

Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья

К.т.н., доцент Ю.В. Селиванов;

д.т.н., профессор А.Д. Шильцина;

д.т.н., профессор В.М. Селиванов,

Хакасский технический институт – филиал

ФГАОУ ВПО Сибирский федеральный университет;

старший преподаватель Е.В. Логинова;*

к.т.н., доцент Н.Н. Королькова,

ФГАОУ ВПО Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова

Ключевые слова: керамические теплоизоляционные строительные материалы; низкотемпературное вспенивание; пористая структура; фазово-минеральный состав; прочность

Керамические теплоизоляционные строительные материалы являются наиболее перспективными для современного строительства. Долговечные, био- и коррозионностойкие, негигроскопичные и несгораемые они обладают наибольшей стабильностью теплотехнических свойств во времени [1,2,3,4]. Сочетание таких свойств особенно важно при строительстве в сейсмических областях, к которым относятся многие регионы Сибири, в том числе республики Тыва, Хакасия и прилегающие к ним районы юга Красноярского края. Вместе с тем, производство керамических теплоизоляционных материалов в общем объеме выпуска теплоизоляционных изделий составляет незначительный процент [5,6]. Например, в Хакасии и прилегающих районах юга Красноярского края потребность в строительных теплоизоляционных материалах практически полностью покрывается применением пенополистирола и привозных высокообжиговых ($\approx 1300^{\circ}\text{C}$) минераловатных изделий на дорогостоящих полимерных связках, тлеющих с выделением токсичных газов при возникновении пожаров [5,6]. Пенополистирол, в свою очередь, наиболее подвержен разрушению в период эксплуатации в структуре многослойной стены и является более пожароопасным, чем ее конструктивные элементы.

Вместе с тем, анализ данных научно-технической литературы [7,8,9] показывает, что дефицит соизмеримых по долговечности и пожаробезопасности с кирпичом неорганических теплоизоляционных строительных материалов можно снизить за счет выпуска штучных изделий в виде кирпича, плит или блоков из высокопористой керамики на основе широко распространенного и доступного глинистого сырья [7,9,10]. Пористая структура такой керамики может быть создана по энергоэффективной технологии низкотемпературного вспенивания масс при газовыделении. Для получения пористых изделий по такой технологии вспенивание масс проводится при температуре $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$, а закрепление ее пористой структуры осуществляется последующим обжигом. В результате, изготовление штучных изделий проводится обжигом в одну стадию, минуя стадию предварительного обжига гранул [7,9].

Технология производства пористых изделий в виде плит или блоков на основе глинистого сырья, разработанная еще в 60-е годы [9], не получила широкого распространения до настоящего времени в связи с трудностями ее реализации, связанными с получением пористой структуры достаточной прочности на стадии вспенивания и достижением необходимой прочности без деформации изделий на стадии спекания.

Цель данной работы – разработка составов масс на основе глинистого сырья, обеспечивающих вспенивание при температуре $20\text{--}30^{\circ}\text{C}$, сохранение пористой структуры после него и спекание твердой матрицы пористой керамики.

При исследовании свойств сырья и полученных керамических теплоизоляционных материалов применялись методы химического, рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3, комплексный дифференциально-термический анализ с помощью установки Jupiter STAa 449 F1 немецкой фирмы NETZSCH с нагреванием образца в атмосфере инертного газа аргона, микроскопический анализ. Коэффициент теплопроводности определялся с применением электронного измерителя ИТП-МГ4 методом определения плотности стационарного теплового потока и методом теплового зонда в образцах. Прочность масс после вспенивания оценивалась путем определения отношения диаметра шарика размером 3 см к диаметру отпечатка на поверхности вспененных масс и визуальным осмотром состояния углов и ребер после распалубки образцов.

Селиванов Ю.В., Шильцина А.Д., Селиванов В.М., Логинова Е.В., Королькова Н.Н. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья

В качестве глинистого сырья использовалась смесь черногорских аргиллитов (Республика Хакасия) желтой и черной разностей в соотношении 1:1, подобранном экспериментально как наиболее оптимальное.

