

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСФЕР В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Р.К.Ниязбекова, Г.К.Бектурганова,
Л.С.Шанишарова, Н. Веретельников*

Аннотация

В строительной индустрии проблемы материалопотребления, высокой себестоимости и низкого качества стоят особенно остро. Все более широкое применение получают высокоэффективные строительные и технические жаростойкие материалы, обладающие повышенными прочностными характеристиками, улучшенными теплоизоляционными свойствами, высокой долговечностью и рядом других ценных свойств. В нашей стране научные исследования и производство в области жаростойких строительных материалов не получили развития.

Ключевые слова: строительство, жаростойкие материалы, композиты, цемент, микросфера, свойства композитов.

Введение

В связи с интенсивным развитием инновационного подхода в бизнесе, возросли требования к созданию новых композиционных материалов, способных к длительной эксплуатации в жестких условиях - под действием высоких температур, больших и разнообразных механических нагрузок, химически активных сред, излучений и т.д.

Любая техническая проблема, где требуется снижение веса при низкой теплопроводности, высокой

прочности и экономии объема, повышенной устойчивости к эрозии и агрессивным средам может быть решена с применением микросфер [1].

Микросфера - это инновационный промышленный материал, который образуется в составе золы уноса при сжигании углей на ТЭС. Полюе микросферы из золуноса - это легкие сыпучие мелкодисперсные порошки, извлекаемые из зольных отходов тепловых электростанций.

Материалы и методы исследования

Применение микросфер в качестве наполнителей композиционных

материалов определяется удачным сочетанием коммерческих и

технических показателей — наличием ресурсов, невысокой стоимостью, низкой плотностью, высокой прочностью и химической стойкостью. Микросферы широко используются как добавки для производства облегченных бетонов, тампонажных цементов, сухих строительных смесей, огнеупорных материалов, полимерных композиций [2]. Модификация поверхности микросфер позволяет изменять их потребительские свойства,

значительно увеличивая число потенциальных сфер применения. На основе модифицированных микросфер создан облегченный теплоизоляционный конструкционный материал - сферобетон, а также синтезированы сферосорбенты, которые могут использоваться для очистки жидких радиоактивных отходов различного происхождения. Микрофотографии золошлаковых отходов показаны на рисунке 1.



Рисунок 1 - Микрофотографии золошлаковых отходов

При сжигании углей при температурах до 1200-1600 °С органическая часть сгорает с образованием дымовых газов, минеральная часть выделяется в виде твердых соединений и образует пылевидную массу - золу и шлак, в которых содержатся полые сферические частички стекла. Полые зольные алюмосиликатные микросферы - составная часть зол - уноса многих ТЭС. Доля алюмосиликатных

микросфер в общем количестве золы-уноса не велика (не более 1...2 %). Благодаря закрытой пористости и низкой средней, плотности алюмосиликатных микросфер их выделение из золы-уноса возможно выполнить методом флотации. В связи с истощением запасов высокосортных бокситов качество глиноземистого цемента постоянно снижается, так как используемые низкосортные бокситы, что приводит к образованию в цементе

гидравлически инертных соединений, например, геленита, вследствие чего снижаются прочностные характеристики цементного камня. В то же время в золоотвалах огромное количество отходов, количество которых растет с каждым годом, применение которых будет способствовать развитию производства жаростойких теплоизоляционных бетонов. Однако, без обстоятельного

исследования таких отходов и их влияния на гидратацию, твердение, а также эксплуатационные свойства, связанные с применением бетонов в зоне высоких температур и давлений, невозможно их производство [3].

На рисунке 2 видны частички, обладающие различным составом и размером. Наиболее мелкие из частиц уносятся дымовыми газами.

