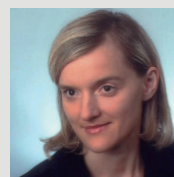


Stopień rozdrobnienia surowca spieniającego a porowatość szkła piankowego

DR INŻ. MAŁGORZATA LUBAS, DR INŻ. ANNA ZAWADA, DR INŻ. IWONA PRZERADA,
DR HAB. INŻ. JÓZEF IWASZKO

POLITECHNIKA CZĘSTOCHOWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII PRODUKCJI I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

dr inż. Małgorzata Lubas



Absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Obecnie adiunkt w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej. W swoich badaniach z zakresu inżynierii materiałowej zajmuje się

głównie materiałami szklistymi i biomateriałami.
e-mail: lubas.malgorzata@wip.pcz.pl

Wprowadzenie

Ceramika porowata w ostatnich latach znajduje coraz szersze zastosowanie zarówno w zaawansowanych technologiach (np. w produkcji filtrów wysokoprężnych silników spalinowych), jak i tych tradycyjnych (pianki uszczelniające). Materiały porowate charakteryzujące się porowatością rzędu 20%–97% oraz wielkością porów od 400 nm do 4 mm, wykazują specyficzne właściwości, których nie można uzyskać w przypadku ich konwencjonalnych, litych odpowiedników. Dzięki swoim wyjątkowym cechom oraz dostępności technologii wytwórczych znajdują coraz szersze zastosowanie w życiu codziennym. Pianki poliuretanowe, filtry do oczyszczania wody, czy budowlane materiały izolacyjne – to tylko niektóre z aplikacji materiałów porowatych [1, 2].

W ostatnim czasie zaobserwowano znaczny wzrost zainteresowania branży budowlanej szkłem piankowym, jako alternatywnym porowatym materiałem termoizolacyjnym. W zależności od zastosowania (termoizolacyjne, dźwiękochłonne) szkło piankowe zawiera pory zamknięte lub otwarte – połączone ze sobą. Jest to materiał heterogeniczny, składający się z fazy stałej i gazowej. Fazę stałą stanowi szkło, które tworzy cienkie ścianki komórek o wielkości kilku mikrometrów wypełnionych fazą gazową o ciśnieniu ok. 30–40 kPa [3, 4]. Szkło piankowe cechuje niska przewodność cieplna, odporność na działanie wody, stosunkowo wysoka wytrzymałość mechaniczna, niepalność. Spełnia ono także wymagania sanitarne, gdyż jest odporne biologicznie [5].

Jedną z podstawowych technologii otrzymywania szkła piankowego jest metoda spieniania, której istotą jest spiekanie proszku szkła i odpowiednio dobranych surowców spieniających. Dodatki te wprowadzone do zestawu w niewielkich ilościach są czynnikami porotwórczymi. Podczas obróbki termicznej zachodzi szereg procesów, które prowadzą do powstania piany, a gdy temperatura mieszaniny przekroczy temperaturę mięknięcia szkła oraz rozkładu surowca spieniającego, cząstki szkła ulegają procesowi spiekania, tworząc ciągły szkielec, natomiast środek spieniający uwalnia się w postaci gazowej, powodując powstanie porów w całej objętości szkieletu. Właściwości powstałej piany oraz porów zależą w znacznej mierze od stężenia i rodzaju użytego surowca spieniającego. Wśród nich wyróżniamy dwie podstawowe grupy: naturalne i utleniające. Pierwszą stanowią głównie węglany, które w wyniku ogrzewania ulegają

STRESZCZENIE

W pracy zbadano wpływ stopnia rozdrobnienia surowca spieniającego – wapienia – na porowatość szkła piankowego. Spienianiu poddano zestawy surowcowe składające się z wapienia o różnym stopniu rozdrobnienia oraz bezbarwnej opakowaniowej stłuczki szklanej o uziarnieniu 0,063 mm. Zbadano mikrostrukturę oraz określono podstawowe właściwości fizyczne otrzymanego szkła piankowego. Przeprowadzone badania pozwoliły określić kształt i wielkość porów. Określono optymalną porowatość oraz stopień rozdrobnienia surowca spieniającego.

SUMMARY

Influence of foaming raw material finning on foam glass porosity

The influence degree of grinding of foaming raw material (limestone) on porosity of foam glass was investigated. Materials batches of different degree of grinding limestone and glass cullet (particle size of 0.063 mm) were foamed. The microstructure and the basic physical properties of the resulting foam glass was analyzed. The study allowed to examine the shape and size of pores. The optimal degree of grinding of the foaming raw material has been determined.

