


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БУДІВНИЦТВА
І АРХІТЕКТУРИ

На правах рукопису

СУХАНЕВИЧ Марина Володимирівна

**НЕОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ, ЩО СПУЧУЮТЬСЯ, НА ОСНОВІ
ЛУЖНИХ В'ЯКУЧИХ СИСТЕМ**



Спеціальність 05.23.05 - Будівельні матеріали і вироби

Автореферат дисертації на здобуття наукового
ступеня кандидата технічних наук

Київ 1997



Дисертація є рукописом

- Робота виконана - на кафедрі будівельних матеріалів та у НДІ в'язучих речовин і матеріалів імені В.Д.Глуховського при Київському державному технічному університеті будівництва і архітектури
- Науковий керівник - доктор технічних наук, професор Кривенко П.В.
- Офіційні опоненти - доктор технічних наук, професор Саницький М.А.
кандидат технічних наук, доцент Паславська А.П.
- Ведуча організація - Український науково-дослідний і проектно-конструкторський інститут будівельних матеріалів і виробів Державної корпорації "Укрбудматеріали", м.Київ

Захист відбудеться "11" червня 1997 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої ради К 01.18.08 "Будівельні матеріали і вироби. Основи і фундаменти" Київського державного технічного університету будівництва і архітектури за адресою: 252037, м.Київ-37, Повітрофлотський проспект, 31.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотечі КДТУБіА.

Автореферат разіслано "8" травня 1997.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат технічних наук

В.О.Ракша

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Сучасна тенденція розвитку матеріалознавства передбачає максимально можливе усунення екологічно небезпечних органічних речовин з практичної діяльності людини, тому розробка матеріалів, що спучуються, неорганічного складу, які відрізняються негорючістю, нетоксичністю та забезпечують значне зниження рівня димоутворення при пожежі, є пріоритетною.

Метою роботи є встановлення фізико-хімічних закономірностей направленої синтезу в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ новоутворень цеолітоподібної структури, здатних до спучування при низьких температурах і розробка технології одержання матеріалів, що спучуються (легких спучених заповнювачів, вогнезахисних покриттів і теплоізоляційних матеріалів, що спучуються).

Автор захищає:

1. Фізико-хімічні закономірності формування неорганічних матеріалів, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем за рахунок направленої синтезу у складі продуктів гідратації новоутворень цеолітоподібної структури складу гейландиту.

2. Принципи композиційної побудови матеріалів, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем з використанням природної і техногенної сировини.

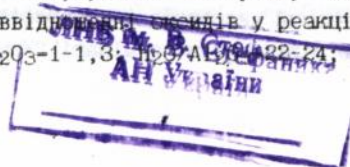
3. Склади, технологію та результати дослідження властивостей одержаних матеріалів: легкого спученого заповнювача, вогнезахисних покриттів, що спучуються, та теплоізоляційних матеріалів.

4. Результати реалізації одержаних технічних рішень в умовах промислового виробництва.

Наукова новизна роботи:

- теоретично обґрунтована і практично підтверджена можливість одержання неорганічних матеріалів, що спучуються, в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ за рахунок направленої синтезу цеолітоподібних новоутворень групи гейландиту, здатних спучуватись при низьких температурах до 300°C ;

- встановлені основні закономірності змінення ступеня спучування композицій залежно від співвідношення оксидів в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на основі природної і техногенної сировини і показано, що максимальний коефіцієнт спучування матеріалу може бути досягнутий при наступному співвідношенні оксидів у реакційній суміші: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6-7$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1-1,3$.



- визначені основні принципи композиційної побудови реакційних сумішей на основі лужних в'язучих систем і наповнювачів, які забезпечують одержання матеріалів, що спучуються, з заданими експлуатаційними характеристиками (легкого спученого заповнювача, вогнезахисних покриттів та теплоізоляційних матеріалів, що спучуються);

- сформульовані основні критерії вибору наповнювачів, які забезпечують одержання матеріалів оптимальної ніздровато-порової структури з максимальним коефіцієнтом спучування та відповідають екологічним і санітарно-гігієнічним вимогам.

Практичне значення.

- запропоновані склади та вивчені властивості легкого спученого заповнювача, вогнезахисних та теплоізоляційних матеріалів, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем;

- розроблені основи технології одержання матеріалів, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем.

Реалізація роботи у промисловості.

Розроблені склади композицій, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем були використані при виготовленні теплоізоляційної футеровки печей випалу на лінії по виробництву фарфору акціонерного товариства "Тікос" (м. Біла Церква). Економічний ефект від впровадження запропонованого теплоізоляційного футеровочного матеріалу (при урахуванні лише собівартості матеріалів, що використані, на 1м^3) складає 319, 38 гр.

