

Дорохова Е.С., аспирант,
Изотова И.А., магистрант,
Жерновой Ф.Е., канд., техн. наук, доц.,
Бессмертный В.С., д-р техн. наук, проф.,
Жерновая Н.Ф., канд. техн. наук., доц.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

РАЗРАБОТКА И ОПЫТНАЯ АПРОБАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ОБЛИЦОВОЧНОГО СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

zebra.dorohova@yandex.ru

В статье представлена последовательная схема разработки состава композита, начиная с анализа сырья и заканчивая проверкой сформулированных, выбрана матрица с содержанием от 70–85 мас. % стекольного боя. Одним из условий эксперимента было низкотемпературное спекание компонентов композита при температуре близкой к характеристической температуре Литтлтона стекла. Варьируя состав матрицы, состав и дисперсность наполнителей, их соотношение, применяя специальные малые добавки, можно получить широкий спектр облицовочных материалов.

Ключевые слова: Стекольный бой, облицовочный стеклокерамический материал, глина, матрица, дисперсность, апробация.

В настоящее время в связи с возросшей потребностью решения экологических проблем, экономии топливно-энергетических и природных сырьевых ресурсов в строительном материаловедении интенсивно и успешно развиваются исследования по созданию композиционных материалов, в состав которых входят отходы техносферы. Использование вторичного стекольного боя, извлекаемого из промышленных и бытовых твердых отходов в количестве от 8 до 10 %, уже стало нормой в ряде стран и, в большинстве случаев, финансируется государством [1].

Из порошка стекольного боя с газообразователями спеканием при 800–900 °C получают один из наиболее эффективных теплоизоляционных материалов – пеностекло. В смеси с пластичными глинами стекольный бой может служить основным компонентом керамических масс. Битое стекло применяют как декоративный материал в цветных штукатурках, молотые стекольные отходы можно использовать как компонент глазурей и т.п. [2, 3].

Перечисленные примеры доказывают, что стекольные отходы – ценное сырье для производства строительных материалов, потенциал которого на сегодняшний день недостаточно реализован. В связи с этим постановка новых научно-исследовательских и технологических работ в данном направлении – задача актуальная и экономически эффективная.

Цель данной научно-исследовательской работы – разработка состава и энергосберегающей технологии стеклокерамического композита для строительства (облицовочные плитки) на основе смешанного невозвратного вторичного стекольного боя.

Смешанный вторичный стеклобой используется в композите в мелкодробленом виде как наполнитель, а в тонкомолотом состоянии входит в состав матрицы (плавень), при этом общее его содержание в материале достигает 85 мас. %. [4].

Вторичные стеклоотходы представляют собой смесь боя стеклянных бутылок и банок (бесцветных, зеленых, коричневых) и строительного (преимущественно листового) стекла. Следует отметить, что, несмотря на эксплуатационные различия, перечисленные стекла имеют весьма близкие химические составы, мас. %: 69...73 SiO₂; 1...4 Al₂O₃; 7...9,5 CaO; 2...4,5 MgO; 13,5...14,5 Na₂O; 0,5...0,7 K₂O; 0,2...0,5 SO₃. Очевидно, что вариативные химические составы стекол различных производителей, должны обеспечивать строгое выполнение технических условий, прописанных в соответствующих нормативных документах, то есть должны иметь высокую сходимость механических и физико-химических свойств. Многочисленными расчетами, выполненными для различных составов тарных и листовых стекол, установлены пределы варьирования их свойств: плотность, ρ, кг/м³ – 2480...2520; водоустойчивость, мл 0,01н HCl – 0,65...0,90; термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), α, К⁻¹ – (84...87)·10⁻⁷; теплопроводность, λ, Вт/(м·К) – 0,96...0,97; удельная теплоемкость, с, кДж/(кг·К) – 0,850...0,855; температура Литтлтона, T_Л, °C – 737...746; температура стеклования, T_g – 543...555.

Высокая степень сходимости технических свойств и технологических характеристик стекол определяет возможность и эффективность использования в композите смешанного стекло-

боя любого состава без корректировки температурно-временных параметров технологии.

Облицовочный материал получали посредством полусухого прессования смеси стеклогранулята и матрицы и последующего спекания материалов при обжиге.

Матрице в проектируемом материале отводились следующие функции:

- обеспечить возможность изготовления плиток путем прессования и их сохранность до обжига;
- связать за счет низкотемпературного спекания воедино гранулы наполнителя, заполняя объем и создавая монолитный материал;
- защитить наполнитель и придать поверхности материала декоративный внешний вид;
- обеспечить равномерное восприятие материалом внешних нагрузок: растяжения, сжатия, сдвига, изгиба и др.;
- за счет пластичности обеспечить релаксацию напряжений, возникающих как в процессе изготовления, так и при эксплуатации композита.