По содержанию Al_2O_3 и TiO_2 (20,89%) в прокаленном состоянии (табл. 1) выбранные аргиллиты являются полукислыми. По содержанию тонкодисперсной фракции размером 0,001 мм аргиллиты относятся к дисперсным (табл. 2). Аргиллиты характеризуются полиминеральным составом. Рентгенофазовым и дериватографическим анализами в качестве глинистых минералов в них установлены монтмориллонит, каолинит и хлорит, в качестве сопутствующих минералов – кварц и анортит. На основании количества и относительных интенсивностей отражений каолинита, хлорита и монтмориллонита на рентгенограмме аргиллитов они диагностируются как хлорит-каолинит-монтмориллонитовые.

Таблица 1. Химический состав применяемых видов сырья

Компоненты									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Аргиллиты	56,31	18,49	0,26	5,92	2,51	1,99	1,53	2,66	10,34
Диоксидсодержащая порода	57,80	0,18	0,03	0,09	23,30	13,40	0,09	0,06	5,05
Стеклобой	67,40	5,81	-	1,76	7,21	3,38	12,73	2,00	

Таблица 2. Гранулометрический состав применяемых аргиллитов

Содержание частиц, %, размером, мм			
1 – 0,05 песчаные	0,05 – 0,005 пылеватые	< 0,05 глинистые	в т.ч. < 0,001
40 – 55 (47,5)	2,5 – 23,5 (13)	26,5 – 47,5 (37)	17,42 – 24,61 (21,01)

Примечание. В скобках приведены средние значения содержания частиц соответствующих размеров

Исследование технологических свойств аргиллитов показало (табл. 3), что они являются умеренно и средне пластичными, малочувствительными к сушке ($K_{ч} < 1$) и характеризуются достаточно хорошими связующими свойствами, определяемыми показателем прочности при сжатии образцов из них после сушки, которые находятся в пределах 5,5–6,8 МПа (табл. 3).

Таблица 3. Свойства применяемых аргиллитов

Свойство	Показатель
Число пластичности	12 – 20 (16)
Усадка при сушке, %	4,6 – 6,6 (5,55)
Усадка общая, %	6,5 – 7,5 (7,0)
Связность, $\sigma_{сж}$, МПа	5,5 – 6,8 (6,15)
Коэффициент чувствительности к сушке	0,92 – 1,01 (0,965)
Огнеупорность, °С	1160 – 1235 (1197,5)

Примечание. В скобках приведены средние показатели значений свойств

Аргиллиты являются легкоплавкими. Температура огнеупорности составляет 1160–1235 °С. По данным дифференциального термического анализа, процессы разложения глинистых минералов завершаются при температуре 880 °С. Кристаллизация новых фаз из продуктов их разложения происходит при температуре 945 °С. Причем по данным рентгенофазового анализа в качестве новой фазы интенсивно образуется муллитоподобная фаза, чему способствует наличие каолинита и высокое содержание оксида железа (табл. 1) в применяемых аргиллитах [11].

Приведенные данные показывают, что аргиллиты характеризуются свойствами, позволяющими оценить их как перспективное глинистое сырье для получения керамических теплоизоляционных материалов. Умеренно- и среднепластические свойства аргиллитов в сочетании с их высокими связующими свойствами предполагают вероятность достижения достаточной степени вспенивания масс и возможность сохранения пористой структуры после него. Низкая огнеупорность сырья и формирование муллитоподобной фазы при обжиге, способствующей повышению прочности керамики, являются предпосылкой для обеспечения спекания и прочности твердой матрицы пористой керамики.

Селиванов Ю.В., Шильцина А.Д., Селиванов В.М., Логинова Е.В., Королькова Н.Н. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья

Вместе с тем, отсутствие у аргиллитов, как у любого вида глинистого сырья, вяжущих свойств приводит к низкой расплубочной прочности вспененного сырца, в том числе и после сушки его в форме. Повышенная усадка аргиллитов после сушки и обжига (табл. 3) затрудняет получение пористых изделий из них без деформации.

