

Зміцнення піноскла високодисперсним продуктом взаємодії нестехіометричного карбїду кремнію з оксидами металів

М. П. Гадзира, Н. К. Давидчук, Я. Г. Тимошенко,
О. В. Теплюк

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: dep14@ipms.kiev.ua

Вивчено вплив високодисперсних композиційних порошків, що утворюються в результаті взаємодії нанорозмірного карбїду кремнію з оксидами металів (Fe_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Cr_2O_3), на формування структури і міцність піноскла. Досліджено структуру сформованого високоміцного піноскла.

Ключові слова: композиційний порошок, піноскло, питома міцність, структура.

Вступ

З усіх застосовуваних у сучасному будівництві видів теплоізоляції піноскло є найбільш універсальним матеріалом, що володіє високими теплоізоляційними показниками поряд з негорючістю, жорсткістю, екологічною безпекою і практично необмеженим терміном експлуатації. Піноскло можна отримувати багатьма способами при використанні композицій на основі різного скла. Є два найбільш ефективних способи одержання піноскла: зі спеціально звареного скла необхідного складу та із композиції на основі різного за складом скляного порошку і газоутворювача з наступним спінюванням у процесі поступового нагрівання всієї спеченої маси скла. Склопорошок одержують або з спеціально звареної скломаси [1] або з бою віконного, тарного та інших стекол [2]. У деяких випадках для отримання піноскла застосовують гранулят спеціально звареного скла [3]. Відомий спосіб одержання піноскла варінням скла в контрольованій атмосфері при температурах 1350—1510 °С з його попередньою термообробкою в області температур розм'якшення 700—800 °С і наступною термообробкою при температурі спінювання [4].

У роботі [5] був розроблений спосіб отримання піноскла, що включає приготування порошкоподібної суміші скла і газоутворювача. В якості останнього використовують карбїд кремнію, який перед змішуванням обробляють насиченим водним розчином сульфату лужного металу. Спінення суміші відбувається при її термообробці при температурі 850 °С. Тривалий час застосовують технологію одержання піноскла з порошкоподібної суміші тонкомолотого скла і газоутворювача [6], який містить відновник у вигляді вуглецевого інгредієнта і окиснювач з числа сульфатів, оксидів та ін. Із літературних даних [7] відомий пористий матеріал — піноскло, що включає оксиди SiO_2 , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , SO_3 та піноутворювачі. Скло піддається помелу, змішується з піноутворювачем і спінюється при температурах 800—900 °С. В якості піноутворювачів використовують карбонати кальцію або вуглецеві сполуки.

© М. П. Гадзира, Н. К. Давидчук, Я. Г. Тимошенко, О. В. Теплюк, 2014

Недоліком способу є те, що піноскло отримують в 2 стадії: спочатку варіння і вироблення скла, потім його помел і вже безпосереднє утворення піноскла при вспінненні в спеціальній печі суміші скляного порошку і відновника. Згідно з винаходом, описаним у роботі [8], спосіб виготовлення піноскла включає приготування водомісткої пасти з порошкоподібної суміші скла, силікату натрію, газоутворювача та оксиду кремнію у вигляді піску і нагрівання її до піноутворення. Нагрівання здійснюють зі швидкістю 5—10 град/хв до 750—850 °С, витримують при цій температурі 4—5 год і охолоджують в печі. Технічний результат винаходу — спрощення процесу виробництва піноскла та утилізація відходів скляної промисловості. Завдяки винаходу [9] досягнуто зниження щільності піноскла до 200—300 кг/м³ і температури спінювання до 780 °С. Мікрокремнезем конденсований, гідроксид натрію і гарячу воду, що має температуру 80—90 °С, перемішують в реакторі впродовж 10—15 хв до утворення рідкого скла. Потім рідке скло перемішують зі спученим перлітом 10 хв. Спінення шихти проводять в замкнутому об'ємі металевої форми при температурі до 780 °С впродовж 0,5—1 ч. Готові вироби відпалюють при температурах 780—360 °С 1 год з наступним охолодженням на повітрі. В даний час існує ряд способів отримання блокового піноскла. Так, блокове піноскло у вигляді плит одержують продувкою повітря або іншого газу через розплав скломаси, причому розплав охолоджують таким чином, щоб бульбашки повітря або газу зберігалися в кінцевому продукті [10]. Недоліком даного способу є неоднорідність пор за розмірами і нерівномірність розподілу їх за обсягом піноскла. Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб одержання блокового піноскла, що включає технологічні операції диспергування та гідросіліцирування скловідходів; усереднення їх із сумішшю, яка спінюється (натрієвого рідкого скла, активної сажі, сульфату натрію, активного кремнезему, оксиду бору); гранулювання; засипки шихти у форми і її ущільнення; спікання; спінювання і загартування [11].