За результатами дослідно-промислового впровадження запропонованого матеріалу розроблено та затверджено ТР 16403272-30-97 "Технологічний регламент на виробництво неорганічних композицій, що спучуються, на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого".

Апробація роботи.

Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на конференціях: I Міждержавному семінарі "Проблеми вогнезахисту будівельних матеріалів і конструкцій" (Львів, 1994р.), I Міжнародній конференції "Лужні цементі і бетони" (Київ, 1994 р.), VII Міжнародній науково-практичній конференції "Прогресивні технології і конструкції в будівництві" (Санкт-Петербург, 1995 р.), Науково-практичній конференції "Проблеми пожежної безпеки" (Київ, 1995 р.), 35 Міжнародному семінарі "Моделювання і обчислювальний експеримент у матеріалознавстві" МОК'35 (Одеса, 1996 р.), 36 Міжнародному семінарі "Комп'ютерне матеріалознавство і забезпе-

чення якості" МОК'96 (Одеса, 1997 р.).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 7 друкованих робіт.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 153 сторінках друкованого тексту і складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, переліку використаної літератури з 163 найменувань, 6 додатків і містить 16 таблиць і 37 малюнків.

ЗМІСТ РОБОТИ

Найбільш розповсюдженими матеріалами, що спучуються, є композиції з використанням органічних речовин. Усі ці матеріали відрізняються підвищеною здатністю до спучування при невеликій початковій товщині, але мають один недолік - наявність у своєму складі органічних компонентів (карбамідних, фенолформальдегідних та ін. смол), які є небезпечними для здоров'я людей як при нанесенні таких матеріалів на поверхню захищаних об'єктів, так і у разі дії температурного фактору.

Відомі матеріали, що спучуються, як правило, містять компоненти, що експортуються з дальнього та ближнього зарубіжжя. Враховуючи наведені дані, розробка спучуваних матеріалів, які подібні за своєю ефективністю до відомих аналогів, але відрізняються негорючістю та бездимністю при пожежі, відсутністю виділення токсичних газів, а також можуть бути виготовлені з природної сировини та техногенних продуктів України, є вкрай актуальною.

Відомо, що найбільш екологічно безпечним способом спучування є спосіб спучування матеріалів за рахунок виділення хімічно зв'язаної води (перліт, вермикуліт, гідрослюди тощо). У той же час відома здатність деяких видів природних цеолітів до спучування при підвищенні температури. Сама назва "цеоліт" перекладається з грецької як "камінь, що кипить".

Аналіз даних в галузі одержання вогнезахисних матеріалів, що спучуються, на основі зв'язок з рідкого скла, а також відомих закономірностей формування цеолітоподібних фаз у складі лужних в'язучих систем, дозволяє висунути гіпотезу про можливість синтезу спучуваних матеріалів підвищеної водостійкості та міцності на основі лужних в'язучих систем, склад продуктів тверднення яких представлений цеолітоподібними новоутвореннями, здатними до дегідратації та спучування при низьких температурах з необоротними зміненнями структури.

Для підтвердження висунутої гіпотези необхідно вирішити такі задачі:

1. Вивчити на модельних системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ фізико-хімічні закономірності направленої синтезу цеолітоподібних новоутворень, здатних спучуватись при низьких температурах.

2. Встановити основні закономірності зміння ступеня спучування композицій залежно від співвідношення оксидів в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на основі природної та техногенної сировини.

3. Розробити склади спучуваних матеріалів різного призначення та дослідити їх властивості.

4. Розробити основи технології одержання запропонованих матеріалів, що спучуються.

5. Провести практичне опробування виготовлення та використання розроблених складів матеріалів, що спучуються, в промислових умовах та визначити їх техніко-економічну ефективність виробництва та використання у різних галузях господарства.

Для встановлення принципової можливості одержання матеріалів, що спучуються, на основі лужних в'язучих систем та визначення закономірностей зміння ступеня спучування від співвідношення оксидів у реакційній суміші, були вивчені модельні системи на основі синтетичних цеолітів та натрієвого розчинного скла.

Для приготування реальних лужних в'язучих систем використовували реакційні суміші на основі алюмосилікатного компонента, аморфного кремнезема та натрієвого розчинного скла, причому компоненти підбирали таким чином, щоб склад композицій відповідав формулі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2m \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, де $m=1-5$. У якості алюмосилікатного компонента використовували метакаолін, одержаний при дегідратації ($T=700^\circ\text{C}$) просяновського каоліну, а в якості аморфного кремнезема - силікатвміщуючий відход виробництва металічного кремнія.

Склад новоутворень вивчали за допомогою комплексу фізико-хімічних методів аналізу, що включають РФА, ДТА, ІЧС, електронну мікроскопію.

