

ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПЕНОСИЛИКАТОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.

В.А. Лотов, В.А. Кутугин

Томский политехнический университет - ТПУ

Жидкое стекло на основе растворимых силикатов щелочных металлов является уникальным материалом, который при нагревании до температур 150-500°C, способен образовывать твердую неорганическую пену. Нагревая частично обезвоженные жидкостекольные гранулы или композиции в формах с замкнутым объемом, можно получать теплоизоляционные материалы с жесткой пористой структурой, занимающими промежуточное положение по функциональным свойствам между ячеистыми бетонами и пеностеклом. Этот материал можно с полным основанием назвать пеносиликатом на основе жидкого стекла.

Жидкостекольные композиции (ЖСК) получают при смешивании жидкого натриевого стекла с целевыми добавками, которые по действию, оказываемому на жидкое стекло и получаемый материал можно разделить на несколько групп:

1. - инертные по отношению к жидком стеклу, выполняющие роль каркасообразующего наполнителя в готовом изделии;
2. - гелеобразующие, - вызывающие реакцию гелеобразования жидкого стекла, разрушая, таким образом, его полимерную структуру;
3. - термореактивные добавки, которые не взаимодействуют с жидким стеклом, и при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты.

Влияние добавок первой группы зависит от природы вещества и дисперсности. Пока добавка корректно входит в состав ЖСК, не разрушая коллоидной структуры самого жидкого стекла, она будет оказывать упорядочивающее действие на макроструктуру теплоизоляционного материала и повышать физико-механические показатели изделия. Когда объемное содержание добавки превысит предельное для данного вещества значение, жидкое стекло коагулирует с выделением воды и образованием кремнегеля, что негативно сказывается на вспучивающейся способности ЖСК. К таким добавкам относятся тонкодисперсный кварцевый песок, трепел, диатомит, дегидратированный бурый железняк (Fe_2O_3), MgO , CuO .

Гелеобразующие вещества второй группы вводятся в состав ЖСК с целью быстрого увеличения вязкости ЖСК и повышения технологичности процесса – полученный гель проще гранулировать и укладывать в формы. Однако, при значительном содержании гелеобразователя происходит разрушение полимерной структуры жидкого стекла и его поризационная способность уменьшается, соответственно увеличивается

плотность изделий, снижаются их теплоизоляционные характеристики. Таким образом, такие добавки необходимо вводить в небольшом, строго дозированном количестве. Примером известных гелеобразователей являются: кремнефтористый натрий, этиловый спирт, борная кислота и многие водорастворимые соли щелочноземельных и тяжелых металлов. Также гелеобразование будут вызывать растворы солей щелочных металлов, например, NaCl, KNO₃, NaHCO₃, Na₂SO₄, при введении их в состав композиции в значительных количествах. [1]

Термореактивные добавки – это группа веществ, не растворимых в щелочных силикатах и не вступающих с ними в заметное обменное взаимодействие при нормальной температуре, тогда как при нагревании эти добавки вступают в химическое взаимодействие с щелочным силикатом, участвуя в образовании водонерастворимого материала поровых перегородок и зачастую разлагаются с выделением газообразных продуктов, что способствует процессу поризации. Примером подобных веществ служат карбонаты кальция и магния (CaCO₃, MgCO₃) бурый железняк (FeOОН), малахит (CuCO₃*Cu(OH)₂), магний углекислый основной и др.

Необходимо отметить, что многие вещества, используемые в качестве добавок в ЖСК, оказывают комплексное влияние и занимают промежуточное положение в предложенной классификации.

Целью данной работы является выяснение влияния различных добавок на процесс поризации ЖСК с использованием новых подходов при обработке экспериментальных данных, позволяющих количественно оценить влияние неорганических добавок и солей на поризационную способность ЖСК.

Для определения оптимальных параметров технологического процесса получения пеносиликатных материалов необходимо использовать методики, позволяющие контролировать объемный фазовый состав поризуемой системы в начальном, текущем и конечном состоянии. В основе этих методик лежит закон постоянства фазового состава, формулируемый следующим образом: независимо от вида дисперсной системы или структуры, вида и величины энергетического воздействия, в любой момент времени, сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная и равна единице.