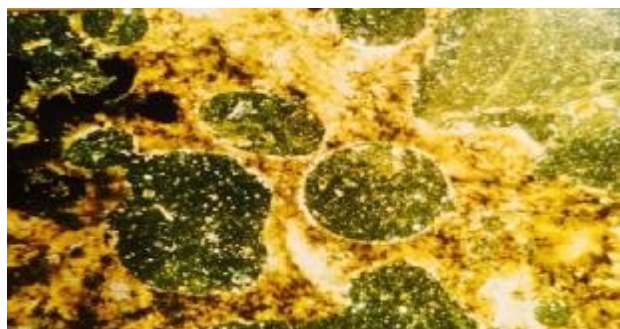


Рисунок 2 - Стекловидные частицы в золошлаковых отходах x 280

Частицы стекла в золошлаковых отходах могут иметь черный цвет из-за присутствия ионов металлов (Рис. 3).

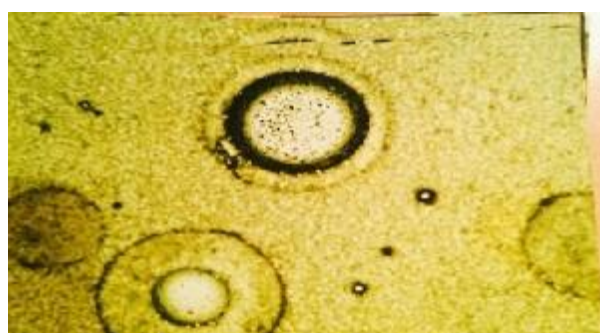


Рисунок 3 - Стекловидные частицы с содержанием металлов x 280

Определение основных показателей золы-уноса из мокрых золоуловителей показало, что в

суспензии содержатся частицы от 10 мкм до 35 мм. В таблице 1

приведен основной усредненный состав золы-уноса

Таблица 1- Состав золы-уноса

Компоненты, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	CaO _{св}
Зола-унос	50.5	24.7	7.4	2.6	1.8	0,3	1,2	0,18

Изучение гранулометрического состава и определение основных показателей после сушки показало следующее в таблице 2.

Таблица 2 - Основные характеристики золы-уноса

Характеристики	Показатели
Влажность, %	0,086
Удельная поверхность, м ² /кг	180
Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	301

Наиболее ценным компонентом золы-уноса являются микросферы, легкая фракция золы уноса, представляющая собой мелкодисперсный порошок, состоящий из полых тонкостенных частиц сферической формы, алюмосиликатного состава. Размер частиц золы-уноса колеблется. Алюмосиликатные полые микросферы представляют собой дисперсный материал, сложенный

полыми микросферами размером от 10 до 200 мкм. Плотность вещества оболочки — 2,4...2,5 г/см; средняя плотность микросфер - 0,6...0,7 г/см; насыпная плотность. Преобладающий (более 80%) размер микросфер - 70...200 мкм. Расчетная удельная поверхность микросфер - 1100... 1200 см²/г. Средний химический состав золы

Таблица 3 - Средний химический состав золы

Компоненты, %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	Na ₂ O	SO ₃	CaO _{св}
Зола-унос	50.5	24.7	7.4	2.6	0,02	1.8	0,3	1,2	0,18

Фазовый составило данным рентгенофазового анализа (рисунок 4):

- преобладающая фаза (до 40 %) - муллит;
- гигроскопичность, % по массе - до 0,15
- теплопроводность в насыпном состоянии - 0,08... 0,13 Вт/мК.
- температурный интервал плавления - 1400... 1550 °С
- температура начала размягчения - $t_p = 1400$ °С

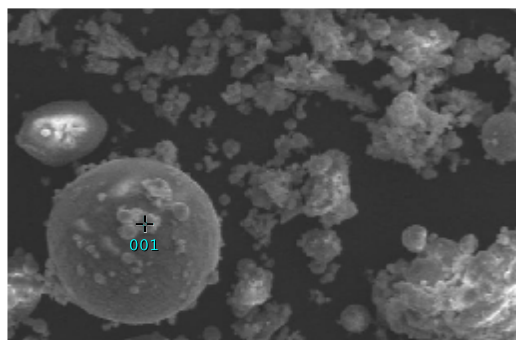


Рисунок 4 - Микрофотография зольных микросфер ТЭЦ-2 г. Астаны

Механические свойства:

- Прочность микросфер, оцениваемая на одноосное сжатие в цилиндре по массе сохранивших целостность («плавающих») гранул:

- при 20 % деформации ($\sigma = 1,69$ МПа) - 82 ... 84 %;

- при 40 % деформации ($\sigma = 3,49$ МПа) - 48 ... 51 %. На изотропное сжатие до 50 % уровня прочности - 30...34 МПа

-Твердость по шкале 5.

