

РОДИН А. И., ЕРМАКОВ А. А.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНОСТЕКЛОКЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ КРЕМНИСТЫХ ПОРОД С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ CaCO₃¹**

Аннотация. Описаны особенности получения пористых стеклокерамических материалов на основе трепелов с содержанием CaCO₃ в составе более 20%. Разработаны пористые стеклокерамические материалы со средней плотностью от 255 до 290 кг/м³ и прочностью при сжатии от 3,2 до 5 МПа. По прочности при сжатии (при равной средней плотности) разработанные материалы превзошли пеностекло.

Ключевые слова: пеностеклокерамика, физико-механические свойства, трепел, диатомит, CaCO₃.

RODIN A. I., ERMAKOV A. A.

**PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SILICA-BASED FOAM GLASS
CERAMICS WITH HIGH CONTENT OF CaCO₃**

Abstract. The features of obtaining porous glass-ceramic materials based on tripoli with a CaCO₃ content of more than 20% are described. Porous glass-ceramic materials with an average density of 255 to 290 kg/m³ and compressive strength of 3.2 to 5 MPa have been developed. In terms of compressive strength (with equal average density), the developed materials surpassed foam glass.

Key words: porous glass ceramics, physical and mechanical properties, tripoli, diatomite, CaCO₃.

Пористые стеклокерамические материалы благодаря ряду положительных качеств, таких как высокая прочность, низкая теплопроводность, негорючесть, экологичность и др., широко применяются в промышленном и гражданском строительстве. Для производства пористой стеклокерамики используют различные сырьевые компоненты. В промышленном и гражданском строительстве широко применяются пеностеклокерамические материалы из отходов стекла [1–2]. Хорошими физико-механическими и теплофизическими свойствами обладает стеклокерамика на основе отходов производства [3]. Большое количество научных исследований посвящено разработке составов и исследованию свойств пористых стеклокерамических материалов из кремнистых пород (диатомит, трепел, опока) [4–6].

Известно, что залогом получения качественных строительных материалов является выполнение при их производстве рациональных технологических операций, а также

¹ Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00213).

постоянство состава сырьевых компонентов. Последнее условие выполнить сложнее всего. Например, кремнистые породы различных месторождений имеют значительные различия в химическом и минералогическом составе. Трепелы зачастую содержат в своем составе большое количество CaCO_3 [7]. В результате нагрева в шихте в большом количестве образуется CaO в результате разложения карбоната, который значительно снижает вязкость расплава, делая невозможным использование трепелов в качестве сырья для производства пористых стеклокерамических материалов.

Цель исследования заключалась в разработке составов и исследовании физико-механических свойств пористых стеклокерамических материалов на основе кремнистых пород с высоким содержанием CaCO_3 .

Компоненты шихты для получения образцов пористых стеклокерамических материалов:

- кремнистые породы: два вида трепела, один вид диатомита (влажность $\leq 1\%$).

Минералогический состав пород приведен в таблице 1;

- плавень: термонарит (химическая формула – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Массовая доля основного вещества не менее 99 %.

Таблица 1

Минералогический состав пород

Порода	Минералогический состав, %						
	Кальцит	Гейландит	Мусковит	Кристобалит	Кварц	Тридимит	Аморфная фаза
Трепел №1	21,3	19,6	9,9	19,2	8,5	1,5	20,0
Трепел №2	22,4	19,8	14,3	11,4	11,1	1,0	20,0
Диатомит	0,0	0,0	10,7	0,0	14,3	0,0	75,0

Шихту для изготовления образцов пористых стеклокерамических материалов получали совместным помолом трепела, диатомита и плавня ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Количество диатомита в составе шихты варьировалось от 34,5 до 45%. Количество плавня принималось равным 21% от массы шихты. Размол осуществлялся в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 400 в течение 90 мин при частоте вращения размольных стаканов равной 250 оборотов в минуту.

Полученная шихта засыпалась в металлическую форму, предварительно обработанную каолиновой обмазкой. Форма с шихтой устанавливалась в муфельную печь и нагревалась со скоростью $4,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры равной 850°C с выдержкой в течение 60 мин при температуре 600°C и в течение 30 мин при температуре 850°C . После остывания формы с полученным материалом вместе с печью до 40°C , она разбиралась, а образцы извлекались для дальнейших испытаний.

Плотность и прочность при сжатии пеностеклокерамических материалов определяли на сухих кубических образцах с размером грани 90 ± 5 мм. За максимальное разрушающее усилие при определении прочности при сжатии принималось значение, при котором образец разрушался с растрескиванием или сминался в поверхностных слоях на 10% от первоначального значения высоты. За окончательный результат принималось среднеарифметическое значение результатов испытания пяти образцов каждого состава.