В математическом виде закон записывается следующим образом:

$$K_{r1}+K_{ж1}+K_{г1}= K_{r2}+K_{ж2}+K_{г2}=...= K_{rn}+K_{жn}+K_{гn}=1, \quad (1)$$

где K_r, K_ж, K_г – объемное содержание твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии [2]

На основе этого закона можно получить параметр (n), характеризующий интенсивность процессов структурообразования в динамичных системах. Он показывает относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства, при переходе дисперсной системы из одного состояния в другое, под влиянием внешнего энергетического воздействия (химического, механического или теплового.) Величину n можно определить из соотношения:

$$\frac{K_{T2}}{1 - K_{T2}} = n \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}}, \quad (2)$$

где K_{T1} , K_{T2} – объемная доля твердой фазы в начале и конце поризации системы.

Если в системе не происходит никаких изменений, то $n=1$. Уменьшение объема системы характеризуется $n>1$, а при ее увеличении (поризация) $n<1$. Если нормировать изменение параметра n в пределах (0-1), то при поризации степень перестройки структуры (α_n) материала можно определить по соотношению:

$$\alpha_n = \frac{1/n_i - 1}{1/n_i} = 1 - n_i, \quad (3)$$

где $1/n_i$ - вспучиваемость материала в процессе или в конце воздействия на дисперсную систему; $1/n_i=V_2/V_1$ (V_2 и V_1 – объем системы конечном и начальном состояниях, m^3)

Из последней зависимости видно, что чем большим значением параметра α_n характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации данной системы и перестройки структуры материала и этот параметр можно использовать в качестве зависимой переменной в кинетических исследованиях. Кроме того, из этих формул следует важный технологический вывод: чем выше объемная концентрация твердой фазы в исходном материале, тем интенсивнее происходит процесс поризации [2,3].

Второй важной предпосылкой для получения пеносиликата с оптимальными характеристиками, является соблюдение принципа соответствия скорости протекания физико-химических процессов выделения и испарения влаги и скорости формирования новой структуры материала (поризация).

Оценка влияния различных добавок и наполнителей на процесс поризации ЖСК проводилась с помощью кинетических исследований. Используя в качестве зависимой переменной степень перестройки структуры α_n , можно проводить сравнительный анализ различных составов ЖСК, рассчитать константы скоростей и энергий активации процессов поризации, с учетом начального и конечного состояния системы.

Кинетику поризации ЖСК исследовали с помощью прибора Шилла [4], модифицированного для работы с пеносиликатными материалами.

Для приготовления экспериментальных образцов использовалась жидкостекольная композиция, состоящая из жидкого стекла (с силикатным модулем $m=3$, влагосодержанием – 55% и плотностью $\rho=1500 \text{ кг/м}^3$) и добавки. Опираясь на приведенную классификацию и экспериментальные данные, подбирались добавки и наполнители для приготовления жидкостекольных композиций. В качестве наполнителей использовались: тонкомолотый известняк, оксид магния (MgO), бурый железняк в необоженном и обоженном виде, малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) и обоженный малахит (CuO). Приготовление составов с использованием обоженных до температуры 500°C и необоженных наполнителей, проводилось для оценки степени вклада в общую поризацию газообразных продуктов разложения добавок. Количество вводимого наполнителя – 10 % мас. Соли: Na_2CO_3 , NaNO_3 , K_2SO_4 , NaCl , KNO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 вводились в количестве 0,5-1% от общей массы жидкого стекла. Соли, вводимые в состав ЖСК, не только выделяют газообразные продукты при нагревании и разложении, но оказывают положительное влияние на стадии формирования ЖСК. При совместном введении в состав ЖСК наполнителей и солей, эти соли частично блокируют развитие процессов ионного обмена между наполнителем и жидким стеклом, что позволяет повысить поризационную способность ЖСК в целом.

