

Сергей Николаевич ЛЕОНОВИЧ,
доктор технических наук,
профессор, заведующий кафедрой
"Технология строительного производства"
Белорусского национального
технического университета

Георгий Лукич ЩУКИН,
кандидат химических наук, доцент,
ведущий научный сотрудник
Белорусского государственного
университета

Анатолий Леонидович БЕЛАНОВИЧ,
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Белорусского государственного
университета

Виктор Петрович САВЕНКО,
научный сотрудник
Белорусского государственного
университета

Сергей Александрович КАРПУШЕНКОВ,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Белорусского государственного
университета

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

MANUFACTURING FEATURES AND PROPERTIES OF HEAT-INSULATION-ALKALI-SILICATE MATERIALS

В статье приведены результаты исследований особенности получения и свойств теплоизоляционных материалов, создаваемых вспучиванием при температуре 300 °С–500 °С щелочно-силикатных сырьевых смесей.

This article presents the results of the study of the manufacturing features and properties of heat-insulation materials produced by expansion of alkali-silicate mixes at the temperature of 300 °C–500 °C.

ВВЕДЕНИЕ

Современный строительный рынок испытывает дефицит высокоэффективных теплоизоляционных материалов неорганической природы. Это обусловлено тем, что большинство производимых теплоизоляционных материалов имеют волокнистое строение, часть — органическую природу, последнее значительно ограничивает области применения таких материалов и усложняет проектные решения. Исследуемые щелочно-силикатные сырьевые смеси в сочетании с высокоэффективными наполнителями позволяют в настоящее время создавать пористые теплоизоляционные материалы, обладающие уникальными свойствами: жесткой ячеистой структурой, заданными геометрическими размерами и формой, низким коэффициентом теплопроводности, негорючестью, высокой технологичностью, экологичностью и т. д. при сравнительно низкой себестоимости. Применяя такие теплоизоляционные материалы в строительстве, можно с успехом решать проблемы, связанные с их дефицитом, энергосбережением, с соответствием вновь возводимых и реконструируемых зданий требованиям нормативных документов.

Авторы статьи исследовали особенности получения теплоизоляционных материалов, создаваемых вспучиванием при температуре 300 °С–500 °С щелочно-силикатных сырьевых смесей, провели изучение их свойств. Полученные при исследованиях результаты представляют практический интерес для конструирования составов щелочно-силикатных сырьевых смесей, их подготовки к термообработке, процессу вспучивания, а также оценки влияния различных факторов на получение и свойства пористого теплоизоляционного материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами исследовались процессы формирования твердо-силикатной пористой структуры из щелочно-силикатных сырьевых смесей, состоящих из жидкого стекла (ГОСТ 13078-81) и добавок: соединений алюминия, буры, мела, микродоломита, которые гомогенизировались в ней с помощью миксера. После сушки сырьевой смеси при температуре 82 °С–90 °С до остаточной влажности 5 %–7 % образцы вспучивали при температуре 300 °С–500 °С с последующей выдержкой в течение 40–45 мин. Микроструктуру полученного твердо-силикатного пористого материала изучали с помощью растрового микроскопа LEO 1420 фирмы Carl Zeiss, прочность на сжатие данного материала измеряли на приборе ДОСМ-3-309 5023, определение гигроскопичности образцов проводили в соответствии с ГОСТ 23409.10-78, водостойкости — по методике, изложенной в работе [1], а теплопроводность измеряли на приборе ИТЭМ-1.

Установлено [2], что при нагреве жидкое стекло теряет влагу, увеличивает свою вязкость и затвердевает при содержании воды 30 %–35 %. Эффект твердения его при снижении содержания воды связан с проявлением в нем коагуляционных процессов. Нагрев при температуре более 100 °С сопровождается реализацией процесса перехода жидкого стекла в пиропластическое состояние, которое обеспечивает формирование эластичных пленочных структур, полупроницаемых для паров воды, затрудняющих быструю их фильтрацию. В результате испарения воды пиропластическая масса жидкого стекла вспучивается. Этот процесс протекает как при температуре 200 °С–300 °С, когда сырьевая смесь теряет большую часть воды, так и при более высоких температурах, когда из смеси удаляется кристаллиза-

ционная и конституционная вода. В этих условиях пленочная структура переходит в стадию отверждения.

