

Academia. Архитектура и строительство, № 3, стр. 128–136.

Academia. Architecture and Construction, no. 3, pp. 128–136.

Исследования и теория

Научная статья

УДК 691.3

DOI: 10.22337/2077-9038-2024-3-128-136

Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 2. Влияние состава сырья и технологических параметров производства на свойства пеностекла

Федосов Сергей Викторович (Москва). Доктор технических наук, профессор, академик РААСН. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, 26. НИУ МГСУ). Эл. почта: fedosov-academic53@mail.ru

Баканов Максим Олегович (Москва). Доктор технических наук, доцент, советник РААСН. Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет (Россия, 129337, Москва, Ярославское шоссе, 26. НИУ МГСУ). Эл. почта: mask-13@mail.ru

Грушко Ирина Сергеевна (Новочеркасск). Кандидат технических наук. Южно-Российский государственный политехнический университет [Россия, 346428, Ростовская обл., Новочеркасск, ул. Просвещения, 132. ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова]. Эл. почта: grushkois@gmail.com

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на влияние различных сырьевых материалов и методов технологической обработки на структуру и свойства пеностекла. Теоретические предпосылки к работе изложены в первой части статьи. Проанализированы процессы подготовки шихты, включающие в себя измельчение и отсеивание сырья, а также методика формовки образцов с использованием гидравлического пресса. Особое внимание было уделено анализу полученных образцов пеностекла с помощью рентгенофазового анализа и микрофотографии для определения их фазового состава и пористости. Результаты исследования показали, что изменение содержания оксида хрома и мела в составе пеностекла оказывает влияние на его пористость и структуру, что является ключевым фактором при разработке новых материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: пеностекло, инициатор кристаллизации, кристаллическая фаза, пористость, аморфная фаза, рентгенофазовый анализ, микрофотографический анализ

Для цитирования. Федосов С.В., Баканов М.О., Грушко И.С. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 2. Влияние состава сырья и технологических параметров производства на свойства пеностекла // Academia. Архитектура и строительство. – 2024. – № 3. – С. 128–136. – DOI: 10.22337/2077-9038-2024-3-128-136.

Analysis of the Influence of Heterogeneous Crystallization Principles on the Formation of Structure and Properties of Foamed Glass. Part 2. The Influence of Raw Material Composition and Technological Production Parameters on the Properties of Foam Glass

Sergey V. Fedosov (Moscow). Doctor of Sciences in Technology, Professor, Academician of RAACS. National Research Moscow State University of Civil Engineering (Russia, 129337, 26, Yaroslavskoye Shosse, Moscow, Russia. NRU MGSU). E-mail: academic53@mail.ru

© С.В. Федосов, М.О. Баканов, И.С. Грушко, 2024.

Часть 1. «Введение в методологию исследования» статьи «Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла» опубликована в № 1 журнала «Academia. Архитектура и строительство» за 2024 год.

Maksim O. Bakanov (Moscow). Doctor of Sciences in Technology, Docent, Adviser of RAACS. National Research Moscow State University of Civil Engineering (Russia, 129337, 26, Yaroslavskoye Shosse, Moscow, Russia. NRU MGSU). E-mail: mask-13@mail.ru

Irina S. Grushko (Novocherkassk). Candidate of Sciences in Technology. Platov South-Russian State Politechnic University (132, Prosveshcheniya str., Russia, Rostov region, Novocherkassk, 346428, 132. NPI). E-mail: grushkois@gmail.com

Annotation. The article presents the results of experimental studies aimed at the influence of various raw materials and technological processing methods on the structure and properties of foam glass. The theoretical background to the work is presented in the first part of the article. The processes of batch preparation, including grinding and screening of raw materials, as well as the method of molding samples using a hydraulic press are analyzed. Particular attention was paid to the analysis of the obtained foam glass samples using X-ray phase analysis and microtomography to determine their phase composition and porosity. The results of the study showed that changing the content of chromium oxide and chalk in the composition of foam glass affects its porosity and structure, which is a key factor in the development of new materials with improved performance properties.

Keywords: foam glass, crystallization initiator, crystalline phase, porosity, amorphous phase, X-ray phase analysis, microtomographic analysis

For citation. S.V. Fedosov, M.O. Bakanov, I.S. Grushko. Analysis of the Influence of Heterogeneous Crystallization Principles on the Formation of Structure and Properties of Foamed Glass. Part 2. The Influence of Raw Material Composition and Technological Production Parameters on the Properties of Foam Glass. In: *Academia. Architecture and Construction*, 2024, no. 3, pp. 128–136, doi: 10.22337/2077-9038-2024-3-128-136.

Представленные результаты являются продолжением предыдущего исследования. В первой части статьи акцент был сделан на теоретических аспектах методологии, включая анализ влияния гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Рассмотрены основные принципы и подходы к исследованию гетерогенной кристаллизации, которые заложили основу для изучения процессов, протекающих при формировании пеностекла с аморфно-кристаллическим каркасом [1]. В описываемой работе осуществляется переход к практическому применению разработанных методологий и анализу результатов экспериментальных исследований. Цель заключается в обосновании методик проведения эксперимента и обработки полученных данных, а также в представлении характера структуры качественного и количественного фазового состава образцов пеностекла. Особое внимание уделено микромографическому анализу для определения толщины межпоровых перегородок и графоаналитическому методу – для количественной оценки кристаллических и аморфных фаз.