Состав матрицы подбирали в системе «глина (пластичный компонент) – молотый стеклобой (плавень)», исследуя композиции компонентов от 90/10 до 10/90 через 20 %. Использована местная Нечаевская глина: легкоплавкая, средне пластичная, малочувствительная к сушке, дающая при обжиге терракотовый цвет черепка. Дисперсность порошка стеклобоя соответствовала просеву сквозь сито 70 мкм.

По результатам эксперимента рекомендовано в качестве матрицы применять смеси, содержащие от 70 до 85 мас. % стекольного боя, из которых полусухим прессованием возможно

Матрица

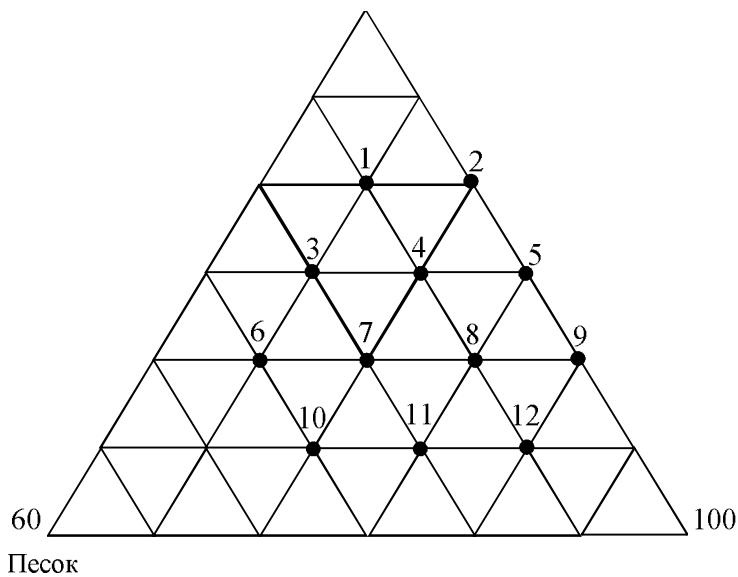


Рис. 1. Расположение составов экспериментальных композиций в трехкомпонентной системе

сформовать достаточно прочные сырцовые плитки с хорошо оформленными гранями и ребрами, спекающиеся уже при 700...750 °C в плотный и прочный стеклокерамический материал с водопоглощением менее 4 %.

Дисперсность гранул наполнителя подбирали, исходя из принципа соразмерности – соответствие размерам изделия, а для облицовочных плит – толщине. При опытной апробации технологии облицовочных 50×50×10 мм применяли гранулы стеклобоя-наполнителя размером 1,25...3,15 мм, соблюдая соотношение «максимальный размер наполнителя/толщина изделия» не более 0,3, что рекомендовано, в частности, авторами [5, 6], изучавшими закономерности формирования структуры и прогнозирования свойств строительной керамики из композиций глин и непластичного зернистого сырья.

Насыпная масса стеклогранулята составляла 1450...1500 кг/м³, засыпанный в формы гранулят спекался при 750 °C с образованием каркаса объемной массой 1680...1800 кг/м³, что соответствует уровню пористости (Π) 28...33 %:

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{об}}{\rho_{ucm}}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{1750}{2500}\right) \cdot 100 = 30\%.$$

Поиск нормированных составов композитов выполняли в трехкомпонентной системе путем варьирования соотношений между компонентами (рис. 1):

- 1) матрица «глина/стеклобой – 20/80» от 10 до 40 мас. %;
- 2) стеклогранулят-наполнитель фракции 1,25...3,15 от 50 до 80 мас. %;
- 3) кварцевый песок марки ВС-050 фракции 0,1...0,8 мм от 0 до 30 мас. %.

Из подготовленных полусухих смесей (всего 12 составов) были отпрессованы плитки размером 50×50×10 мм при давлении 20 МПа, которые обожгли при 750 °С в течение 0,5 ч и подвергли испытаниям: определены изменения линейных размеров

нейных размеров $\left(\frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100\% \right)$ в процессе обжига (расширение указано со знаком «+», усадка «-»); кажущаяся плотность; водопоглощение, прочность на сжатие (табл. 1).

