

агресивна рідка фаза, яка розчиняє близько 70% кварцу, що міститься в масі. Крім того, в цьому розплаві розчиняється аморфний кремнезем, а також Al_2O_3 . Ці процеси зумовлюють значне зниження ТКЛР склофази і підвищують термостійкість керамзитового гравію.

Висновки. Отже, на підставі аналізу одержаних результатів, можна стверджувати, що оксиди заліза та магнію мають особливе значення в нагріванні глинистих мас та формуванні структури керамічного черепка керамзитового гравію. Якщо оксиди заліза сприяють пониженню температури плавлення системи, розчиненню кварцу та інтенсифікації кристалізації розплаву, то оксид магнію призводить до дроблення аніонних комплексів і зменшенню в'язкості. Крім цього, MgO входить до складу склофази, підвищуючи її хімічну стійкість, та сприяє кристалізації кордієриту.

1. Павлов В.Ф. *Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики.* – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с. 2. Павлов В.Ф. *Влияние магниесодержащих добавок на термостойкость изделий из глин различного минералогического состава // Стекло и керамика.* – 1972. – №4. – С. 19–20. 3. Павлов В.Ф. *Способы интенсификации спекания и улучшения свойств керамики // Стекло и керамика.* – 1974. – №8. – С. 14–16. 4. Колесова В.А. *Стеклообразное состояние // Тр. IV Всесоюз. совещания. Изд. АН СССР, 1965.* 5. Павлов В.Ф., Мещерякова И.В. *Влияние ввода оксидов щелочеземельных металлов и железа в состав жидкой фазы на ее реакционную способность и кислотостойкость фарфора // Совершенствование технологии изделий строительной керамики: Сб.тр. / НИИСтройкерамика.* – 1983. – Вып. 52. – С. 84–92.

УДК 620.168: 624.016

О.Г. Невинський*, М.М.Гивлюд**, Я.І. Вахула***

*Національний університет кораблебудування, м. Миколаїв,

**Львівський державний університет безпеки життєдіяльності,

***Національний університет “Львівська політехніка”,

кафедра хімічної технології силікатів

УДОСКОНАЛЕННЯ ВЕРМИКУЛІТО-СИЛІКАТНОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

© Невинський О.Г., Гивлюд М.М., Я.І. Вахула, 2007

Наведені результати досліджень з оптимізації складу та технології виробництва вермикуліто-силікатного конструкційно-оздоблювального матеріалу широкого спектра застосування, що дозволяють одержати матеріал з високими показниками.

The results of researches on optimization composition and technology of reception vermiculit-silica constraction-finishing material of a wide spectrum of application are submitted, which allow to receive a material with high parameters.

Постановка проблеми. Актуальним завданням нашого часу у вітчизняному цивільному і військовому суднобудуванні, так само як і інших галузях промисловості і будівництва є забезпечення пожежної безпеки суден, пасажирських вагонів, промислових і цивільних об'єктів. Беззаперечно, що одним з основних засобів забезпечення пожежної безпеки є застосування у будівництві негорючих і нетоксичних під час пожежі матеріалів і виробів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Широке застосування в цивільному і промисловому будівництві, суднобудуванні та інших галузях знаходять плиткові вермикулітові композиційні матеріали й вироби на їхній основі. Ці матеріали характеризуються певними технічними і експлуатаційними властивостями і, крім того, забезпечують вимоги протипожежної безпеки. Наприклад, дуже поширене використання мають імпортні конструкційно-оздоблювальні плити “Верміпан”(фірма “Келлер”, Швейцарія), “Термакс” (фірма “Ізовольта”, Австрія) тощо [1, 2].

Вітчизняним аналогом цих виробів є матеріал, що виготовляється методом гарячого пресування композиції на основі спученого вермикуліту та лужно-силікатної в'язучої речовини [3, 4]. У суднобудуванні, наприклад, цей матеріал сертифікований і застосовується для формування суднових приміщень, виготовлення дверних блоків, суднових меблів тощо.

Мета роботи. На основі експериментальних досліджень оптимізувати рецептурний склад і вдосконалити технологічний процес виготовлення композитного матеріалу для підвищення його фізико-механічних та експлуатаційних характеристик до рівня сучасних технічних вимог.