Для подготовки шихты использовались следующие сырьевые материалы: стеклобой, золошлаковая смесь (ЗШС), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, мел природный технический дисперсионный МТД-2 (содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ в пересчете на CaCO_3 , %, не менее 96,05 – по данным технического паспорта), антрацит, диоксид циркония ZrO_2 , оксид хрома Cr_2O_3 , оксид магния MgO .

Подготовка образцов пеностекла выполнена в соответствии с следующими этапами (табл. 1).

Вначале была проведена предварительная подготовка золошлаковой смеси и боя тарного стекла. Грубое измель-

чение материалов осуществлено с использованием щековой дробилки ЩД-6. Затем производили измельчение смеси путём загрузки её в фарфоровый барабан объёмом 5 л, в котором находились мелющие тела, при помощи валковой мельницы.

Для отсева использовалась автоматическая установка, размер сита (0,08). Размер зёрен для производства пеностекла определён с учётом требований заводов-производителей и их технологических регламентов производства, а также имеющегося оборудования. На заводах, занимающихся производством строительных материалов, размер зерна,

Таблица 1. Условия подготовки компонентов сырьевой смеси

№ п/п	Компоненты сырьевой смеси	Технологические характеристики
1	Стеклобой	Используется в качестве основного компонента
2	Золошлаковая смесь (ЗШС)	Грубое измельчение
3	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Используется в чистом виде
4	Мел природный технический (МТД-2)	Содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ в пересчёте на CaCO_3 , %, не менее 96,05
5	Антрацит	Используется в чистом виде
6	Диоксид циркония (ZrO_2)	Измельчен и отсеян с использованием сита размером 0,08
7	Оксид хрома (Cr_2O_3)	Используется в чистом виде
8	Оксид магния (MgO)	Используется в чистом виде

прошедшего через сито – 0,08, является нормативным для данной группы материалов. Более мелкий размер сырьевых материалов в данном случае не применяется [2].

Дополнительные компоненты использованы в чистом виде без предварительной подготовки. Оксид хрома и оксид магния не требовали дополнительных манипуляций. Диоксид циркония был измельчён и отсеян с использованием сита размером 0,08.

Все сырьевые компоненты были отвешены на электронных весах в соответствии с заданным составом. Затем они были тщательно смешаны до достижения однородной массы. Контроль однородности выполнен визуальным методом (отсутствие комков, прослоек, участков перемешанной массы). Для увлажнения смеси было добавлено 5 % воды от общей массы шихты.

Основные этапы подготовки образцов представлены в таблице 2.

Полученная шихта была упакована в герметичные пакеты и выдержана в течение двух часов для более равномерного увлажнения по массе.

Формовка образцов была выполнена с использованием гидравлического пресса в форме цилиндра ЛО257 с приложением нагрузки в размере 70 кгс (рис. 1). Образцы пеностекла размещены на подставке (материал – сталь марки 12Х18Н9Т). При температурном обжиге использована муфельная печь «ЭКПС-50В» (РФ, 2012) со следующими метрологическими характеристиками: диапазон температур 200–1300 °С; относительная погрешность измерений ±4 °С; дискретность 1 °С.

Обжиг осуществлялся на металлической подставке без дополнительных форм в атмосфере печи. Подставка выполнена из стали марки 12Х18Н9Т, размеры 29,5×25 см, толщина стали 5 мм. Прилипание образцов к подставке во время обжига

предотвращается посыпанием подставки оксидом алюминия Al_2O_3 , обладающего огнеупорными свойствами (температура плавления составляет более 2000 °С). На подставку установлены образцы в количестве шести штук и помещены в печь с размерами рабочей камеры 350×420×350 мм (рис. 2).

Для исследования образцов (рис. 3 б) был применён метод рентгенофазового анализа с использованием автоматического порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser (табл. 3) [3]. Режим работы трубки составлял 30 кВ/10 мА. Для детектирования рентгеновского излучения использовался позиционно-чувствительный детектор. Использовалась геометрия на отражение и схема фокусировки Брегг-Брентано. Образец вращался со скоростью 20 оборотов в минуту. Интервал углов дифракции составлял $2\theta = 6-80^\circ$, с шагом сканирования $0,02^\circ$. Экспозиция в каждой точке составляла

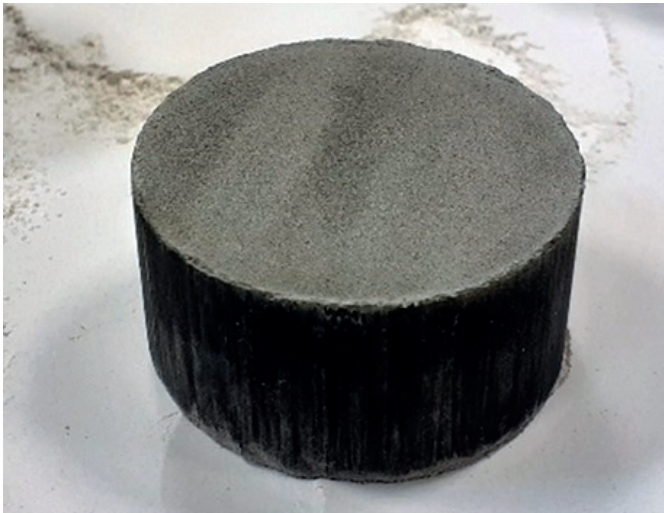


Рис. 1. Образец пеностекла, подготовленные к тепловой обработке. Фото авторов статьи