Модельні системи готували шляхом змішування рідкого скла ($\text{Mc}=2,8$; $\rho = 1400 \text{ кг/м}^3$) та тонкоподрібненого цеоліту, при цьому розчинно-тверде відношення дорівнювало $P/T=3:1$. Співвідношення оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ знаходилось у межах від 2,4 до 115,58.

Суспензію після витримання на протязі 1 доби у закритій

тарі наносили на підложку шаром 1-2 мм, оптимальна товщина покриття - три шари. Твердження проходило у нормальних умовах. Спучування проводили у лабораторній печі при температурі 500°C на протязі 5-10 хвилин. Ступінь спучування оцінювали за коефіцієнтом спучування (Kc), який розраховували як відношення товщини спученого шару до товщини початкового шару.

Аналіз отриманих даних показує, що найбільше спучення досліджених зразків відмічається при випалі (T=500°C) покрить на основі модельних систем, що містять синтетичні цеоліти з відношенням оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7-11,4$.

Однак, при цьому було відмічено, що на ступінь спучування та на структуру спученого матеріалу впливають також інші характеристики вихідних компонентів модельних систем, а саме: співвідношення у синтетичному цеоліті оксидів $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і вміст води у композиції (співвідношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

В реальних лужних в'язучих системах замість синтезованих цеолітів із сформованою кристалічною структурою використовували реакційні суміші складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-10)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, які залежно від умов обробки забезпечували формування цеолітоподібних новоутворень з різним ступенем удосконалення структури. Методика приготування реакційних сумішей та вивчення ступеня їх спучування подібна до методики, що була застосована для вивчення модельних систем. При дослідженні реакційних сумішей були вивчені особливості формування структури матеріалу залежно від співвідношення основних оксидів у системі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-10)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ на стадіях гідратації (температура 80±5°C, W=98%) та дегідратації (T=500°C).

При цьому вибір інтервалів варіювання співвідношення оксидів був прийнятий з урахуванням результатів дослідження модельних систем, кількість молекул води визначена з урахуванням умов забезпечення в'язкості суміші 20-25 см (за приладом Сутарда), яка гарантує необхідну покривну здатність паст при їх нанесенні на підложку.

Дослідження процесів структуроутворення реакційних сумішей (рис.1) показало, що при гідратації композицій складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ продукти твердження представлені гарнітом $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (d - 0.491; 0.442; 0.363; 0.333; 0.319; 0.304; 0.265; 0.243 нм) і NaX - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (d - 0.579; 0.384; 0.335; 0.269; 0.290 нм) (рис.1, кр.1), після дегідратації яких формуються відповідно - натроліт і анальцим,

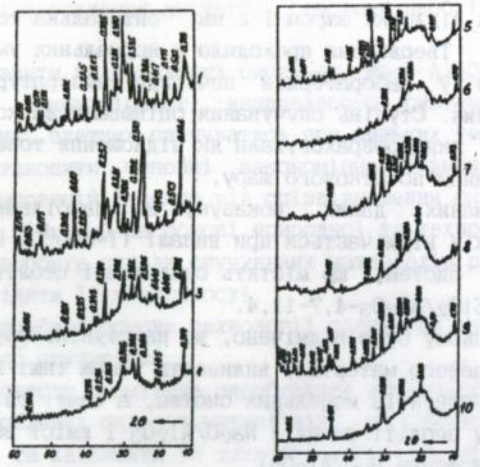


Рис.1-Рентгенограми продуктів гідратації (кр.1,3,5,7,9) і дегідратації (кр.2,4,6,8,10) в'яжучих композицій складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (кр.1,2), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (кр.3,4), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (кр.5,6), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (кр.7,8), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (кр.9,10)

для яких характерна наявність молекул води, міцно зв'язаних катіонами з атомами кисню каркаса (рис.1, кр.2).

При гідратації композиції складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (рис.1, кр.3) утворюється Na - анальцим ($d = 0.304; 0.269; 0.250; 0.222; 0.205$ нм) та менша кількість Na-гароніту ($d = 0.491; 0.442; 0.353; 0.333; 0.319; 0.304; 0.265; 0.243; 0.225$ нм). Після випалювання цієї композиції при $T=500^\circ\text{C}$ новоутворення представлені аморфізованими структурами, близькими за складом до цеоліту P - $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3.3-5.3)\text{SiO}_2 \cdot (4.3-5.7)\text{H}_2\text{O}$ ($d = 0.720; 0.500; 0.434; 0.408; 0.358; 0.345; 0.335; 0.319; 0.251$ нм), який подібний природному цеоліту жисмондіну (рис.1, кр.4). Каркас цеоліта при дегідратації стискається до $d=0,96$ нм, об'єм зменшується на 31%.

