

**Я. І. БІЛИЙ**, д-р техн. наук, проф.,

**Я. І. КОЛЬЦОВА**, канд. техн. наук, доц.,

**С. В. НІКІТІН**, асп., ДВНЗ "УДХТУ", Дніпропетровськ;

## **ПРО МОЖЛИВІСТЬ ОТРИМАННЯ ПОРИСТИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ З ВИКОРИСТАННЯМ БОЮ ВІКОННОГО СКЛА ТА ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН**

У статті наведені основні властивості легкоплавких глин Дніпропетровської та Запорізької областей; встановлена можливість використання суглинків в композиції з боєм віконного скла для отримання пористих склокристалічних матеріалів будівельного призначення при понижених температурах випалу.

**Ключові слова:** пористі матеріали, піноскло, глини, скло, теплоізоляція.

**Вступ.** У наш час пористі матеріали знайшли широке застосування у різних галузях промисловості, побуті, науці та техніці. Їх повсякчас використовують в якості тепло- та звукоізоляції, для фільтрування газів та рідин, для каталітичних та масообмінних процесів, для кісного протезування у медицині [1 – 3].

**Аналіз останніх досліджень та літератури.** У будівництві, завдяки комплексу корисних властивостей, найбільшого розповсюдження набули силікатні пористі матеріали. Серед них окрему увагу заслуговує піноскло. Воно є стійким до гниття, дії мікроорганізмів, комах та гризунів; не горить, є хімічно стійким до більшості середовищ, його можна різати, свердлити, шліфувати. Для отримання піноскла використовується спеціально зварене скло або склобій, а в якості пороутворювачів – карбонати кальцію та магнію, кокс, сажа та інші.

Склобій має температуру початку розм'якшення 550 – 700 °С, а його використання, як складового техногенного матеріалу, дозволяє знижувати енерго- та матеріальні витрати при варці відповідних стекел та виробництві піноскла [4].

Для виробництва будівельної кераміки здебільшого використовуються легкоплавкі глини, які є одними з поширеніших та дешевих природних сировинних матеріалів. Такі глини уявляють собою породи, які в основному скла-

даються з глинистих мінералів (гідроалюмосилікатів) та різних домішок.

Відмінною особливістю будови глинистих мінералів є їх слоїста структура [5], яка представлена пакетами з шарами кремнійкисневих тетраедрів та кисневогідроксильних октаедрів (з іонами Al, Mg і Fe), що чергуються між собою. Така будова обумовлює здатність глинистих мінералів до поглинання вологи, яка потрапляє між пакетами, та їх схильність до набухання. При нагріванні глинистих матеріалів спочатку втрачається вільна, а потім і хімічно зв'язана вода. Втрата останньої відбувається за температур вище 450 °С (переважно при 550 – 700 °С).

До мінеральних домішок глинистих матеріалів відноситься кремнезем, що у вільному стані знаходиться у вигляді тонкодисперсного кварцового піску, присутність якого зменшує зсадження керамічних виробів при нагріванні за рахунок модифікаційних перетворень. В глинах також містяться вапняк – CaCO<sub>3</sub> та доломіт – CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub> (в результаті їх термічної дисоціації виділяється вуглекислий газ – CO<sub>2</sub>) ; гідрослюди, сульфіді, а також органічні домішки у вигляді вуглевміщуючих речовин.

**Мета.** Враховуючи вищезазначене, метою даної роботи стало дослідження можливості одержання пористих склокристалічних матеріалів на основі бою віконного скла та легкоплавких глинистих матеріалів, які здатні утворювати достатню кількість газової фази для спучення розм'якшеної скломаси, при їх випалі.

**Матеріали досліджень.** Для отримання пористих склокристалічних матеріалів в роботі використовувались глини родовищ Дніпропетровської (Сурсько-Покровське) та Запорізької (Новоукраїнське) областей сумісно з боєм віконного скла (табл. 1). Вказані дослідні глинисті матеріали є полімінеральними різновидами гідрослюдисто-каолінітового складу з домішками монтморилоніту; основні їх властивості наведені у табл. 2.

