

УДК 666.9

ВАПНЯНО-ГІПСОВІ В'ЯЖУЧІ В ТЕХНОЛОГІЇ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Докт. техн. наук С.М. Логвінков, канд. техн. наук О.М. Борисенко, канд. сільск.-госп. наук А.А. Івашура, канд. техн. наук Г.С. Попенко

LIME-GYPSUM BINDERS IN THE TECHNOLOGY OF HEAT INSULATING MATERIALS SYSTEMS $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Dr. Sc. (Tech.) S. Logvinkov, PhD (Tech.) O. Borysenko, PhD (Agr.) A. Ivashura, PhD (Tech.) G. Popenko

У статті розглядаються питання технології теплоізоляційних матеріалів на основі псевдоволластоніту та анортиту на прикладах ряду експериментальних складів ливарних мас з варіюванням кількості в'язучого, співвідношення вапно / гіпс, додавання глинозему. Аналізуються технологічні параметри: вологість ливарних мас, час закінчення тужавлення і температура випалу зразків, а також фізико-механічні властивості матеріалів: уявна густина, межа міцності при стисненні і загальна усадка. Наводяться результати рентгенофазового аналізу проб матеріалів і особливості формування мікропористості за результатами петрографічного аналізу. Пропонуються варіанти видозмін технології для розширення функціональної придатності матеріалів і підвищення їх фізико-механічних властивостей.

Ключові слова: вапно, гіпс, ливарні маси, волластоніт, анортит, пісок, глинозем, мікропористість.

In Ukraine, at present, insulating materials whose phase composition is represented by pseudo-wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) and anorthite ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) are not industrially produced. At the same time, such materials are more effective in heat-insulating ability compared to chamotte lightweight with comparable characteristics of porosity and apparent density. Moreover, these materials do not wet and do not react with aluminum melts and its alloys with other non-ferrous metals, which in recent years has led to the large-scale import of such products for lining electrolytic cells, induction furnaces and the manufacture of injection equipment. An additional motivation in the development of such materials is the modern and progressively growing tendency to obtain, on the basis of synthetic wollastonite, anhydrous and specially granulated in the form of microspheres powder mixtures of a new generation – slag-forming and heat-insulating steels for casting steel and molds of continuous casting machines. The above circumstances stimulated the development of such materials for reasons of availability of raw materials in Ukraine, the possibility of using a simple method of forming products – casting self-hardening masses into calcareous forms on lime-gypsum binders, as well as

relatively low firing temperatures. The report discusses the issues of technology of heat-insulating materials based on pseudo-wollastonite and anorthite using examples of a number of experimental compositions of injection molding materials with varying amounts of binder, lime / gypsum ratio, and the addition of alumina. The technological parameters are analyzed: the moisture content of the casting mass, the setting end time and the firing temperature of the samples, as well as the physical and mechanical properties achieved by the samples of the materials: apparent density, compressive strength and general shrinkage. The results of x-ray phase analysis of samples of materials and the features of the formation of microporosity according to the results of petrographic analysis of powder samples in immersion preparations are presented. Variants of technology modification are proposed to expand the functional applicability of research materials and increase their physical and mechanical properties.

Keywords: *lime, gypsum, foundry masses, wollastonite, anorthite, sand, alumina, micro porosity.*

Вступ. Проблема зниження енерговитрат на усіх етапах технології будівельних матеріалів, експлуатації виробів і конструкцій з них є актуальною не тільки для будівельної, але і для суміжних галузей промисловості. В даний час найбільш інтенсивна імплементація досягнень матеріалознавців у вирішенні цієї науково-технічної проблеми спостерігається в розробках і застосуванні нових видів теплоізоляційних матеріалів. При цьому, відносно дешеві теплоізоляційні матеріали із застосуванням органічних компонентів (саман, арболіт, пінополістирольні вироби та інші) все в більшій мірі заміщуються в будівництві більш дорогими, але стійкими до біокорозії та пожегобезпечними неорганічними матеріалами (піно- і газобетон, керамзит, волокнисті мінеральні плити, наприклад, базальтові та інші). В технології таких матеріалів не тільки застосовуються спеціальні природні інгредієнти (крейда, глини, вапняк, пірофіліт ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ або AS_4H , де тут і далі будуть застосовуватися скорочення: А – Al_2O_3 , С – CaO , S – SiO_2 , Н – H_2O) та інші), але штучні і техногенні (спеціальні види в'язучих речовин, пористі наповнювачі та заповнювачі різного функціонального складу (спучений перліт, аглопорит, відвальні та гранульовані шлаки, відходи феросплавних виробництв у вигляді кварцових мікросфер і т.п.)). Наявність такої великої сировинної бази, в т.ч. що включає відходи різних виробництв, створює необхідні конкурентні умови цих технологій навіть при наявності в них стадій термообробки (автоклавування, роздув розплавів, спікання при випалюванні).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Чимало ефективних теплоізоляційних матеріалів відносять до системи $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, що пояснюється можливістю застосовувати в їх технології недефіцитних в'язучих (гіпсу, вапна, глини та каоліну, портланд- і глиноземистого цементу, кремнезолу та інших) та наповнювачів (піску, шамоту, глинозему, шлаків, шамоту, перліту та інших). Разом з тим, такі матеріали задовольняють за технічними характеристиками вимогам не тільки до різних типів теплоізоляції