Таблица 1

Свойства облицовочных композитов

Номер состава	Изменение линейных размеров, %	Водопоглощение, %	Предел прочности на сжатие, МПа
1	-2,75	2,42	21,5
2	-3,50	1,27	25,2
3	1,50	5,92	10,8
4	-1,75	1,87	20,7
5	-4,70	0,54	19,7
6	2,75	6,33	5,9
7	0,00	4,67	11,2
8	-1,75	1,98	18,6
9	-2,50	1,52	21,2
10	1,50	8,00	4,8
11	1,00	5,63	8,4
12	-1,75	1,37	16,2

Одним из условий эксперимента было низкотемпературное спекание компонентов композита при температуре близкой к характеристической температуре Литтлтона стекла. Предполагалось, что соблюдение этого условия позволит сохранить форму гранул стекла-наполнителя, обеспечить при спекании образование жесткого пространственного каркаса, снизить усадочные деформации. В лабораторной муфельной печи был реализован следующий режим обжига плиток:

- нагрев до температуры обжига (750 °С) проводили с умеренной скоростью 5...7 град/мин, во избежание значительных температурных градиентов и механических напряжений на границах раздела фаз и исключения возможности разрушения изделий до начала процесса спекания;

- длительность выдержки при максимальной температуре определяли степенью достижения желаемого эффекта: степени спекания, качества огневой полировки поверхности, сохранения формы изделия и т.д., не превышая времени 40 мин;

- далее интенсивно охлаждали плитки до температуры отжига (~550 °С), чтобы закрепить достигнутые на этапе спекания результаты;

- отжиг стеклокерамического композита в интервале температур 550...400 °С проводили при скорости охлаждения около 10 град/мин;

- охлаждали плитки до комнатной температуры со скоростью, учитывающей размеры, толщину изделий и конструктивные особенности печи.

Анализ нормируемых показателей свойств декоративно-отделочных плиточных строительных материалов, таких как стеклокремнезит, смальта, коврово-мозаичные плитки, стеклокерамит, керамические фасадные плитки и др., обусловил выбор в качестве критериев оценки разрабатываемых составов композитов следующие:

- изменение линейных размеров плиток при обжиге (расширение или усадка) не должно превышать 2 %, что обеспечит стабильность размеров и формы образцов и снизит вероятность возникновения напряжений и дефектов;

- водопоглощение композитов, рекомендуемых к использованию для наружной облицовки зданий, от 2 до 7 % (по аналогии с фасадными керамическими плитками) позволит эффективно противостоять внешним воздействиям;

- прочность композитов на сжатие не менее 15 МПа обеспечит эксплуатационную надежность и долговечность облицовки.

Все перечисленные требования отразили на диаграмме, выделив области удовлетворительных составов по отдельным критериям и определив путем их наложения составы, удовлетворяющие одновременно трем критериям, мас. %: стеклогранулят – 50...80; матрица – 10...35; песок – 7...17. (рис. 2).

Следует отметить, что найденные соотношения компонентов в облицовочном композите являются в определенной мере условными, то есть отвечают заданным параметрам технологии: определенному типу глины, типу и гранулометрии наполнителя, температуре обжига.

Вполне естественно, что изменение технологических условий, например, применение специальных малых добавок к матрице (пигменты, плавни, пластификаторы), использование более пластичной глины, варьирование вида стеколь-

ного боя (бой посуды, энергоэффективных ламп, цветной стеклобой) и т.п., приведет к корректировке области нормированных составов композита и к расширению спектра его декоративно-эксплуатационных характеристик.

Матрица

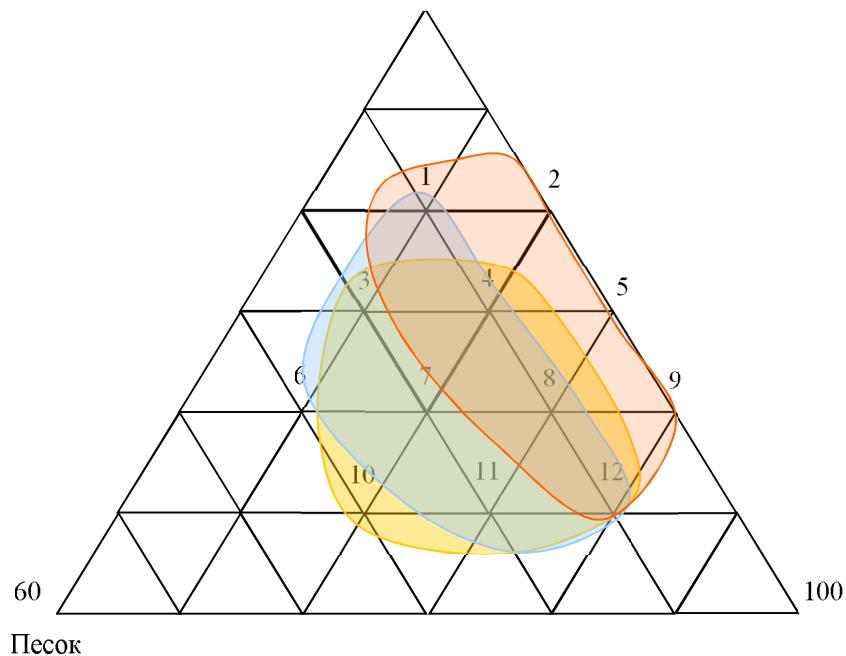


Рис. 2. Схема определения области составов эффективных облицовочных стеклокерамических композитов

В рекомендуемой области произвольным образом были выбраны несколько составов, приготовлены полусухие смеси, из которых при давлении 20 МПа отпрессованы плитки размером 50×50×(7...8) мм и обожжены при температуре 750°C в течение 0,5 ч.