Таблиця 1 – Хімічні склади дослідних глин та бою скла, мас. %

Назва матеріалу	Найменування компонентів								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	ппп
глини червоно-бурі	56–60	12–15	5–7	4–7		1–2		0,02	9–12
суглинки	65–71	8–11	2,3–3,8	8–10		3,0–3,1		0,06	6–8
бій віконного скла [4]	72–72,8	1,5–1,7	0,1	8,0–8,1	3,5–3,8	0,5	13,2–13,5	0,4	–

Таблиця 2 – Властивості дослідних легкоплавких глин

Вид глинистих матеріалів	Число пластичності	Формовочна вологість, %	Повітряна лінійна усадка	Коефіцієнт чутливості до сушіння	Температурний інтервал спікання, °С	Вогнева лінійна усадка, %	Щільність після випалу при 1000 °С, г/см <sup>3</sup>	Водопоглинання після випалу при 1000 °С, %	Відкрита пористість після випалу при 1000 °С, %
червоно-бурі	24–25	20–21	6,3–6,8	2,2–2,4	950–1050	0,40–0,45	1,8–1,9	9–10	19–20
суглинки	8,5–9,0	18,0–18,5	1,8–2,0	0,4–0,5	1000–1100	0,90–0,95	1,5–1,6	24,5–25,0	40–41

З метою визначення окремих процесів, що протікають при термообробці дослідних глин, був проведений їх термогравіметричний аналіз (рис. 1, 2).

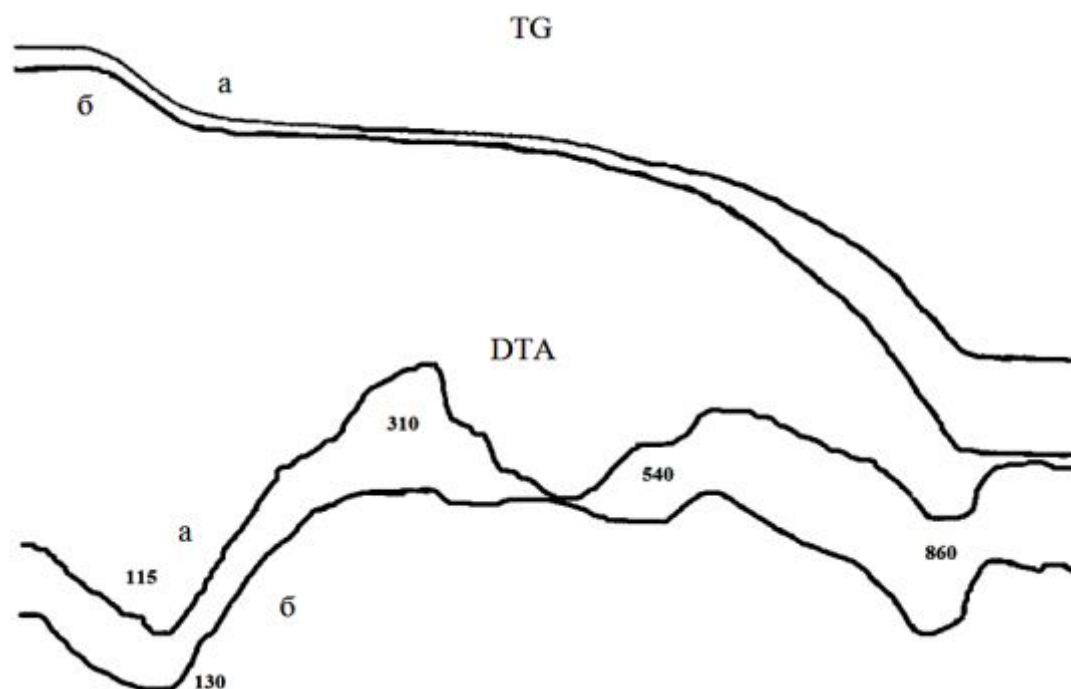


Рис. 1 – Дериватограми суглинків Сурсько-Покровського (а) та Новоукраїнського (б) родовищ

При цьому слід зазначити, що термограми дослідних глинистих матеріалів є достатньо подібними: при нагріванні їх до температури 115 – 200 °С відбувається видалення вільної та міжпакетної вологи; ендоефекти в інтервалі температур 540 – 700 °С пов’язані з модифікаційними перетвореннями

кварцу та видаленням хімічно-зв'язаної вологи із каолініту та монтморилоніту, а в інтервалі температур 750 – 900 °С – з процесами декарбонізації кальциту, доломіту та магнезиту. При подальшому підвищенні температури екзо-ефекти слабкої інтенсивності, відповідають кристалізації новоутворень (первинного муліту). Відмічене узгоджується з літературними даними [6].