Важнейшей предпосылкой для получения вспученного материала с оптимальными характеристиками свойств и их достаточной воспроизводимостью является соблюдение принципа соответствия скорости протекания физико-химических процессов испарения влаги и скорости формирования новых твердо-силикатных структур. Любые изменения в принципе соответствия влекут за собой изменение свойств твердо-силикатных образований.

В процессе выполнения испытаний установлено, что при остаточной влажности более 5 %–7 % вспучиваемого образца, высокая скорость и неравномерность его разогрева до и после температуры вспучивания сказывается на размере, регулярности пор и прочности всей пористой структуры, а также на внутренних напряжениях в изделиях. Кроме того, установлено, что давление паров воды при вспучивании сырьевой смеси не должно превышать прочности на разрыв образующихся из пиропластического состояния смеси пленочной структуры. В противном случае вместо однородной структуры с равномерно-распределенными, преимущественно замкнутыми порами, можно получить крупнопористый материал с пустотами и кавернами.

В работе [1] установлено, что практически любая добавка, вводимая в состав жидкого стекла, оказывает влияние не только на характер изменения его свойств, но и на процессы формирования пиропластической массы щелочно-силикатной сырьевой смеси и, в конечном счете, на изменение основных свойств вспученных материалов. Н. И. Малявский [3] предлагает к применению в щелочно-силикатных сырьевых смесях различные по химической природе твердые и жидкие добавки, обеспечивающие получение вспученных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Авторы [4] классифицируют добавки по предпочтительному взаимодействию с жидким стеклом на инертные, гелеобразные и термореактивные.

Однако, как показал опыт, практически все добавки участвуют в химических процессах и обеспечивают изменение свойств жидкого стекла в условиях формирования щелочно-силикатной сырьевой смеси, перехода ее в пиропластическое состояние и образования твердо-силикатной вспученной фазы. При этом следует учитывать не только характер взаимодействия жидкого стекла с гомогенной или гетерогенной добавкой, но и влияние продуктов реакции на свойства пиропластической массы. Так, тонкодисперсные порошкообразные добавки $Al(OH)_3$, мел, микродоломит, введенные в жидкое стекло, при гомогенизации, в отличие от растворимых добавок ($Al_2(SO_4)_3$, $Al(OH)_2NO_3$, бура), увеличивают время достижения равновесного состояния сырьевой смеси, перевод ее в гелеобразное состояние, что сказывается на процессе вспучивания и на формировании твердой фазы с определенными эксплуатационными свойствами.

Высушенные до 5 %–7 % остаточной влажности образцы, полученные из жидкого стекла, при температуре 300 °С–350 °С за 40–45 мин прогрева вспучиваются с регулярным распределением пор по объему с коэффициентом вспучивания $K = (10–17)$. Как гомогенные, так и гетерогенные добавки, введенные в жидкое стекло, снижают коэффициент вспучивания в 2–3 раза, увеличивают прочность межпоровых перегородок. С увели-

чением остаточной влажности образцов снижается равномерность образования пор и при ее концентрации 20 %–30 % формируются в основном "раковины". Наблюдаемый эффект обусловлен большим количеством пара, принимающего участие в первичной поризации пиропластической массы. Замечено, что при вспучивании щелочно-силикатных образцов с размерами более 5x10x7 см в их объеме остается "сырой" до конца не вспученный силикат, который при обработке водой легко разрушается и переходит в раствор. Это указывает на то, что при реализации технологии вспучивания необходимо уделять внимание равномерности обогрева, особенно при низких температурах, всего объема вспучиваемого материала. Кроме того, установлено, что введение в состав сырьевой смеси модификаторов жидкого стекла, а также наполнителей, вступающих в химическое взаимодействие с ним, приводит к изменению структуры не только жидкого стекла, но и пиропластической массы, структуры вспученного материала и равномерности распределения пор по объему образца.

В частности исследования, проведенные с помощью растрового микроскопа, порового образования позволили установить, что перегородки пор и сами поры материала, полученного из жидкого стекла, состоят из листообразных структур (рис. 1). Толщина листообразных структур изменяется в зависимости от коэффициента вспучивания — от 1 до 10 мкм, а их поверхность покрыта порами (рис. 2).

Анализ поперечного среза сферических частиц вспученного материала показал, что они представляют собой полые сферы, армированные перегородками, которые выполняют роль упрочнителей сферического образования.

Следует отметить, что полученный из жидкого стекла без добавок материал имеет невысокое качество из-за неоднородной пористости, значительного разброса пор по их размерам, а также наличия пустот и уплотнения в структуре, что создает внутренние напряжения в объемах, и как результат — обилие трещин в объеме.