При гідратації композиції $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (рис.1, кр.5) склад новоутворень представлено геїландитом $\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_7\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($d=0.489; 0.356; 0.307; 0.280; 0.266; 0.243; 0.227; 0.201; 0.166$ нм) і залишками метакооліну, що непрореагу-

вав. Після термообробки спостерігається аморфізація структури, піки гейландиту майже не фіксуються, залишаються лише дифракційні відбитки метакаолину (рис.1, кр.6).

При гідратації композиції складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ і $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (рис.1, кр.7 і 9) гідратні новоутворення представлені Na - морденітом ($d = 0.407; 0.356; 0.332; 0.283; 0.199$ нм). Після термообробки при 500°C зафіксовані залишки морденіту ($d=0.407; 0.356; 0.338; 0.282; 0.199$ нм) (рис.1, кр.8 і 10).

Визначення ступеня спучування композицій проводили аналогічно, як і при дослідженні модельних систем.

Аналіз одержаних даних дозволяє відмітити, що найбільшим коефіцієнтом спучування відрізняється композиція, склад реакційної суміші якої відповідає формулі $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$.

Таким чином, здатність до спучування лужних алюмосилікатних композицій визначається фазовим складом продуктів гідратації, який повинен бути представлений цеолітоподібними новоутвореннями групи гейландиту $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_7 \cdot \text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Згідно з результатами електронної мікроскопії при відносно малих збільшеннях $\times 100$ структура спученого матеріалу на основі реакційної суміші складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ може бути визначена як ніздрювата з рівномірно розподіленою пористістю. При більших збільшеннях до $\times 5000$ у структурі матеріалу фіксуються закономірно розташовані каркасні елементи, що містять цеолітові вікна.

Структура, що утворилася, одержана на основі реакційної суміші складу гейландиту ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$), за своїм характером подібна структурі, яка була одержана на основі природного цеоліта (клиноптилоліта) і рідкого скла. В останньому випадку фіксується більш удосконалена каркасна структура, основні елементи якої представлені загнутими, листоподібними агрегатами, які характерні для продуктів дегідратації цеолітів групи гейландиту.

Особливістю мінералів групи гейландиту є їх низькотемпературна дегідратація (до 300°C) з частковою або повною аморфізацією структури. Цеоліти цієї групи відрізняються також найменшою термостійкістю і характеризуються неворотними змінами структури після термообробки у інтервалі температур $T=150-250^\circ\text{C}$.

При дослідженні реакційних сумішей складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-10)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, що тверднуть у нормальних умовах ($T=20^\circ\text{C}$, $w=35-45\%$), оптимальні співвідношення оксидів $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, які забезпечують одержання композиції з максималь-

ним коефіцієнтом спучування, були встановлені з використанням 2-х факторного трьохрівневого метода планування експерименту.

Аналіз експериментальних даних у поєднанні з результатами математичної обробки і їх графічної інтерпретації, дозволяє оцінити вплив досліджуваних факторів на коефіцієнт спучування. З усіх факторів найбільш вагомим є відношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ у реакційній суміші. Підвищення цього відношення до величини 6-7 призводить до підвищення коефіцієнта спучування композиції, при цьому відношення $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ повинно змінюватись у межах 1-1,2. При меншому співвідношенні вказаних оксидів відмічається недостатня кількість катіонів для побудови решітки цеоліта, а при збільшенні відношення $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до 2-3 - кристалізуються різновиди цеолітів, що збіднені на кремнезем.

Вплив кількості води у синтезованих системах на ступінь спучування композиції досліджували, використовуючи алюмосилікатну композицію складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ з фіксованими значеннями відношення оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, при цьому відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ змінювали у межах від 15 до 25.

Склад новоутворень реакційних сумішей при зміні співвідношення оксидів $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ у зазначених межах (15-25) суттєво не змінюється, однак змінюється швидкість їх формування у часі. Найбільш оптимальною швидкістю синтезу цеолітоподібних новоутворень, яка забезпечує максимальний коефіцієнт спучування, відзначаються композиції з відношенням оксидів $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -22-24.

Таким чином, визначено оптимальне співвідношення оксидів у системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, а саме: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -6-7, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1-1,3 і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -22-24, яке забезпечує формування цеолітоподібних новоутворень, здатних до дегідратації із збільшенням об'єму при $T=150-250^\circ\text{C}$ за рахунок наявності у їх порожнинах разорієнтованих молекул води, що поєднані слабкими водневими зв'язками.

Встановлені закономірності і принципи формування спучуваних композицій на основі лужних в'язучих систем були використані для одержання різних матеріалів: легких спучених заповнювачів, вогнезахисних покриттів і теплоізоляційних матеріалів, що спучуються.