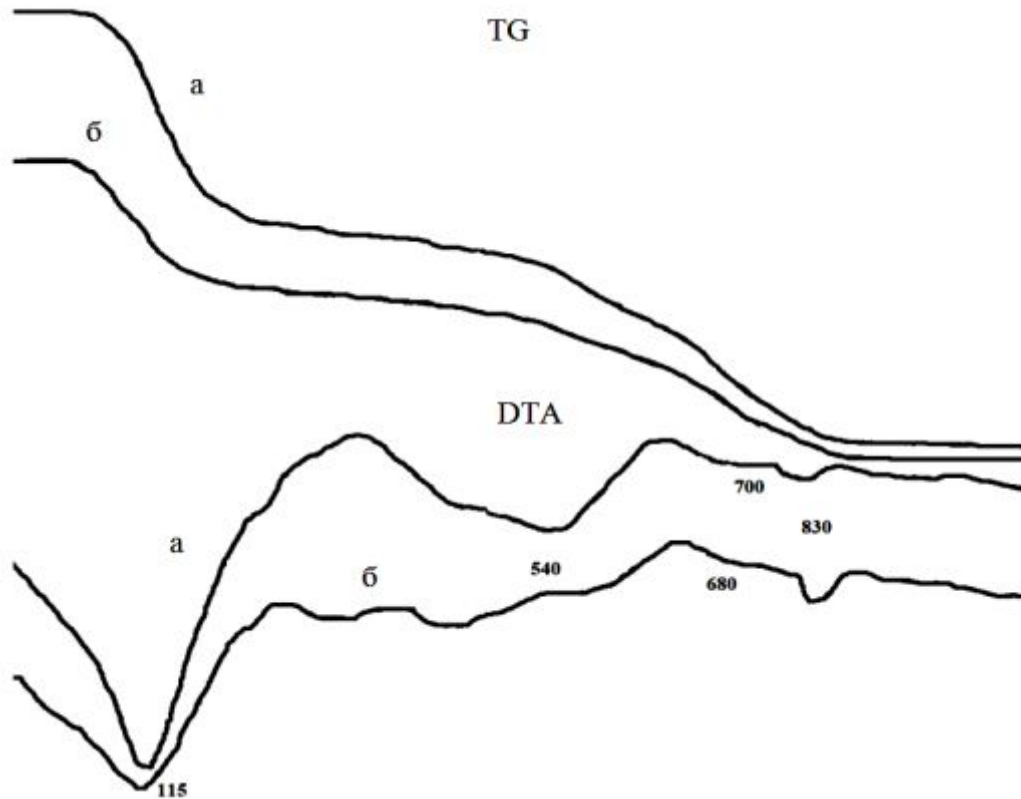


Рис. 2 – Дериватограми червоно-бурих глин Сурсько-Покровського (а) та Новоукраїнського (б) родовищ

В якості основного структурно аморфного компоненту в роботі використовувався бій віконного скла, який на сьогодні є одним з найпоширеніших вторинних видів стекол.

Вказані сировинні матеріали (глини та скlobій) окремо подрібнювалися у кульовому фарфоровому млині з керамічними мелючими тілами до проходу крізь сито № 01 (3460 отв./см<sup>2</sup>). З подрібнених порошків готувались дослідні маси, які змішувалися, а потім зволожувалися (до 10 %) та протиралися крізь сито № 1 (54 отв./см<sup>2</sup>). З отриманих порошкових сумішей методом напівсухого пресування формували зразки циліндричної форми (d = 24 мм), які після сушки при кімнатній температурі випалювали у камерній муфельній електричній печі. На випалених зразках визначалась зміна лінійних розмірів, об'єму та розраховувався їх коефіцієнт спучування ( $K_v$ ).

**Результати досліджень.** Експериментально встановлено, що дослідні червоно-бурі глини при будь-якій кількості у дослідних масах призводять до спікання зразків. У той час як суглинки тих самих родовищ в залежності від їх кількості у дослідних шихтах призводять до спучення зразків, причому отримані експериментальні данні з суглинком Сурсько-Покровського родовища майже не відрізняються від результатів отриманих з суглинком Новоукраїнського родовища.

Аналіз властивостей зразків, випалених при 750 °С (табл. 3), дозволив визначити чітку тенденцію збільшення коефіцієнту спучення зі збільшенням кількості суглинків у дослідних шихтах від 5 до 17,5 % (тут і надалі мас. %).

Подальше збільшення їх вмісту призводить до поступового зменшення значень  $K_v$  до 1 (рис. 3).