Для улучшения технологических и керамических свойств масс и обеспечения их вспенивания использовался традиционный метод применения добавок [7,9,12,13,14]. Так, для снижения усадки изделий и повышения механических свойств использовалась добавка диоксидсодержащей породы. Было опробовано применение диоксидсодержащей породы месторождения, расположенного на территории Хакасии в 70 км от г. Абакан в урочище Пистах [15]. Порода содержит повышенное количество оксидов кремния, кальция и магния (табл. 1). По данным рентгенофазового анализа она сложена диоксидом (92–95%) и кальцитом (5–8%), имеет температуру плавления 1390°C, характеризуется низким коэффициентом линейного расширения. В процессе обжига диоксидсодержащая порода проявляет свойства структурообразующей добавки, обеспечивающей снижение усадки и повышение прочности керамики [15,16,17,18]. Для обеспечения низкотемпературного спекания пористой керамики в качестве плавнеобразующего компонента в составы масс вводился стеклобой, который, как установлено [19], снижает не только температуру фазообразования и обжига керамики, но и расширяет количественные пределы использования добавок непластичных компонентов.

С целью обеспечения процесса вспенивания масс при температуре 20–30°C в их состав вводился щелочной компонент в виде 2н раствора гидроксида натрия, в качестве газообразователя – алюминиевая пудра марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95), содержание активного алюминия в которой составляло 87–98,5%.

Низкотемпературное вспенивание масс происходит за счет протекания реакции:



Для обеспечения прочности пористой структуры после вспенивания масс применяли добавку гипса строительного марки Г-6, тонкость помола которого по остатку на сите 0,2 мм составляла 14,3%, начало схватывания – 5,2 мин, конец схватывания – 14,6 мин.

Таблица 4. Составы масс и свойства теплоизоляционной керамики из них

Компонент	Состав масс					Свойства ячеистого бетона ГОСТ 25485 – 89
	1	2	3	4	5	
	Содержание компонента в составе, % мас.					
Аргиллиты	66,9	69,0	72,4	74,8	81,1	
Диоксидсодержащая порода	17	15	12	10	5	
Стеклобой	11	10,5	10,0	9,5	8	
Гипс Г-6	4,53	4,92	5,01	5,10	5,29	
Гидроксид натрия, 2н	29,4	29,6	29,8	30,0	30,2	
Алюминиевая пудра	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	
Показатель свойства						
В/Г	0,48	0,42	0,43	0,45	0,47	
Коэффициент вспенивания	2,9	2,8	2,7	2,7	2,7	
Осадка массы в возрасте 1 сут, %	3,0	1,0	1,0	0	0	
Отношение диаметра шарика к диаметру отпечатка на поверхности масс в возрасте 1 сут	2,8	2,9	3,0	3,0	3,0	
Температура обжига, °С	950	950	950	950	950	
Усадка, %	1,1	1,3	1,6	1,7	1,9	
Плотность, кг/м ³	600	550	500	440	560	600
Водопоглощение, % мас.	35,4	36,1	36,9	37,4	37,1	
Пористость, %	68,4	72,6	73,2	74,1	69,1	
Прочность при сжатии, МПа	2,7	4,9	4,1	3,7	1,9	1,29 – 2,57
Коэффициент теплопроводности, Вт/м ·°С	0,21	0,20	0,17	0,15	0,18	0,14 – 0,18

Компонентный состав масс, их свойства после вспенивания и обжига приведены в табл. 4. Количество 2н раствора гидроксида натрия, алюминиевой пудры, гипса и водоглиняное отношение для

Селиванов Ю.В., Шильцина А.Д., Селиванов В.М., Логинова Е.В., Королькова Н.Н. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья

масс, указанные в табл. 4, приняты в пределах интервалов положительного влияния каждого отдельного фактора, установленного экспериментально, на изменение коэффициента вспенивания аргиллитов, их осадки через сутки после вспенивания и прочности вспененных аргиллитов в этом же возрасте.

Экспериментально установлено, что вспененные массы из аргиллитов, содержащие 2н раствор гидроксида натрия в количестве менее 29%, испытывают большую осадку, сопровождающуюся уплотнением и снижением пористости сырца. При увеличении содержания гидроксида натрия в количестве более 30,5% усиливается его миграция на поверхность изделий при сушке, обуславливающая появление высолов.

Неблагоприятным протеканием вспенивания характеризуются массы из аргиллитов с водоглиняным отношением ниже 0,4 и выше 0,5. При недостаточном разжижении масс они слабо вспениваются. За счет сильного разжижения, снижения их вязкости и уменьшения в результате этого поверхностного натяжения межфазовой жидкости, массы после вспенивания претерпевают значительную осадку, образцы уплотняются, а вспенивание масс сопровождается формированием открытой пористости.