Таблица 2. Процесс подготовки образцов

№ п/п	Этап подготовки	Описание
1	Предварительная подготовка компонентов сырьевой смеси	Грубое измельчение материалов с использованием щековой дробилки ЩД-6
2	Измельчение сырьевой смеси	Загрузка в фарфоровый барабан объёмом 5 л компонентов шихты с мелющими телами и измельчение при помощи валковой мельницы
3	Отсев сырьевой смеси	Использование автоматической установки с размером сита 0,08
4	Формовка образцов пеностекла	Использование гидравлического пресса в форме цилиндра ЛО257 с приложением нагрузки 70 кгс
5	Обжиг пеностекла	Использование муфельной печи «ЭКПС-50В» с диапазоном температур 200–1300 °С

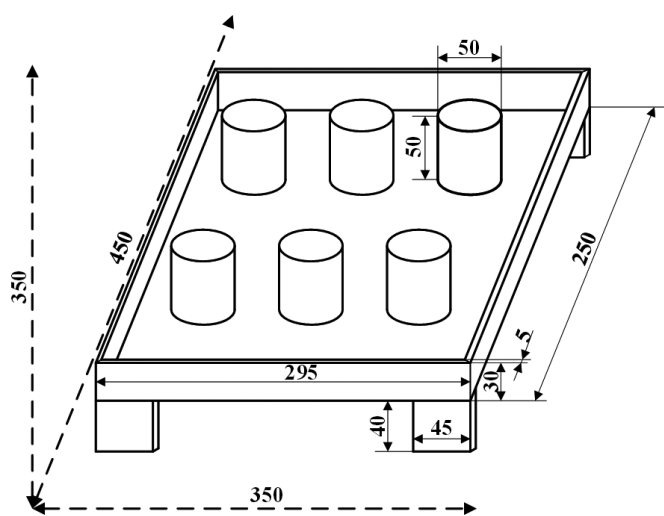


Рис. 2. Размещение образцов пеностекла, подготовленных к термической обработке, на подставке в рабочей камере муфельной печи. Схема составлена авторами статьи по результатам исследований

Таблица 3. Методы анализа образцов пеностекла

№ п/п	Метод анализа образцов	Оборудование	Параметры анализа
1	Рентгенофазовый анализ	Использование автоматического порошкового дифрактометра Bruker D2 Phaser	Режим работы 30 кВ / 10 мА, геометрия на отражение и схема фокусировки Брегг-Брентано, интервал углов дифракции $2\theta = 6-80^\circ$, с шагом сканирования $0,02^\circ$
2	Микротомографический анализ	Использование микротомографа «Skyscan - 1172»	Расчёт и анализ микротомографической пористости с использованием прикладного программного обеспечения CTAn (Bruker)
3	Полнопрофильный анализ методом Ритвельда	Использование программного комплекса TOPAS	-

1 сек. Исследования проводились в атмосфере воздуха. Образец был приготовлен путём сухого прессования исследуемого порошка в низкофоновую кювету, изготовленную из монокристаллического кремния. Глубина кюветы составляла 0,5 мм, а диаметр исследуемой площади – 20 мм.

Идентификация фаз была проведена с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) и базы данных порошковых дифракционных данных PowderDiffractionFile (PDF-2, 2020). Количественный фазовый анализ был выполнен с использованием программного комплекса TOPAS методом полнопрофильного анализа (метод Ритвельда). Для каждой из фаз были использованы структурные данные из базы данных неорганических кристаллических структур InorganicCrystalStructureDatabase (ICSD 2021/1).

Микротомографический анализ был выполнен с использованием микротомографа «Skyscan – 1172». Расчёт и анализ микротомографической пористости проводились с использованием прикладного программного обеспечения CTAn (Bruker), а визуализация результатов сканирования осуществлялась с помощью прикладного программного обеспечения DataViewer и CTVox (Bruker) [4].

При анализе микротомографических данных существует ограничение, связанное с техническими возможностями прибора: поры и объекты размером менее пространственного разрешения (в данном случае 6,64 мкм) не учитываются. Микротомографическое сканирование предполагает анализ распределения рентгеновской плотности в объёме образца, при этом все значения плотности кодируются в диапазоне от 0 до 255 (оттенки серого), отражающие наименьшую и максимальную плотности соответственно.

Для расчёта толщины межпоровых перегородок, количества кристаллических фаз и количества аморфной фазы был использован графоаналитический метод, реализованный в специальной программе на языке программирования Python [5]. В качестве входных данных были использованы файлы результатов микротомографического сканирования в формате *.stl. Расчёт состоял в суммировании количества вокселей в трёх группах плотности, соответствующих пустотам, кристаллическим и аморфным фазам.

На рисунке 3 а представлены образцы, подготовленные для последующей термической обработки. В описываемой

работе использованы инициаторы кристаллизации, которые подобраны с целью образования кристаллической фазы в аморфной (стеклообразной) структуре материала [6]. Эти инициаторы являются наиболее эффективными для рассматриваемых составов пеностекла.