Добавка в жидкое стекло 5 %-ного водного раствора $Al_2(SO_4)_3$ вызывает при гомогенизации его желирование и загустевание. Лишь при интенсивном перемешивании удается получить достаточно вязкую однородную гелеобразную систему. Образцы этой сырьевой смеси после сушки до остаточной влажности 5 %–7 % прогревались

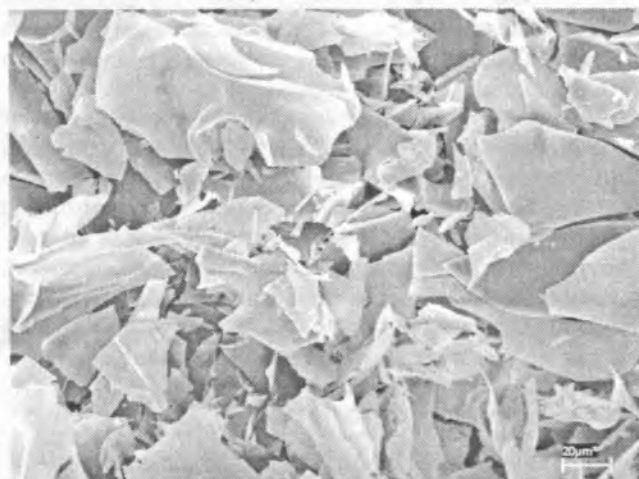


Рис. 1. Фрагмент структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла

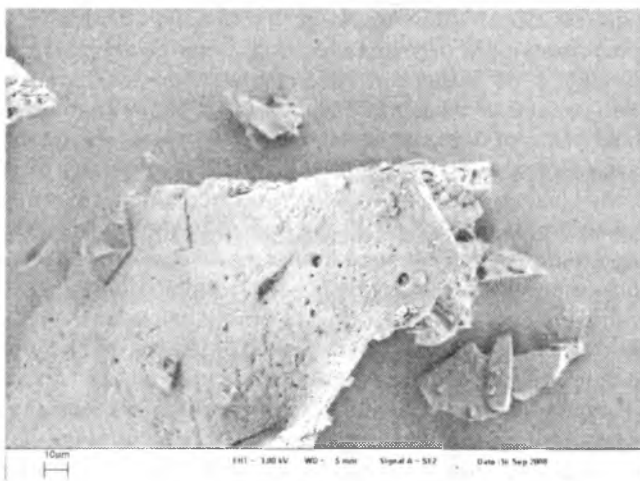


Рис. 2. Пористость поверхности фрагмента листообразной структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла

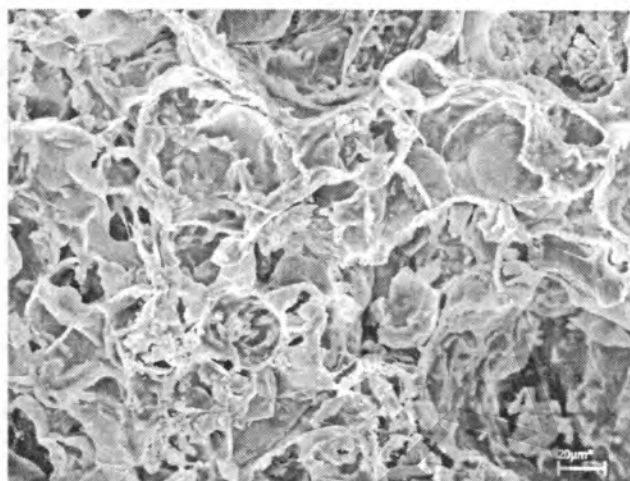


Рис. 3. Фрагмент структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла, содержащего 5 % водного раствора $Al_2(SO_4)_3$

при температуре 350 °С в течение 45 мин; коэффициент вспучивания в среднем составил 3–4. Вспученная структура представляет бесформенную массу (рис. 3).

Прочность на сжатие вспученной структуры, полученной из сырьевой смеси, содержащей $Al_2(SO_4)_3$, в 3–5 раз превосходит прочность (0,4–0,7 МПа) образцов, полученных из жидкого стекла, а водостойкость возрастает в 6–8 раз.