будівель і споруд промислового та цивільного будівництва, а й до теплоізоляції теплових агрегатів, спеціального оснащення для розливання сплавів кольорових і благородних металів, вузлів і конструкцій нової техніки. Безумовно, що за масштабами виробництва й уніфікованості функціонального застосування виділяються теплоізоляційні вироби на основі шамоту – шамотний легковаг, а також вироби та матеріали на основі мінеральних волокон. Однак, спеціальні теплоізоляційні матеріали на основі піноскла, корундових і кварцових мікросфер, мулітового та корундового волокна – необхідні в промислових масштабах для об'єктів нової техніки. Більш того, в останні два десятиліття різко зросла потреба в теплоізоляційних матеріалах на основі волластоніту (CS), анортиту (CAS_2) і гексаалюміната кальцію – боніта (CA_6). Така тенденція обумовлена не тільки високою теплоізоляційною ефективністю, але і розширеним температурним інтервалом експлуатації (від 1250 до 1750 °C) в особливо агресивних газових середовищах, в тому числі з високим вмістом CO , в контакті з вуглецем і багатьма кольоровими металами. Ці властивості мають вирішальне значення в застосуванні таких матеріалів для виготовлення оснастки лиття алюмінієвих та інших сплавів кольорових металів та конструкційного футерування агрегатів органічного синтезу і електролізерів, спеціальних захисних екранів для теплоенергетичних установок, а також для виготовлення на їх основі нового покоління ШУС і ТІС (шлакоутворюючих і теплоізолюючих сумішей) для застосування в ковшах конверторної виплавки сталі і в кристалізаторах машин безперервного лиття заготовок. З цих причин розробка таких теплоізоляційних матеріалів актуальна для різних галузей промисловості.

Фізико-хімічно основою отримання матеріалів системи $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ є відповідна діаграма стану, яка досить детально досліджена у зв'язку з важливістю її підсистем для технології портландцементу, глиноземистого цементу і алюмосилікатних вогнетривів [1 – 5]. Особливості фазоутворення матеріалів цієї системи в залежності від сировинних компонентів, їх передісторії, дисперсності, наявності домішок та введення спеціальних добавок – вивчається до теперішнього часу [6 – 9]. На думку [10 – 13] найбільш точно управляти процесом формування мікроструктурною пористістю при отриманні таких теплоізоляційних матеріалів дозволяє застосування вапняно-гіпсових в'язучих, карбонату кальцію, модифікуючих добавок, а також ступінь дисперсності кожного сировинного компонента і особливості термообробки.

Визначення мети та завдання дослідження. Викладені обставини визначили мету роботи – дослідити фізико-механічні властивості зразків теплоізоляційних матеріалів волластонітового і аналогового фазового складу, одержуваних методом лиття в розбірні форми самотвердіючих мас з наповнювача (кварцовий пісок – крейда) і вапняно-гіпсового в'язучого без застосування піноутворювача та вигораючих добавок.

Основна частина дослідження. В якості основних сировинних матеріалів застосовували недефіцитні на Українському ринку і відносно дешеві

матеріали: гіпс Артемівський марки Г-10, крейда марки ММС-2; кварцовий пісок Новоселівський мелений марки А з питомою поверхнею 4500 см²/г; вапно гашене 1 сорт виробництва ПП «Арка-сервіс»; глинозем марки Г00.