- потеря массы в 10 % растворе NaOH - $(8 \pm 0,5)$ %

- потеря массы в 50 % растворе HNO_3 - $(1 \pm 0,1)$ %

Удельная эффективная активность радионуклидов - до 120 Бк/кг.

При разработке жаростойких материалов на основе алюминатных цементов важную роль играют фазовые превращения при температурах свыше 500 °С.

Помимо изучения размеров и форм микросфер в работе ставились задачи определения видов термоактивных фаз составляющих цементного камня на основе глиноземистого цемента при термообработке; изучения структурных изменений при термообработке [5].

Химический анализ алюмосиликатных полых микросфер приведен в таблице 4.

Таблица 4 - Химический анализ алюмосиликатных полых микросфер

Элемент	Содержание элемента %	Оксид	Содержание оксида, %
Na	0,45	Na ₂ O	0,68
Mg	0,40	MgO	0,78
Al	12,33	Al ₂ O ₃	30,10
Si	20,23	SiO ₂	58,21
K	1,87	K ₂ O	4,22
Ca	0,47	CaO,	1,26
1	2	3	4
Ti	0,25	TiO ₂	0,96
Fe	0,99	Fe ₂ O ₃	3,79

В работе применялся супепластификатор ПМФ-НЛК. Выбор пластификатора обусловлен распространенностью его на рынке, эффективностью его воздействия на свойства цементных и бетонных смесей. Это добавка максимально отвечала требованиям по

подвижности и срокам схватывания.

В результате выполненных экспериментов были разработаны составы для жаростойких бетонов. В таблице 5 приведены составы жаростойких бетонов на основе алюмосиликатных полых микросфер [6].

Таблица 5 - Составы и свойства жаростойких композиций на основе алюмосиликатных полых микросфер (на 1 м³ раствора)

Цемент	В/Ц	Расход компонентов, % от веса цемента	
		ПМФ-НЛК	Микросферы
Глиноземистый	0,30	0,1	3
Глиноземистый	0,26	0,2	3
Глиноземистый	0,26	0,2	1

ПЦ	0,28	0,2	3
ПЦ	0,28	0,15	3
РЦ	0,30	0,2	1
РЦ	0,29	0,15	3
РЦ	0,28	0,2	5

В работе подвергались испытаниям образцы-призмы размерами 4x4x16 см через 28 суток твердения. Результаты испытания оптимальных составов приведены в таблице 6, откуда видно, что микросферы оказывают упрочняющее действие на

композит. В то же время, в случаях с глиноземистым и расширяющимся цементами, в силу присутствия быстрогидратирующихся алюминатных фаз, необходимо применение оптимального количества пластификатора.

Таблица 6 - Прочность образцов с добавками микросфер через 28 суток твердения

Цемент	Прочность в 28 сут, МПа,
Глиноземистый	57,2
Глиноземистый	59,1
Глиноземистый	59
ПЦ	54,15
ПЦ	53,15
РЦ	56,6
РЦ	58,5
РЦ	59,2

Несмотря на нейтральность поверхностей, как предполагалось, на границе с известково-гипсовой водой микросферы имели большой положительный заряд. Вероятно, заряд обусловлен присутствием пластификатора и микротрещинами в поверхностном слое. Исследование на термостойкость проводили путем спекания полученных образцов при температуре 200, 500, 1500 °С в лабораторной печи. После чего рентгенофазовым анализом было определено наличие гидратных фаз алюминия. Отмечено, положительное влияние микросфер на фазовые процессы. Вероятно,

(рис. 9).

что микросферы плотно упаковывают структуру тем самым способствуют переходу алюминатных фаз в более стабильные фазы [7].