Методи дослідження і матеріали. Відповідно до програми був проведений комплекс робіт з удосконалення зазначеного композитного негорючого плиткового матеріалу густиною від 300 до 700 кг/м³. Як основні сировинні компоненти використовували: вермикуліт спучений (ГОСТ 12865-67), нефракціонований, а також розсіяний по фракціях; скло рідке натрієве (ГОСТ 13078-81), різної густини та в'язкості; перлітовий пісок спучений (ГОСТ 10832-83). Як сировинні добавки застосовували модифікатори й армуючі речовини у вигляді емульсій, суспензій, порошоків і диспергованих волокнистих матеріалів, що вводили до композиції на стадії її приготування.

Показниками оцінювання якості слугували: горючість, межа міцності при статичному вигині, сорбційна вологість, водопоглинання, що визначали відповідно до чинних стандартів. Основними етапами дослідження були: визначення оптимального співвідношення основних рецептурних компонентів (вермикуліт : в'язуча речовина : отверджувач); вивчення впливу сировинних додатків (гідрофобізаторів, модифікаторів та армуючих речовин), а також удосконалення технологічних параметрів пресування (ступеня ущільнення матеріалу, часу витримки у пресі, температури пресування тощо).

Термогравіметричний аналіз проводили на апараті Q-1000 фірми MOM до температури 1000 °C зі швидкістю нагрівання 10 град./хв. Петрографічні дослідження виконані на мікроскопах МБС-2 і МІН-8.

Дослідження мікроструктури проб вермикуліто-силікатного матеріалу виконані на скануючому мікроскопі фірми "Jeol" зі свіжовідколених зразків, напилених золотом при збільшенні від 1000 до 3000 разів.

Результати досліджень. Відповідно до технологічного регламенту на проведення експериментальних робіт виготовлення дослідних зразків плитного композитного матеріалу здійснювали за допомогою послідовних операцій: приготування емульсій в'язучої речовини диспергуванням у рідкому склі спеціальних добавок за присутності поверхнево-активної речовини (ПАР); змішування у лабораторному змішувачі твердих дисперсних сировинних компонентів із емульсією в'язучого до одержання однорідної, рихлої, напівсухої маси композиції; формування із неї прес-ковдри у пресформі; термопресування зразків розміром 240×160×20 мм на лабораторному пресі з подальшою витримкою їх у пресформі в стиснутому стані, протягом часу, необхідному для прогрівання; природне сушіння зразків за умов, що виключають деформацію (у вертикальному положенні при температурі не вище 40 – 45 °C), до постійної маси.

Аналіз експериментальних даних, які зображені на рис. 1, свідчить, що оптимальними (з погляду досягнутої міцності і водостійкості відповідних зразків) є прес-композиції, що містять у своєму складі 30 мас.% в'язучої речовини. Зразки матеріалу, до складу яких введено менше 20 %, в'язучої речовини відрізняються підвищеною крихкістю, зразки зі змістом в'язучої речовини більше 40 % – значною густиною при одночасному зниженні міцності.

Відсутність у рецептурі отверджувача (за цих умов його масова частка поділяється пропорційно між іншими компонентами і густина матеріалу дещо знижується) майже не впливає на показники міцності плитного матеріалу за умови, що він не підлягав перед дослідженнями зволоженню. У вологому стані такий матеріал майже повністю втрачає міцність, а після сушіння міцність не досягає 50 % початкового значення. З цього погляду (з урахуванням співвідношення показників матеріалу – густина : міцність) найпридатнішою є композиція, що вміщує 10 % отверджувача.

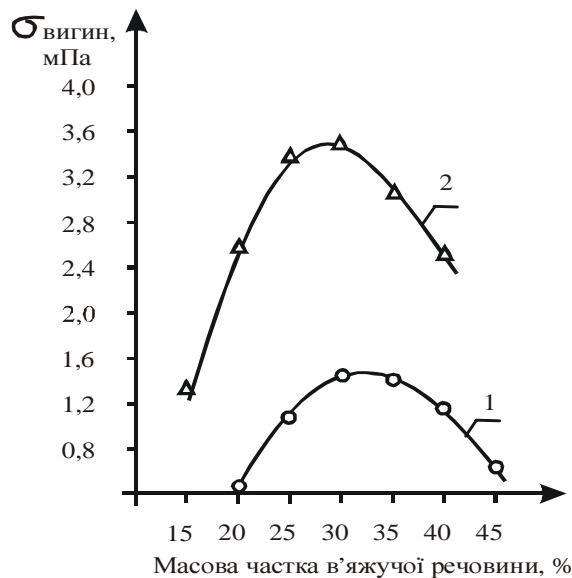


Рис. 1. Вплив вмісту в'язучої речовини на характеристики міцності композиту густиною (кг/м^3): 1 – $400 \pm 5\%$ і 2 – $700 \pm 5\%$