Вивчена можливість одержання легкого спученого заповнювача на основі лужних в'язучих систем з використанням відомої технології виробництва спучених матеріалів на основі рідкого скла.

У якості наповнювачів у розчин високомодульного рідкого скла вводили мелені до питомої поверхні $\text{Sp}-350$ kg/m^3 синтетичні це-

оліти, у яких відношення оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ змінювалось у межах від 2,4 до 115,58.

Розчинні суміші готували шляхом перемішування у лабораторно-му змішувачі рідкого скла і цеоліту у співвідношенні 4:1 по масі. Після грануляції матеріал витримували у розчині хлориду кальцію CaCl_2 ($\rho=1350 \text{ кг/м}^3$) на протязі 8-10 годин для утворення на поверхні гранул кремнегеля, який у подальшому запобігає їх злипанню і забезпечує необхідну міцність. Вологий гранулят підсушували у сушильній шафі при температурі $T=60-70^\circ\text{C}$.

Спучування заповнювача проводили у лабораторній печі при температурі $450-500^\circ\text{C}$ на протязі 7-10 хвилин.

Одержанні дані корелюють з даними, встановленими при вивченні модельних систем і свідчать, що максиміальний коефіцієнт спучування досягається при використанні алюмосилікатної системи, у якій відношення оксидів становить $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=4,7-11,4$. Коефіцієнт спучування гранулята на основі синтетичних цеолітів нижче, ніж коефіцієнт спучування гранулята на основі рідкого скла без наповнювачів, однак міцність заповнювача з наповнювачем вища у 2 рази (міцність при стиску у циліндрі становить $0,56 \text{ МПа}$ і $0,22 \text{ МПа}$ відповідно, при цьому коефіцієнт розм'якшення заповнювача складає $0,7$ і $0,35$ відповідно).

Також одержано легкий спучений заповнювач на основі реакційної суміші системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, і показано, що як і у випадку для покриттів, формування оптимальної структури легкого спученого заповнювача спостерігається при використанні реакційних сумішей складу: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=6-7$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1-1,3$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=20-25$. Спучений заповнювач характеризується наступними властивостями: коефіцієнт спучування $K_c > 3$; міцність при стиску у циліндрі $R=0,65-0,75 \text{ МПа}$; коефіцієнт розм'якшення $K_p=0,8$; насипна густина $\rho=120-140 \text{ кг/м}^3$.

Розроблені композиції на основі природної і техногенної сировини були вибрані як зв'язуюче для одержання вогнезахисних покриттів, що спучуються. З метою регулювання фізико-механічних характеристик до складу зв'язуючого вводили мінеральні наповнювачі.

Вибір наповнювачів проводили за рядом критеріїв з урахуванням їх здатності спучуватися при підвищенні температури, не перешкоджати спученню алюмосилікатного зв'язуючого, покращувати механічні характеристики одержанного матеріалу, а також виділяти при спученні гази, які перешкоджають розвитку пожежі. При вив-

ченні впливу наповнювачів різної природи на процес спучування композиції в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ показано, що найбільш ефективні (максимальний коефіцієнт спучування $K_s > 20$ і міцність спученого шару до 3,5 МПа) склади, що містять добавки перліту, карбіду кремнію, карбонату кальцію у кількості 20%, в останньому випадку також виділяється газова фаза CO_2 , що перешкоджає розвитку пожежі.

З метою одержання наповнювача, який відповідає усім висунутим вимогам, за допомогою симплекс-решітчатого методу був оптимізований склад комплексного наповнювача і встановлено, що одержання композиції з максимальним коефіцієнтом спучування ($K_s=20-22$) можливо при використанні комплексної добавки, яка складається з 12% CaCO_3 , 4% бури і 8% перліту.

Вимогами, що висуваються до вогнезахисних спучуваних матеріалів, передбачається утворення теплоізолюючого пористого шару на поверхні захищеної конструкції. Формування такого шару при спученні вогнезахисного покриття може бути досягнуто за рахунок введення до складу композиції гранулята - напівфабриката виробництва легкого спученого заповнювача на основі лужних в'язучих систем.

Можливість синтезу спучуваних покриттів з максимальним коефіцієнтом спучування і експлуатаційними характеристиками, що регулюються, була реалізована за допомогою Д-оптимального 4-х факторного плану експеримента (несиметричний план "куб на кубі").

Аналіз одержаних даних показує, що максимальним коефіцієнтом спучування відрізняються композити, що містять у якості зв'язуючого реакційні суміші з відношенням оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ рівним 6, і гранулят оптимального складу (фракції 2-4 мм) у кількості 70% зверх маси зв'язуючого. При цьому, якщо розглядати умови спучення всього композиційного матеріалу в цілому, час витримування зв'язуючого до нанесення на підложку суттєво не впливає на зміну коефіцієнта спучування, а температура тверднення, яка забезпечує одержання матеріалу з максимальною здатністю до спучування, наближається до температури, яка відповідає нормальним умовам тверднення (20°C).