Приготовленную ЖСК с помощью шприца разливали по пластиковым кюветам цилиндрической формы. Когда образец диаметром 50 мм и высотой 2-3 мм приобретал достаточную прочность и твердость, его извлекали из кюветы и определяли начальные параметры ($K_{т1}$, $K_{ж1}$).

Поризация образцов проводилось следующим образом: в лабораторную шахтную печь помещали гильзу прибора с измерительным штоком, печь и прибор нагревали до заданной температуры процесса (300, 350, 400 и 450°C). Затем в горячую гильзу помещали дискообразный образец и отмечали скорость поднятия измерительного штока по миллиметровой шкале. Температурное поле стабилизировалось через 2-3 мин от начала эксперимента, тогда как весь процесс поризации занимал от 10 до 20 мин. На основе полученных данных рассчитывали значения параметров: $K_{тi}$, Π_i , n_i , и $\alpha_{пi}$.

Анализ полученных экспериментальных данных позволил выявить общие закономерности процессов поризации.

Процесс поризации состоит из трех основных этапов, длительность и характер протекания которых зависит от вида и количества содержащейся влаги в материале.

- первый этап – прогрев материала до температур 100-120°C, в этом интервале исходный твердый материал переходит в псевдопиропластичное состояние и начинает интенсивно деформироваться с увеличением объема.
- второй этап – при температурах 130-150°C происходит интенсивное выделение свободной и адсорбционной влаги, наблюдается интенсивная поризация материала ($\alpha_n = 0.7-0.8$).
- третий этап – при температурах более 150°C происходит удаление конституционной влаги, окончательная перестройка структуры и завершение протекающих физико-химических процессов (α_n до 0,99).

Анализируя полученные данные и макроструктуру полученных образцов, можно сделать вывод, что при формировании структуры изделия с максимальной однородностью наибольший вклад вносит конституционная вода, которая начинает удаляться при температурах выше 100-120°C, тогда как удаление избытка адсорбционной влаги приводит к образованию крупных сквозных пор и каналов в материале. Поэтому исходная ЖСК должна содержать минимальное количество свободной и адсорбционной воды.

Влияние различных добавок и наполнителей на процесс поризации ЖСК, представлено в табл. 1.

Обработку полученных данных проводили с помощью уравнения [2]:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \ln \tau} e^b \text{ или } \ln(1 - \alpha_n) = -k \ln \tau + b, \quad (4)$$

где $0 < \alpha_n < 1$;

k – константа скорости поризации структуры, с^{-1} .

На основе кинетических данных строили графические зависимости в координатах $\ln(1 - \alpha_n) = f(\ln \tau)$. Характерные зависимости приведены на рис. 1-3.

Анализируя полученные графики можно отметить следующие закономерности:

- снижение температуры поризации приводит к увеличению времени начала процесса поризации;
- для образца состоящего из чистого жидкого стекла, зависимости представлены прямыми линиями, тогда как введение добавки соли или наполнителя приводит к появлению двух участков на кинетических зависимостях с различными углами наклона к оси времени.