Заміна нефракціонованого вермикуліту у досліджуваній рецептурі на фракціонований забезпечує істотне підвищення міцності матеріалу порівняно з вихідним (у середньому не менш ніж на 20 – 25 %). Як випливає із результатів, показаних на рис. 2, зразки матеріалу з густиною від 500 до 700 кг/м^3 на основі пилоподібної фракції (максимальний розмір частинок до 0,6 мм) відрізняються дуже низькими значеннями міцності. Зразки матеріалу із заданою густиною 350 кг/м^3 з такої фракції вермикуліту виготовити практично неможливо (руйнуються під час виймання з пресформи). Найкращі характеристики мають зразки матеріалу підвищеної густини, виготовлені з застосуванням фракції 1 – 2 мм. Для виготовлення легшого матеріалу краще використовувати вермикуліт фракції 3 – 5 мм.

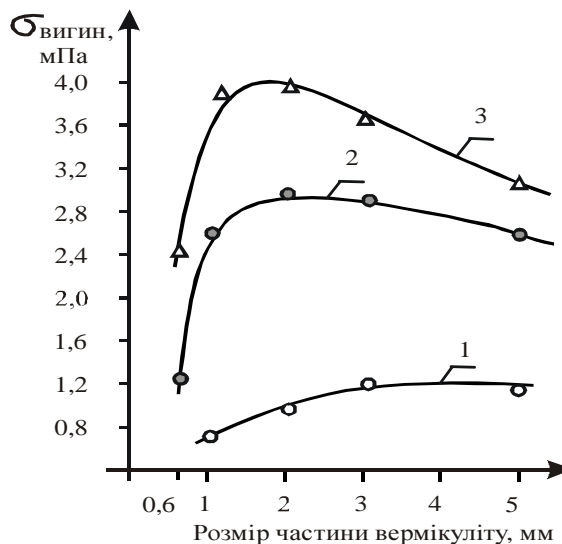


Рис. 2. Залежність показників міцності композиту густиною (кг/м^3): 1 – $350 \pm 5\%$; 2 – $500 \pm 5\%$ і 3 – $700 \pm 5\%$ від фракційного складу вермикуліту

Як армуючі компоненти досліджували каолінове, вермикулітове та базальтове волокно, каолінова і базальтова вата окремо або в суміші. Армуючий компонент перед подрібненням попередньо обробляли розчином ПАР, висушували, подрібнювали на частинки завдовжки не

більше 5 мм. Застосування ПАР забезпечувало можливість роз'єднання волокон і подальше рівномірне їх розповсюдження між частинками наповнювача під час перемішування.

Застосування армуючого компоненту дозволяє ліквідувати внутрішні напруги у матеріалі, запобігає появі мікросілин на поверхні плиткового матеріалу під час остигання, істотно підвищує його фізико-механічні властивості й гарантує при цьому одержання високоякісного продукту.

Згідно з даними табл. 1, включення до складу сировинної суміші обмеженої кількості спученого перліту замість аналогічної кількості спученого вермикуліту (не більше 10 % від маси композиції) сприяє покращанню міцнісних характеристик плиткового матеріалу при одночасному зниженні густини виробу (з незначним збільшенням сорбційної вологості).

Таблиця 1

Вплив добавок спученого перліту на характеристики зразків плиткового матеріалу

Вміст перліту, мас. %	Густина матеріалу, кг/м ³	Межа міцності при згині, мПа	Сорбційна вологість, мас. %
3,0	381	1,35	0,97
5,0	370	1,41	1,05
10,0	354	1,48	1,00
15,0	350	1,27	1,54
20,0	346	1,21	2,01
30,0	338	1,02	3,05

Позитивний вплив на характеристики матеріалу має застосування модифікаторів рідкого натрієвого скла (табл. 2).