На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния минералогического состава шихты (кремнистая порода + термонатрит) на среднюю плотность и прочность при сжатии образцов пористой стеклокерамики. В ходе эксперимента было испытано 5 составов по пять образцов в каждом.

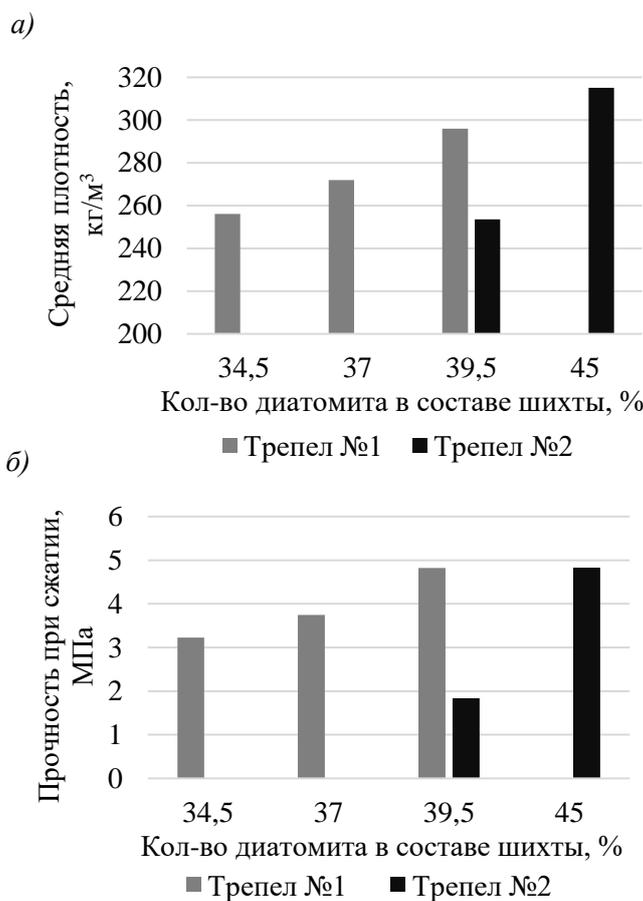


Рис. 1. Средняя плотность (а) и прочность при сжатии (б) образцов пористых стеклокерамических материалов.

Из полученных данных (рис. 1, а) следует, что с увеличением количества диатомита в составе шихты средняя плотность образцов пористых стеклокерамических материалов увеличивается по линейной зависимости. Например, плотность образцов выше почти на 15% при увеличении в составе шихты диатомита с 34,5 до 39,5% (образцы получены на основе трепела №1). Вероятно, это можно объяснить тем, что уменьшение средней плотности образцов при замене части трепела на диатомит является следствием уменьшения в составе

шихты содержания гейландита (минерал из группы цеолитов). Из литературы известно [7], что минералы из группы цеолитов являются одними из основных источников порообразования при получении стеклокерамических материалов на основе кремнистых пород (за один нагрев шихты). Согласно проведенным исследованиям, наименьшая средняя плотность ($\approx 255 \text{ кг/м}^3$) у образцов с содержанием диатомита в количестве 34,5% от массы шихты. Суммарное содержание гейландита в составе кремнистых пород, из которых изготовлены данные образцы, составляет 11%. Результаты, полученные при испытании образцов на основе трепела №2 с содержанием диатомита в количестве 39,5%, не учитывались, так как они имели неравномерную пористую структуру (см. рис. 2). Наибольшая плотность у образцов состава: 34% трепела №2, 45% диатомита и 21% термонатрита. В этом случае количество гейландита в составе породы наименьшее (8,5%).

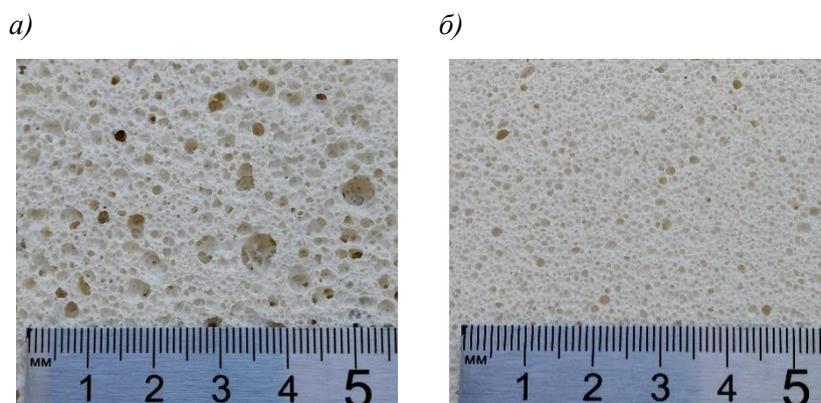


Рис. 2. Макроструктура поверхности образцов пеностеклокерамики на основе шихты:
а – 39,5% трепела №2, 39,5% диатомита и 21% термонатрита;
б – 44,5% трепела №1, 34,5% диатомита и 21% термонатрита.