Фізико-механічні та спеціальні властивості неорганічних спучуваних покриттів були досліджені згідно з існуючими нормативними документами.

Одержані неорганічні вогнезахисні покриття відрізняються ко-

ефіцієнтом спучування Кс-20-23, загальна пористість спученого шару 92-97%, теплопровідність $\lambda=0,041-0,065$ Вт/м $^{\circ}$ С, міцність при стиску (R_{ст}=4,6 МПа), адгезія до металу - (0,78-0,84 МПа), водопоглинання не перевищує 10%. Також розроблені спучувані покриття задовольняють вимогам ГОСТ 25131-82, є стійкими при зберіганні у умовах підвищеної вологості (65-75%), витримують до 12 циклів наперемінного зволоження і висушування із збереженням експлуатаційних характеристик та здатності до спучування.

Вогнестійкість спучуваних неорганічних покриттів, які використовуються для вогнезахисту металевих конструкцій, була досліджена на лабораторній установці конструкції Українського науково-дослідного інституту Пожежної Безпеки (УкрНДІПБ, м.Київ). Для випробування використовували зразки-пластини 200*200*40 мм, захищені неорганічним покриттям. Нагрів зразків проводили за стандартною кривою пожежі відповідно до міжнародних стандартів СТ СЕВ 1000-88. Результати випробувань зразків з покриттям показали, що їх вогнестійкість залежно від товщини металу становить від 52 до 58 хвилин, у той час як незахищений метал має межу вогнестійкості 15 хвилин. При візуальному огляді зразків не спостерігається відлущення чи сповзання покриття з підложки.

Перевірку вогнезахисної здатності неорганічних спучуваних покриттів проводили шляхом випробувань сталевих колон коробчатого перерізу 200*200*11 мм (висота 1700 мм) за методикою ВНДІПО. Випробування елементів конструкцій виконано у вогневій камері на полігоні УкрНДІПБ (м.Київ). Результати натурних випробувань підтвердили ефективність використання лужних в'язучих систем для вогнезахисту сталевих конструкцій, межа вогнестійкості яких підвищується з 0,25 години (для незахищених конструкцій) до 1 години (для конструкцій з вогнезахисним покриттям товщиною 2-3 мм до пожежі і 50-60 мм - після пожежі).

Основні характеристики розроблених складів покриттів і відомих аналогів представлені у таблиці 1.

В цілому, можна відмітити, що розроблені покриття відповідають вимогам, що висуваються до покриттів такого призначення, але відрізняються очевидною перевагою у порівнянні з відомими аналогами на основі органічних речовин: запропонований склад вогнезахисних покриттів повністю екологічно безпечний, негорючий, при спучуванні не спостерігається утворення диму і виділення токсичних газів (заявка на винахід N 96124591).

Таблиця 1-Основні характеристики спучуваних вогнезахисних покриттів на основі лужних в'язучих систем та відомих аналогів

Показники	Одиниці виміру	Покриття складу:		
		ВІМ-2	ОВК-2	запропонований
Щільність:				
- свіжнанесеного	кг/м ³	1300	1250	1170-1190
- спучуваного	кг/м ³	162-168	155-160	145-152
Межа вогнестійкості	хв	43-46	55-63	55-60
Адгезія при відриві	МПа	0,83-0,86	0,81-0,95	0,78-0,84
Температура початку спучування	°С	185-190	170-185	200-220
Межа міцності:				
- при згині	МПа	4,9-5,6	7,7-8,4	5,8-7,4
- при стиску	МПа	8,7-9,5	14,5-16	11,2-13,7
- при стиску спученого шару	МПа	-	0,20-0,22	2,3-4,5
Коефіцієнт спучування	-	3-3,5	9-11	15-23

Запропоновані склади спучуваних матеріалів були використані для одержання теплоізоляційних матеріалів, технологія виробництва яких співпадає з технологією виробництва вогнезахисних спучуваних покриттів, однак після тверднення нанесені композиції підлягають спученню при нагріванні до $T=500^{\circ}\text{C}$. Одержаний матеріал характеризується міцністю при стиску $R_{ст}=3,8-4,2$ МПа, теплопровідністю $\lambda=0,041-0,065$ Вт/м³°С, і відповідає вимогам, що висуваються до теплоізоляційних матеріалів.

Розроблені склади були використані в промислових умовах при виготовленні теплоізоляційної футеровки печей випалювання на лінії по виробництву фарфору акціонерного товариства "Тікос" (м. Біла Церква). Економічний ефект від впровадження запропонованого футеровочного матеріалу (при урахуванні лише собівартості матеріалів на 1м³) складає 319, 38 гр.