Таблиця 2

Результати застосування модифікаторів в'язучої речовини

Матеріал, середня густина якого дорівнює, кг/м ³	Значення межі міцності на згин, мПа, для зразків матеріалу, який виготовлено із використанням		
	немодифікованого рідкого натрієвого скла	рідкого натрієвого скла модифікованого	
		полівінілацетатним клеєм	карбамідним клеєм
300 ± 5%	1,0	1,2	1,4
500 ± 5%	2,2	2,5	2,8
700 ± 5%	3,5	4,0	4,5

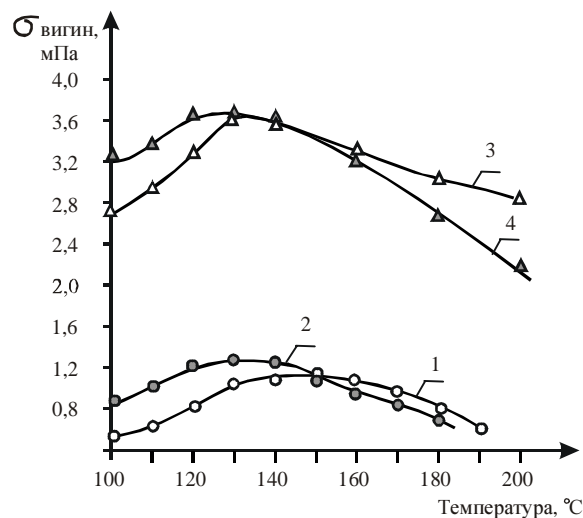


Рис. 3. Вплив температури та часу пресування на характеристики міцності композит з густиною (кг/м³): 1,2 – 400 ± 5% і 3,4 – 700 ± 5%. Час пресування (хв.): 1,3 – 5; 2,4 – 30

Як впливає з даних рис. 3 оптимальним температурним режимом пресування є такий: нагрівання до температури 120 – 140 °С при витримуванні виробу в пресформі протягом періоду, розрахованого із співвідношення 1–1,5 хвилини на 1 мм товщини виробу.

Під час пошуку оптимальної рецептури та режимів пресування, з метою з'ясування причин впливу різних факторів на природу взаємодії компонентів прес-композиції були проведені термогравіметричні, петрографічні й електронно-мікроскопічні дослідження вихідної сировини (спучений вермикуліт Ковдорського родовища) і його композицій на силікатному в'язучому при такому співвідношенні вмісту компонентів (спучений вермикуліт – рідке натрієве скло – натрій гексафлуоросилікат) 60:30:10.

На термогравіметричній кривій вермикуліту спостерігається таке: при 80 – 100 °С він втрачає гігроскопічну вологу, при 200 °С – молекулярну воду і при 790 °С необоротно руйнується при виділенні гідроксильної води з переходом у енстатит (із загальною втратою маси до 16 %), при 835 – 840 °С у пробах відбувається процес поліморфізму.

Силікатне в'язуче основну кількість води (53,2 %) втрачає двічі при $T = 110$ і 450 °С. При подальшому нагріванні спостерігається два поліморфних переходи при $T = 560$ і 590 °С, а при температурі 630 °С розклад із втратою 2,5 % маси.

На термограмах зразків композитного матеріалу видно всі названі ефекти, які належать в'язучій речовині і вермикуліту. Можна зробити висновок, що хімічної взаємодії в'язучого з вермикулітом не відбувається. Однак не виключено, що продукти взаємодії можуть мати ефекти, що збігаються з ефектами вихідних сировинних компонентів.

Проведено петрографічне дослідження структури проб вермикуліту, який є мінералом класу силікатів із загальною формулою $Mg_{0,3-0,5} \cdot (H_2O)_{3-5} \cdot (Mg, Fe, Al)_{2,8-3} \cdot [(Si, Al)_4O_{10}]$ і є триоктаедричною гідрослюдою, у міжпакетному просторі якої знаходяться обмінні катіони з оболонкою з молекул води і зразків композиту на його основі (при збільшенні від 20 до 200 разів).