Несмотря на ухудшение некоторых показателей, например, увеличение плотности, введение в состав шихты диатомита в отдельных случаях необходимо. Согласно данным таблицы 1, в составе используемых трепелов содержится большое количество кальцита ($>20\%$). Без добавления в состав шихты диатомита, получить пеностеклокерамические материалы на основе данных пород не удалось. Образцы на основе трепела состава №1 (21,5% CaCO_3) имеют равномерную пористую структуру при замене в составе шихты минимум 45% трепела на диатомит. Из состава с трепелом №2 (22,4% CaCO_3) удалось получить пористые стеклокерамические материалы при содержании в составе шихты не менее 50% диатомита от общей массы кремнистых пород. Согласно данным таблицы 1, используемый в работе диатомит на 75% состоит из аморфной фазы, которая характеризуется высокой реакционной способностью. При введении в состав шихты диатомита увеличивается количество расплава при меньшей температуре, материал имеет однородную структуру [5]. Кроме того, с заменой части трепела на диатомит в составе шихты уменьшается количество кальцита, который, как известно [7], способствует появлению в шихте расплава при более высоких температурах.

В результате проведенных исследований (рис. 1, б) установлено, что прочность при сжатии образцов пористых стеклокерамических материалов находится в линейной зависимости от их средней плотности. Наибольшая прочность при сжатии (≈ 5 МПа) у образцов следующих составов: 1 – 39,5% трепела №1, 39,5% диатомита и 21% термонатрита; 2 – 34% трепела №2, 45% диатомита и 21% термонатрита. Заметим, что средняя плотность образцов первого состава почти на 10% меньше, чем у второго (290 и 315 кг/м³ соответственно). Снижение прочности при сжатии образцов пеностеклокерамических материалов при увеличении в составе шихты количества диатомита, вероятнее всего, связано с уменьшением количества Al₂O₃ в составе материала. Снижение прочностных характеристик стеклокерамических материалов от уменьшения в их составе оксида алюминия показано в работах многих авторов [8; 9].

Согласно проведенным исследованиям, установлено, что для получения равномерной пористой структуры стеклокерамических материалов на основе представленных кремнистых пород с высоким содержанием CaCO₃ необходимо, чтобы суммарное количество кристобалита и аморфной фазы было более 55%, а отдельное количество кварца, кальцита и мусковита не превышало 12%. Средняя плотность образцов уменьшается с увеличением в составе шихты гейландита. Прочность при сжатии разработанных пористых стеклокерамических материалов при равной средней плотности больше чем у пеностекла из отходов стекла и промышленного производства [1–3].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai J., Yang X., Xu S., Jing W., Yang J. Preparation of foam glass from waste glass and fly ash // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 136. – P. 52-54.
2. Zhu M., Ji R., Li Z., Wang H., Liu L., Zhang Z. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 112. – P. 398-405.
3. Yatsenko E. A., Gol'tsman B. M., Kosarev A. S., Karandashova N. S., Smolii V. A., Yatsenko L. A. Synthesis of Foamed Glass Based on Slag and a Glycerol Pore-Forming Mixture // *Glass Physics and Chemistry*. – 2018. – Vol. 44(2). – P. 152-155.
4. Ерофеев В. Т., Родин А. И., Кравчук А. С., Казначеев С. В., Захарова Е. А. Биостойкие пеноситаллы на основе кремнеземсодержащих пород // *Инженерно-строительный журнал*. – 2018. – № 8(84). – С. 48-56.
5. Иванов К.С. Оптимизация структуры и свойств пеностеклокерамики // *Инженерно-строительный журнал*. – 2019. – № 5(89). – С. 52-60..

6. Орлов А. Д. Оптимизированная одностадийная технология гранулированного пеностекла на основе низкотемпературного синтеза стеклофазы // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 24-26.
7. Kazantseva L. K., Lygina T. Z., Rashchenko S. V., Tsyplakov D. S. Preparation of Sound-Insulating Lightweight Ceramics from Aluminosilicate Rocks with High CaCO₃ Content // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol. 98(7). – P. 2047-2051.
8. Keyvani N., Marghussian V. K., Rezaie H. R., Kord M. Effect of Al₂O₃ content on crystallization behavior, microstructure, and mechanical properties of SiO₂–Al₂O₃–CaO–MgO glass-ceramics // International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2011. – Vol. 8(1). – P. 203-213.
9. Kim E. S., Yeo W. J. Thermal properties of CaMgSi₂O₆ glass–ceramics with Al₂O₃ // Ceramics International. – 2012. – Vol. 38(1). – P. S547-S550.