

ТУГОПЛАВКИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ СПОСОБАМИ ПЕНО- И ГАЗООБРАЗОВАНИЯ

Е. М. Дятлова, С. А. Гайлевич, Г. Я. Миненкова, С. Л. Радченко

Белорусский государственный технологический университет

Теплоизоляционные материалы и изделия применяются в различных отраслях промышленности для изоляции тепловых агрегатов, что способствует сокращению потерь теплоты в окружающую среду и приводит к экономии топлива и энергии.

В Республике Беларусь нет производства тугоплавких и огнеупорных теплоизоляционных материалов, их импортируют из-за рубежа. В связи с этим использование имеющейся сырьевой базы Беларуси (тугоплавкие глины, каолины, карбонатные породы, недорогие топливные ресурсы) с целью получения теплоизоляционных материалов технологически оправдано и экономически целесообразно.

Цель настоящего исследования — разработка составов масс и процессов получения тугоплавких керамических теплоизоляционных материалов с использованием сырья Республики Беларусь.

Отличительным свойством теплоизоляционных материалов и изделий является высокая пористость, существенно снижающая их теплопроводность. На теплопроводность большое влияние оказывают вид пористой структуры материала, размер и форма пор. Лучшую теплоизоляционную способность имеют материалы с замкнутыми сферическими порами [1]. С увеличением размеров пор и превращением их в открытые каналы ухудшаются теплозащитные свойства. Поэтому всегда стремятся создавать теплоизоляционные материалы, характеризующиеся равномерно распределенной мелкопористой структурой, для которой направление теплового потока незначительно отражается на изменении теплопроводности материала и которая способствует повышению прочности высокопористых изделий. В реальных материалах форма пор в большинстве случаев отличается от сферической, что является причиной анизотропии теплопроводности и прочности.

Для получения теплоизоляционных материалов используют различные способы образования пористой структуры, но наиболее применимы на промышленном уровне способы пено- и газообразования, а также способ выгорающих добавок [2].

Основной недостаток способа выгорающих добавок — ограничение верхнего предела пористости — 65%. Это объясняется тем, что выгорающие добавки образуют после выгорания поры неправильной формы, создающие в материале при его нагружении высокие напряжения. Поэтому прочность изделий падает при увеличении количества добавок и не обеспечивает

заданных механических характеристик материала [1]. Для получения высокопористой структуры теплоизоляционных материалов рекомендуется использовать способы пено- и газообразования.

Способ пенообразования заключается в смешивании поризуемого материала с предварительно полученной пеной, стабилизированные пузырьки которой и представляют собой воздушные поры теплоизоляционного материала. Пену получают путем взбивания (интенсивного перемешивания) в лопастных мешалках смеси, состоящей из воды, пенообразователя, активатора пенообразования и стабилизатора пены. В ряде случаев добавляются другие корректирующие добавки.

Наиболее широко на промышленном уровне применяется клееканифольный пенообразователь [3, 4]. Он дает большой объем устойчивой пены. К недостаткам относятся необходимость длительного взбивания эмульсии для получения пены, потери эмульсией своих свойств при длительном хранении.

В данной работе пену получали с использованием пенообразователя ИС-1 (на основе аминала с добавками) и для сравнения — клееканифольного пенообразователя ПК. В качестве стабилизатора пены применяли сульфат алюминия и 10%-ный раствор поливинилового спирта. Добавление ПВС в суспензию со стабилизирующей добавкой сульфата алюминия не только снижает плотность пеномасс, но и повышает их агрегативную устойчивость [3].

Экспериментально установлено, что выход объема полученной пены зависит от вида пенообразователя и интенсивности перемешивания. Пенообразующая способность пенообразователя ИС-1 значительно выше, чем клееканифольного. Так, в первом случае 7–10-кратное увеличение объема пены фиксируется при перемешивании в течение 2–4 мин, в то время как использование пенообразователя ПК требует большого времени пенообразования при меньшей пенообразующей способности.

Структура пены, полученной с применением пенообразователя ИС-1, более однородная, поэтому он выбран для дальнейших исследований. Пену получали на основе эмульсии, содержащей жидкость (воду), пенообразователь ИС-1, $Al_2(SO_4)_3$ и 10%-ный раствор ПВС. Продолжительность пенообразования 2–4 мин. Кратность пены 7–9.

Пена характеризовалась хорошей пеностойкостью, упругостью, ее плотность составила 40–60 кг/м³, средний размер пузырьков пены достигал 1–3 мм.

Использовавшаяся суспензия имела плотность 1680 – 1700 кг/м³.

