

К. т. н. **И. Н. Тихомирова** (✉), к. т. н. **А. В. Макаров**, **Зин Мин Хтет**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.998-127:[622.367.8+661.683.3

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВСПУЧЕННОГО ВЕРМИКУЛИТА И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

Исследованы свойства теплоизоляционных материалов, изготовленных на основе вспученного вермикулита и жидкостеклового связующего, полученного путем вспенивания с помощью газообразующего агента (пенообразователя) и объемно отвержденного за счет химической реакции с кремнефтористым натрием. Определено соотношение между количеством связующего и наполнителя, которое позволяет формовать изделия методом литья и получать материалы с разными прочностью, теплопроводностью и плотностью.

Ключевые слова: теплоизоляционные материалы, натриевое жидкое стекло, силикатный модуль, коэффициент вспенивания, пенообразователь, отвердитель, вспученный вермикулит.

ВВЕДЕНИЕ

Анализ опыта различных стран в решении проблемы энергосбережения показывает, что одним из наиболее эффективных путей ее решения является сокращение потерь тепла через ограждающие конструкции зданий, сооружений, промышленного оборудования [1]. Повышение цен на электроэнергию и теплоносители вызывает необходимость разработки более эффективных теплоизоляционных материалов, изделий и конструкций из них, отличающихся простотой, экономичностью и конкурентоспособностью. Класс высокопористых огнеупорных керамических материалов достаточно широк. Однако многие отрасли испытывают потребность в дешевых негорючих материалах, способных выдерживать температуру в диапазоне от 500 до 1000 °С. Использование для этого вяжущих материалов гидратационного твердения (за исключением глиноземистого цемента) не позволяет достичь этой цели, так как при действии высоких температур они активно дегидратируются и подвергаются деструкции. Всем этим требованиям отвечают щелочносиликатные утеплители [2, 3]. Эти материалы недорогие и абсолютно негорючие, как и пенобетоны

на портландцементе, в отличие от органополимерной теплоизоляции.

Существуют два вида теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла: горячего и холодного вспенивания. Процесс вспенивания первых происходит при относительно высоких температурах (350–550 °С) вследствие выделения химически связанной воды из размягченного нагреванием стеклообразного гидросиликата. Вторые вспениваются при комнатной или слегка повышенной (до 100 °С) температуре в результате химической реакции жидкого стекла с пенообразователем или механического процесса (технология ячеистого бетона) [2].

Неорганические теплоизоляционные материалы обладают высокой долговечностью и экологической чистотой. В то же время они имеют некоторые недостатки: более высокую по сравнению с органическими материалами среднюю плотность и повышенную теплопроводность, что ограничивает их широкое применение при теплоизоляции зданий и сооружений. Однако по пожарной безопасности, срокам службы и ремонтпригодности теплоизоляция на основе минеральных компонентов более эффективна, хотя из-за низкой средней плотности имеет невысокую механическую прочность [4]. Композиты из натриевого жидкого стекла широко используют в строительстве в качестве теплоизоляции разных строительных конструкций и деталей.

Цель настоящей работы — оптимизация составов сырьевых смесей, условий их обработки и исследование свойств теплоизоляционных ма-



И. Н. Тихомирова
E-mail: tichom_ots@mail.ru

териалов, изготовленных на основе вспученного вермикулита и жидкостекольного связующего, которое механически вспенивали с помощью пенообразователя.

Технология изготовления образцов предполагает дозирование в жидкое стекло отвердителя, пенообразователя и модифицирующих добавок (при необходимости). Затем полученную массу интенсивно взбивают с помощью миксера. После образования устойчивой пены в нее постепенно вводят вермикулит, следя за тем, чтобы не происходило заметного снижения объема пены и расслаивания массы. Приготовленную литейную массу заливают в формы. Из-за высокой адгезии массы к металлам рекомендуется использовать пластиковые формы, а при получении изделий сложной конфигурации необходимо применение разъемных форм. Через 1 сут твердения при комнатной температуре образцы извлекают из форм и далее выдерживают при комнатной температуре и влажности в течение 3, 7, 14 и 28 сут. Перед испытаниями образцы высушивают при 120 °С до постоянной массы.