Структура затвердевших образцов изучалась с помощью электронной и растровой микроскопии. На фотографиях шлифов видно, что микросферы в образцах, не подвергшихся термообработке, играют роль микронаполнителя (рис. 5,6,7,8). В образцах, подвергшихся термообработке при температуре 1500 °С, произошли физико-химические, фазовые изменения, что сказалось на структуре и свойствах материалов

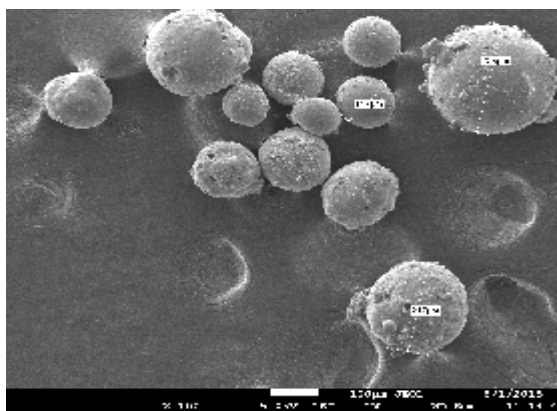


Рисунок 5 - Микросферы золы

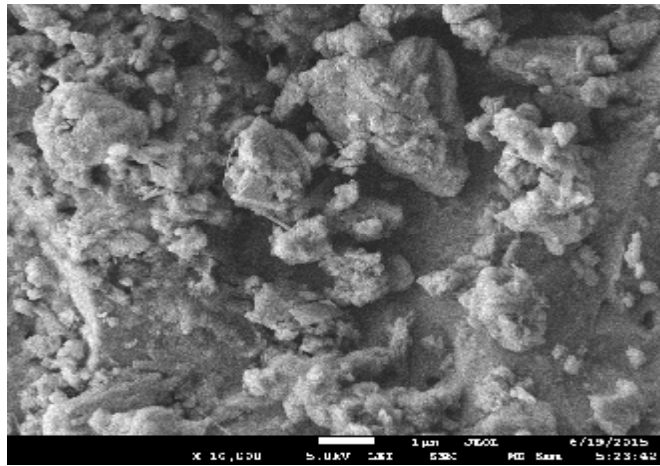


Рисунок 6 - Гидратированный глиноземистый цемент

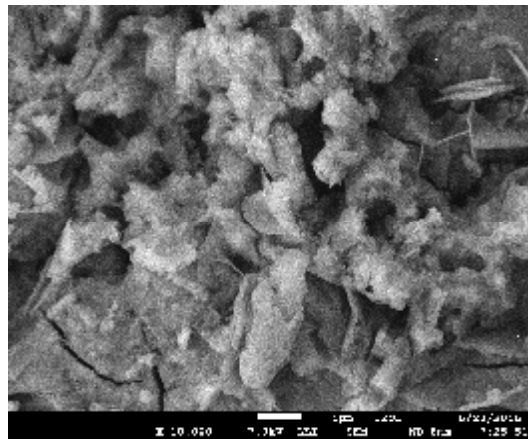


Рисунок 7- Гидратированный глиноземистый цемент с добавкой 0,1% СП ПМФ-НЛК

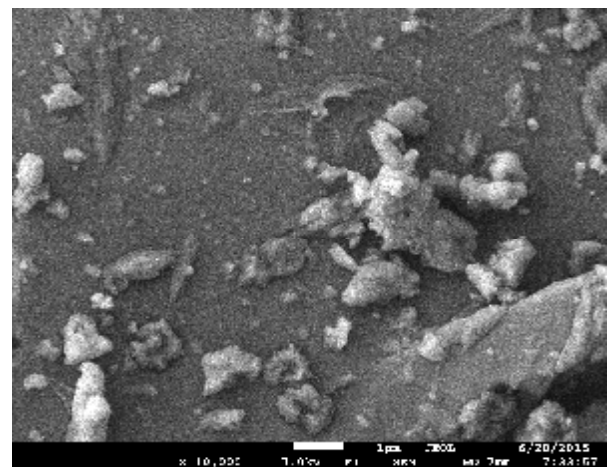
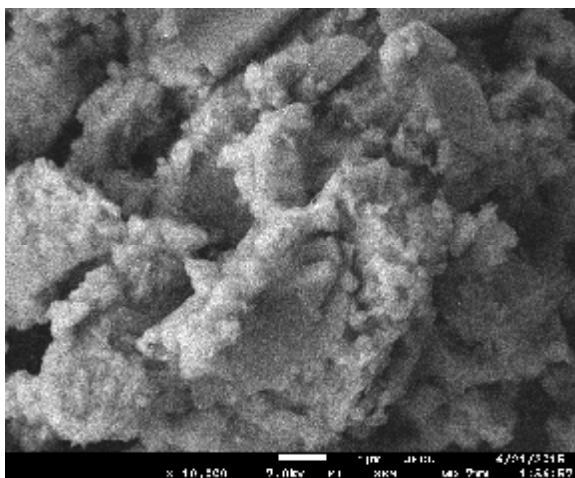