Таблиця 3 – Характеристики окремих зразків дослідних композицій до та після випалу (750 °С)

№ шихти	Вміст компонентів, %		$V_1,^*$ см <sup>3</sup>	$V_2,^*$ см <sup>3</sup>	$\Delta V,^*$ см <sup>3</sup>	$K_v$	$d^{**},$ мм	кількість пор на 1 см <sup>2</sup>
	склобою	суглинку						
1	95	5	4,15	5,7	+1,55	1,37	–	–
2	90	10	4,00	16,0	+12,00	4,00	0,61	>50
3	85	15	3,88	18,5	+14,62	4,77	1,23	>50
4	80	20	3,98	20,0	+16,02	5,00	1,72	45
5	75	25	3,80	14,5	+10,70	3,80	2,51	25

\*  $V_1, V_2$  – об'єм дослідних зразків до та після випалу,  $\Delta V$  – різниця між  $V_2$  та  $V_1$ ; \*\*  $d$  – середній діаметр пор дослідних зразків після випалу.

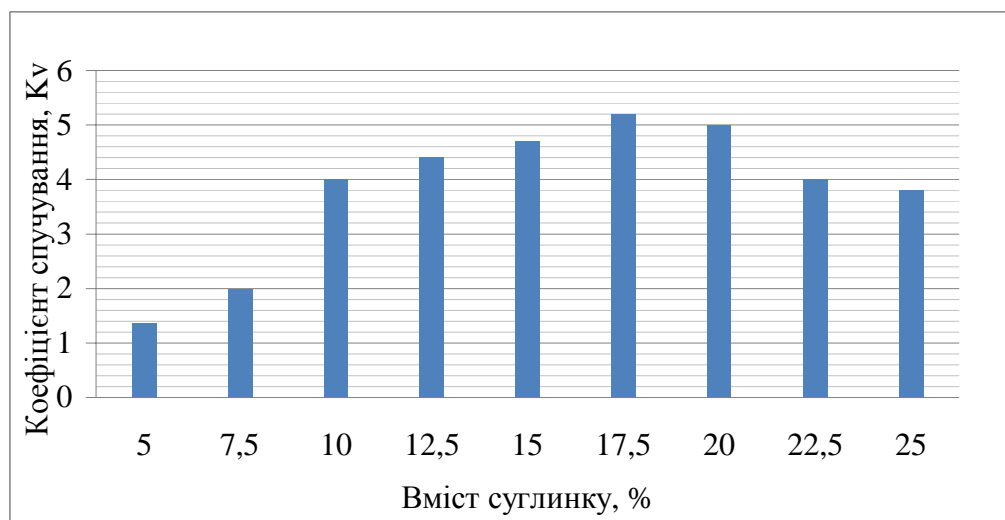


Рис. 3 – Залежність коефіцієнту спучення дослідних мас від вмісту суглинку

Як слідує з рисунку 3, найбільший коефіцієнт спучування досягається при вмісті суглинку 17,5 %.

Однак такий зразок має дещо неоднорідну структуру з окремими ніздрюватими порами діаметром до 4 мм.

Найбільш однорідна дрібнопориста структура в дослідних зразках досягається при вмісті суглинку 10 – 12,5 % (рис. 4б).

Вміст суглинку, %



Рис. 4 – Зовнішній вигляд (а) та горизонтальний переріз (б) зразків, випалених при 750 °С

Аналіз фазового складу зразка із вмістом 15 % суглинку вказує на присутність кристалічної фази, яку за наявності характерних дифракційних максимумів можна віднести до девітриту (рис. 5б).

В той час як зразок, сформований з віконного скла без добавки суглинків та випалений в тих самих температурно-часових умовах є рентгеноаморфним (рис. 5а).

Таким чином, суглинок сприяє утворенню кристалічної фази, що зазвичай присутня при розсклюванні листового скла.

