

УДК 666.9

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

Д-р 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  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$**

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

DOI: <https://doi.org/10.18664/1994-7852.186.2019.186372>

---

*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 щільність, 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 їхніх 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 всіх етапах технології будівельних матеріалів, експлуатації виробів і конструкцій з них є актуальною не тільки для будівельної, але і для суміжних галузей промисловості. У наш час найбільш інтенсивна імплементація досягнень матеріалознавців у вирішенні цієї науково-технічної проблеми спостерігається в розробленні і застосуванні нових видів теплоізоляційних матеріалів. При цьому відносно дешеві теплоізоляційні матеріали з застосуванням органічних компонентів (саман, арболіт, пінополістирольні вироби та інші) все більше заміщуються в будівництві більш дорогими, але стійкими до біокорозії та пожегобезпечними неорганічними матеріалами (піно- і газобетон, керамзит, волокнисті мінеральні плити, наприклад базальтові, та інші). У 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 й 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, у т. ч. такої, що включає відходи різних виробництв, створює необхідні конкурентні умови цих технологій навіть за 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 їхній технології недефіцитні в'язучі (гіпс, вапно, глини та каолін, портланд- і глиноземистий цемент, кремнезоль та інші) і наповнювачі (пісок, шамот, глинозем, шлаки, шамот, перліт та інші). Разом з тим такі матеріали задовольняють за технічними характеристиками вимоги 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, 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 гексаалюмінату кальцію – боніту ( $CA_6$ ). Така тенденція обумовлена не тільки високою теплоізоляційною ефективністю, але і розширеним температурним інтервалом експлуатації (від 1250 до

1750 °С) в особливо агресивних газових середовищах, у тому числі з високим вмістом CO, у 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 і конструкційного футерування агрегатів органічного синтезу й електролізерів, спеціальних захисних екранів для теплоенергетичних установок, а також для виготовлення на їх основі нового покоління шлакоутворюючих і теплоізолюючих сумішей (ШУС і ТІС) для застосування в ковшах конверторної виплавки сталі і в кристалізаторах машин безперервного лиття заготовок. З цих причин розроблення таких теплоізоляційних матеріалів актуальне для різних галузей промисловості.

Фізико-хімічною основою отримання матеріалів системи  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  є відповідна діаграма стану, яка досить детально досліджена у зв'язку з важливістю її підсистем для технології портландцементу, глиноземистого цементу й алюмосилікатних вогнетривів [1–5]. Особливості фазоутворення матеріалів цієї системи залежно від сировинних компонентів, їх передісторії, дисперсності, наявності домішок і введення спеціальних добавок вивчаються досі [6–9]. На думку авторів робіт [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 й особливості термообробки.

**Визначення мети та завдання дослідження.** Викладені обставини визначили мету роботи – дослідити фізико-механічні властивості зразків теплоізоляційних матеріалів воластонітового й 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.** Як основні сировинні матеріали застосовували недефіцитні на українському ринку і відносно дешеві матеріали: гіпс Артемівський марки Г-10; крейду марки ММС-2; кварцовий пісок Новоселівський мелений марки А з питомою поверхнею 4500 см<sup>2</sup>/г; вапно гашене 1 сорту виробництва ПП «Арка-сервіс»; глинозем марки Г00.

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

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів (мас. %)

Найменування	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>2</sub>	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 вібрмоліні з модифікуючою добавкою до повного проходження через сито № 0063. Вапно, гіпс і крейду мололи в кульовому млині (співвідношення куля : матеріал становило 4:1) до повного проходження через сито № 0315. Змішування матеріалів проводили в двовальному лопатевому Z-подібному змішувачі протягом 20 хв, після чого додавали розрахункову кількість водопровідної води і перемішували масу ще 5 хв. 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 й 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 товариства 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 за вимірюванням уявної щільності ( $j$ ), усадки ( $\Delta l$ ) і межі міцності при стисненні ( $\sigma_{ст}$ ). Склади шихти, вологість литтєвої маси ( $W$ ), час закінчення тужавлення ( $\tau$ ), середні значення фізико-механічних властивостей і максимальна температура випалу ( $T$ ) подані в табл. 2.