SŁOWA KLUCZOWE

szkło piankowe,
surowce spieniające,
porowatość, proces
spieniania

KEYWORDS

foam glass, foaming
raw materials, porosity,
foaming process

rozkładowi uwalniając CO₂. Środki utleniające natomiast to substancje zawierające przede wszystkim węgiel (koks, antracyt, grafit itp.). W wyniku utleniania surowca spieniającego w stopionej masie szklanej tworzą się gazy. Poza CO₂ są to głównie: CO, H₂, H₂S [6, 7].

W pracy zbadano wpływ rozdrobnienia surowca spieniającego na porowatość szkła piankowego. Jako surowiec spieniający wykorzystano wapień ze złoża Wierzbica.

Materiał i wyniki badań

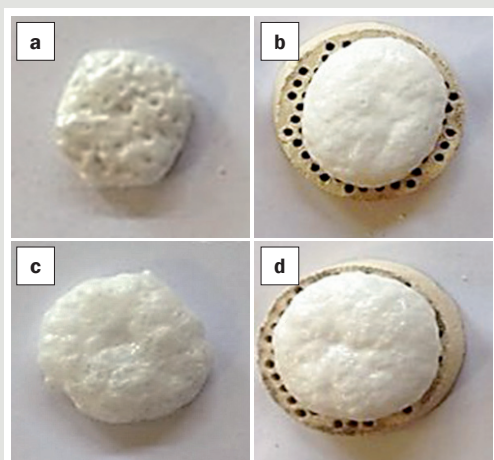
Do wytworzenia szkła piankowego w pracy wykorzystano bezbarwną stłuczkę opakowaniową o uziarnieniu poniżej 0,063 mm oraz surowiec spieniający, tj. wapień z Wierzbicy, o różnym stopniu rozdrobnienia. Skład chemiczny użytych surowców przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Skład chemiczny surowców wykorzystanych do badań.

Składnik	Surowiec	
	Bezbarwna stłuczka opakowaniowa (BSO)	Wapień
SiO ₂	71÷72%	0,40%
CaO	9÷10%	min. 55%
Al ₂ O ₃	1÷2%	0,30%
Fe ₂ O ₃	≤0,03%	0,04%
MgO	-	0,40%
Na ₂ O	13÷14%	-
SO ₃	≤0,2%	-

W celu określenia wpływu stopnia rozdrobnienia surowca spieniającego na porowatość szkła piankowego, wykorzystano wapień o następujących frakcjach ziarnowych: 0,08÷0,1 mm (frakcja szklarska); poniżej 0,063 mm; 0,050÷0,025 mm i poniżej 0,025 mm. Proszki te wraz ze stłuczką szklaną stanowiły bazę do otrzymania szkieł piankowych. W zastosowanej metodzie spieniania w procesie nagrzewania zestawu surowcowego następuje spiekanie mieszaniny proszku szklanego wraz z surowcem spieniającym, a następnie w wyniku reakcji chemicznych powstają produkty gazowe, które tworzą w masie wolne przestrzenie [8].

Z przygotowanych zestawów wytworzono wypraski (tab. 2), które umieszczono w piecu elektrycznym nagrzanym do temperatury 900°C i spieniano w czasie 15 min, w celu uzyskania szkła piankowego (rys. 1).



Rys. 1. Próbkę szkieł piankowych otrzymanych w wyniku spieniania zestawów I–IV w temperaturze 900°C przez 15 min: a) I, b) II, c) III, d) IV.

Tab. 2. Zestawy surowcowe do wytworzenia szkieł piankowych.

Zestawy szkła piankowego w % wag.	
Zestaw I BSO – 98% (poniżej 0,063 mm) CaCO ₃ – 2% (0,08÷0,1 mm)	
Zestaw II BSO – 98% (poniżej 0,063 mm) CaCO ₃ – 2% (poniżej 0,063 mm)	
Zestaw III BSO – 98% (poniżej 0,063 mm) CaCO ₃ – 2% (0,050÷0,025 mm)	
Zestaw IV BSO – 98% (poniżej 0,063 mm) CaCO ₃ – 2% (poniżej 0,025 mm)	

BSO – Bezbarwna stłuczka opakowaniowa

Wstępne obserwacje makroskopowe (rys. 1) ujawniły różnice w wyglądzie otrzymanych próbek szkieł piankowych. Próbkę szkła otrzymanego z zestawu I w najmniejszym stopniu zwiększyła swoje rozmiary w stosunku do wyjściowej wypraski. W przypadku pozostałych próbek wzrost ten był znacznie większy, co uwidacznia wpływ stopnia rozdrobnienia surowca spieniającego na poziom porowatości szkła piankowego.