Оксидний склад сировинних матеріалів визначено за результатами хімічного аналізу та представлений в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів (мас. %)

Найменування	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂	Нерозчинний залишок	Втрати при прожарюванні
Гіпс	0,61	0,77	0,11	37,58	1,51	50,4	–	9,02
Крейда	1,20	–	0,19	54,02	не визн.	не визн.	2,20	42,39
Пісок	99,59	–	0,13	не визн.	не визн.	не визн.	–	0,28
Вапно	1,23	0,51	0,41	65,32	0,40	не визн.	1,79	30,34
Глинозем	0,02	99,44	0,02	не визн.	не визн.	не визн.	–	0,52

Всі сировинні матеріали висушені в сушильній шафі до постійної ваги при 110 °С. Кварцовий пісок застосовувався товарного ступеня дисперсності, глинозем мололи у вібромліні з модифікуючою добавкою до повного проходу через сито №0063. Вапно, гіпс і крейду піддавали помелу в кульовому млині (співвідношення кулі : матеріал становило 4 : 1) до повного проходу через сито №0315. Змішування матеріалів проводили в двовальному лопастному Z-подібному змішувачі протягом 20 хвилин, після чого додавали розрахункову кількість водопровідної води і перемішування маси тривало ще 5 хвилин. Готову масу розливали в змащені солідолом розбірні металеві форми (50 × 50 × 50 мм), надлишок маси знімали металевим шпателем. З кожного складу мас готували по 8 зразків. Залиті форми поміщали в целофанові мішки для запобігання випаровування води з відкритої поверхні зразків і «термосне» твердіння при 60 °С проводили протягом 1 доби. Після розпалубки зразки виставляли на шамотні підставки і обпалювали в тунельній газовій печі при різних температурах випалу – 1220, 1260 і 1280 °С.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М. ідентифікація фаз здійснювалася у відповідності з даними картотеки американського суспільства ASTM. Петрографічні дослідження проводили методом вивчення порошкових проб матеріалу в імерсійних препаратах (стандартний набір імерсійних рідин ІЖ-1) під поляризаційним мікроскопом МІН-8.

Фізико-механічні властивості обпалених зразків визначали стандартними для кераміки методами, які гармонізовані з Європейськими EN і ISO по вимірюванню уявної щільності (j), усадки (Δl) і межі міцності при стисненні (σ_{ст}). Склади шихти, вологість литвевої маси (W), час закінчення тужавлення (τ), середні значення фізико-механічних властивостей і максимальна температура випалу (T) представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Склади та властивості зразків

№ складу	Крейда	Гіпс	Пісок	вапно	Глинозем	W, %	j, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа	Δl , %	τ , хв.	T, °C
1	44,00	22,00	34,00	–	–	50	1,12	3,0	13,6	*	1220
2	44,00	22,00	34,00	–	–	45	1,05	2,5	5,5	10	1220
3	44,00	22,00	34,00	–	–	40	1,00	1,7	5,1	5	1220
4	44,00	22,00	34,00	–	–	38	1,04	1,6	6,2	10	1220
5	43,60	15,26	34,60	6,54	–	45	1,08	1,9	9,3	*	1220
6	43,60	15,26	34,60	6,54	–	40	1,01	1,7	3,6	10	1220
7	43,60	15,26	34,60	6,54	–	35	1,03	2,4	4,1	10	1220
8	47,00	19,00	34,00	–	–	50	1,02	1,2	5,6	25	1220
9	47,00	19,00	34,00	–	–	50	0,90	1,8	1,3	20	1260
10	47,00	19,00	34,00	–	–	50	0,87	2,3	2,9	20	1280
11	31,40	11,00	36,20	21,40	–	45	1,07	1,7	3,9	25	1220
12	31,40	11,00	36,20	21,40	–	45	0,98	2,9	3,1	20	1260
13	31,40	11,00	36,20	21,40	–	45	1,06	7,2	5,7	20	1280
14	31,40	11,00	36,20	21,40	–	50	1,07	5,7	2,1	10	1260
15	31,40	11,00	36,20	21,40	–	50	1,04	6,0	2,7	10	1280
16	15,00	20,00	20,00	–	45,00	50	1,16	6,6	3,0	10	1260
17	15,00	20,00	20,00	–	45,00	50	1,09	4,6	2,7	10	1280
18	15,00	20,00	20,00	–	45,00	70	0,94	1,2	7,3	20	1220
19	15,00	20,00	20,00	–	45,00	70	1,04	5,5	18,3	20	1260
20	15,00	20,00	20,00	–	45,00	70	0,92	2,2	11,7	20	1280
21	15,00	20,00	20,00	–	45,00	65	1,10	2,2	2,7	10	1260