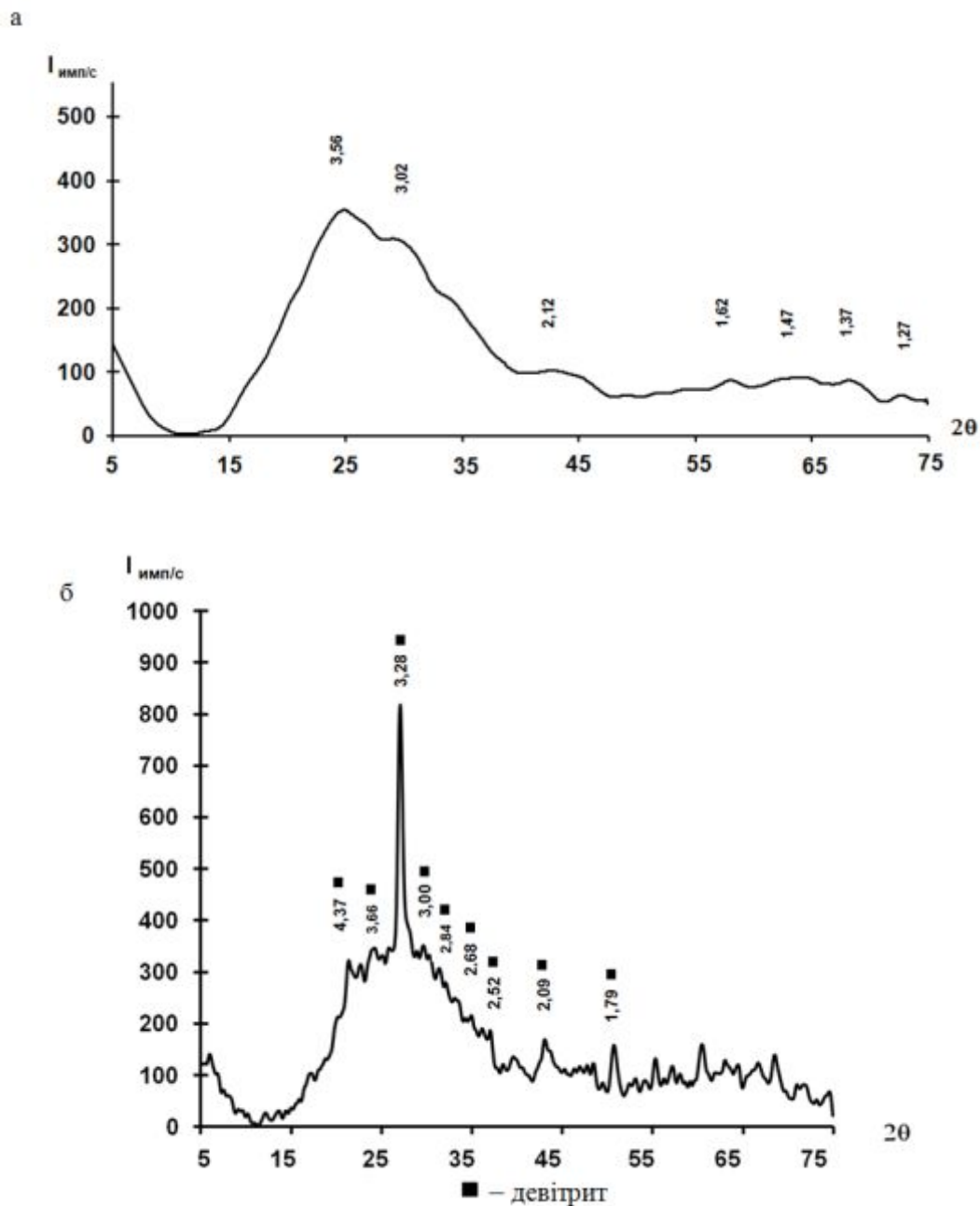


Рис. 5 – Фазовий склад випаленого при 750 °С склобою (а) та дослідного матеріалу з вмістом суглинку (б)

## Висновки

Виконаними експериментальними дослідженнями встановлена:

- принципова можливість синтезу пористих склокристалічних матеріалів на основі лише бою скла та легкоплавких глинистих матеріалів – суглинків;

- можливість, в залежності від концентрації суглинків та склобою в дослідних масах, змінювати структуру пористих склокристалічних матеріалів, а саме: – для отримання однорідної дрібнопористої структури матеріалу (діаметр пор 0,5 – 1,0 мм), вміст суглинку в складі маси повинен складати 10 – 12,5 %, а для отримання крупнопористої структури, подібної до керамзиту (діаметр 2 – 5 мм), який за відомою технологією випалюється при температурах 1150 – 1250 °С [7] вміст суглинку необхідно збільшити до 20 %.

Для вказаних пористих матеріалів достатньою є температура випалу 750 °С.