За результатами дослідно-промислового впровадження запропонованого матеріалу розроблено та затверджено ТР 16403272-30-97 "Технологічний регламент на виробництво неорганічних композицій, що спучуються, на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого".

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Встановлена принципова можливість одержання спучуваних екологічно безпечних неорганічних матеріалів в системі $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2-m\text{H}_2\text{O}$, які є альтернативою відомих аналогам на

основі органічних речовин. Показано, що спучування композицій обумовлено направленим синтезом у складі продуктів гідратації новоутворень цеолітоподібної структури, здатних до низькотемпературної дегідратації з частковою або повною аморфізацією структури.

2. На модельних системах показано взаємозв'язок між складом і структурою цеолітоподібних новоутворень і їх здатністю до спучування в інтервалі температур 150-250°C.

3. З використанням комплексу фізико-хімічних методів досліджень (РФА, ДТА, ІЧС, електронної мікроскопії) встановлені основні закономірності одержання композицій, що спучуються, в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ на основі природної і техногенної сировини і показано, що максимальний коефіцієнт спучування (15-20) композицій досягається при молярному співвідношенні оксидів у реакційній суміші $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ рівному 6-7.

4. Встановлені основні принципи композиційної побудови реакційних сумішей для одержання композицій, що спучуються: в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ направлений синтез цеолітоподібних новоутворень групи гейландиту, при якому досягається максимальний ступінь спучування композиції, забезпечується при співвідношенні оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - 6-7, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1-1,3 і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -22-24.

5. Розроблені основи технології одержання і склади спучуваних матеріалів на основі лужних в'язучих систем, які можливо використовувати у якості легкого спученого заповнювача, теплоізоляційних композицій та вогнезахисних спучуваних покриттів.

6. Розроблено легкий спучений заповнювач, який одержано за технологією виробництва склопору, з використанням модельних систем і реакційних сумішей складу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6-8)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Показано, що легкий спучений заповнювач, отриманий з використанням реакційної суміші з співвідношенням оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -6-7, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -1-1,3 і $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -20-25 характеризується наступними властивостями: коефіцієнтом спучування $K_v > 3$; міцністю при стиску у циліндрі R=0,65-0,75 МПа; коефіцієнтом розм'якшення K_p -0,8; насипною густиною ρ -120-140 кг/м³.

7. Розроблені склади і основи технології одержання вогнезахисних спучуваних покриттів на основі реакційних сумішей з відношенням оксидів, що забезпечує одержання матеріалу з максимальним коефіцієнтом спучування. Формування ніздровато-порової структури спученого шару досягнуто за рахунок введення до складу покриттів

грануляту, попередньо виготовленого з реакційної суміші за технологією одержання склопору і комплексного мінерального наповнювача.

Сформульовані критерії вибору наповнювачів різної хімічної природи для одержання вогнезахисних спучуваних покриттів з регульованими характеристиками.

8. Вивчені властивості розроблених спучуваних вогнезахисних покриттів з використанням математичних методів планування експерименту і досліджено вплив складу і технологічних параметрів на коефіцієнт спучування покриттів. Встановлено, що домінуючими факторами при одержанні матеріалу з максимальним коефіцієнтом спучування (Кс-23) є "фактори складу" - відношення оксидів $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ у реакційній суміші (від 6 до 7) і кількість грануляту (65-75% зверх маси зв'язуючого). Показано, що при введених грануляту оптимального складу (фракції 2-4 мм) та в необхідній кількості формується структура спученого композиту (Кс-20-23) із загальною пористістю 92-97%, теплопровідністю $\lambda=0,041-0,065$ Вт/м $^\circ\text{C}$, при цьому міцність при стиску складає (Rст-4,6 МПа), адгезія до металу - (0,78 - 0,84 МПа), водопоглинання не перевищує 10 %.

9. Розроблені основи технології одержання теплоізоляційних матеріалів з використанням реакційних сумішей, що спучуються, і гранулята на основі лужних в'язучих систем. Використання спучування затверділих композицій при $T=500^\circ\text{C}$ забезпечує одержання теплоізоляційних матеріалів ніздроватої структури з покращеними експлуатаційними характеристиками (коефіцієнт конструктивної якості К-20, коефіцієнт теплопровідності $\lambda=0,041-0,065$ Вт/м $^\circ\text{C}$, міцність при стиску Rс-3,8-4,2 МПа).

10. Проведено впровадження розроблених вогнезахисних спучуваних покриттів на дослідному полігоні УкрНДІ Пожежної Безпеки (м.Київ). Межа вогнестійкості сталевих конструкцій з запропонованим покриттям складає 1 годину. Ця величина співпадає з межею вогнестійкості конструкцій, захищених традиційними складами на основі органічних компонентів (ВІМ-2, ОБК-2), однак при цьому спостерігається відсутність димоутворення і виділення токсичних газів.