Аналогичные вспученные структуры формируются и при наличии в щелочно-силикатной сырьевой смеси добавок 5 % $Al_2(OH)_2NO_3$ и $Al(OH)_2$. Введение в состав жидкого стекла 5 % буры также приводит к его железированию. Однако при гомогенизации сырьевая смесь приобретает вид гелеобразной массы, которая при содержании воды 5 %–7 % становится прозрачной. Вспучивание высушенной массы сопровождается формированием упорядоченной пористой структуры, фрагменты которой представлены на рис. 4.

Замечено, что для вспученных образцов, полученных из сырьевой смеси, содержащей 5 %–6 % буры, характерно равномерное распределение пор в объеме. Это обеспечивает образцам более высокое значение прочности на сжатие. Кроме того, установлено, что бора растворяется в жидком стекле с образованием сырьевой смеси, для которой характерны высокая клеящая способность и вязкость. Увеличение концентрации буры в жидком стекле более чем на 7 % приводит к его интенсивному желеобразованию, которое со временем исчезает с образованием плотной клеящей массы, и при высыхании переходит в прозрачное стеклообразное состояние. Механизм этого взаимодействия пока не выяснен.

Установлено, что введение в сырьевую смесь из жидкого стекла и буры наполнителя — мела или доломита обеспечивает получение при температуре вспучивания 300 °С–350 °С мелкопористого материала, для которого характерны более высокие значения прочности на сжатие. Полученные результаты определили необходимость проведения оптимизации борсодержащей щелочно-силикатной сырьевой смеси по количеству вводимого в ее состав мела или доломита. Последнее позволило экспериментально подобрать состав, масс. %:

жидкое стекло — 83–84;

бура — 5–6;

наполнитель (мел, доломит) — 12–10,

который может быть рекомендован для разработки технологического процесса производства теплоизоляции



Рис. 4. Фрагменты структуры вспученной щелочно-силикатной сырьевой смеси, содержащей 5 % буры

онного гранулированного материала с удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

При изучении особенностей получения щелочно-силикатных материалов выяснилось, что самым затратным по тепловой энергии является процесс сушки сырьевой смеси в течение 5–7 ч при температуре 82 °С–90 °С для получения готового продукта к термическому вспучиванию.

Проанализировав литературные данные, были найдены способы [5] удаления части воды из жидкого стекла за счет процесса его дегидратации путем добавления органических соединений: спиртов, кетонов, эфиров и других, способных образовывать с водой сольваты.

Проведенное исследование дегидрирующей способности этилового спирта в сырьевой смеси, содержащей 94 % жидкого стекла и 6 % буры, а также 84 % жидкого стекла, 6 % буры и 10 % доломита, позволило оптимизировать количество этилового спирта, вводимого в смесь при интенсивном перемешивании. В частности введение в сырьевую смесь этилового спирта в количестве 3 %–5 % вызывает образование гелеобразной массы, которую можно переносить на сетку и отжимать избыток воды с последующей сушкой при температуре 85 °С в течение 2 ч до остаточной влажности 5 %–6 % и вспучивать при температуре 350 °С в течение 45 мин. Полученные образцы обрезали до необходи-

мого размера (10x10x10 мм) и помещали в динамометр ДОСМ-3-309 5023; по величине деформации силового упругого элемента определяли прочность образца в кг/см² с последующим переводом в МПа.

Результаты определения прочности на сжатие образцов приведены в таблице 1.

Из приведенных в таблице 1 данных следует, что при использовании в качестве модификатора жидкого стекла буры, а в качестве наполнителя мела более чем в 2 раза увеличивается прочность вспученного материала на сжатие, а при замене мела на доломит — более чем в 3 раза.

Известно [6], что для высокопористых силикатных материалов характерна гигроскопичность, которая обусловлена адсорбцией паров воды на их поверхности или в капиллярах. Величина гигроскопичности определялась количеством поглощенной образцом влаги. В таблице 2 приведены значения гигроскопичности вспученных при температуре 300 °С–500 °С щелочно-силикатных материалов, полученных с использованием в качестве сырьевой смеси жидкого стекла, буры и доломита. Образцы выдерживались в условиях, соответствующих требованиям ГОСТ 23409.10-78.

Из таблицы 2 следует, что образцы, полученные из жидкого стекла (без добавок), характеризуются боль-

шими значениями гигроскопичности, чем образцы с добавлением буры, буры и доломита. Введение в состав жидкого стекла буры и доломита обеспечивает во вспученном материале формирование мелкопористой структуры, которая способствует уменьшению конденсации паров воды в порах. Кроме того, упрочняются межпоровые перегородки, и на поверхности вспученного материала образуется достаточно плотная корочка, что также способствует увеличению доли закрытых пор и уменьшению гигроскопичности.