Рисунок 8 - Микрофотографии гидратированных образцов с добавками,

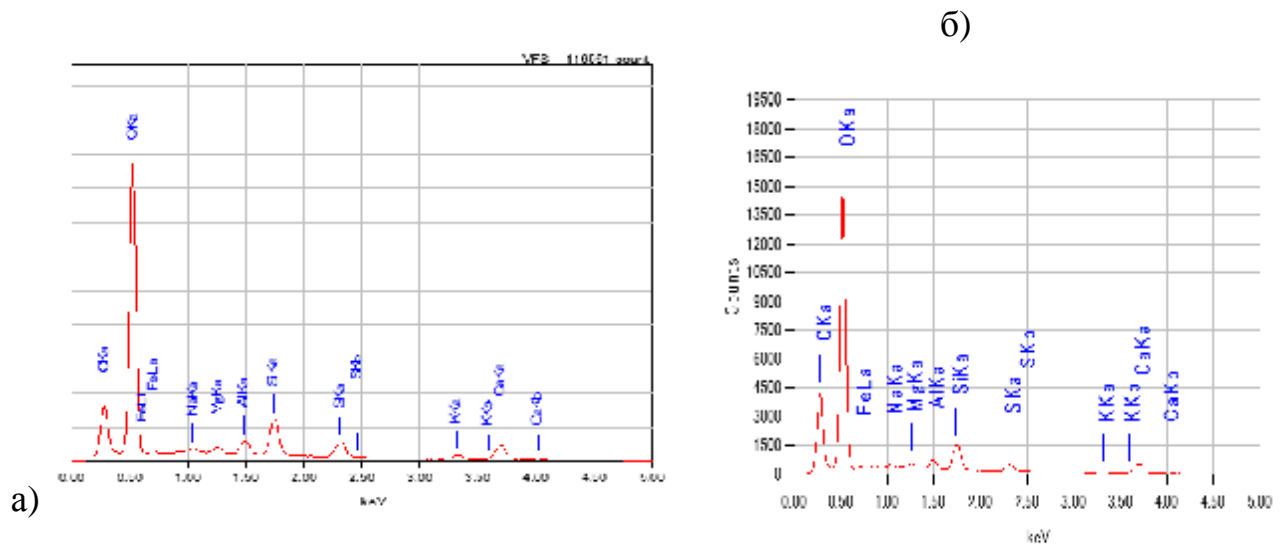


Рисунок 9 - Изменение интенсивностей составляющих фаз глиноземистого цемента

а) без микрофер; б) с 3% микрофер

Заключение

По данным исследования можно сделать вывод о том, что микроферы из зол-уноса обладают рядом преимуществ в сравнении с известными легковесными материалами (асбест, пемза, керамзит, стеклянные микроферы, вспученный перлит). Достоинства таких микрофер состоят в следующем: высокая дисперсность

обеспечивает создание гомогенных структур даже в тонких слоях материалов; возможность образования закрытопористых полостей в материалах; низкая плотность; высокая прочность на изотропное сжатие; повышенная термостойкость и стойкость в агрессивных средах [8,9,10].