Примітка: * зразки після розпалубки не схопилися, деформуються при натисканні пальцями

Склади шихти № 1 – 15 в перерахунку на оксиди близькі до стехіометрії волластоніту, а № 16 – 21 – до стехіометрії анортиту. В окремих групах складів застосовували тільки гіпсові в'язучі (№№ 1 – 4, 8 – 10, 16 – 21), а для всіх інших складів застосовували комбіноване вапняно-гіпсове в'язуче. Наявність в складах шихт сульфату кальцію (гіпс), карбонату кальцію (крейда) і гідрату кальцію (вапно) забезпечує протікання в випалі процесів десульфурації, декарбонізації і дегідратації з видаленням із зразків відповідних газоподібних продуктів, що визначає формування характерної пористості. Ці процеси протікають з різною інтенсивністю, не збігаються з інтервалом розвитку і відрізняються за значеннями теплових ефектів. Крім того, при випалюванні протікають не тільки деструктивні процеси, але і синтез новоутворень кристалічних фаз, зростання і орієнтація цих кристалів, утворення зростків, плавлення мікродомішок, поліморфні перетворення: β -CS \rightarrow α -CS (псевдоволластоніт) при 1125 °C; β -кравц \rightarrow метакристобаліт; триклинний \rightarrow ромбічний \rightarrow гексагональний CAS_2 і інші. Багато із зазначених процесів зумовлюють різні за знаком і величиною об'ємні зміни, що може, зокрема, порушувати стеричний контакт зерен і перешкоджати синтезу стехіометричних сполук. Багатоваріантність і складність механізму цих гетерофазних процесів неоднозначно проявляються у властивостях зразків з різним складом і не дозволяють з єдиних теоретичних позицій прогнозувати взаємозв'язок «склад –

структура – властивості» (табл. 2). Навіть в закономірностях зміни фізико-механічних властивостей зразків в межах однієї групи складу є аномальні відхилення. Трактування причин прояву відхилень ускладнюється зазначеною складністю структуроутворення матеріалу при випалюванні.

У складах близьких по стехіометрії волластоніту за результатами рентгенофазового аналізу ідентифікують обидві поліморфні модифікації з тенденцією зростання інтенсивностей дифракційних максимумів α -CS (високотемпературна модифікація, псевдоволластоніт) і зниженням інтенсивності β -CS (міжплощинні відстані (d) = 0,769; 0,384; 0,350; 0,330; 0,296; 0,182 нм). Серед супутніх кристалічних фаз відзначено наявність непрореагованого ангідриту (CaSO_4), кварцу (d = 0,423; 0,226; 0,213 нм) і кристобаліту (d = 0,402; 0,313; 0,249 нм). У анортитових складах домінуючою фазою є CaS_2 (d = 0,370; 0,319; 0,269 нм), а все вище перераховані сполуки присутні в підпорядкованій кількості (інтенсивність дифракційних максимумів ангідриту – на рівні фону). Результати петрографічного аналізу узгоджуються з даними рентгенівської дифракції. Всі матеріали зразків високопористі, містять значну кількість пор закритого типу на мікророзмірному рівні. Вміст псевдоволластоніту в складах № 1 – 15 від 83 до 85 об. % У зразках, обпалених при 1280 °C, вміст β -CS – від 3 до 4 об. %, склофази мало (до 2 об. %), зустрічаються зерна (до 20 мкм) не переродженого кварцу (2 – 4 об. %) у агрегатах (до 40 мкм) з метакристобалітом (5 - 7 об. %). У складах № 16 – 21 спостерігається значна кількість дрібних округлих зерен, які погано кристалізовані і віднесені до анортиту на тлі з волластонітом, які мають більш високий показник заломлення (1,631 – 1,636). Загальний вміст анортиту орієнтовно 80 об. %

Висновки. Всі досліджені зразки матеріалів отримані без застосування вигоряючих і спучуючих добавок при порівняно низькотемпературних режимах випалу 1220 – 1280 °C та стабільно забезпечують низьку уявну щільність (не більше 1,1 г/см³), що дозволяє прогнозувати для них середнє значення коефіцієнта теплопровідності при 600 °C на рівні 0,25 Вт / (м·К). Характеристики міцності ряду і волластонітового, і анортитового складів перевищують 5 МПа (№ 13 – 16, 19 табл. 2) і дозволяють рекомендувати їх в якості базового варіанту (з подальшим доопрацюванням технології) теплоізоляційних конструкційних виробів для температур експлуатації 1200 °C (№ 13 – 15) та 1400 °C (№ 16, 19). Склади з більш низькими характеристиками міцності можуть бути реперними при отриманні спеціальних порошкових сумішей для шлакоутворення та теплоізоляції розплаву сталі і заготовок, що відливаються з неї.