Описані способи потребують значних енергетичних витрат на приготування шихти у вигляді тонкодисперсних порошоків скла і газоутворювача, подальший їх спільний помел і перемішування впродовж тривалого часу для досягнення необхідної однорідності розподілу компонентів в обсязі шихти, а також на технологічні операції отримання скла необхідного складу. Зроблено різні спроби в цій галузі для одержання якісного піноскла з високими теплотехнічними характеристиками і з малою енергоємністю виробництва.

Метою даної роботи є виготовлення високоміцного піноскла на основі тонкомолотого скла і газоутворювача — композиційного порошка, отриманого при взаємодії нестехіометричного карбїду кремнію з оксидами металів.

Методика експерименту

Для отримання піноскляної шихти використовували скляний бій віконного та пляшкового скла, в якості газоутворювачів — синтезовані продукти в системі (SiC—C)—Me_xO_y. Одночасний помел скляного порошку та синтезованих продуктів взаємодії нестехіометричного карбїду кремнію з оксидами металів (заліза, хрому, титану та вольфраму) здійснювали в десятилітрових фарфорових барабанах на рольганзі. Розмелювальними

тілами слугували керамічні кульки на основі спеченого оксиду алюмінію. Термообробку сумішей проводили в печі ПЭ-0,055 при температурах 500—700 °С. Мікроструктуру утворених зразків піноскла досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопу Superprobe-733. Питому поверхню визначали методом низькотемпературної адсорбції азоту. Середній розмір частинок обчислювали за формулою $D = \frac{6}{\rho S}$, де

D — середній розмір частинок порошку; ρ , S — густина та питома поверхня речовини порошку. Міцність при стисненні і питому міцність визначали на розривній машині ПРВ-302.

Результати експерименту та їх аналіз

Газоутворюючі компоненти являють собою багатофазні високодисперсні композиційні порошкові продукти, які утворюються при взаємодії нестехіометричного карбіду кремнію з оксидами металів в умовах високотемпературного нагріву в середовищі аргону і містять в своєму складі фази карбідів, силіцидів та нітридів відновлених металів. В залежності від масового співвідношення вихідних компонентів фазовий склад продуктів взаємодії змінюється, тому в табл. 1 наведений перелік усіх утворених сполук без певного масового відсоткового вмісту. Варто зазначити, що в експериментах використовували лише продукти взаємодії в системах $60(\text{SiC—C})\text{—}40\text{Me}_x\text{O}_y$. Середній розмір частинок продуктів взаємодії в системі $(\text{SiC—C})\text{—}$ оксид металу є досить неоднорідний, що зумовлено міцністю багатофазових утворень. Спільним є те, що подрібнені частинки складаються з декількох фаз, розміри яких менше 100 нм.

Тривалість приготування піноскляної шихти впливає на її дисперсність, що безпосередньо здійснює вплив на формування структури піноскла. Експериментально показано, що для використовуваного обладнання перевищення часу приготування піноскляної шихти понад 6—7 год не є доцільним, оскільки зростання дисперсності вже не відбувається. Тобто процес розмелювання скла до середнього розміру частинок 0,4 мкм в даних технологічних умовах реалізується за 6—7 год і подальшого зменшення розміру частинок скла не може здійснюватись. Це викликано налипанням шихти до стінок барабану за рахунок розгалуженої поверхні частинок та нанорозмірності синтезованого продукту, що утворюється в результаті відновлення металевих оксидів нанорозмірним порошком нестехіометричного карбіду кремнію (табл. 2). Електронно-мікроскопічними

Т а б л и ц я 1. Фазовий склад синтезованих композиційних порошоків, утворених в системах $(\text{SiC—C})\text{—}$ оксид металу