Микроструктуру, истинную плотность и открытую пористость образцов исследовали на

оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева. Теплопроводность определяли на приборе ИТП-МГ4 «100», пористость — на основе оценки кажущейся и истинной плотности, а также открытой пористости на гелевом пикнометре АссиРус 1340. В качестве связующего использовали натриевое жидкое стекло, выпускаемое по ГОСТ 13078–81 российскими производителями, в качестве пенообразователя — ПБ-Люкс, в качестве наполнителя — вспученный вермикулит, в качестве отвердителя — кремнефтористый натрий Na_2SiF_6 .

При создании теплоизоляционных материалов вермикулит является традиционным легким наполнителем, который применяется в сочетании со многими минеральными вяжущими веществами. Он обладает прекрасными теплозащитными свойствами, но имеет ряд недостатков. В частности, вермикулит — мягкий минерал с невысокой прочностью, при соприкосновении с водой и водными растворами может впитывать большое количество жидкой фазы, существенно набухая при этом. В эксперименте был использован вспученный вермикулит фракции 1–2 мм. При этом с учетом низкой прочности этого наполнителя авторы изначально ориентировались на его невысокий коэффициент вспенивания K_v , который изменяли от 2 до 5, для достижения приемлемой прочности конечного материала. Для этого концентрацию пенообразователя $C_{\text{по}}$ варьировали от 2 до 8 % (от массы жидкого стекла). Длительность взбивания пены 2 мин.

Было замечено, что для обеспечения литейных свойств пеномассы необходим более высокий расход жидкого стекла, чем при использовании других легких наполнителей. Это объясняется тем, что чешуйки вермикулита активно впитывают силикатный раствор и формовочная влажность пеномассы быстро снижается.

На рис. 1, 2 показаны зависимости предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ образцов с разным содержанием вермикулита при воздушно-сухом твердении. Видно, что $\sigma_{\text{сж}}$ плотных жидких стекол с невысоким значением силикатного модуля M , вспененных до $K_v = 5$, оказался менее 1 МПа. Динамика прочности в целом отличается тем, что образцы такого состава набирают прочность очень быстро в первые 3 сут, достигая максимального $\sigma_{\text{сж}}$ через неделю. При этом наибольший $\sigma_{\text{сж}}$ показывают составы, содержащие 22–25 % вермикулита. При $t > 7$ сут $\sigma_{\text{сж}}$ либо не увеличивается, либо даже снижается, что особенно характерно для образцов с содержанием вермикулита более 22 %. Таким образом, процессы, сопровождающие твердение композиций и высыхание образцов в отдаленные сроки, имеют деструктивный характер, и это связано именно с характерными особенностями вермикулита и его количеством.

Это можно объяснить следующим образом: снижение влажности при высыхании приводит

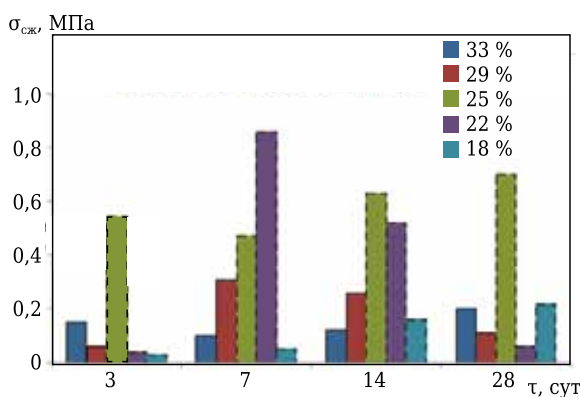


Рис. 1. Динамика предела прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, плотность $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_v = 5$, $C_{\text{по}} = 8 \%$) с разным содержанием вермикулита в процессе твердения