Список використаних джерел

1. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
2. Логвинков С. М., Вернигора Н.К., Шаповал В. П., Бурак Н. П. Термодинамика фазовых равновесий системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в решении проблем керамического материаловедения // Термодинамика и материаловедение: труды 5 семинара СОРАН-УрОРАН. Новосибирск: ИНХ им. А.В. Николаева СО РАН. 2006. С. 48 – 49.
3. Шабанова Г. Н., Цапко Н. С., Логвинков С. М. Субсолидусное строение системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Часть 1. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 1. С. 4 – 10.
4. Marie-Noëlle de Noirfontaine, Sandrine Tusseau-Nenez, Caroline Girod-Labianca, V. Pontikis. CALPHAD formalism for Portland clinker: thermodynamic models and databases // Journal of Materials Science, Springer Verlag, 2012. 47 (3). P. 1471-1479.
5. Логвинков С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков: Издательство ХНЭУ, 2013. 248 с.
6. Фазоутворення в системі «глина – тоберморит» при випалі / З. І. Боровець та ін. // Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІВОГНЕТРИВІВ ім. А.С. Бережного». 2014. № 114. С. 106 – 115.
7. Волластонит / за ред. В. П. Петрова. Москва: Наука, 1982. 112 с.
8. Влияние суперпластифицирующих поликарбонатных добавок на физико-механические свойства высокоглиноземистого цемента / С. М. Логвинков и др. // Вісник НТУ «ХП». 2006. Вип. 43. С. 143 – 152.
9. Logvinkov S. M., Shabanova G. N., Shumejko V. N., Kryvtsova N. K. Complex modifying additives with application of the silicacontaining waste for Portland cement composition // 18 International Baustofftagung, 12 – 15 September, 2012. Tagungsbericht. Band 1. Weimar, Bundesrepublik, Deutschland. Weimar, 2012. S. 923 – 928.
10. Спосіб виготовлення синтетичного волластоніту: пат. 93092 України : МПК С04В 35/057, 35/16, 35/64, 35/66. № а 200900234; заявл. 13.01.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.
11. Шихта для синтезу волластоніту: пат. 101580 України : МПК С04В 35/03. № а 201202449; заявл. 25.06.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.
12. Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В., Кочубей В. В. Використання гідротермальної обробки в технології волластоніту // Вісник НУ «Львівська політехніка». Львів: НУ «ЛП», 2012. № 726. С. 303 – 308.
13. Shulyra O., Vakhula Y., Borovets Z., Pona M., Solokha I. Low-temperature roasted wollastonite in designingeasily meltable glazes of an increased hardness // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2015. Vol. 3, № 11 (75). P. 14 – 18.

Логвінков Сергій Михайлович, д-р техн. наук, професор кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця. Тел. (057) 758-77-08. E-mail: Sergii.Logvinkov@hneu.net

Борисенко Оксана Миколаївна, канд. техн. наук, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця. E-mail: Oksana.Borysenko@hneu.net

Івашура Андрій Анатолійович, канд. сільс.-госп. наук, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця. E-mail: Andrii.Ivashura@hneu.net

Попенко Галина Степанівна, канд. техн. наук, доцент кафедри природоохоронних технологій, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця. E-mail: Halyna.Popenko@hneu.net.

Logvinkov Sergey, Dr. Sc. (Tech.), professor, Department of environmental technologies, ecology and safety of vital activity, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics. Tel. (057) 758-77-08. E-mail: Sergii.Logvinkov@hneu.net

Borysenko Oksana, PhD (Tech). Associate Professor, Department of environmental technologies, ecology and safety of vital activity, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics. E-mail: Oksana.Borysenko@hneu.net

Ivashura Andriy, PhD (Agr.). Associate Professor, Department of environmental technologies, ecology and safety of vital activity, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics. E-mail: Andrii.Ivashura@hneu.net

Popenko Halyna, PhD (Agr.). Associate Professor, Department of environmental technologies, ecology and safety of vital activity, Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics. E-mail: Galyna.Popenko@hneu.net.