Dla poszczególnych frakcji ziarnowych środka spieniającego, jak również zestawów, wykonano pomiary powierzchni właściwej metodą Blaine'a. Powierzchnia właściwa została określona na podstawie zależności:

$$S = \frac{S_w \rho_w \sqrt{t}}{\rho \sqrt{t_w}}$$

gdzie:

- S – powierzchnia właściwa badanego materiału [cm²/g]
- S_w – powierzchnia właściwa wzorca [cm²/g]
- ρ – gęstość badanego materiału [g/cm³]
- ρ_w – gęstość wzorca [g/cm³]
- t – czas opadania cieczy dla badanego materiału [s]
- t_w – czas opadania cieczy dla wzorca [s]

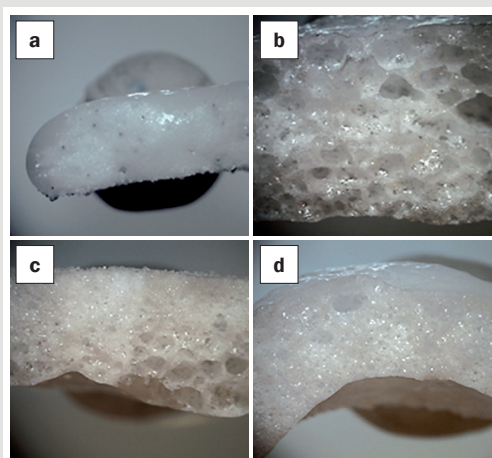
Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów powierzchni właściwej wapienia i zestawów surowcowych wyznaczone za pomocą metody Blaine'a.

Wapień	
Frakcja ziarnowa [mm]	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]
0,08±1 (frakcja szklarska)	2 400
poniżej 0,063	4 500
0,050±0,025	7 500
poniżej 0,025	10 500
0,050±0,025	7 500
Zestawy surowcowe	
Zestaw I	2 236
Zestaw II	2 930
Zestaw III	2 920
Zestaw IV	2 970

Analiza wyników wykazała, że największe rozwinięcie powierzchni uzyskano w przypadku zastosowania wapienia rozdrobnionego poniżej 0,025 mm, co przełożyło się na wyniki powierzchni właściwej gotowych zestawów.

Obserwacje przełomów próbek z wykorzystaniem mikroskopów: stereoskopowego OPTA-TECH oraz skaningowego JSM-6610LV pokazały, że wszystkie próbki mają porowatą budowę, typową dla szkła piankowego. Najmniejszą porowatość zaobserwowano w zestawie I, w którym użyto najgrubszej frakcji ziarnowej substancji porotwórczej, tj. CaCO₃ o uziarnieniu 0,08±0,1 mm. Dla pozostałych zestawów z różnym stopniem rozdrobnienia surowca spieniającego: poniżej 0,063 mm, 0,050±0,025 mm; poniżej 0,025 mm, zaobserwowano dużą różnorodność w ilości oraz jakości utworzonych porów. W zestawach III i IV stwierdzono obecność małych oraz dużych porów w całej objętości, a w przypadku zestawu II obecne były pory o znacznie większych rozmiarach.

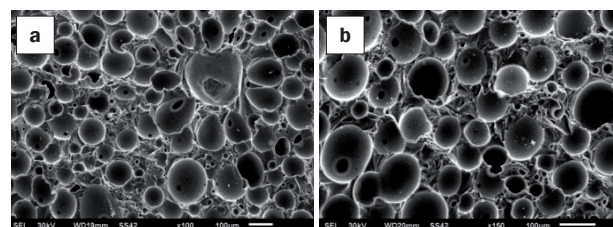


Rys. 2. Przełomy próbek szkła piankowego otrzymanego w procesie spieniania w temperaturze 900°C/15 min: a) I b) II, c) III, d) IV, pow. ×7.

