram Int.* 2009; 35(1): 229-235. doi: 10.1016/j.ceramint.2007.10.019.

2. *Wang X, Feng D, Zhang B, Li Z, Li C, Zhu Y.* Effects of KNO₃ on the microstructure and physical properties of glass foam from solid waste glass and SiC powder. *Mater Lett.* 2016; 169: 21-23. doi: 10.1016/j.matlet.2015.12.076.

3. *Souza MT, Maia BGO, Teixeira LB, de Oliveira KG, Teixeira AHB, de Oliveira APN.* Glass foams produced from glass bottles and eggshell wastes. *Process Saf Environ Prot.* 2017; 111: 60-64. doi: 10.1016/j.psep.2017.06.011.

4. *Guo Y, Zhang Y, Huang H, Meng K, Hu K, Hu P, et al.* Novel glass ceramic foams materials based on red mud. *Ceram Int.* 2014; 40(5): 6677-6683. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.11.128.

5. Kaz'mina OV, Vereshchagin VI, Abiyaka AN. Rasshireniye syr'yevoi bazy dlya proizvodstva penosteklokristallicheskih materialov [Expansion of raw materials base for production of foam glass ceramics]. *Stroitel'nye Materialy*. 2009; (7): 54-55. (in Russian).
6. Ketov AA, Konev AV, Puzanov IS, Saulin DV. Tendentsii razvitiya tekhnologii penostekla [Trends of development of the production of foam glass]. *Stroitel'nye Materialy*. 2007; (9): 28-31. (in Russian).
7. Kaz'mina OV, Vereshchagin VI, Abiyaka AN. Assessment of the compositions and components for obtaining foam-glass-crystalline materials from aluminosilicate initial materials. *Glass Ceram*. 2009; 66: 82-85. doi: 10.1007/s10717-009-9133-7.
8. Min'ko NI, Puchka OV. Osnovnyye napravleniya razvitiya tekhnologii proizvodstva i primeneniya penostekla [Main trends in production and application of foam glass]. *Stroitel'nyye Materialy*. 2007; (5): 17-20. (in Russian).
9. Bessmertnyy VS, Puchka OV, Krakht VB, Bakhmutsкая ON, Vyskrebenets LN, Zimovina NN. Penosteklo s zashchitno-dekorativnym pokrytiyem [Foam glass with a protective and decorative coating]. *Fundamental'nye Issledovaniya*. 2009; (1): 21-22. (in Russian).
10. Belyy YI, Kol'tsova YI, Nikitin SV. Polucheniye poristykh steklokristallicheskih materialov s ispol'zovaniyem toplivnykh otkhodov [Production of porous glass ceramic materials with the use of fuel waste]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2011; (6): 177-179. (in Russian).
11. Bilyy YI, Koltsova YI, Nikitin SV. Pro mozhlyvist' otrymannyya poristykh sklokristalichnykh materialiv z vikorystannyyam 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 Tekhnichnogo Universytetu «KhPI»*. 2012; 48(954): 138-146. (in Ukrainian).
12. Nikitin S, Kol'tsova Y, Belyy Y. Production of porous glass-crystalline materials using different types of natural and recycled resources. *J Univ Chem Technol Metall*. 2013; 48(4): 396-405.
13. Bilyy YI, Koltsova YI, Nikitin SV. Oderzhannya poristykh sklokristalichnykh materialiv z vikorystannyyam 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; (2): 163-166. (in Ukrainian).
14. Kol'tsova YI, Peshanskaya VV. Bahatosharovi sklokristalichni materialy [Multilayer glass-crystalline materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020; (3): 96-100. (in Ukrainian). doi: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-96-100.
15. Koltsova YI, Nikitin SV, Petukh SI. Vplyv temperaturno-chasovykh rezhymiv vypalu na strukturu poristykh sklokristalichnykh materialiv [The influence of temperature-time conditions of burning on the structure of porous glass-crystalline materials]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2018; (2): 79-85. (in Ukrainian).
16. Yashchyshyn YM. *Tekhnologiya skla u tr'okh chastynakh: chastyna I. Fizyka i khimiya skla* [Production of glass: Part 1. Physics and chemistry of glass]. L'viv: Beskyd Bit; 2008. 204 p. (in Ukrainian).