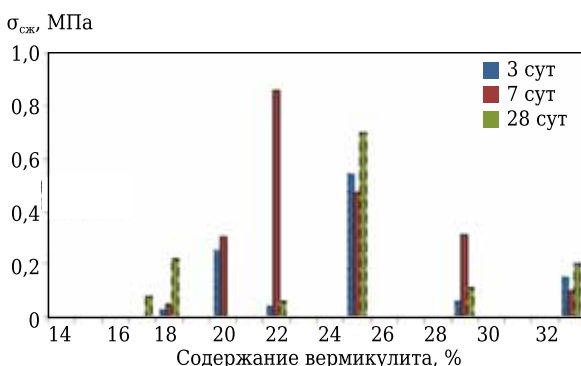


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{\text{сж}}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_v = 5$, $C_{\text{по}} = 8 \%$) от содержания в них вермикулита при твердении в течение 3, 7 и 28 сут

к уменьшению размеров частиц наполнителя, которые при затворении раствором жидкого стекла существенно разбухают. При этом в контактном слое между частицами вермикулита и гелем кремниевой кислоты возникают механические напряжения растяжения, которые ослабляют структуру материала и могут привести к отрыву зерен наполнителя от матрицы.

С увеличением доли вермикулита ($> 22\%$) закономерно повышаются кажущаяся плотность и теплопроводность образцов (рис. 3). С точки зрения теплозащитных свойств лучшим образом показывают себя образцы, содержащие от 14 до 22 % наполнителя. С точки зрения одновременной оптимизации и по теплофизическим, и по механическим свойствам для использованного жидкого стекла содержание в массе вермикулита должно находиться в очень узком диапазоне, составляющем $20 \pm 2\%$.

Пористость образцов имеет несколько составляющих: макропоры, образованные вовлеченным воздухом при механическом вспенивании связующего, гелевые поры, возникшие при отверждении и жидкого стекла кремнефтористым натрием в результате коагуляции геля кремневой кислоты, поры зерен вермикулита. При $K_b = 5$ при содержании жидкого стекла до примерно 76 % его количество мало влияет на все виды пористости (рис. 4); при этом $P_{общ}$ составляет около 80 % и основной составляющей является $P_{отк}$. Однако при увеличении доли раствора силиката натрия возрастает доля P_3 и снижается доля открытых пор. В этом случае количество раствора достаточно для заполнения существенной доли пустот в зернах вермикулита.

Так как при применении высокоплотного и низкомодульного жидкого стекла удобоукладываемость массы при формовании оказалась неудовлетворительной и ее прочностные показатели также были не столь высоки, был проведен эксперимент, в котором использовали более разбавленный раствор силиката натрия с $M = 2,93$ и $\rho = 1,385 \text{ г/см}^3$. Коэффициент вспенивания не изменяли ($K_b = 5$). Однако при этом все образцы, содержащие от 30 до 45 мас. % вермикулита, оказались хрупкими. Таким образом, даже для высокомодульных стекол разбавление раствора силиката натрия может привести к потере прочности образцов. Кроме того, было замечено, что образующаяся пена была крупнопористой, неустойчивой и легко оседала при введении вермикулита.

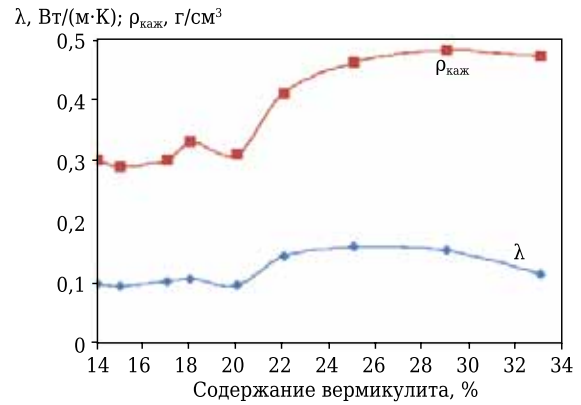


Рис. 3. Зависимости теплопроводности λ и кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_b = 5$, $c_{\text{по}} = 8\%$) от содержания в них вермикулита