Одержані склокристалічні зразки на основі бою віконного скла та легкоплавких глин (суглинків) мають  $K_v = 5,2$ , міцність на стиск 3 – 7 МПа, об'ємну вагу 220 – 300 кг/м<sup>3</sup> та теплопровідність 0,05 – 0,075 Вт/м·°С.

Перевагою таких матеріалів є те, що вони не вміщують шкідливих для людини і навколишнього середовища компонентів.

Їх виробництво може суттєво знизити енерго- та матеріальні витрати в порівнянні з виготовленням піноскла за традиційною технологією [8, 9].

Синтезовані склокристалічні матеріали можна рекомендувати як в якості теплоізоляційних, так і заповнювачів у легких бетонах.

**Список літератури:** 1. *Черный А.А.* Пористые материалы и изделия, их улучшение на основе математического моделирования / *А.А. Черный, В.А. Черный.* – Пенза: Пенз. гос. ун-т, 2007. – 36 с. 2. *Симельников Ю.И.* Пористые сетчатые материалы / *Ю.И. Симельников, А.Ф. Третьяков, А.Г. Колесников.* – М.: Металлургия 1983. – 64 с. 3. *Баринов С.М.* Биокерамика на основе фосфатов кальция / *С.М. Баринов, В.С. Комлев.* – М.: Наука, 2005. – 201 с. 4. *Яцишин Й.Н.* Технологія скла: підручник у III частинах / [*Й.Н. Яцишин, Я.И. Вахула, Т.Б. Жеплинский, Козий А.И.*] – Л.: Растр-7, 2011. – Ч. III: Технологія скляних виробів. – 2011. – 416 с. 5. *Мороз И.И.* Технология строительной керамики / *И.И. Мороз.* – К.: Вища школа, 1972. – 416с. 6. *Горшков В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: уч. пособие / *В.С. Горшков, В.Г. Тимошев, В.Г. Савельев.* – М.: Вища школа, 1981. – 335 с. 7. *Юшкевич М.О.* Технология керамики / *М.О. Юшкевич, М.И. Роговой.* – М.: Стройиздат, 1969. – 351 с. 8. *Китайгородский И.И.* Пеностекло / *И.И. Китайгородский.* – М.: Стройиздат, 1953. – 79 с. 9. *Шилл Ф.* Пеностекло / *Ф. Шилл:* [пер. Г.М. Матвева]. – М.: Стройиздат, 1965. – 308 с.

Надійшла до редколегії 01.09.12



**Про можливість отримання пористих склокристалічних матеріалів з використанням бою віконного скла та легкоплавких глин / Я. І. БЛИЙ, Я. І. КОЛЬЦОВА, С. В. НІКІТІН // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 138 – 146. – Библиогр.: 9 назв.**

В статье приведены основные свойства глин Днепропетровской и Запорожской областей; установлена возможность использования суглинков в композиции с боем оконного стекла для получения пористых стеклокристаллических материалов строительного назначения при пониженных температурах обжига.

In this article the main properties of fusible clay of Dnipropetrovsk and Zaporizhye regions are presented; the possibility of loam use in composition with glass breakage for obtaining of building porous glass crystalline materials at low firing temperature is established.

**В.В. ПЕСЧАНСКАЯ**, канд.техн.наук, доц., НМетАУ, Днепропетровск,  
**Ю.А. ОНАСЕНКО**, асп., НМетАУ, Днепропетровск

### **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРАТАЦИИ В СИСТЕМЕ «АЛЮМИНАТКАЛЬЦИЕВЫЙ ЦЕМЕНТ – МИКРОКРЕМНЕЗЕМ»**

В статье приведены результаты исследований процесса гидратации композиций «алюминаткальциевый цемент – микрокремнезем». С использованием рН-метрии, методов рентгенофазового анализа, ИК-спектрометрии, растровой микроскопии исследовано влияние количества микрокремнезема на изменение характера процесса гидратации цемента. Установлен механизм гидратации и твердения цемента в присутствии микрокремнезема низкого качества.

**Постановка проблемы.** Перспективным направлением создания эффективных композиционных материалов, в частности огнеупорных бетонов с низким содержанием цемента, является их модифицирование минеральными добавками. Использование таких добавок является инструментом направленного регулирования процессов гидратации и твердения цемента, реологических свойств, удобоукладываемости, макро- и микроструктуры бетонов, что в сочетании с синтезом новых огнеупорных фаз при высоких температурах, обеспечивает получение бетонов с комплексом заданных физико-технических и эксплуатационных свойств.

© В.В. Песчанская, Ю.А. Онасенко, 2012