Базовый состав, считаваемый нулевым, содержит только основные компоненты и не включает инициаторы кристаллизации и модификаторы. В этом составе кристаллизация может происходить только на основе кристаллических фаз, присутствующих в исходном сырье. В последующих составах использованы дополнительные компоненты, выступающие в качестве инициаторов кристаллизации и модификаторов – оксид хрома, оксид магния, диоксид циркония, мел природный технический [7; 8]. Это позволяет определить, какие кристаллические фазы могут сформироваться исключительно на основе исходного сырья. После этого, добавление инициаторов кристаллизации и модификаторов в другие составы позволяет изучить их влияние на процесс кристаллизации. Сравнение результатов с нулевым составом позволяет определить, как эти добавки влияют на образование кристаллической фазы в аморфной структуре материала. Для исследования были подобраны следующие составы шихт.

Составы 1 и 2 содержат оксид хрома в количестве 0,7 и 0,9 масс. % соответственно. На основе этих составов было изучено количественное влияние оксида, который выступает в роли инициатора кристаллизации.

Составы 3–8 содержат мел, чтобы оценить его влияние на аморфно-кристаллическую структуру материала. Технический мел активизирует процесс образования пор, что сглаживает

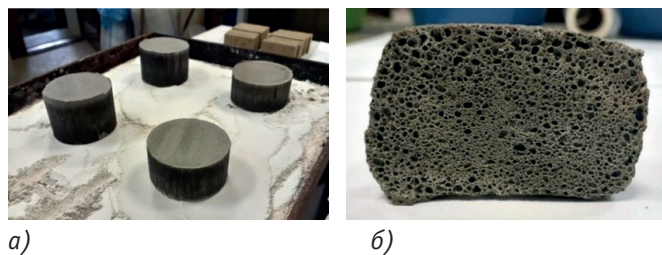


Рис. 3. Образцы пеностекла: а – подготовленные к тепловой обработке; б – после тепловой обработки. Фото авторов статьи

влияние процесса кристаллизации. Содержание мела составляет 1,7 и 4,3 масс. %.

Составы 3 и 4 содержат диоксид циркония, составы 5 и 6 – оксид магния, составы 7 и 8 – оксид хрома. Инициаторы кристаллизации добавлены в количестве 0 и 0,3 масс. %.

Химический состав компонентов приведен в таблице 4.

На рисунке 4 представлен температурный режим синтеза. Изначально, холодные образцы были загружены в печь при температуре 25 °С. Затем, со скоростью 10 °С/мин, производили нагревание до 350 °С. После чего была проведена выдержка при 350 °С в течение 40 минут. Далее, с увеличенной скоростью 20 °С/мин, производили нагревание до 830 °С, а выдержка при этой температуре составила 30 минут. Затем,

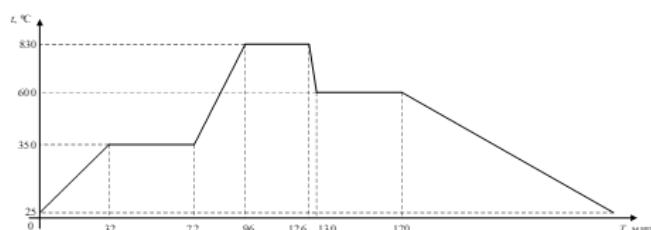


Рис. 4. Температурный режим синтеза образцов пеностекла. График составлен авторами статьи по результатам исследований

с помощью термоудара, температура была снижена до 600 °С, и выдержка при этой температуре составила 40 минут.

Окончательный отжиг был произведен путем естественного охлаждения до температуры 25 °С. Разработанный температурно–временной режим обеспечивает формирование материала с качественной пористой структурой. Пример синтезированного образца представлен на рисунке 3,б.

С использованием метода рентгенофазового анализа было проведено исследование девять модификаций образцов пеностекла с целью определения их фазового состава как качественного, так и количественного. Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице 5. Для наглядного представления, сравнение диффрактограмм образцов продемонстрировано на рисунке 5.

Синтезированные образцы пеностекла кубической формы с размерами по ребру около 1 см изучены с использованием микротомографического анализа.

В таблице 5 представлены результаты фазового количественного анализа образцов. Все исследованные образцы, помимо кристаллических фаз, содержат рентгеноаморфную фазу, которая была обнаружена по поднятию фона в области углов $2\theta = 16-38^\circ$. Результаты количественного анализа образцов приведены без учета содержания рентгеноаморфной фазы.

Таблица 4. Химический оксидный состав исследуемых образцов

№ образца	Оксидный состав, масс. %							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O
0	63,13	0,27	8,17	3,56	0,04	3,16	6,73	11,50
1	62,96	0,25	7,49	3,27	0,03	2,90	6,16	11,30
2	62,84	0,25	7,48	3,26	0,04	2,89	6,15	11,28
3	62,28	0,25	7,42	3,23	0,50	2,88	7,13	11,19
4	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00
5	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	3,19	7,17	11,25
6	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	3,12	8,53	11,00
7	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	2,90	7,17	11,25
8	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00
№ образца	Оксидный состав, масс. %							
	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZrO ₂
0	1,40	0,04	0,04	0,02	0,009	0,006	1,90	–
1	1,29	0,03	0,04	0,02	–	0,77	3,48	–
2	1,28	0,04	0,05	0,03	0,02	0,97	3,48	–
3	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	–	3,45	0,30
4	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	–	3,4	0,29
5	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	3,46	–
6	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	–	3,40	–
7	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,31	3,46	–
8	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	0,29	3,40	–