Водостойкость образцов, полученных из жидкого стекла при температуре вспучивания 300 °С, 400 °С и 500 °С, очень низкая — за 24 ч нахождения в воде с температурой 25 °С их масса уменьшилась соответственно на 37 %, 28 % и 20 %. РН водного раствора возросло от 7,0 до 11,7. Водостойкость же образцов, содержащих буру и буру и доломит, на 20 %–30 % выше, чем без добавок. Однако в воде с температурой 60 °С–70 °С на всех исследуемых образцах наблюдается разрушение поровых структурных образований, а при кипении происходит их полный распад.

Зависимость величины теплопроводности образцов от состава сырьевой смеси оценивалась по методике измерения, прилагаемой к прибору ИТЭМ-1, который позволяет оценивать теплопроводность образца силикатного вспученного материала, изготовленного в виде таблеток, по формуле

$$\lambda = \frac{K_T \cdot h \cdot N_T}{S \cdot N_0} \tag{1}$$

где K_T — коэффициент теплопередачи, Вт/К;
 h — высота образца, м;
 S — площадь поперечного сечения образца, м²;
 N_0 — перепад температуры на образце, Мв;
 N_T — перепад температуры на тепломере, Мв;
 λ — теплопроводность образца, Вт/(м·К).

Результаты измерений теплопроводности образцов вспученных силикатных материалов приведены в таблице 3. Откуда следует, что для образцов, полученных

Таблица 1. Прочность на сжатие образцов силикатных материалов

Состав образцов вспученных силикатных материалов, г	Прочность на сжатие, МПа
Жидкое стекло — 80	0,39
Жидкое стекло — 80, бура — 6	0,57
Жидкое стекло — 80, бура — 6, мел — 5,5	0,87
Жидкое стекло — 80, бура — 6, мел — 11	0,89
Жидкое стекло — 80, бура — 6, доломит — 5,5	1,31
Жидкое стекло — 80, бура — 6, доломит — 11	1,33

Таблица 2. Показатель гигроскопичности силикатных материалов в зависимости от температуры их вспучивания

Состав силикатных материалов, г	Гигроскопичность, %, при температуре вспучивания образцов материалов, °С		
	300	400	500
Жидкое стекло — 80	46,2	18,3	16,0
Жидкое стекло — 80, бура — 6	6,7	5,0	2,0
Жидкое стекло — 80, бура — 6, доломит — 5,5	4,8	3,5	1,6

Таблица 3. Результаты измерений теплопроводности вспученных силикатных образцов

Состав образца, г	Коэффициент теплопередачи K_T , Вт/К	Высота образца h , м	Площадь поперечного сечения образца S , м ²	Перепад температуры на образце N_0 , Мв (дел)	Перепад температуры на тепломере N_T , Мв (дел)	Теплопроводность образца λ , Вт/(м·К)
Жидкое стекло без добавок	0,061	0,0043	0,000164	38,0	2,5	0,076
Жидкое стекло — 80, бура — 6	0,061	0,0043	0,000177	44,0	1,7	0,078
Жидкое стекло — 80, бура — 6, мел — 5,5	0,061	0,0052	0,000177	48,0	2,2	0,082
Жидкое стекло — 80, бура — 6, мел — 11	0,061	0,0053	0,000177	43,0	1,8	0,084
Жидкое стекло — 80, бура — 6, доломит — 5,5	0,061	0,0050	0,000177	54,0	2,0	0,087
Жидкое стекло — 80, бура — 6, доломит — 11	0,061	0,0056	0,000177	49,0	2,0	0,085

из жидкого стекла, среднее значение теплопроводности составляет 0,076 Вт/м·К, что в 3,3 раза превышает теплопроводность воздуха и соответствует значению теплоизоляционного материала, предназначенного для защиты от проникновения тепла или холода.