Досліджені проби вермикуліту являли собою кристали пластинчастого типу псевдогексагональних форм, слабо плеохроїчні, $N_g = 1,565 \pm 0,005$ $N_p = 1,535 \pm 0,005$. Колір від бронзово-жовтого до ясно-сірого.

Досліджували зразки композиту одного складу, відпресовані при однаковому режимі (температура 150 °С, час пресування 30 хв), але різної густини одержуваного матеріалу: від 400 до 1200 кг/м³.

Встановлено, що структура досліджених зразків представлена частками вермикуліту бронзово-жовтого і ясно-сірого кольору розміром від 1 до 3 мм. З'єднувальний матеріал розташовується у вигляді тонких прошарків темнішого кольору ніж вермикуліт. При низьких значеннях густини (400 – 500 кг/м³) матеріал пористий, площа пор досягає 50 %, зерна вермикуліту мають чіткі геометричні розміри і блискучу недеформовану поверхню. Зі збільшенням середньої густини матеріалу до 800 – 850 кг/м³ зменшується площа пор до 5 – 10 %, зерна вермикуліту набувають округлої форми. Спостерігаються розпушені зерна вермикуліту, у яких відбувається руйнування міжпакетних, міжшарових зв'язків. Це дає можливість говорити, що виділення молекулярної води зсувається в область нижчих температур: з 200 – 300 °С до 150 °С. З'являється значна кількість дрібнокристалічного матеріалу білого або молочно-білого кольору, що заповнює пори й покриває поверхню зерен вермикуліту.

При збільшенні густини матеріалу до 1200 кг/м³ була отримана практично максимальна щільність упакування зерен вермикуліту і, відповідно, мінімальна пористість. Цей зразок має єдину блискучу поверхню, де всі зерна вермикуліту і прошарки між ними заповнені склом темно-сірого кольору.

За даними електронної мікроскопії встановлено, що основне руйнування зразка відбувається, як правило, по прошарку в'язучої речовини. На всіх фотографіях не видно чистих пластин вермикуліту.

При низьких температурах пресування (до 110 °С) в'язуче являє собою аморфні плівки. У разі збільшення температури пресування до 180 °С прошарки в'язучої речовини сильно роз-

пушуються парою води, що виділяється безпосередньо з неї і з самого вермикуліту, і є конгломератами безформних пластинчастих частинок, що утворюють форму “стільникової” структури. Розмір частинок коливався від 1 – 2 мк до 12 – 20 мк.

Комплекс проведених досліджень дозволив визначити оптимальний рецептурний склад прес-композицій та удосконалити технологічний процес. На підставі цього виготовлено дослідну партію плиткового конструкційно-оздоблювального матеріалу різної густини. Результати випробувань фізико-механічних і технічних властивостей цього матеріалу наведені у табл. 3.

Таблиця 3

**Деякі характеристики удосконаленого плиткового
конструкційно-оздоблювального матеріалу**

Назва показників і одиниці вимірювання	Значення фізико-механічних і технічних показників для матеріалу густиною (кг/м ³)		
	300 ± 5 %	500 ± 5 %	700 ± 5 %
1. Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,11	0,12	0,14
2. Межа міцності на згин, МПа	1,6	3,5	5,5
3. Водопоглинання, %	25	20	20
4. Вогнестійкість, год.	2,5	2,5	2,5
5. Горючість	негорючий	негорючий	негорючий

Висновки. Аналіз одержаних результатів свідчить про підвищення властивостей плиткового конструкційно-оздоблювального вермикуліто-силікатного матеріалу, порівняно з його аналогами. У той же час досягнений рівень значною мірою обмежений можливостями застосування в'язучої речовини. Робота на шляху удосконалення якості в'язучої речовини і, відповідно, властивостей композитного матеріалу загалом є предметом подальших досліджень.

1. Каталог виробів фірми “Келлер”, Швейцарія. 2. Каталог фірми “Ізовольта”, Австрія. 3. Пат. 37776А Україна, МПК 7 С04В28/26, Е04В1/74 / В.Д.Пугачов, Ю.А.Пасько, О.Г.Невинський та ін. – Опубл. 15.05.2001, Бюл. №4. 4. Пат. 54130А Україна, МПК 7 С04В28/26, Е04В1/74 / О.Г.Невинський – Опубл. 17.02.2003, Бюл. №2.