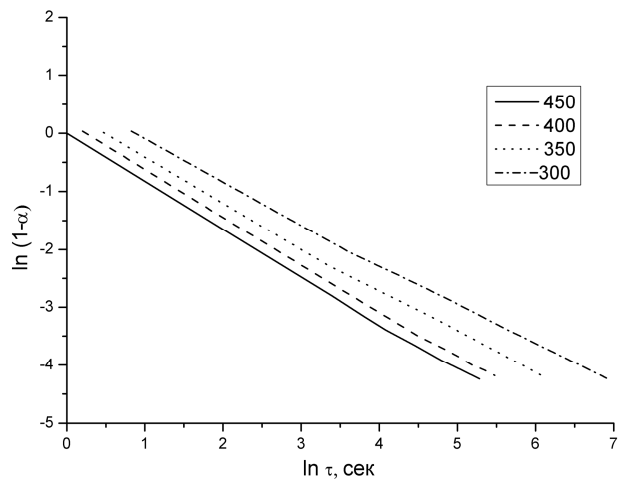


Рис. 1. Кинетика поризации жидкого стекла без добавок

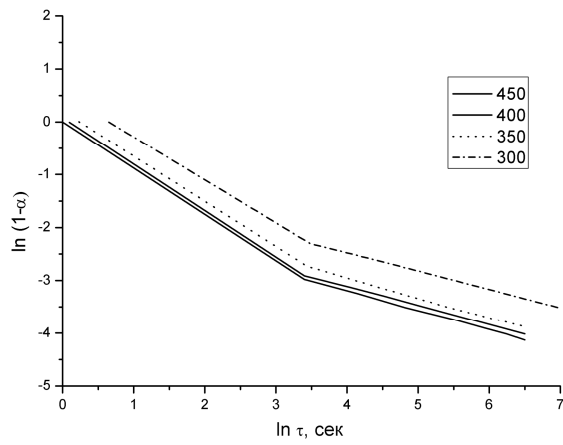


Рис. 2. Кинетика поризации ЖСК с 10 мас. % бурого железняка

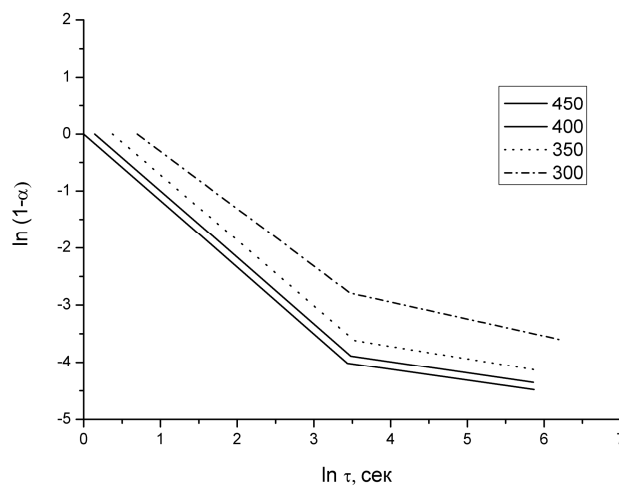


Рис. 3. Кинетика поризации ЖСК с добавкой 0,5 мас. % KNO_3

Кажущуюся энергию активации процесса поризации всех ЖСК определяли по методу изоординатных сечений [5], по формуле:

$$E_{\text{п}} = \frac{R(\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{1/T_1 - 1/T_2}, \quad (5)$$

где $E_{\text{п}}$ – кажущаяся энергия активации процесса поризации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/(моль·К);

τ_1, τ_2 – время достижения значения $\alpha_{\text{п}}$ при температурах T_1, T_2 ;

$T_1=573^\circ\text{К}$, $T_2=723^\circ\text{К}$

Для добавок солей $E_{\text{п}}$ рассчитывалась при $\alpha_{\text{п}}=0,8$ и $\alpha_{\text{п}}=0,985$, а для 10 % мас. наполнителей при $\alpha_{\text{п}}=0,8$ и $\alpha_{\text{п}}=0,97$. Выбор таких значений $\alpha_{\text{п}}$ обусловлен наличием двух прямых участков с различными механизмами поризации, а соответственно и различными значениями $E_{\text{п}}$.

Скорость поризации оценивалась по степени перестройки структуры $\alpha_{\text{п}}$ во времени на двух участках. На первом этапе происходит удаление свободной и адсорбционной воды, термическая деструкция добавок и этот процесс характеризуется более высокими скоростями, чем скорость второго этапа, где по диффузионному механизму удаляются остатки хемосорбционной влаги, а также газообразных продуктов деструкции добавок и наполнителей.