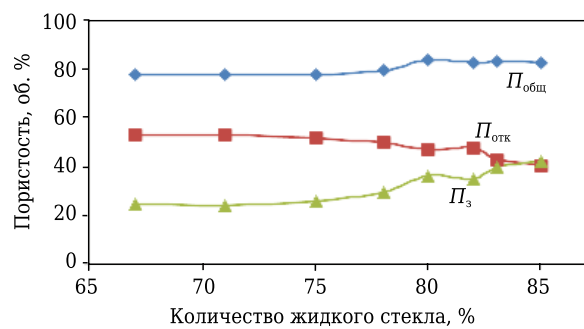


Рис. 4. Зависимости пористости общей $P_{\text{общ}}$, открытой $P_{\text{отк}}$ и закрытой P_3 образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,29$, $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$, $K_b = 5$, $c_{\text{по}} = 8\%$) от его содержания в образцах

Для улучшения прочностных характеристик в следующем эксперименте был существенно снижен коэффициент вспенивания (до $K_b = 3$) за счет уменьшения концентрации пенообразователя спо (см. таблицу). Теплозащитные свойства таких составов оказались очень хорошими — их теплопроводность составляла менее 1 Вт/(м·К) , а при содержании вермикулита $35 \pm 2\%$ примерно $0,7 \text{ Вт/(м·К)}$. Прочность также была вполне удовлетворительной для таких легких материалов.

Интересно было определить прочность и теплопроводность при максимальном снижении K_b до 2 и использовании плотного и высокомодульного жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481 \text{ г/см}^3$). Результаты этого эксперимента показаны на рис. 5, 6. Следует отметить, что плотное жидкое стекло гораздо хуже вспенивается, поэтому

Составы пеномасс ($K_b = 3$) и свойства материала на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,385 \text{ г/см}^3$) и вермикулита

Содержание, %				$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	λ , Вт/(м·К)	$P_{\text{общ}}$, %	$P_{\text{отк}}$, %	P_3 , %
жидкое стекло	Na_2SiF_6	ПБ-Люкс	вермикулит						
60	15	2	40	0,9	0,516	0,094	74,65	50,88	23,77
63	15	2	37	0,7	0,350	0,067	83,15	51,86	31,29
67	15	2	33	0,6	0,282	0,068	86,9	53,54	33,36

даже для обеспечения $K_v = 2$ приходилось повышать $c_{по}$ до 7 %.

Как следует из рис. 5, более высокие прочностные показатели в этом случае относятся к составу, содержащему 27 % вермикулита, что примерно на треть больше, чем для низкомодульного с сопоставимой плотностью и более высоким коэффициентом вспенивания ($K_v = 5$). Динамика изменения предела прочности на сжатие при этом сохраняется — быстрое упрочнение на ранних сроках твердения, затем спад характеристики к 7 сут и к 28 сут ее стабилизация. Все это объясняется тем, что отверждаемое жидкое стекло относится к быстро твердеющим

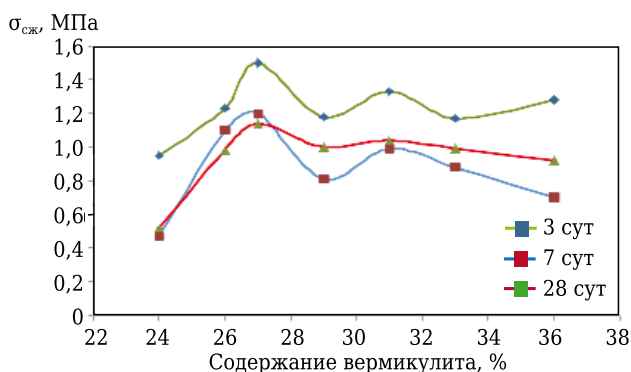


Рис. 5. Зависимость $\sigma_{сж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481 \text{ г/см}^3$, $K_v = 2$, $c_{по} = 7\%$) от содержания в них вермикулита