При изготовлении теплоизоляционных материалов способом химического газообразования в суспензию поризуемой матрицы добавляют вещества, вступающие между собой в химические реакции, сопровождающиеся газовой выделением, которое обеспечивает пористую структуру материала. Данный способ поризации нашел широкое распространение при изготовлении ячеистых вяжущих материалов (например, бетонов). В керамической технологии способы химического газообразования используются нечасто. В настоящей работе как наиболее приемлемые выбраны реакции между карбонатами и кислотами, в результате которых выделяется углекислый газ CO₂, поризующий керамическую основу. Для реакции газообразования использовали серную кислоту.

В качестве поризуемого материала при получении теплоизоляционных изделий могут применяться различные составляющие, выбор которых определяется конечными свойствами изделий. Нами были использованы шамот (бой огнеупорных изделий), тугоплавкие глины месторождений “Городное” (Брестская обл.), “Городок” (Гомельская обл.), доломит месторождения “Руба” (Витебская обл.).

Для повышения стабильности поризуемых масс, ускорения сушки полуфабриката, предотвращения его растрескивания и придания ему определенной механической прочности в массы вводят добавки закрепителей и минерализующих компонентов [5]. Размер зерен наполнителя соответствовал фракции менее 0,5 мм при пенообразовании и менее 0,2 мм при газообразовании [6].

В качестве закрепителя поризуемых масс выбран гипс, так как вещества, обладающие большой склонностью к образованию коагуляционных структур (карбоксилметилцеллюлоза, глина, бентонит), не обеспечивали желаемой интенсивности процессов твердения и нарастания прочности образцов. Содержание гипса изменяли от 5 до 15 %. С целью ускорения твердения и упрочнения образцов в опытных составах пеномасс была использована минерализующая добавка, состоящая из смеси поргландцемента и низкоожженного каолина либо огнеупорной глины в соотношении 3 : 1.

Плотность керамической суспензии регулировали водозатворением, которое составляло 28 – 34 % при пенообразовании и 32 – 37 % при газообразовании.

Пористая структура теплоизоляционных материалов во многом определяет соответствующий уровень физико-химических свойств. Поэтому для получения изделий с заданными эксплуатационными свойствами, такими как термостойкость, теплопроводность, долговечность, необходимо воздействовать прежде всего на их структуру, а именно на размер и характер распределения пор, их вид и общее количество.

Известно, что плотность получаемых пеномасс зависит от многих факторов и в первую очередь от плотности суспензий, соотношений количеств пены и сус-

пензии, величины и вида стабилизирующей добавки, плотности пены. Плотность пеномасс снижается пропорционально количеству пены, но наилучшие характеристики достигаются при соотношении объемов пены и суспензии $V_n : V_c$, равном 5... 10 [7].

Однако авторами работы [6] экспериментально доказано, что суммарная пористость при наличии сферической формы ячеек в пеномассе может составить 80,73 %. С учетом влажности, которая уменьшается при сушке пеномассы, суммарная пористость высушенной заготовки может достигать 95 – 97 %. Это дало возможность считать, что даже при получении самых легких пенокерамических изделий приходится иметь дело с пеномассами, кратность которых, т.е. отношение объема пены к объему исходной суспензии, не превышает 5; ячейки при этом могут считаться строго сферической формы, которая соответствует минимальной свободной поверхности системы [8]. На основании изложенного соотношение $V_n : V_c$ принято от 2 : 1 до 5 : 1.

При подготовке пеномассы установлено, что увеличение содержания пены в ней ухудшает качество перемешивания. Для достижения гомогенной суспензии необходимо было увеличивать продолжительность перемешивания. При этом снижалась способность массы отвердевать в пределах заданного технологического времени и уменьшалась прочность отливок. С изменением количества пены меняется макроструктура. Образцы при малом содержании пены имеют ячеистую структуру матричного типа с непрерывной твердой фазой. Поры материала замкнуты и обладают практически сферической формой, по мере увеличения пористости они меняют свою геометрию, преобразуясь в неправильные многоугольники. Толщина стенок пор уменьшается по мере повышения пористости, так как степень связности твердой фазы снижается, и сокращается доля пор, представляющих собой замкнутые ячейки. Кроме того, следует отметить тенденцию получения мелкопористой структуры. В отдельных составах наблюдалось седиментационное расслоение пеномассы, т.е. снижение пористости в нижней части отливок и сильноразвитая структура в верхней.

Подготовка масс к вспучиванию заключалась в тщательном перемешивании сухих компонентов шихты, после чего в смесь добавляли подогретую воду и электролит. Для обеспечения быстрого протекания процесса температура воды должна составлять 40 – 50 °С. Образовавшийся шликер тщательно перемешивали, затем в него вводили предварительно отмеренное количество концентрированной серной кислоты. Смесь быстро перемешивали, после чего уже начавшую вспучиваться массу выливали в разборные металлические формы. Основная продолжительность газообразования не превышала 5 – 7 мин, весь интервал химического взаимодействия компонентов составил 12 – 15 мин. В газомассах, как и в пеномассах, наблюдался дефект “оседания” по высоте образца.