Анализируя полученные данные можно оценить влияние вводимых добавок на поризационную способность жидкостекольных композиций. Так, например, скорость поризации на первом участке для композиций с добавками минеральных наполнителей и солей находится в диапазоне от $2,9 \times 10^{-2}$ до $3,4 \times 10^{-2}$ с⁻¹, тогда как скорость поризации чистого жидкого стекла на этом этапе ниже – $2,5 \times 10^{-2}$ с⁻¹. Данный факт можно объяснить увеличением количества свободной и адсорбционной влаги в ЖСК при введении этих добавок. На втором этапе скорости поризации композиций с добавками составляют от $(0,2-1,5) \times 10^{-4}$ с⁻¹, при скорости поризации чистого жидкого стекла $4,4 \times 10^{-4}$ с⁻¹, что указывает на некоторое снижение поризационной способности у ЖСК с минеральными наполнителями, но они, также как и добавки щелочных солей, способствуют формированию более равномерной пористой структуры изделий.

Интервал значений $E_{\text{п}}=13-35$ кДж/моль на первом участке характеризует процесс, сопровождающийся разрывом водородных связей в жидком стекле, а при значениях $E_{\text{п}}>35-40$ кДж/моль на втором участке характеризует развитие процесса вязкого течения при поризации системы. Небольшое значение $E_{\text{п}}$ на первой стадии поризации обусловлено участием в процессе поризации материала значительного количества газовой фазы (пары воды). В чистом жидком стекле вода входит в его полимерную структуру, и вся влага

системы удаляется более равномерно, тогда как введение добавок и наполнителей в состав ЖСК приводит к частичному разложению жидкого стекла с выделением кремнегеля и переходом воды из адсорбционного и хемосорбционного состояния в свободное состояние. Этим явлением можно объяснить наличие двух участков с различными значениями E_n . Сравнивая значения E_n поризации ЖСК составов №2 и №3, а также №4 и №5 (табл. 1) можно оценить вклад разлагающейся термореактивной добавки в поризацию композиций. Чем большим значением E_n характеризуется процесс поризации, тем больше сказывается изменение температуры на этом процессе. Анализ данных табл. 1 позволяет сделать важный технологический вывод: при поризации ЖСК целесообразно использовать добавки, обеспечивающие достижение на втором участке кинетической зависимости значения $E_n > 50$ кДж/моль. В этом случае формируется однородная и достаточно жесткая структура пеносиликата.

Таблица 1

№ п/п	Добавка к жидкому стеклу, % масс.	Скорость поризации-1 участок, $\Delta\alpha/\Delta\tau \times 10^2$	Скорость поризации-2 участок, $\Delta\alpha/\Delta\tau \times 10^4$	E_{n1} , кДж/моль	E_{n2} , кДж/моль
1	Жидкое стекло, без добавок	2,51	4,40	24,57	36,25
2	Бурый железняк - 10 %	3,16	0,62	18,29	49,55
3	Бурый железняк обожж. - 10 %	3,38	0,61	14,90	36,25
4	Малахит ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) - 10%	3,25	0,54	28,60	61,23
5	Малахит обожж. (CuO) - 10%	3,55	1,34	20,94	37,47
6	Известняк (CaCO_3) - 10%	3,10	1,04	29,35	66,76
7	MgO - 10%	3,11	0,90	16,52	35,86
8	KNO_3 - 0,5%	3,13	0,38	21,29	92,22
9	Na_2CO_3 - 0,5%	3,32	0,88	13,30	35,05
10	Na_2SO_4 - 0,5%	3,35	0,60	16,17	45,07
11	NaNO_3 - 0,5%	3,27	0,37	15,71	39,61
12	K_2SO_4 - 0,5%	3,03	0,25	22,50	98,83
13	K_2CO_3 - 0,5%	3,18	0,22	21,18	81,95
14	NaHCO_3 - 0,5%	3,23	0,50	22,10	51,56
15	NaCl - 0,5%	3,25	0,46	17,72	42,70

Закон постоянства объемного фазового состава дисперсной системы позволяет графически изобразить в координатах, $K_{ж}$, $K_{т}$, $K_{г}$ процесс поризации ЖСК, связанный с изменением фазового состава системы.

Процесс поризации ЖСК проходит по прямой, соединяющей начальную точку состава ЖСК на стороне $K_{ж}$ - $K_{т}$ и вершиной $K_{г}$, (рис. 4). Когда увеличение объема системы заканчивается, линия, отражающая процесс, располагается параллельно стороне $K_{ж}$ - $K_{г}$, до пересечения со стороной $K_{т}$ - $K_{г}$, что соответствует фазовому составу конечного состояния системы.