Склад порошкових систем	Оптимальна температура взаємодії T , °С	Фазовий склад продуктів взаємодії
$\text{SiC} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	1800	SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiO_2 , Cr_5Si_3 , Cr_3C_2
$\text{SiC} + \text{TiO}_2$	1700	SiC , TiC , SiO_2 (крист.), Si_3N_4
$\text{SiC} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	1800	SiC , SiO_2 , Fe_3Si , Fe_5Si_3 , Fe_7C_3
$\text{SiC} + \text{WO}_3$	1800	SiC , WC , C , W_2C

Т а б л и ц я 2. Характеристики синтезованих композиційних порошків, утворених в системах (SiC—C)—оксид металу та меленого скла

Склад вихідної суміші, % (мас.)	Питома поверхня S , м ² /г	Середній розмір частинок D , нм
60SiC + 40Cr ₂ O ₃	8,14	205
60SiC + 40TiO ₂	9,42	170
70SiC + 30Fe ₂ O	6,01	284
60SiC + 40WO ₃	5,09	153
Скляний порошок	2,42	990

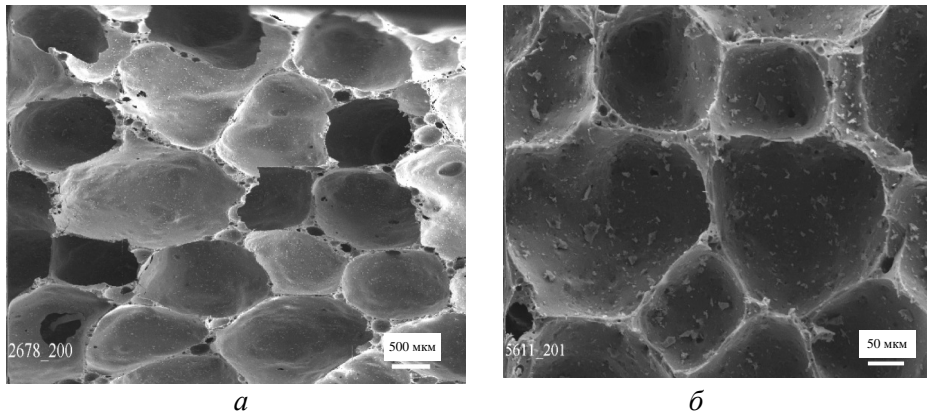


Рис. 1. Типові мікроструктури промислового піноскла виробництва Гомельського заводу (Білорусь) (а) та експериментального з використанням синтезованого продукту в системі (SiC—C)—Me_xO_y (б).

дослідженнями встановлено, що важливою особливістю структури (рис. 1) експериментального піноскла є значна відмінність (майже в 10 разів) середнього розміру замкнутих пор від середнього розміру пор промислового піноскла. Також очевидною є значно менша товщина стінок замкнутих пор. Детальний аналіз фрагментів мікроструктури експериментального піноскла показав, що характерною ознакою є висока однорідність розмірів пор, а в структурі стінок присутні субмікронні замкнуті пори (рис. 2). Причому така особливість структури скла є притаманною для всіх типів піноскла, утвореного за участю всіх синтезованих продуктів в системі (SiC—C)—Me_xO_y.

Слід зазначити, що характерною особливістю експериментального піноскла є висока міцність, яка реалізується за рахунок однорідних за розміром замкнутих пор із середнім розміром 150—200 мкм, а також структури стінок, що містять субмікронні сферичні пори (табл. 3). Така структура отримана при взаємодії розплаву скла з нанорозмірними частинками продукту, утвореного в системі (SiC—C)—Me_xO_y в результаті відновлення металевих оксидів і формування композиційного нанорозмірного порошку.

Синтезований порошок активно взаємодіє зі склом, що призводить до створення газоподібних утворень, які формують замкнуті пори за рахунок певної в'язкості скляного розплаву. Незначні відмінності характеристик експериментального піноскла зумовлені фазовим складом синтезованих продуктів в системі (SiC—C)—Me_xO_y, а також його дисперсністю (табл. 4).

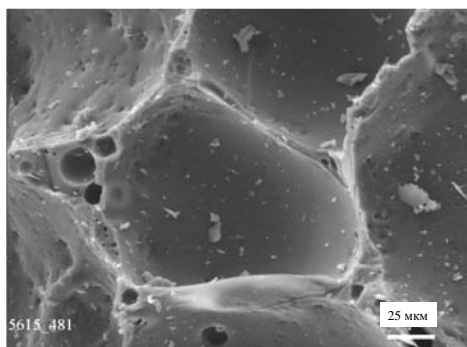


Рис. 2. Типова мікроструктура експериментального піноскла з характерними субмікронними порами в структурі стінок, що розділяють замкнуті пори.