Образцы, полученные обоими способами, подсушивали в формах. Окончательную сушку проводили

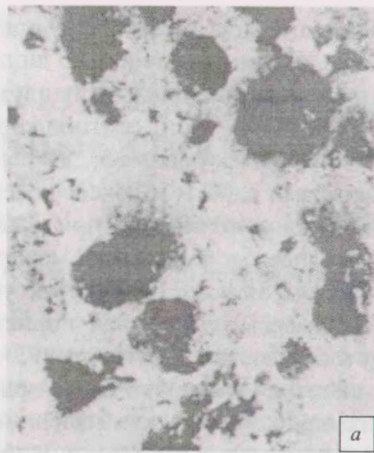


Рис. 1. Структура теплоизоляционного материала, полученного способами пенообразования (а) и газообразования (б)

вне форм. В качестве оптимальных выбраны составы, отличающиеся равномерной ячеистой структурой и удовлетворительной прочностью после сушки. Образцы обжигали при температурах 1160 – 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч. Обожженные образцы осматривали визуально для оценки качества, а также подвергали испытаниям на соответствие предъявляемым требованиям.

Исследование методом электронной микроскопии структуры теплоизоляционных материалов, полученных из пеномасс, показало, что твердая матрица (каркас) характеризуется равномерной зернистой макроструктурой, сочетанием оплавленных зерен светлого цвета, принадлежащих, очевидно, огнеупорному шамоту, сцементированных аморфизированным веществом, представляющим собой затвердевшую стекловидную фазу, образующуюся в результате плавления в процессе обжига легкоплавких составляющих глинистых компонентов, а также появления низкотемпературных эвтектик. На общем фоне матрицы поры, как правило, имеют сферическую форму и разобщены, т.е. замкнуты (рис. 1, а). Подобная структура наблюдается на снимках, полученных как с внешней поверхности образцов, так и со сколов. Размеры пор разнообразны — от 200 – 300 мкм до 2 – 3 мм. В полученных образцах преобладают крупные сферические поры.

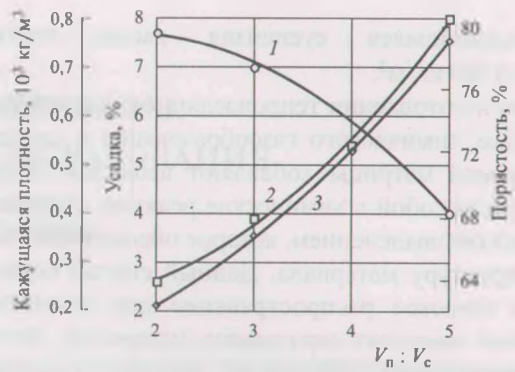


Рис. 2. Зависимость плотности (1), пористости (2) и усадки (3) пеноматериала от содержания пены

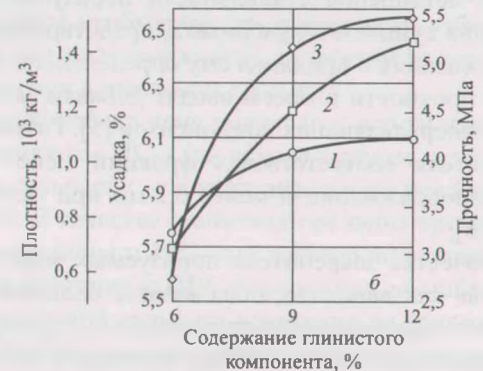


Рис. 3. Зависимость плотности (1), пористости (2) и прочности (3) газоматериала от содержания доломита (а) и глинистого компонента (б)

Структура газолегковесов неоднородна, что обычно присуще этим материалам. Пористость образцов значительна, объем пор составляет 50 – 70 %. Отмечаются поры как замкнутые, так и сообщающиеся. Конфигурация пор неправильная. Наблюдается значительный разброс в размерах пор — от очень мелких сферической формы с диаметром менее 0,05 мм до крупных вытянутых пор размером до 3,5 – 4,5 мм. Распределение пор по высоте образца неравномерно, что показывают снимки боковых его поверхностей (рис. 1, б).

Полученные данные подтверждают возможность изготовления способами пено- и газообразования высокопористых теплоизоляционных материалов, пористость которых можно регулировать, влияя тем самым на их основные свойства.

Установлено, что у пенолегковесов при оптимальном соотношении $V_n : V_c$, равном 3... 4, можно добиться кажущейся плотности (0,58... 0,70) $\times 10^3$ кг/м³, пористости 66 – 72 %, огневая усадка при этом составляет 3,5 – 5,5 % (рис. 2).