Таблица 5. Количественный фазовый анализ образцов (вес. %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

Наименование фазы	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Кварц SiO_2	10,8	7,7	7,6	8,9	6,1	9,7	5,3	6,2	6,0
Пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$	72,4	69,9	67,9	66,6	49,1	67,5	53,8	66,3	44,8
Кристаллит SiO_2	15,5	9,2	12,4	5,1	2,2	4,0	1,9	3,8	3,2
Нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$	1,3	5,3	2,0	1,3	6,7	5,0	6,1	5,1	5,8
Эсколаит Cr_2O_3	–	7,9	10,1	–	–	–	–	4,3	2,3
Волластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$	–	–	м	18,0	36,0	13,8	32,9	13,9	37,7
$R_p^*, \%$	2,4	2,6	2,6	2,5	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6

$R_p = \frac{\sum |y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}}|}{\sum y_i^{\text{obs}}}$ – фактор сходимости расчётного и экспериментального рентгеновских профилей, y_i – интенсивность в каждой экспериментальной точке рентгенограммы.

Согласно представленным в таблице 5 результатам, в девяти исследуемых составах обнаружены следующие кристаллические фазы, которые преобладают количественно: кварц SiO_2 , пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кристаллит SiO_2 , нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$, эсколаит Cr_2O_3 и волластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$. Все исследованные образцы пеностекла содержат модификации SiO_2 в виде кварца и кристаллита. Пироксен (диопсид) является преобладающей фазой во всех образцах, его содержание варьируется от 44,8% до 72,4%. Эсколаит присутствует во всех образцах, содержащих Cr_2O_3 в качестве инициатора кристаллизации. Волластонит обнаружен в составах 3, 4, 5, 6, 7, 8 образцов, которые содержат технический мел. В образцах 0, 1, 2 кальций содержится только в основных компонентах (золотшляковая смесь – 2,9%, стеклобой – 7,99%), предположительно, волластонит присутствует в этих материалах в следовых количествах.

Пироксен, представляющий собой сложный силикатный минерал, содержащий в своём составе значительное количество кальция, магния и железа, является важным компонентом, способствующим повышению прочностных характеристик и термостойкости пеностекла. Кальций вступает во взаимодействие с магнием и железом, образуя пироксен (диопсид). Присутствие кристаллита и кварца обосновано наличием кремния в составе золотшляковой смеси. Волластонит обнаружен только в образцах, которые дополнительно содержат мел в качестве сырьевого компонента. Он образован в результате переизбытка кальция, который взаимодействовал с кремнием. Количество эсколаита возрастает с увеличением процентного содержания оксида хрома в шихтовом составе, что представляется закономерным.

На основании результатов микротомографического сканирования была проведена оценка общей и закрытой пористости исследуемых образцов (см. таблицу 6). Также были построены гистограммы, отражающие распределение объема пор по их количеству. Кроме того, были визуализированы изображения, демонстрирующие распределение вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме образцов.

На рисунке 6,а представлена визуализация строения исследуемых образцов. Рисунок 6,б демонстрирует распределение частиц с высокой плотностью. Распределение пор в образцах в 2D срезах представлено на рисунке 6 в, а визуализация распределения пор в объеме образцов – на рисунке 6 г. Гистограмма, отражающая распределение объема пор, представлена на рисунке 6 д.

Для исследованных образцов была определена величина пористости, которая варьируется в пределах от 56,1% (образец 0) до 74,9% (образец 5). Следует отметить, что образцы различаются по распределению пор в пространстве и соотношению количества пор разного размера. Особенно выделяется образец 5, который, помимо высокой пористости, обладает большим количеством пор, объём которых находится в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$, в отличие от остальных образцов, где наибольшее количество пор приходится на диапазон от 0 до $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$. В образце 5 также наблюдается наибольшее количество пор с объёмом от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2} \text{ мм}^3$. Это отличие в распределении пор может быть связано с особенностью синтеза пеностекла различного химического состава, который оказывает влияние на форматирование пор.

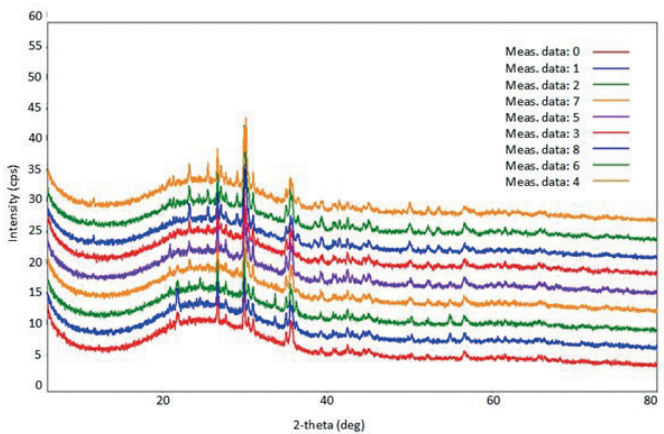


Рис. 5. Сравнение диффрактограмм образцов. Диаграмма составлена авторами статьи по результатам исследований