Сырцовые плитки имели удовлетворительную прочность, сохраняя целостность формы при переносе плиток и загрузке их в печь. Обожженные композиты имели правильную форму, четкие неоплавленные грани и ребра, ровную слегка шероховатую поверхность (рис. 3).

Линейная усадка не превышала 2 %, кажущаяся плотность материалов составляла 2000...2100 кг/м³, водопоглощение от 2 до 4 %, прочность на сжатие 17...22 МПа, прочность при изгибе 10...13 МПа.

Для облицовочных материалов важной эксплуатационной характеристикой является декоративный вид: цвет и фактура поверхности, блеск или матовость, гладкость или шероховатость, степень имитации природных облицовочных материалов и т.п. Некоторые приемы декорирования поверхности плиток: окрашивание матрицы композита пигментами (плитки 3, 4, 5), насыщение поверхностного слоя стеклогрануля-

том (6, 8), эмалирование поверхности (1, 2), эмалирование с присыпкой цветным стеклогранулятом (7, 9, 10), были апробированы и представлены на рис. 4.

Все представленные приемы декорирования не требуют проведения дополнительных технологических операций и реализуются в процессе формования плиток.



Рис. 3. Внешний вид плиток облицовочного стеклокерамического композита на основе стекольного боя



Рис. 4. Декорированные стеклокерамические плитки

Таким образом, на основе невозвратного стекольного боя (до 85 % в составе материала), глины и кварцевого песка разработана базовая основа облицовочного стеклокерамического композита. Правильно подобранное сочетание разнородных компонентов обеспечило создание плотной и прочной композитной структуры материала при сравнительно невысокой температуре обжига – 750 °C. Варьируя состав матрицы, состав и дисперсность наполнителей, их соотношение, применяя специальные малые добавки и т.п., можно получить широкий спектр облицовочных материалов с требуемым набором свойств.

Широки и многообразны возможности декорирования разработанного базового стеклокерамического композита, которые, по нашему мнению, могут быть предложены и реализованы в процессе специальных научно-практических исследований и экспериментов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Лазько Е.А., Минько Н.И., Бессмертный В.С., Лазько Современные тенденции сбора и переработки стекольного боя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. №2. С. 109–112.

2. Минько Н.И., Болотин В.Н., Жерновая Н.Ф. Технологические, энергетические и экологические аспекты сбора и использования стеклобоя//Стекло и керамика. 1999. №5. С. 3–5.

3. Павлушкина Т.К., Кисиленко Н.Г. Использование стекольного боя в производстве строительных материалов // Стекло и керамика. 2011. №5. С. 27–34.

4. Бессмертный В.С., Дорохова Е.С., Жерновой Ф.Е., Изотова И.А. Методология разработки состава и прогнозирования свойств композита на основе стекольного боя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2015. №3. С. 130–134.

5. Шильцина А.Д., Селиванов В.М. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья // Стекло и керамика. 2000. № 7. С. 24–28.

Shil'tsina A. D., Selivanov V.M. Ceramic Tiles Made of Granular Technogenic Raw Materials // Glass and Ceramics. 2000. V. 57. №7–8. P. 252–256.

6. Королев Л.В., Лупанов А.П., Придатко Ю.М. Анализ упаковки полидисперсных частиц в композитных строительных материалах // Современные проблемы науки и образования. 2007. №6. С. 105–

Dopochova E.S., Izotova I.A., Zhernovoi F.E., Bessmertnyi V.S., Zhernovaj N.F.

DEVELOPMENT AND EXPERIMENTAL APPROBATION FACING GLASS CERAMIC COMPOSITE TECHNOLOGY

The article presents a sequential scheme of development the composition of the composite, starting from the analysis of raw materials and ending with the formulated test, the selected matrix with a content of 70-85 wt. % of glass of the battle. One of the conditions of the experiment was low-temperature sintering of composite components at a temperature close to the characteristic of the Littleton temperature of the glass. Varying the matrix composition, the composition and dispersion of fillers, their ratio, using special small additions, you can get a wide range of coating materials.

Key words: Glass battle, facing glass ceramics, clay matrix, dispersion, approbation.

Дорохова Екатерина Сергеевна, инженер, аспирант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

E-mail: zebra.dorohova@yandex.ru

Изотова Ираида Алексеевна, магистрант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

E-mail: zebra.dorohova@yandex.ru

Жерновой Федор Евгеньевич, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедение и технология материалов.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

E-mail: fedor.zhernovoy@gmail.com

Бессмертный Василий Степанович, доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.

Жерновая Наталья Федоровна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова 46.