В связи с использованием пенокерамических материалов в качестве конструкционных проведено исследование их прочности при сжатии. Прочность образцов колеблется в довольно широких пределах (2,3 – 5,0 МПа) и зависит от структуры пор в образце. С увеличением среднего диаметра пор, а также общей пористости прочность снижается, в результате чего полученные образцы имеют идентичную механическую прочность при определенном различии в содержании пены в материале. В целом минимальные значения прочности фиксировались при максимальном содержании пены. Повышение степени спекания способствует возрастанию прочности образцов.

При получении газолегковесов наблюдался больший, чем у пенолегковесов, разброс свойств изделий. Кажущаяся плотность находилась в пределах (0,7... 1,1) $\cdot 10^3$ кг/м³, пористость составляла 56 – 72 %. Общая усадка материала (в основном воздушная) у всех образцов имела близкие значения — от 5,6 до 6,6 % (рис. 3, а).

Замена части шамота глиной вызвала увеличение средней плотности образцов при преобладании пор диаметром менее 0,3 мм, чему, вероятно, способствовала пластифицирующая способность глинистых частиц, однако при этом наблюдалось улучшение спекаемости образцов, что способствовало повышению их прочности (рис. 3, б).

Теплопроводность пористой теплоизоляционной керамики — основное свойство, по которому определяют область ее применения. Установлено, что теплопроводность опытных образцов при температуре 350 °С находится в пределах 0,25 – 0,55 Вт/(м · К). С увеличением соотношения $V_n : V_c$ теплопроводность пеномасс закономерно падает, зависимость носит нелинейный характер.

Показатель	Применяемые материалы (ГОСТ 5040-96)		Разработанные материалы	
	ШЛ-0.9	ШТЛ-0.6	пено- легковес	газо- легковес
Кажущаяся плотность, кг/м ³	≤ 900	≤ 600	600 – 700	700 – 800
Теплопроводность, Вт/(м · К)	≤ 0,4	≤ 0,25	0,25 – 0,32	0,34 – 0,40
Предел прочности при сжатии, МПа	≥ 2,5	≥ 2,5	2,5 – 3,5	2,6 – 2,9
Дополнительная линейная усадка, %, не более, при температуре:				
	1270 °С	≤ 1	–	0,8 – 0,9
	1150 °С	–	≤ 0,7	0,6 – 0,7

Свойства полученных материалов оптимальных составов приведены в таблице.

Таким образом, разработаны теплоизоляционные керамические материалы на основе сырья Республики Беларусь, получение пористой структуры которых обеспечивается пено- и газообразованием. Несмотря на определенный разброс значений изученных свойств, материалы оптимальных составов, а также технологические приемы их изготовления позволяют добиться рационального сочетания этих свойств в пределах допустимых действующим стандартом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горлов Ю. П., Еремин И. Ф., Седунов Б. У. Огнеупорные и теплоизоляционные материалы. — М.: Стройиздат, 1976. — 192 с.
2. Вавржих Ф., Крчма Р. Химические добавки в строительстве. — М.: Стройиздат, 1964. — 287 с.
3. Победа Л. Г., Ткачева И. И. Пенномассы для низкоплотной пеностеклянной керамики // Ж-л прикладной химии. — 1981. — Т. 54. — № 11. — С. 2412 – 2415.
4. Пивинский Ю. Е., Макаренко Р. Г. Основные характеристики пен и исследование процессов получения цирконовой керамики // Огнеупоры. — 1980. — № 2. — С. 53 – 57.
5. Гузман Г. Я. Высокоогнеупорная пористая керамика. — М.: Металлургия, 1971. — 208 с.
6. Текстура пеномасс и ее связь с дисперсностью примененного наполнителя // Тр. ин-та / НИИСтройкерамика. — 1980. — С. 40 – 50.
7. Влияние пенообразователя на свойства силицирующей массы при производстве карбидкремневых электронагревателей / Л. В. Машенко, Л. И. Нерубашенко, В. Ф. Полякова и др. // Огнеупоры. — 1980. — № 5. — С. 8 – 9.
8. Черепанов Б. С., Хресина В. В., Давидович Д. Ч. Зависимость прочности высокопористой пеностеклянной керамики от ее макроструктуры // Тр. ин-та / НИИСтройкерамика. — 1981. — С. 100 – 108.

ВК “ЭКСПОСТРОЙ НА НАХИМОВСКОМ” приглашает на

7-ю весеннюю выставку-ярмарку
ЭКСПОСТРОЙ. АРХИТЕКТУРА, ДИЗАЙН, СТРОИТЕЛЬСТВО
27 – 31 марта

117218, Москва, Нахимовский пр-т, 24
Тел.: (095) 127-38-81, 120-62-11