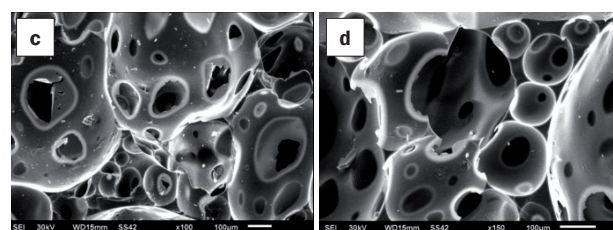
Obserwacje mikrostruktur z mikroskopu skaningowego pozwoliły na określenie wielkości porów. Na podstawie uzyskanych wyników (rys. 3), stwierdzono, że w zestawie I występowały głównie pory o średnicy poniżej 100 μm. Widoczne były także pojedyncze pory, których wielkość wynosiła ok. 300 μm. Dla próbek szkła piankowego otrzymanych z kolejnych zestawów II–IV zaobserwowano występowanie porów o wielkości powyżej 100 μm. Obecne były także pory bardzo małe o średnicy 5–10 μm, zlokalizowane w ściankach większych porów, tworzące w ten sposób połączenia kanałowe. Według danych literaturowych pory izolowane, czyli takie, które nie łączą się między sobą, tworzą się, gdy sumaryczna objętość porów

nie przekracza 68% [9]. Sugeruje to zatem, że dla próbek szkła piankowego otrzymanego z zestawu I, zawierającego wapień jako surowiec spieniający o uziarnieniu 0,08±0,1 mm, objętość porów nie przekroczyła tej wartości, a dla pozostałych próbek została ona przekroczona.

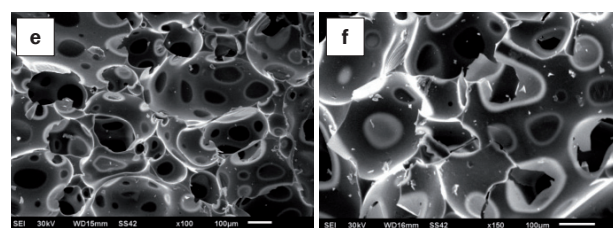
Zestaw I



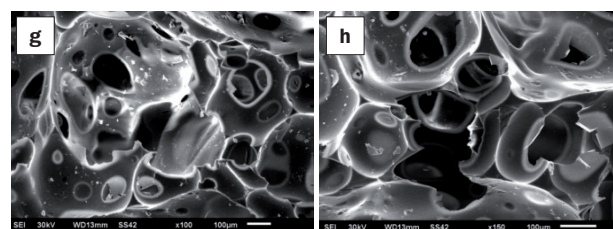
Zestaw II



Zestaw III



Zestaw IV



Rys. 3. Przełomy próbek szkła piankowego otrzymanych z zestawów I–IV, pow. ×100 i ×150 [10].

W celu określenia udziału objętościowego porów w wytworzonych próbkach szkła piankowego, wykonano badania gęstości oraz porowatości zgodnie z normą PN-EN 1389 [11]. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości fizyczne otrzymanych szkła piankowych.

Zestaw	Gęstość ρ _c [g/cm ³]	Porowatość [%]
I	0,91	28
II	0,51	66
III	0,40	67
IV	0,29	85

Gęstość pozorna dla uzyskanych szkła piankowych mieściła się w przedziale 0,3±0,9 g/cm³. Najwyższą wartość gęstości pozornej posiadały próbki szkła piankowego otrzymanego z zestawu I, a najniższą otrzymanego z zestawu IV. Według pracy M. Cieciskiej

i innych, im wyższa gęstość materiałów porowatych, tym więcej porów zamkniętych (izolowanych) [12]. Uzyskane wyniki gęstości dla próbek otrzymanych z zestawu I są spójne z wynikami obserwacji mikroskopowych. Widoczne są jedynie pojedyncze izolowane pory (rys. 2, 3). Porowatość uzyskanych szkieł piankowych zawierała się w przedziale 28%÷85%. Najmniejszą porowatością, wynoszącą 28%, charakteryzowały się szkła piankowe uzyskane z zestawu I. Wyniki tak niskiej porowatości nie spełniają jednak wymogów stawianych materiałom porowatym stosowanym jako izolacje termiczne. Minimalna porowatość w ich przypadku powinna wynosić powyżej 60% [9]. Warunki te spełniają natomiast wszystkie pozostałe próbki szkieł piankowych otrzymanych z zastosowaniem surowca spieniającego CaCO_3 , o następujących frakcjach ziarnowych: poniżej 0,063 mm, 0,050÷0,025 mm, poniżej 0,025 mm (zestawy II–IV). Największą porowatością, na poziomie 85%, charakteryzowały się próbki szkła piankowego otrzymanego z wykorzystaniem surowca spieniającego rozdrobnionego do wielkości poniżej 0,025 mm.