Список литературы

- 1) Niyazbekova R.K., Negim E.M., Yeligbayeva G.Zh., Rakhmetullayeva R., Mamutova A.A., Iskakov R., Sakhy M., Mun G.A. Studying physic-mechanical properties of cement pastes in presences of blend polymer as chemical admixtures. International journal of Basic and Applied science (Impact Factor 1.2) International Journal of Basic and Applied Sciences, 4 (3) (2015), p. 297-302
- 2) Ayoub M.M.H, Nasr H.E., Darweesh M.H.H. and Negim S.M. Synthesis, Characterization and Cement Application of Vinyl Acetate Water-Soluble Graft Polymers // J. Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. Vol. 44, № 2. – P. 305-319

3) El-Sayed Moussa Negim, Mahyuddin Ramli , Saber E. Mansour, Bahruddin Saad, and Muhammad Idris. Synthesis, Characterization, and cement application of maleic anhydride water-soluble grafted polymer. J. of World Applied Science. 10(4): 443-450, 2010.

4) Saber E. Mansour, Osama A. Desouky, Hamid Khatab, El-Sayed Moussa Negim and Muhammad Idris Saleh. Characterization of blended Portland cement with the Libyan steelmaking slag. World Journal of Chemistry 5(2): 87-94, 2010.

5) El-Sayed Moussa Negim, Jamal Khatib, Mahyuddin Ramli, Bahruddin Saad, Muhammad Idris Saleh. Synthesis and Characterization of Hydrophilic Copolymers as Superplasticizers for Cement Pastes. J. of World Applied Sciences. 10(6): 685-694, 2010.

6) Osama A. Desouky , Saber E. Mansour, El-Sayed Moussa Negim, Wan Ahmad Kamil. Microstructure and current–voltage characteristics of (ZnO – CuO) varistor system in the presence of additive oxides, Cr₂O₃, Bi₂O₃, and NiO. Journal of Current Research in Chemistry, 3(1): 29-48, 2011.

7) Ниязбекова Р.К., Түфексі М., Серикбаев Н.С., Гладких Л.Н. Перспективы использования шлаков в технологии силикатных материалов Труды III Международной научно-практической конференции "Проблемы строительного производства и управления недвижимостью", Кемерово, 2014, С.80-84

8) Ниязбекова Р.К., Сариева Д.З., Отарбаева Л.С. Study of thermo-effective filler structures in addition with oil sludge steelmaking slags for the production of expanded clay Energy technologies conference proceedings 2014, С. 521-528, Istanbul

9) J.M. Khatib, E.S.M. Negim, G. Yilmaz, K.K. Syrmanova, S. Shilibekov. Incorporation of Shredded waste plastic in cement stabilized rammed earth. International Scientific-Partical Conference. Development of Science, Education and Culture of Independent Kazakhstan in Conditions of Global challenges of Modernity. Shymkent, Kazakhstan, pp. 226-229, October 2013

10) Гладких Л.Н. Использование нефтешламов для улучшения качественных показателей цемента Труды III Международной научно-практической конференции "Проблемы строительного производства и управления недвижимостью", Кемерово, 2014, С.74-79

Түйін

Құрылыс саласында материалдарды тұтыну, өзіндік құнының жоғары болуы мен сапасының төмен болу мәселесі өткір мәселе болып табылады. Жоғары берік сипаттамаларға, жақсартылған жылу оқшаулау қасиеттеріне, жоғары ұзақ мерзімділікке және басқа да бағалы қасиеттерге ие болатын тиімділігі жоғары құрылыс және техникалық ыстыққа төзімді материалдар аса кең қолданысқа ие болып келеді. Біздің елде ыстыққа төзімді құрылыс материалдарының облысындағы ғылыми зерттеулер мен олардың өндірісі дамымай қалып қойған.

Summary

In the construction industry problems of materials consumption, high cost and low quality are particularly acute. The growing use of high-prepared heat-resistant construction and technical materials with high strength characteristics, enhanced thermal insulation properties, high durability, and a number of other valuable properties. In our country, research and production in the field of refractory construction materials have not been developed.