Открытая пористость так же формируется при введении алюминиевой пудры в количествах более 0,61%. При этом на поверхности вспененных масс образуются трещины и блестящая пленка, что объясняется следующим. Исследованием дисперсного алюминия под микроскопом обнаруживается его неравномерный зерновой состав. Наряду с тончайшими реакционно-активными частицами в порошке имеются частицы размером 0,1–0,5 мм значительно более низкой реакционной способности. При увеличении количества алюминиевой пудры в массах увеличивается количество вносимых активных частиц, интенсифицирующих газовыделение до такой степени, что поверхностное натяжение межпоровой жидкости становится недостаточным и на поверхности масс после вспенивания образуются трещины. Вместе с тем, при увеличении количества алюминиевой пудры в массах увеличивается и количество крупных частиц запоздалого реагирования, дополнительно вызывающего нарушение структуры поризованных смесей в период их загустевания. Не вступившие в реакцию частицы алюминиевой пудры выносятся водой на поверхность, образуя блестящую пленку, тем более заметную, чем больше порошка вводится в массу. Количество алюминиевой пудры в массах менее 0,55 не обеспечивает их эффективного вспенивания.

Экспериментально установлено, что добавка гипса строительного, обладающего вяжущими свойствами в количестве менее 4,5% в составе масс не обеспечивает четкость граней и углов при распалубке пористого сырца. В количестве более 5,5%, обеспечивая необходимую прочность пористого сырца, она ухудшает спекание керамики [20].

Количество добавок стеклобоя и диоксидсодержащей породы выбрано в пределах их наиболее эффективного действия на спекание и прочность образцов из аргиллитов после обжига, установленных экспериментально (от 5 до 20%).

Окончательное количественное содержание каждого отдельного компонента в общей совокупности, приведенное в табл. 4, обеспечивает получение наиболее легкоплавких составов, лежащих в поле кристаллизации волластонит-анортит-кварц с эвтектикой при температуре 1165°C на диаграмме состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Выбор тройной диаграммы состояния $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ для оценки легкоплавкости составов масс обусловлен тем, что в исходных сырьевых материалах преобладают оксиды кремния, алюминия и кальция (табл. 1). При определении расположения составов масс на диаграмме состояния их многокомпонентные составы приводили к трехкомпонентным по правилу Рихтерса путем пересчета щелочных и щелочноземельных оксидов на CaO , а оксидов железа и титана – на Al_2O_3 [21].

Для экспериментального определения свойств разработанных составов масс после вспенивания и обжига провели изготовление масс и образцов из них по литевой технологии. При изготовлении масс аргиллиты подвергались дроблению, сушке и помолу для прохода через сито с размером ячейки 0,16 мм.

Диоксидсодержащую породу и стеклобой из смеси оконного и тарного стекла в соотношении 1:1 измельчали до остатка на сите с размером ячейки 0,063 мм не более 5%. В предварительно подготовленные аргиллиты добавляли гипс строительный стандартной тонкости помола, тонкоизмельченную диоксидсодержащую породу и стеклобой и перемешивали в сухом состоянии. Затем в смесь вводили подогретую до 50–60°C воду, температура которой была определена экспериментально как наиболее эффективная для протекания вспенивания масс, и в требуемом количестве – 2н раствор гидроксида натрия. После чего в массу добавляли алюминиевую пудру и производилось перемешивание до однородного текучего состояния.

Селиванов Ю.В., Шильцина А.Д., Селиванов В.М., Логинова Е.В., Королькова Н.Н. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырца

Полученную жидковязкую массу заливали в формы размером 70,7×70,7×70,7 мм, заполняя их объем на 2/3 высоты. Процесс поризации и вспенивания масс продолжался 30–40 мин. Затем образцы подвергали сушке при температуре 80 °С продолжительностью 10–12 час, после сушки формы снимали, а изделия обжигали в течение 8 часов при температуре 950 °С.

Результаты испытаний показывают (табл. 4), что массы разработанных составов характеризуются высоким коэффициентом вспенивания (2,7–2,9) и низкой осадкой после него.

После обжига при температуре 950 °С была получена пористая керамика с мелкими изолированными порами (рис. 1), равномерно распределенными по сечению образца. Между порами размером 0,5–0,8 мм размещались поры размером 0,1–0,2 мм. Внутренние поверхности стенок пор – ровные и блестящие, что свидетельствует об их повышенной прочности. Поры были разделены тонкими одинаковыми по сечению перегородками.