11. Розроблені склади теплоізоляційних спучуваних покриттів використані при футеровці корпусу печей випалювання на лінії по виробництву фарфору АТ "Тікос" (м.Біла Церква). Одержано теплоізоляційний матеріал, який характеризується коефіцієнтом спучування Кс-15-17,5, міцністю при стиску 3,8-4,2 МПа, коефіцієнтом теплопровідності 0,065 Вт/м $^\circ\text{C}$, адгезією до керамічного муфеля.

печі- 4,8-5,0 МПа.

Економічний ефект від впровадження розробки (319,38 гр. на m^3 теплоізоляції) досягнуто за рахунок використання місцевої не-дефіцитної природної сировини та спрощення технологічного процесу виготовлення теплоізоляційних виробів.

Основні положення дисертації викладені у таких роботах:

1. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Суханевич М.В. Розробка фізико-хімічних основ направленої синтезу неорганічних в'язучих в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ для отримання екологічно безпечних спучуваних матеріалів // Журнал "Будівництво України", N 2, 1997, с. 46-49.

2. Sukhanevich M. Heat -corrosion resistant protective coatings based on aluminosilicate binders // Alkaline Cements and Concretes: Proc. 1st Int. Conf. - Kiev., 1994, v. II, p.1075-1083.

3. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Огнезащитные вспучивающиеся алюмосиликатные покрытия // Сб. "Проблемы огнезащиты строительных материалов и конструкций", Львов, 1994, с. 31-34.

4. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Использование щелочных вяжущих систем для решения проблем огнезащиты конструкций // Сб. тр. "Проблемы пожарной безопасности" К., 1995, с.344

5. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Теплоизоляционные вспучивающиеся покрытия на основе щелочных алюмосиликатных связок // Сб. тр. 35 межд. семинара "Моделирование и вычислительный эксперимент в материаловедении", МОК'35, Одесса, 1996, с.46.

6. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Оптимизация состава огнезащитных вспучивающихся покрытий в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6-8)\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // Сб. тр. 36 междун. семинара "Компьютерное материаловедение и обеспечение качества", МОК'36, Одесса, 1997, с.107

7. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В. Термозащитные вспучивающиеся покрытия на основе щелочных связок // Тез. VII Межд. научн.- практ. конф. "Прогрессивные технологии и конструкции в строительстве", С.- Петербург, 1995, с.24

АННОТАЦІЯ

Суханевич М.В. Неорганічні вспучиваючі матеріали на основі щелочних вяжущих систем.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 05.23.05-Строительные материалы и изделия. Киевский государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев, 1997.

В работе теоретически обоснована и практически подтверждена возможность получения вспучивающихся неорганических материалов в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ за счет направленного синтеза цеолитоподобных новообразований группы гейландита, способных вспучиваться при низких температурах (до 300°C). Установлены принципы композиционного построения реакционных смесей на основе щелочных вяжущих систем и наполнителей, обеспечивающие получение вспучивающихся материалов с заданными эксплуатационными характеристиками. Разработаны основы технологии получения предложенных материалов. Результаты работы реализованы в условиях промышленного производства.

Ключевые слова: щелочные вяжущие системы, цеолитоподобные новообразования группы гейландита, вспучивающиеся огнезащитные покрытия, предел огнестойкости.

ANNOTATION

Sukhanevich M.V. Inorganic bloating materials based on alkaline cementitious systems.

Ph.D. Thesis in the speciality 05.23.05 Building Materials and Articles. Kiev State Technical University of Construction and Architecture, Kiev, 1997.

The research substantiates theoretically and in practice the possibility of producing the bloating inorganic materials in a system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ due to directed synthesis of zeolite-like new formations of heulandite group, capable to bloat at low temperatures (up to 300°C). The principles of compositional build-up of reactive mixes based on alkaline cementitious systems and fillers, providing the production of bloating materials with target service properties. The bases of manufacturing technology for materials have been developed. The results of research work are put on commercial scale.

Key words: alkaline cementitious systems, zeolite-like new formations, heulandite, bloating fire-resistance coating, limit of fire-resistance.

Підп. до друку *08.05.97* Формат 60×84^{1/16}.
Папір друк. № 1 . Спосіб друку офсетний. Умовн. друк. арк. 0,93.
Умовн. фарбо-відб. 1,04 . Обл.-вид. арк. 1,0 .
Тираж 100 . Зам. № 1-1402 .

Фірма «ВІПОЛ»
252151, Київ, вул. Волинська, 60.

436310

AB 37813