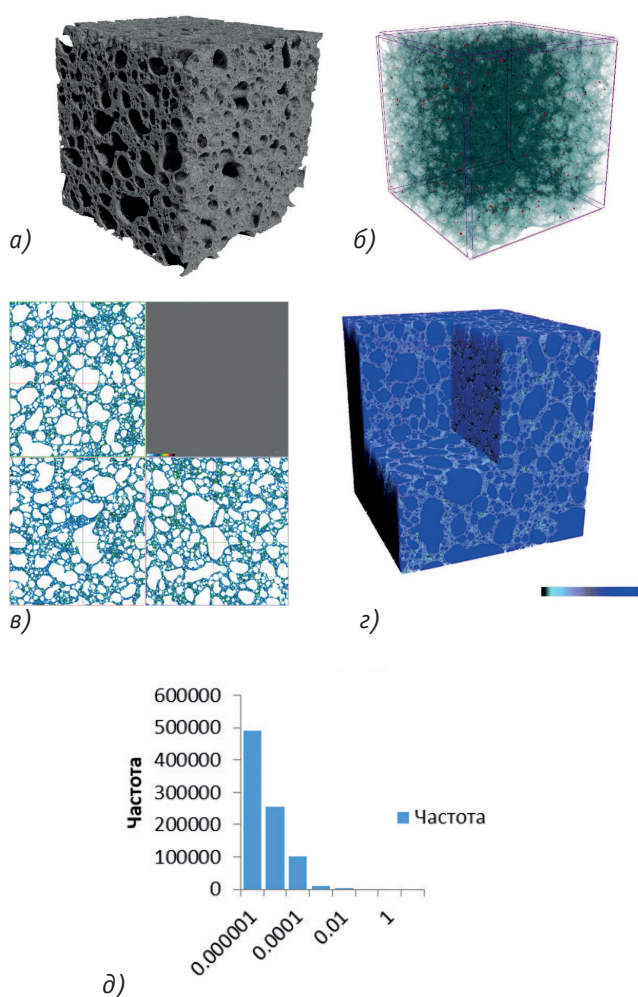


Рис. 6. Образец 0: а) визуализация строения образца, красным выделены области с максимальной плотностью; б) визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объёме образца; в) визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм; г) визуализация распределения пор в объёме образца, цветом кодируется размер пор от чёрного (наименьшие) к синему (наибольшие) (цветовая шкала снизу справа); д) гистограммы распределения объёма пор по количеству (частота регистрации)

При изменении содержания инициатора кристаллизации оксида хрома (составы 0, 1, 2) наблюдается тенденция роста общей пористости от 56,1% до 70,1%, в то время как закрытая пористость снижается от 1,2% до 0,5%. Это указывает на то, что инициаторы кристаллизации способствуют формированию более открытой структуры пор, что может быть связано с увеличением межчастичного пространства и оптимизацией процессов кристаллизации.

Далее рассмотрим составы, содержащие мел и различные инициаторы кристаллизации. При увеличении содержания мела в составах, содержащих диоксид циркония, закрытая пористость возрастает от 0,6% до 0,8%, а в составах с оксидом магния – от 0,1% до 0,8%. Это может быть связано с тем, что мел увеличивает уровень связующей способности, что ведёт к образованию более плотной структуры. Однако, при увеличении содержания мела в образцах 5 и 6, значение закрытой пористости снижается более чем в два раза, с 1,9% до 0,7% соответственно. Это свидетельствует о том, что при определённых условиях содержание мела приводит к изменению микроструктуры пеностекла, снижая количество замкнутых пор и увеличивая общую пористость. Присутствие мела в образцах приводит к более высокому значению пористости по сравнению с образцами без мела. Во всех составах, содержащих инициаторы кристаллизации, общая пористость снижается при увеличении количества мела.

Анализ гистограмм распределения объёма пор по количеству (частоте регистрации) (рисунки 6 д) позволил выявить следующие закономерности. В составах 0, 1, 2 количество пор размером $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$ увеличивается по мере появления и возрастания оксида хрома в материале. Это может быть связано с механизмами кристаллообразования и роста, где оксид хрома, действуя как катализатор, активизирует процесс формирования микропористости. Количество пор размером $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ незначительно снижается, что может быть обусловлено фрагментацией и слипанием пор данного размера. Поры размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ увеличиваются по частоте регистрации при появлении оксида хрома и остаются неизменными при его дальнейшем увеличении на 0,25%, что свидетельствует о

Таблица 6. Параметры микроструктуры образцов пеностекла

№ образца	Микротомографическая пористость		Толщина межпоровых перегородок, мм	Количество кристаллических фаз, %	Количество аморфной фазы, %
	Закрытая, %	Общая, %			
0	1,2	56,1	0,28	0,60	43,30
1	0,5	69,9	0,26	4,50	25,60
2	0,5	70,1	0,32	21,54	8,37
3	0,6	72,6	0,30	2,18	25,22
4	0,8	68,3	0,17	2,54	29,16
5	1,9	74,9	0,36	2,46	22,65
6	0,7	71,4	0,32	2,43	26,17
7	0,1	77,3	0,30	1,01	21,69
8	0,8	71,1	0,32	2,26	26,64

сложных трансформациях в структуре пеностекла, вызванных агрегационными процессами и перераспределением объёма. На первом этапе, с увеличением содержания оксида хрома, происходит формирование и стабилизация более крупных пор, вместе с тем после достижения определенного уровня концентрации (увеличение на 0,25%) их количество остается неизменным. Это указывает на баланс между образованием и деструкцией пор на данном уровне, что отражает равновесное состояние в системе.