По данным рентгенофазового анализа в перегородках между порами был обнаружен кварц, вносимый с аргиллитами, анортит и альбит, интенсивно кристаллизующиеся при обжиге (рис. 2).

Увеличение 30^x

500 мкм

Рисунок 1. Микрофотография структуры теплоизоляционной керамики из массы состава 3

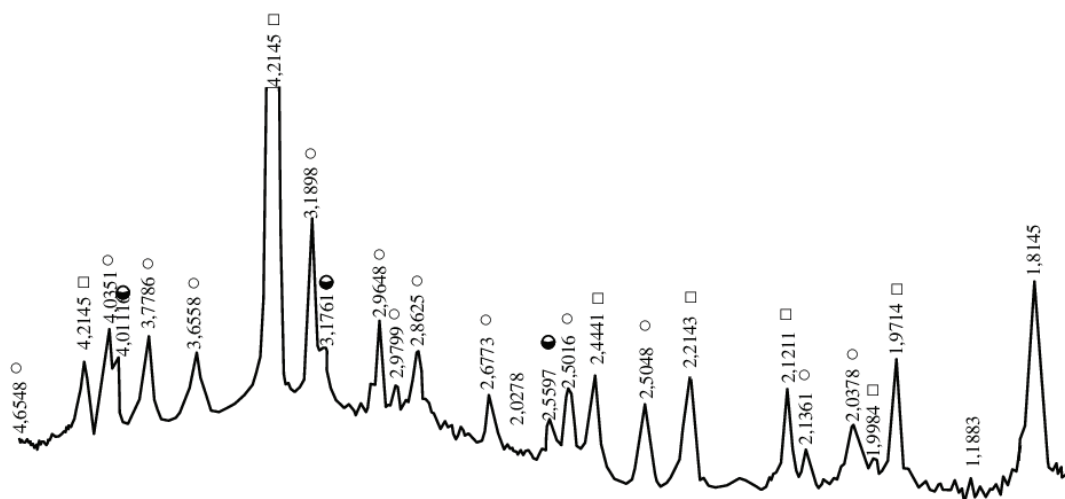


Рисунок 2. Рентгенограмма теплоизоляционной керамики из массы состава 3:
□ – кварц; ● – альбит; ○ – анортит

Равномерное пористое строение керамики с полидисперсным распределением пор и наличие анортита в стенках между порами обеспечивают достижение благоприятных свойств теплоизоляционной керамики.

Коэффициент теплопроводности керамики, определенный экспериментально с помощью электронного измерителя ИТП-МГ4, составляет 0,15 – 0,21 Вт/м·°С, прочность при сжатии керамики – 1,9–4,9 МПа, плотность – 440–600 кг/м³, пористость 68,4 – 74,1% при водопоглощении 35,4–37,4 мас.%. В соответствии с требованиями ГОСТ 25485 – 89 автоклавные пенобетоны с прочностью при сжатии от 1,24 до 4,49 МПа при плотности 500 – 600 кг/м³, которые широко применяются в строительстве, относятся к группе конструктивно-теплоизоляционных. Поэтому разработанные материалы могут быть пригодны в качестве элементов жесткой теплоизоляции зданий и сооружений.

Выводы

1. В результате исследований получены составы масс на основе глинистого сырья, включающие добавки диоксидсодержащей породы, стеклобоя, гипса строительного, алюминиевой пудры и 2н раствора гидроксида натрия.

2. Предложено использование литьевой технологии, обеспечивающей вспенивание полученных составов при температуре 20–30 °С, достижение прочности пористой структуры после него, достаточной для распалубки сырца, и спекание пористых изделий без их деформации.

3. Свойства разработанных составов масс и пористой керамики из них обеспечивают изготовление керамических теплоизоляционных строительных материалов в виде штучных изделий однократным обжигом.