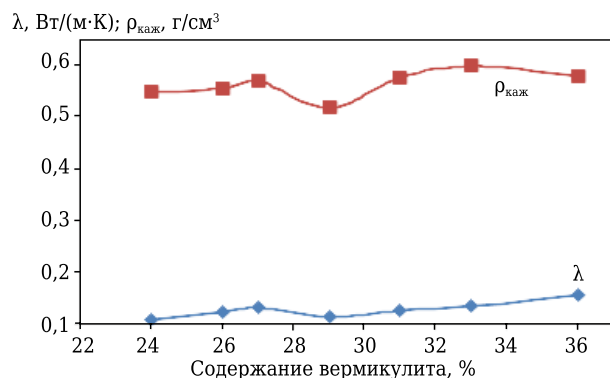


Рис. 6. Зависимости λ и $\rho_{каж}$ образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481 \text{ г/см}^3$, $K_v = 2$, $c_{по} = 7\%$) от содержания в них вермикулита

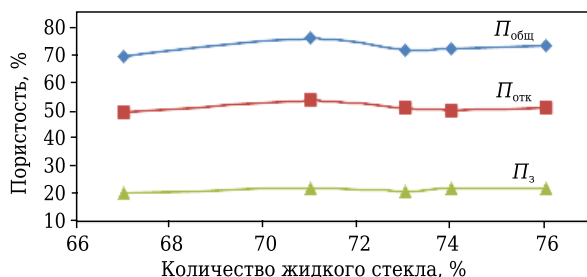


Рис. 7. Зависимости $P_{общ}$, $P_{отк}$ и P_z образцов на основе жидкого стекла ($M = 2,93$, $\rho = 1,481 \text{ г/см}^3$, $K_v = 2$, $c_{по} = 7\%$) от его содержания в образцах

вяжущим, однако при высыхании геля кремниевой кислоты и пропитанного силикатом наполнителя происходит развитие усадочных напряжений, что ослабляет структуру.

На основе таких составов можно получать материал со сравнительно высоким пределом прочности при сжатии — порядка 1,2–1,4 МПа. Однако одновременно существенно возрастают теплопроводность и кажущаяся плотность материала, до значений 0,11–0,15 Вт/(м·К) и 0,5–0,6 г/см³ соответственно (рис. 5–7).

В этом эксперименте, по сути, полностью нивелирован прием повышения пористости за счет вспенивания, поскольку при изначальном увеличении объема связующего в 2 раза при введении в систему достаточно крупных частиц вермикулита K_v пенomассы приближается к единице. При этом прочностные характеристики улучшаются, что, однако, сопровождается существенным ухудшением теплозащитных свойств.

Интересно, что при изменении количества наполнителя в достаточно широких пределах все характеристики образцов меняются крайне незначительно. Это может свидетельствовать о сопоставимости механических и теплофизических свойств вермикулита и силикатной матрицы. Наиболее значимым фактором, определяющим все виды пористости, является коэффициент вспенивания, что наглядно иллюстрирует рис. 8.