Из анализа выполненных микротомографических исследований видно, что все рассмотренные образцы обладают равномерно распределённой пористостью по объёму. В материале присутствуют кристаллические включения, которые находятся в аморфной матрице и равномерно распределены внутри неё. В пористой структуре преобладают поры нанометрового объёма. Межпоровые перегородки имеют толщину в диапазоне десятков нанометров.

Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла, включая фазовый состав (как качественный, так и количественный), пространственную макро- и микроструктуру, позволили выявить образование различной доли кристаллических фаз в аморфной структуре пеностекла. Был продемонстрирован механизм объёмной кристаллизации стекла, который характеризуется химической дифференциацией стекла и приводит к неоднородности его структуры. В качестве центров кристаллизации выступали как уже присутствующие в исходных компонентах кристаллические фазы (в золошлаковой смеси), так и дополнительно введённые инициаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для образования дополнительных кристаллических фаз и создания равномерной пористой структуры был добавлен технический мел в качестве источника кальция.

Таким образом, резюмируя изложенное, можно констатировать следующее.

- Все исследованные образцы пеностекла содержат кристаллические фазы, такие как кварц SiO_2 , пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кристобалит SiO_2 , нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$.
- Пироксен (диопсид) является преобладающей фазой во всех образцах пеностекла, причём его содержание варьируется в широком диапазоне от 44,8% до 72,4%. Это свидетельствует о значительной вариабельности состава пеностекла и его потенциальной зависимости от исходных материалов и условий производства.
- Присутствие эсколаита во всех образцах, содержащих Cr_2O_3 в качестве инициатора кристаллизации, указывает на главную роль этого компонента в формировании структуры пеностекла. Волластонит, обнаруженный в определённых составах, содержащих технический мел, может играть дополнительную роль в формировании свойств пеностекла.
- Изменение содержания инициатора кристаллизации оксида хрома в составах пеностекла приводит к росту общей пористости и снижению закрытой пористости.

- При увеличении содержания мела в составах пеностекла, содержащих диоксид циркония или оксид магния, наблюдается увеличение закрытой пористости. Однако, в образцах 5 и 6 увеличение содержания мела приводит к снижению закрытой пористости. Это указывает на сложные взаимодействия между компонентами и их влияние на структуру пеностекла.

- Присутствие мела в образцах пеностекла обычно приводит к более высокому значению общей пористости по сравнению с образцами без мела. Однако в образцах, содержащих инициаторы кристаллизации, общая пористость снижается при увеличении количества мела.

- Анализ гистограмм распределения объёма пор позволяет выявить закономерности в зависимости от содержания оксида хрома в материале. В составах с различным содержанием оксида хрома наблюдается увеличение количества пор размером $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$ и увеличение частоты регистрации пор размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$. Это указывает на влияние оксида хрома на формирование пористой структуры материала.

- При дальнейшем увеличении содержания оксида хрома на 0,25% количество пор размером $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ незначительно снижается, а поры размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ остаются неизменными по частоте регистрации. Это говорит о насыщении пористой структуры материала и достижении прогнозируемого уровня пористости при данном содержании оксида хрома.

- При увеличении содержания мела в материалах, содержащих диоксид циркония и оксид хрома, количество пор размером $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$ снижается, в то время как в материалах с оксидом магния их количество увеличивается. Это указывает на различное влияние мела в зависимости от типа инициатора кристаллизации, что может быть связано с особенностями взаимодействия компонентов.

- Частота регистрации пор размером $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ снижается в материалах с оксидом магния и оксидом хрома, но увеличивается в присутствии диоксида циркония. Общая тенденция снижения частоты регистрации пор размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ наблюдается во всех составах, содержащих инициаторы кристаллизации. Это указывает на влияние мела и инициаторов на формирование пористой структуры материала и может быть связано с процессами кристаллизации и роста пор.

Полученные результаты исследования могут быть применены в дальнейших исследованиях, направленных на разработку математических и имитационных моделей для прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла.

Список источников

1. Федосов, С.В. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 1. Введение в методологию исследования / С.В. Федосов, М.О. Баканов, И.С. Грушко. – Текст : электронный // Academia. Архитектура и строительство. – 2024. – № 1. – С. 171–179. – URL: <https://aac.raasn.ru/index.php/aac/article/view/579> (дата обращения 06.08.2024).

2. Технологический комплекс проектной компании ОАО «Роснано» «АйСиЭм Гласс Калуга», 2013. – URL: <https://icmglass.ru/company/photo/> (дата обращения 12.03.2009). – Текст : электронный.

3. Макаренко, С.В. Производство строительных материалов с использованием местного сырья и техногенных отходов – комплексный и эффективный путь развития производства строительных материалов и улучшения экологической обстановки в регионе / С.В. Макаренко, К.О. Васильев. – Текст : электронный // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2020. – Т. 10, № 1 (32). – С. 76–83. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodstvo-stroitelnykh-materialov-s-ispolzovaniem-mestnogo-syr'ya-i-tehnogennykh-otkhodov-kompleksnyy-i-effektivnyy-put-razvitiya> (дата обращения 06.08.2024).