Литература

1. Сиразин М. Г. Теплая керамика – перспективный материал для жилищного строительства в России // Строительные материалы. 2006. № 4. С. 18 – 19.
2. Krasnyi B. L., Tarasovskii V. P., Rakhmanova E. V., Bondar V. V. Chemical resistance of ceramic materials in acids and alkalis // Class and Ceram. 2004. V. 61. № 9 – 10. Pp. 337 – 339.
3. Abdarakhimova E. S., Abdarakhimov V. Z. Optimization of the content of light fraction ASH in ceramic tile mixtures // Slass and Ceram. 2006. V. 63. № 3 – 4. Pp. 95 – 96.
4. Ананьев А. И., Можаяев В. П., Никифоров Е. А., Елагин В. П. Теплотехнические свойства и морозостойкость кирпича в наружных стенах зданий // Строительные материалы. 2003. №7. С. 14 – 16.
5. Козлов Г. А., Котляр В. Д., Козлов А. В. Особенности получения энергоэффективного пористого заполнителя из керамических пород Ростовской области // Строительные материалы. 2009. № 6. С. 88–89.
6. Manevich V. E., Subbotin K. Yu. Foamglass and problems of energy savings // Glass and ceramics. 2008. № 4. Pp. 3 – 6.
7. Завадский В. Ф., Путро М. Б., Максимова Ю. С. Поризованная строительная керамика // Строительные материалы. 2004. № 2. С. 50 – 51.
8. Клофт Т., Белоусов В. К. Поризованная керамика на русском рынке и энергосберегающий потенциал при ее производстве // Строительные материалы. 2009. №4. С. 54 – 57.
9. Мороз И. И. Технология строительной керамики. Киев: Вища школа, 1980. 384 с.
10. Крысин Д. М. Применение суглинистого сырья в технологии высокопористой керамики // Известия вузов. Строительство. 2001. № 7. С. 34.
11. Blanchart P., Soro N., Bonnet J. P. Structural characterization of Mullite from Fe – Doped Kaolins // Science for New Technologies of Silicate Ceramics: Proc. 10 Jnt. Ceram. Congr. Florenz: 2003. P. 9 – 16.
12. Shcherbina N. F., Kochetkova T. V. Use of nonferrous metal ore concentration wastes in production of ceramics // Class and Ceramics. 2007. V. 64. № 9 – 10. P. 366 – 368.
13. Вакалова Т. В., Погребенков В. М., Верещагин В. И., Ревва И. Б. Управление качеством строительной и теплоизоляционной керамики путем проектирования составов массы // Строительные материалы. 2007. №2. С. 27 – 30.
14. Doldi M., Cappelletti P., Cerri G. Zeolitic Tuffs as paw materials for Lightweight aggregates // Key End. Mat. 2004. V. 264 – 268. P. 1431 – 1434.
15. Логинова Е. В. Оценка свойств диопсидовой породы для применения в составах керамических масс // Вестник хакасского технического института – филиала Сибирского федерального университета. 2010. №29. С. 183 – 185.
16. Верещагин В. И., Алексеев Ю. И., Погребенков В. М. Диопсидовые породы – универсальное сырье для производства керамических и других силикатных материалов. Вып. 2. М.: ВНИИЭСМ, 1991. 60 с.
17. Kienov E., Roeder A., Stradtman J. Synthetic wollastonite, diopsid and moyenite and their roles as industrial minerals // 8 th Jnd. Miner. Jnt Congr., Boston. Pap. London: 1988. Pp. 45 – 58.
18. Bai Zhimin, Ma Hanguen. Влияние диопсида на характеристики трехкомпонентной керамики, полученной из смеси кварц – глина – полевошпат // Cuisuan yuan xuebao – J. Chin Ceram. Soc. 2003. V. 31. № 2. С. 148 – 151.
19. Будников П. П., Балкевич В. Л., Бережной А. С. Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Стройиздат, 1972. 552 с.
20. Селиванов Ю. В., Щильцина А. Д., Логинова Е. В. Теплоизоляционные керамические материалы с использованием вяжущих // Строительные материалы. 2010. № 7. С. 49 – 51.
21. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Иностранная литература, 1962. 1055 с.

**Елена Владимировна Логинова, г. Абакан, Россия*

Тел. моб.: +7(913)544-38-36; эл. почта: loginova_ev@list.ru

Селиванов Ю.В., Щильцина А.Д., Селиванов В.М., Логинова Е.В., Королькова Н.Н. Составы и свойства керамических теплоизоляционных строительных материалов из масс низкотемпературного вспенивания на основе глинистого сырья