Таблиця 2

Склади та властивості зразків

Номер складу	Крейда	Гіпс	Пісок	Вапно	Глинозем	W, %	$j$ , г/см <sup>3</sup>	$\sigma_{сж}$ , МПа	$\Delta l$ , %	$\tau$ , хв.	T, °С
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 затужавіли, деформуються при натисканні пальцями.

Склади шихти № 1–15 в перерахунку на оксиди близькі до стехіометрії воластоніту, а № 16–21 – до стехіометрії анортиту. В окремих групах складів застосовували тільки гіпсові в'яжучі (№ 1–4, 8–10, 16–21), а для всіх інших складів застосовували комбіноване вапняно-гіпсове в'яжуче. Наявність у складах шихт сульфату кальцію (гіпс), карбонату кальцію (крейда) і гідрату кальцію (вапно) забезпечує протікання у випаді процесів десульфурзації, 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 випаді протікають не тільки деструктивні процеси, але і синтез новоутворень кристалічних фаз, зростання і орієнтація цих кристалів, утворення зростків, плавлення мікродомішок, поліморфні перетворення:  $\beta$ -CS  $\rightarrow$   $\alpha$ -CS (псевдоволастоніт) при 1125°C;  $\beta$ -кварц  $\rightarrow$  метакристобаліт; триклинний  $\rightarrow$  ромбічний  $\rightarrow$  гексагональний  $\text{CaSO}_2$  та інші. Більшість 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 у закономірностях зміни фізико-механічних властивостей зразків у межах однієї групи складу є аномальні відхилення. Трагування причин прояву відхилень ускладнюється зазначеною складністю структуроутворення матеріалу при випаді.

У складах, близьких за стехіометрією воластоніту, за результатами рентгенофазового аналізу ідентифікують обидві поліморфні модифікації з тенденцією зростання інтенсивностей дифракційних максимумів  $\alpha$ -CS (високотемпературна модифікація, псевдоволастоніт) і зниження інтенсивності  $\beta$ -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 ( $\text{CaSO}_4$ ), кварцу ( $d$  = 0,423; 0,226; 0,213 нм) і кристобаліту ( $d$  = 0,402; 0,313; 0,249 нм). В анортитових складах домінуючою фазою є  $\text{CaSO}_2$  ( $d$  = 0,370; 0,319; 0,269 нм), а всі перераховані вище 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 псевдоволастоніту в складах № 1–15 від 83 до 85 об. % у зразках, обпалених при 1280 °C, вміст  $\beta$ -CS – від 3 до 4 об. %, склофази мало (до 2 об. %), зустрічаються зерна (до 20 мкм) непереродженого кварцу (2–4 об. %) в 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 воластонітом, які мають більш високий показник заломлення (1,631–1,636). Загальний вміст анортиту орієнтовно 80 об. %

**Висновки.** Всі досліджені зразки матеріалів отримано без застосування вигоряючих і спучуючих добавок при порівняно низькотемпературних режимах випаді 1220–1280 °C і стабільно забезпечують низьку уявну щільність (не більше 1,1 г/см<sup>3</sup>), що дозволяє прогнозувати для них середнє значення коефіцієнта тепло-

провідності при 600 °С на рівні 0,25 Вт/(м·К). Характеристики міцності ряду і воластонітового, і анортитового складів перевищують 5 МПа (№ 13–16, 19 за табл. 2) і дозволяють рекомендувати їх як базовий варіант (з подальшим доопрацюванням технології) теплоізоляційних конструкторських виробів для

температур експлуатації 1200 °С (№ 13–15) і 1400 °С (№ 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 «УКРНДІВОВГНЕТРИВІВ ім. А.С. Бережного»*. 2014. № 114. С. 106–115.
7. Волластонит / под 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 «ХПИ»*. 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. Пат. 93092 України. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту. МПК С04В 35/057, 35/16, 35/64, 35/66. № а 200900234; заявл. 13.01.2009; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.
11. Пат. 101580 України. Шихта для синтезу воластоніту. 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 воластоніту. *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 melttable 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) 702-07-16. 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. сільск.-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) 702-07-16. 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.

Статтю прийнято 27.09.2019 р.