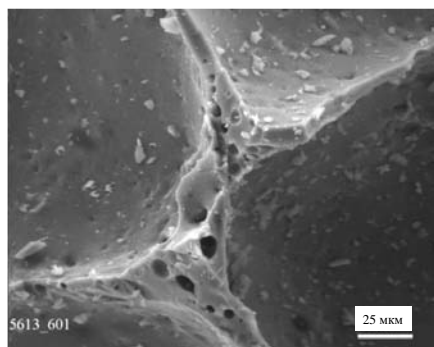


Рис. 3. Фрагмент мікроструктури стінок експериментального піноскла, що містять субмікронні сферичні пори.

Т а б л и ц я 3. Характеристики піноскла на основі бою віконного (1) та пляшкового (2) стекол до та після термообробки ($T_{\text{відпалу}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Вміст синтезованих продуктів в системі (SiC—C)—Me _x O _y , % (мас.)	Питома міцність σ_p/ρ , МПа/г/см ³			
	до відпалу		після відпалу	
	1	2	1	2
1,0SiC	2,7 ± 0,5	3,6 ± 0,5	3,6 ± 0,5	6,6 ± 0,5
1(60SiC—40Fe ₂ O ₃) після термообробки	1,8 ± 0,5	5,1 ± 0,5	55,2 ± 0,5	9,3 ± 0,5
1(60SiC—40Cr ₂ O ₃) після термообробки	3,0 ± 0,5	9,3 ± 0,5	7,2 ± 0,5	11,1 ± 0,5
1(60SiC—40TiO ₂) після термообробки	3,6 ± 0,5	8,9 ± 0,5	8,3 ± 0,5	15,2 ± 0,5
1(60SiC—40WO ₃) після термообробки	3,5 ± 0,5	7,5 ± 0,5	8,0 ± 0,5	13,5 ± 0,5
Піноскло Гомельського заводу	—	—	—	5,5

Досить висока в'язкість розплаву скла пояснюється низькою температурою (750 °C), при якій відбувається взаємодія компонентів скла з нанорозмірним продуктом взаємодії в системі (SiC—C)—Me_xO_y. Така особливість дозволила принципово змінити типовий технологічний процес утворення піноскла у вигляді блоків з використанням металевих форм із дорогої легованої сталі. Саме застосування металевих форм призводить до

Т а б л и ц я 4. Характеристики експериментальних піностекол

Піноскло	Густина, г/см ³	Міцність при стисненні, МПа	Питома міцність σ_p/ρ , МПа/г/см ³
Експериментальне піноскло № 1*	0,19	4,2 ± 0,3	21,9 ± 0,5
Експериментальне піноскло № 2**	0,24	5,6 ± 0,3	23,2 ± 0,5
Експериментальне піноскло № 3***	0,35	13,1 ± 0,3	37,4 ± 0,5
Піноскло фірми "Пеноситалл" (Росія)	0,15	1,6	10,7
	0,58	8,0	13,8
Піноскло фірми "Corning" (США)	0,13	0,8	6,2

*Скляний бой + 1% (мас.) синтезованого продукту в системі 60SiC—40Cr₂O₃.

**Те саме + 3% (мас.).

***Те саме + 5% (мас.).



Рис. 4. Відтворення форми спресованих брикетів вихідної шихти в процесі формування структури піноскла.

високої собівартості піноскла, що унеможлиблює її зниження при тенденції зростання вартості енергоносіїв та металопродукції.

Введення до піноскляної експериментальної шихти традиційних в'язучих компонентів для порошкових матеріалів, таких як етиленгліколь, розчин полівінілового спирту, целюлози та інших, дозволяє формувати пресуванням різні за формою (паралелепіпед або циліндр) (рис. 4) напівфабрикати, що зберігають свою форму після сушки у шафі. Нагрівання напівфабрикатів таких форм забезпечує збереження форми і пропорцій в процесі формування структури піноскла. Це дозволяє проводити формування піноскла без використання дорогих металевих форм.