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że stopień rozdrobnienia surowca spieniającego – CaCO_3 miał istotny wpływ na porowatość szkieł piankowych otrzymanych z bezbarwnej stłuczki opakowaniowej. Wraz ze wzrostem rozdrobnienia surowca spieniającego wzrastała porowatość i malała gęstość otrzymanych szkieł piankowych. Największą porowatość, wynoszącą 85%, otrzymano w przypadku zestawu, w którym zastosowano wapień rozdrobniony poniżej 0,025 mm.

W prezentowanej pracy autorzy wykazali, że rozwinięcie powierzchni gotowego zestawu szklarskiego, na poziomie ok. 3000 cm^2/g , pozwala na uzyskanie próbek szkieł piankowych o wymaganym dla materiałów termoizolacyjnych 60% udziale porów [9].

LITERATURA

- [1] Colombo P., *Conventional and novel processing methods for cellular ceramics*, "Phil. Trans. R. Soc. A.", 364, 2005, 109–124
- [2] Dąbrowski K., *Spieniona ceramika*, „Szkło i Ceramika”, Wydawnictwo SIGMA NOT, Rocznik 61, nr 1, 2010, 35–37
- [3] Spiridonov Yu. A., Orlova L. A. *Problems of foam glass production*, „Glass and Ceramics”, 60, 2003, 9–10
- [4] Wasylak J. *Pianka z przyszłością*. „Szkło i Ceramika”, Wydawnictwo SIGMA NOT, Rocznik 56, 2005, 9–10
- [5] Procyk B., Kucharski J., Stoch L., *Possibilities of utilization of municipal waste combustion ash in the production of heat-insulated foam glass*, *Ceramika/Ceramics*, Vol. 66/1, 2001 str. 124-139
- [6] Zawada A., Przerada I., Lubas M. *Szkło piankowe otrzymane na bazie popiołów lotnych ze spalania biomasy*, „Szkło i Ceramika”, nr 1, 2017, 15–18
- [7] Zawada A., Przerada I., Lubas M., Iwaszko J. *Izolacyjne materiały spiekane na bazie surowców wtórnych*, „Materiały Ceramiczne”, tom 69, nr 2, 2017, 132–137
- [8] Pampuch R. *Współczesne materiały ceramiczne*, Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2005
- [9] http://trucinska.zut.edu.pl/fileadmin/Termoizolacje_01.pdf, 27.06.2017
- [10] Skrok K. *Wpływ rozdrobnienia surowca spieniającego na zdolności porotwórcze*, Praca dyplomowa, Politechnika Częstochowska, 2017
- [11] Norma PN-EN 1389
- [12] Ciecierska M. *Szkła odpadowe do produkcji specjalnych materiałów porowatych*, „Szkło i Ceramika”, 2007



Redakcja miesięcznika Świat Szkła zaprasza na Konferencję Techniczną:

ŚWIAT szkła

PRZESZKLONE WIEŻOWCE TRENDY W PROJEKTOWANIU I WYKONAWSTWIE, która odbędzie się w dniach 7–8 grudnia 2017 r. w Warszawie.

Do udziału w konferencji serdecznie zapraszamy:

- przedstawicieli firm zajmujących się produkcją, obróbką i montażem elementów szklanych (we wnętrzach i na fasadach);
- projektantów konstrukcji przeszklonych, architektów, wykonawców budowlanych;
- dostawców szkła architektonicznego: float, powlekanego, lakierowanego, hartowanego, laminowanego, itp;
- dostawców systemów profili fasadowych, okuć i łączników montażowych, klejów i uszczelniaczy;
- dostawców napędów i sterowania stolarką otworową oraz systemów kontroli dostępu;
- dostawców maszyn, narzędzi i materiałów służących do produkcji szkła budowlanego i szyb zespolonych, a także do zdobienia szkła (sitodruk, druk cyfrowy, itp.);
- dostawców maszyn, urządzeń i materiałów służących do montażu elementów szklanych na fasadach;
- dostawców programów komputerowych wspomagających projektowanie konstrukcji szklanych i fasad.

Serdecznie zapraszamy.

W przypadku pytań, służymy pomocą:

Agnieszka Roguska – a.roguska@swiat-szkla.pl, tel. 698 455 355