По известному фазовому составу материала можно прогнозировать изменение его теплопроводности в процессе поризации, используя следующее соотношение:

$$\lambda_{вл} = \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}} \cdot \frac{1}{\frac{K_{Ti}}{\lambda_T} + \frac{K_{Жi}}{\lambda_{Ж}} + \frac{K_{Гi}}{\lambda_G}} \quad (6),$$

где λ_T , $\lambda_{Ж}$, λ_G – коэффициенты теплопроводности твердой, жидкой и газообразной фаз, соответственно. Исходя из справочных данных принимаем для расчетов $\lambda_T=1,2$ Вт/м·град, $\lambda_{Ж}=0,6$ Вт/м·град, $\lambda_G= 0,0255$ Вт/м·град.

K_{T1} – начальное содержание твердой фазы, отн.ед.

K_{Ti} , $K_{Жi}$, $K_{Гi}$ – текущие значения объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз, отн.ед.

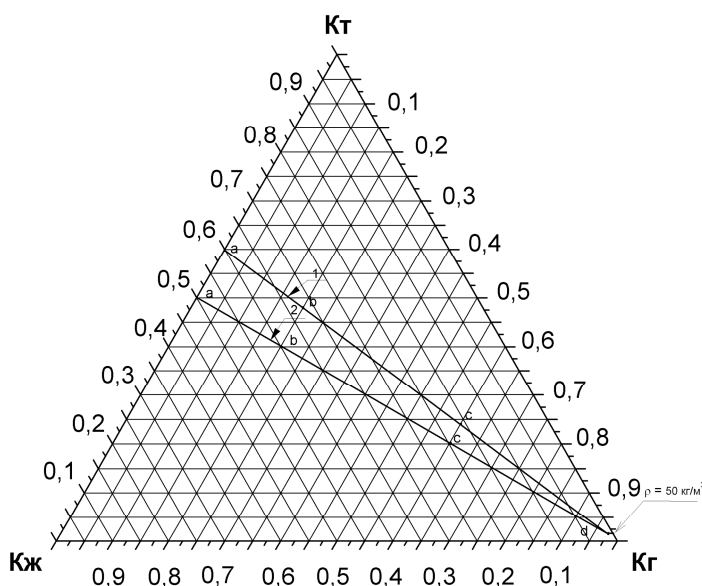


Рис. 4. Фазовая диаграмма поризации ЖСК

По представленным формулам для составов с $K_{T1}=0,5$ и $0,6$ (линии 1 и 2) проведены расчеты коэффициентов теплопроводности в характерных точках $K_G=0$; $K_G=0,2$; $K_G=0,6$ и $K_G=0,97$ (точки a, b, c, и d, соответственно). Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

№ линии	Коэффициент теплопроводности λ , Вт/м·град			
	$K_G=0$	$K_G=0,2$	$K_G=0,6$	$K_G=0,97$
1	1,285	0,171	0,064	0,026
2	1,250	0,113	0,041	0,027

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что использование объемных фазовых характеристик упрощает исследование процессов поризации дисперсных систем и позволяет извлечь ценную информацию о механизме протекающих процессов. Закон постоянства объемного фазового состава дисперсных систем, через такие показатели как n и α_n позволяет математически, в виде кинетических зависимостей, выразить влияние технологических параметров (температура, время) и вида вводимых добавок на процесс поризации жидкостекольных композиций.

Литература:

1. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. – М.: Промстройиздат, 1956г. – 444с.
2. Лотов В.А. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов // Строительные материалы. - 2000. - №9. - с. 26-28.
3. Лотов В.А., Кривенкова Е.В. Кинетика процесса формирования пористой структуры пеностекла // Стекло и керамика. - 2002. - №3. - с. 14-17.
4. Шилл Ф. Пеностекло. – М.:Стройиздат, 1965. – 307 с.
5. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания. – Киев: Наукова думка, 1972. – 118 с.