Слід зазначити, що міцність при стисненні експериментального піноскла може досягати досить великих значень. Наприклад, при густині $0,32 \text{ г/см}^3$ її рівень перевищує показник міцності звичайної будівельної цегли марки М100 ($\sigma_{\text{ст}} > 10 \text{ МПа}$). Однак, враховуючи малу густину та низьку теплопровідність ($0,06 \text{ Вт}\cdot\text{м}\cdot\text{К}$), а також відсутність внутрішнього водопоглинання в порівнянні з будівельною цеглою, можна зробити висновок, що експериментальне піноскло складає високу конкуренцію будівельним матеріалам, як конструкційним, так і облицювальним.

Висновки

Використання в технології піноскла в якості газотворюючих компонентів синтезованих продуктів взаємодії в системі $(\text{SiC}-\text{C})-\text{Me}_x\text{O}_y$ приводить до формування структури з однорідним розподілом пор із середнім розміром $150-200 \text{ мкм}$ та стінками з субмікронними сферичними порами, що забезпечує високу міцність при стисненні (до 13 МПа).

Формування піноскла відбувається при досить високій в'язкості, що забезпечує збереження форми і пропорцій спресованих брикетів із вихідної порошкової суміші. Це дає змогу створювати піноскляні вироби без використання сталевих форм.

1. *Pat. 4192664 A US.* Method of making a cellular body from a high silica borosilicate composition / Shridhar B. Joshi. — Publ. 11 03.1980.
2. *Пат. 3403990 РФ.* Получение калиброванного гранулированного пеностекла / В. З. Леонидов, М. П. Дудко, А. А. Зиновьев. — Оpubл. 20.10.2004.
3. *Пат. 2010263 РФ.* Способ получения пористого наполнителя — калиброванного микрогранульного пеностекла / В. З. Леонидов, М. П. Дудко, А. А. Зиновьев. — Оpubл. 11.05.2005.

4. Пат. 2439005 РФ. Гранулированная шихта для изготовления пеностекла и способ ее получения / В. В. Егоров, С. Б. Родин, С. С. Родин. — Оpubл. 27.04.2011.
5. Пат. 1719333 СССР. Способ получения пеностекла / П. Д. Саркисов, Л. А. Орлова, З. С. Йесс. — Оpubл. 15.03.1992.
6. Пат. 2255059 РФ. Способ получения пеностекла / В. З. Леонидов, М. П. Дудко, А. А. Зиновьев. — Оpubл. 20.11.2003.
7. Химическая технология стекла и ситаллов / Под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983. — 360 с.
8. Пат. 2167112 РФ. Способ получения пеностекла / [А. А. Кетов, А. И. Пузанов, И. С. Пузанов и др.]. — Оpubл. 15.05.2000.
9. Пат. 2478587 РФ. Способ получения пеностекла и шихта для его изготовления / В. А. Лотов, В. А. Кутугин. — Оpubл. 07.07.2011.
10. Пат. 2332364 РФ. Способ получения долговечного пеностекла / А. А. Климов, Д. А. Климов, Е. А. Климов. — Оpubл. 27.07.2007.
11. Пат. 2187473 РФ. Способ получения блочного пеностекла / [С. А. Суворов, А. П. Шевчик, А. С. Можегов, Ли Чы-Тай]. — Оpubл. 20.08.2002.

Упрочнение пеностекла высокодисперсным продуктом взаимодействия нестехиометрического карбида кремния с оксидами металлов

Н. Ф. Гадзира, Н. К. Давидчук, Я. Г. Тимошенко, Е. В. Теплюк

Изучено влияние высокодисперсных композиционных порошков, образовавшихся в результате взаимодействия наноразмерного карбида кремния с оксидами металлов (Fe_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Cr_2O_3), на формирование структуры и прочности пеностекла. Исследована структура сформированного высокопрочного пеностекла.

Ключевые слова: композиционный порошок, пеностекло, удельная прочность, структура.

Hardening foam glass finely reaction product of non-stoichiometric silicon carbide with metal oxides

M. P. Gadzira, N. K. Davidchuk, Y. G. Timoshenko, O. V. Teplyuk

The influence of fine composite powders formed as a result of interaction of nanosized silicon carbide with metal oxides (Fe_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Cr_2O_3), on the structure and strength of the foam glass. The structure of the generated high foam glass.

Keywords: composite powder, foam glass, specific strength, shell structure.