4. Characterization of the Morphology of Cellular Ceramics by 3D Image Processing of X-Ray Tomography / E. Maire, P. Colombo, J. Adrien [и др.]. – Текст : электронный // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, №. 4. – P. 1973–1981. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221906004328> (дата обращения 06.08.2024).

5. Open3D: A Modern Library for 3D Data Processing / Q.-Y. Zhou, J. Park, V. Koltun. – Текст : электронный // arXiv – 2018. – A.n. 1801.09847. – URL: <https://arxiv.org/abs/1801.09847> (дата обращения 06.08.2024).

6. Конон М.Ю. Кристаллизация натриевоборосиликатного стекла с добавкой Cr2O3 / М.Ю. Конон, И.Г. Полякова, А.С. Саратовский [и др.]. – Текст : непосредственный // Физика и химия стекла – 2023. – Т. 49, № 2. – С. 204–208.

7. Effect of MgO Addition on Crystallization, Microstructure and Properties of Glass-Ceramics Prepared From Solid Wastes / B. Li, Y. Guo, J. Fang. – Текст : электронный // Journal of Alloys and Compounds – 2021. – Vol. 881. – A.n. 159821. – URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095525838821012305> (дата обращения 06.08.2024).

8. Preparation and Characterization of Glass-Ceramic Foams from Blast Furnace Slag and Waste Glass / L. Ding, W. Ning, Q. Wang, D. Shi, L. Luo. – Текст : электронный // Materials Letters – 2015. – Vol. 141. – P. 327–329. – URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015MatL..141..327D>

References

1. Fedosov S. V., Bakanov M.O., Grushko I.S. Analiz vliyaniya printsipov geterogennoi kristallizatsii na formirovanie struktury i svoystv penostekla. Chast' 1. Vvedenie v metodologiyu issledovaniya [Analysis of the Influence of Heterogeneous Crystallization Principles on the Formation of Structure and Properties of Foamed Glass. Part 1. Introduction to Research Methodology]. In: *Academia. Arkhitektura i stroitel'stvo* [Academia. Architecture and Construction], 2024, no 1, pp. 171–179.

URL: <https://aac.raasn.ru/index.php/aac/article/view/579> (Accessed 08/06/2024). (In Russ.)

2. Tekhnologicheskii kompleks proektnoi kompanii ОАО «Rosnano» «AjSiEm Glass Kaluga» [Technological Complex of the Design Company of JSC "Rosnano" "ICM Glass Kaluga"], 2013. URL: <https://icmglass.ru/company/photo/> (Accessed 08/06/2024). (In Russ.)

3. Makarenko S.V., Vasiliev K.O. Proizvodstvo stroitel'nykh materialov s ispol'zovaniem mestnogo syr'ya i tekhnogennykh otkhodov – kompleksnyy effektivnyy put' razvitiya proizvodstva stroitel'nykh materialov i uluchsheniya ekologicheskoi obstanovki v regione [Production of Building Materials Using Local Raw Materials and Man-Made Waste – a Comprehensive and Effective Way to Develop the Production of Building Materials and Improve the Environmental Situation in the Region]. In: *Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost'* [News of Universities. Investments. Construction. Real Estate], 2020, Vol. 10, no 1 (32), pp 76–83. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/proizvodstvo-stroitelnykh-materialov-s-ispolzovaniem-mestnogo-syr'ya-i-tehnogennykh-otkhodov-kompleksnyy-i-effektivnyy-put-razvitiya> (Accessed 08/06/2024). (In Russ.)

4. Maire E., Colombo P., Adrien J., Babout L., Biasetto L. Characterization of the Morphology of Cellular Ceramics by 3D Image Processing of X-Ray Tomography. In: *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, Vol. 27, no 4, pp 1973–1981. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0955221906004328> (Accessed 08/06/2024). (In Engl.)

5. Zhou Q.-Y., Park J., Koltun V. Open3D: A Modern Library for 3D Data Processing. In: *arXiv*, 2018, A.n. 1801.09847. URL: <https://arxiv.org/abs/1801.09847> (Accessed 08/06/2024). (In Engl.)

6. Konon M.Yu., Polyakova I.G., Saratovsky A.S., Danilovich D.P., Anfimova I.N. Kristallizatsiya natrievoborosilikatnogo stekla s dobavkoj Cr2O3 [Crystallization of sodium borosilicate glass with the addition of Cr2O3]. In: *Fizika i himiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass], 2023, Vol. 49, no. 2, pp 204–208. (In Russ.)

7. Li B., Guo Y., Fang J. Effect of MgO Addition on Crystallization, Microstructure and Properties of Glass-Ceramics Prepared from Solid Wastes. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, Vol. 881, A.n. 159821. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095525838821012305> (Accessed 08/06/2024). (In Engl.)

8. Ding L., Ning W., Wang Q., Shi D., Luo L. Preparation and Characterization of Glass-Ceramic Foams from Blast Furnace Slag and Waste Glass. In: *Materials Letters*, 2015, Vol. 141, pp. 327–329. URL: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015MatL..141..327D> (Accessed 08/06/2024). (In Engl.)