Введение в состав сырьевой смеси буры увеличивает теплопроводность вспученного материала в 1,1 раза. Добавка в сырьевую смесь из жидкого стекла буры и мела практически не приводит к увеличению теплопроводности образца, при этом значение ее не зависит от концентрации мела. Замена мела на доломит также незначительно влияет на величину теплопроводности образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- 1 Очевидно, что в производстве щелочно-силикатного вспученного материала функции связующего выполняет ксерогель кремневой кислоты, формирующей при термическом или химическом отверждении жидкого стекла. Он представляет собой малопрочную и высокопористую коагуляционно-конденсированную структуру, что и обуславливает низкие прочностные эксплуатационные свойства теплоизоляционного материала. Эффективным способом улучшения этих свойств, с целью расширения областей применения материала, является разработка способов управления микро- и макроструктурой связующего, а также оптимизация его сырьевой смеси, способов поризации, химического и гранулометрического составов как модификатора, так и наполнителя.
- 2 До настоящего времени механизм структурообразования при отверждении щелочно-силикатной сырьевой смеси остается дискуссионным. Не выявлены взаимосвязи между структурой жидкого стекла и микро- и макроструктурой твердой фазы теплоизоляционного материала и его свойствами. Вместе с тем, следует считать установленным, что физико-механические и химические свойства вспученной системы определяются не только микроструктурным строением, но и характеристиками матрицы вяжущего и характером адгезионного контакта "вяжущий — наполнитель". Наиболее значимыми факторами являются степень наполнения, характер и химические свойства наполнителя, его активность по отношению к вяжущему. В частности алюмосодержащий наполнитель способствует выделению из щелочно-силикатной сырьевой смеси новообразований, характеризующихся относительно высокими прочностными характеристиками и водостойкостью. Этими новообразованиями, по мнению авторов, являются щелочные алюмосиликаты, гидроалюмосиликаты и т. д.

Вместе с тем, следует отметить, что микро- и макроструктура вспученного щелочно-силикатного материала зависит не только от состава сырьевой смеси, но и от порообразования, которое можно охарактеризовать двумя последовательными и взаимосвязанными процессами: формированием пузырьков пара в сырьевой смеси и остеклованием пиропластических образований вокруг этих пузырьков с формированием межпоровых перегородок и закреплением пористой структуры. Очевидно, наличие характерных параметров времени образования пор и стеклование межпоровой системы высокопористой структуры. Так, при медленном нагреве сырьевой смеси можно получить вспученную массу с малыми порами, а при быстром нагреве происходит ее вскипание с запаздыванием процесса структурообразования высокопористой системы.

- 3 Общим недостатком практически всех щелочно-силикатных вспученных материалов является низкая устойчивость к воде и водным растворам. Основной причиной их относительно низкой устойчивости является неполная заполимеризованность жидкого стекла или продукта взаимодействия его с модификатором при температурах дегидратации. Процесс неполной термической дегидратации проявляется при относительно низких (300 °С–350 °С) температурах вспучивания, когда не обеспечивается высокая степень заполимеризованности сырьевой смеси в щелочно-силикатном вспученном материале. Особенно низкая степень закристаллизованности сырьевой смеси отмечается во внутренней части образующегося вспученного материала. Растворимые соединения, очевидно, представляют собой низкомолекулярные силикаты и свободную щелочь, кремнезоль и слабозаполимеризованную кремневую кислоту, которые при взаимодействии с водой не только переходят в раствор, но и разрушают структуру вспученного материала. Проблема водостойкости вспученных при низких температурах щелочно-силикатных теплоизоляционных материалов в настоящее время решается введением в сырьевую смесь водоупрочняющих добавок: соединений алюминия, бора, цинка и кальция, действие которых основано на повышении в их присутствии степени поликонденсации используемых силикатных материалов. Однако их применение лишь снижает порог устойчивости щелочно-силикатного теплоизоляционного материала к воде, но не исключает ее негативного влияния на его эксплуатационные свойства. Последнее и предопределяет необходимость проведения интенсивного поиска способов, исключающих низкую стойкость щелочно-силикатных материалов в воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малявский, Н. И. Технология получения водостойких щелочно-силикатных утеплителей из жидкого стекла, модифицированного алюминием / Н. И. Малявский, Б. В. Попидко // Кровельные и изоляционные материалы. — 2006. — № 4. — С. 60–62.
2. Рыжков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смеси с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. — Харьков, 1975. — С. 139.
3. Малявский, Н. И. Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Российский химический журнал. — 2003. — Т. 4. — С. 39–45.
4. Лотов, В. А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидко-стекольных композиций / В. А. Лотов, В. А. Кутугин // Стекло и керамика. — 2008. — № 1. — С. 6–10.
5. Бабушкина, М. А. Жидкое стекло в строительстве / М. А. Бабушкина. — М., 1971. — С. 271.
6. Энциклопедия неорганических материалов. — 1977. — Т. 1. — С. 272.

Статья поступила в редакцию 14.05.2011.