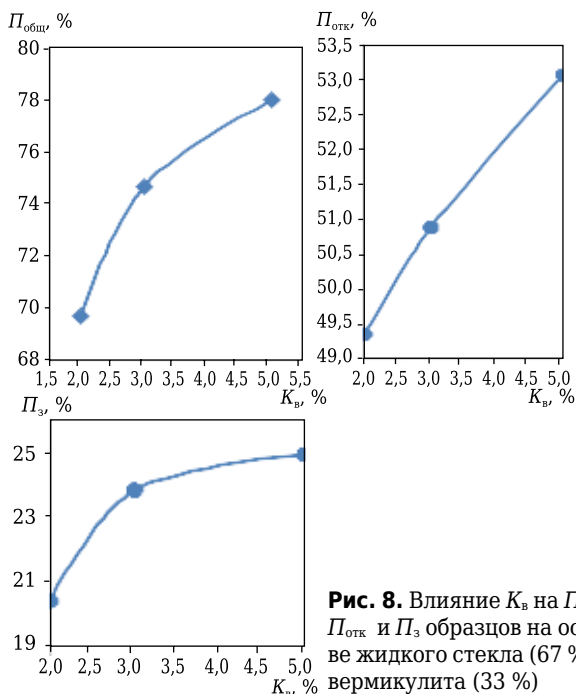


Рис. 8. Влияние K_v на $P_{общ}$, $P_{отк}$ и P_z образцов на основе жидкого стекла (67 %) и вермикулита (33 %)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- использование вермикулита в качестве легкого наполнителя в сочетании со вспенен-

ным жидким стеклом при оптимизации состава и коэффициента вспенивания K_v позволяет получать теплоизоляционные материалы с приемлемым комплексом свойств;

- не следует стремиться к очень высокому K_v , поскольку это ухудшает прочностные свойства материала;
- с повышением силикатного модуля при прочих равных условиях прочностные свойства улучшаются, поэтому не стоит использовать растворы с M ниже 2,8;
- разбавление жидкого стекла ведет к повышению хрупкости материала и снижению несущей

способности самой пены по отношению к достаточно крупным частицам вермикулита. Вполне возможно, что использование более мелких фракций вермикулита сможет снизить этот отрицательный эффект;

- на основе предложенных в статье технологических приемов и составов можно получить достаточно эффективный теплоизоляционный материал с $\lambda = 0,07 \div 0,1$ Вт/(м·К) при $\sigma_{сж} = 0,5 \div 1,5$ МПа и $P_{общ} = 75 \div 85$ %. Такой материал и изделия из него устойчивы до температур 900–950 °С, пожаробезопасны и экологичны. При этом сама технология не требует больших материальных и энергетических затрат.

Библиографический список

1. **Морозов, А. П.** Технология конструкционных материалов и теплофизика. Поризованные теплоизоляционные материалы : уч. пособие / А. П. Морозов, Г. Н. Трубицына. — Магнитогорск : ГОУ ВПО МГТУ им Г. И. Носова, 2005. — 204 с.
2. **Малявский, Н. И.** Кальцийсиликатные отвердители жидкого стекла для получения водостойких щелочносиликатных утеплителей / Н. И. Малявский, В. В. Зверева // Интернет-вестник ВолгГАСУ. — 2015. — Вып. 2, № 38. — Ст. 5. — Режим доступа : <http://www.vestnik.vgasu.ru/>.
3. **Акулова, М. В.** Технология изоляционных строительных материалов и изделий [Электронный ре-

сурс]. — Режим доступа: <http://do.gendocs.ru/docs/index-171.html?page=4>.

4. **Яковлев, Г. И.** Теплоизоляционный материал на основе вспученного перлита и силикатного вяжущего, модифицированного дисперсией многослойных углеродных нанотрубок / Г. И. Яковлев, Ю. Н. Кучина, А. М. Багимов [и др.] // Интеллектуальные системы в производстве. Нанотехнологии. — 2014. — № 3. — С. 155–159. ■

Получено 27.07.20

© И. Н. Тихомирова, А. В. Макаров,
Зин Мин Хтет, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
«Санкт-Петербургский научно-технический центр»
Ассоциация «СПб НТЦ»

XI Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

г. Санкт-Петербург, 09–10 ноября 2020 г.

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, подтверждение качества огнеупоров/независимая экспертиза, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

тел: (812) 309-18-82, E-mail: refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru