

**УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССАМИ ПОРИЗАЦИИ
ТЕРМОПЕНОСИЛИКАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО
СТЕКЛА.**

В.А. Лотов, В.А. Кугугин, В.В. Ревенко

Томский политехнический университет - ТПУ, ЗАО «Базальтопластик»

Жидкое стекло, являющееся типичной нанодисперсной системой, благодаря особенностям своего строения, состава и высокой дисперсности молекулярных образований твердой фазы, обладает уникальной способностью образовывать при нагреве до температур 150-450°C твердую неорганическую пену с плотностью от 50 кг/м³. Если процесс получения такой пены осуществлять в замкнутом объеме какого-либо формообразующего пространства, то на основе такой пены можно получать термопеносиликатные (ТПС) теплоизоляционные изделия с заданной формой и размерами с плотностью 100-250 кг/м³ и коэффициентом теплопроводности 0,05-0,08 Вт/м·°К.

За кажущейся внешней простотой этого процесса, скрываются весьма сложные проблемы технологического характера, обусловленные, прежде всего, высоким влагосодержанием жидкого стекла. Например, исходное натриевое жидкое стекло с плотностью 1450 кг/м³ и модулем 3 содержит около 55 % (мас.) жидкой фазы и 45 % (мас.) твердой. Чтобы осуществить процесс поризации, необходимо из жидкого стекла удалить практически всю свободную воду и оставить лишь структурную, которая удаляется при температуре более 110°C. Структурная вода при нагреве сначала разжижает ксерогель, образовавшийся после удаления свободной воды, переводит его в пиропластичное состояние и при дальнейшем повышении температуры, переходя в парообразное состояние, формирует дисперсную фазу системы в виде мелких сферических пузырьков, разделенных межпоровыми перегородками твердой дисперсионной среды. При парообразовании совершается работа по расширению системы в процессе перехода ее из пластично-вязкого состояния в твердое.

Жидкое стекло является весьма сложным объектом исследования и целью настоящей работы является обоснование способов управления процессами

поризации жидкого стекла на основе термодинамического подхода как на стадии приготовления жидкостекольной композиции, так и на стадии ее поризации при термическом нагреве.

Ответственной стадией технологического процесса получения ТПС изделий на основе жидкого стекла является стадия приготовления исходной жидкостекольной композиции (ЖСК), которая должна обладать высокой поризационной способностью при термическом нагреве. При введении наполнителей и добавок в жидкое стекло его поризационная способность уменьшается вследствие уменьшения свободной энергии системы, которая весьма чувствительна к количеству вводимых добавок и степени разрушения жидкого стекла.

Многообразие минеральных наполнителей и химических добавок предполагает эмпирическое многообразие составов ЖСК. Полезную информацию о механизме влияния минеральных наполнителей и химических добавок на свойства ЖСК, как на стадии приготовления, так и при поризации, можно получить на основе анализа объединенного уравнения 1-го и 2-го законов термодинамики:

$$\Delta G = P\Delta V + \sigma\Delta s + \mu\Delta n + \varphi\Delta q - T\Delta S = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔG – свободная энергия Гиббса, по величине и знаку которой можно прогнозировать интенсивность и направление изменения энергетического состояния дисперсной системы;

ΔH – энтальпийный фактор системы, слагающийся из четырех возможных и взаимосвязанных энергетических воздействий на систему;

$T\Delta S$ – энтропийный фактор, характеризующий изменение степени беспорядка в исследуемой системе при энергетическом воздействии, в том числе и термическом;

$P\Delta V$ – работа, совершаемая системой при изменении объема, или энергия, необходимая для производства этого изменения;

$\sigma\Delta s$ – работа, совершаемая системой при образовании новой поверхности, или энергия, выделяемая или поглощаемая при производстве этого изменения;

$\mu\Delta p$ – работа, совершаемая системой или поглощаемая при образовании новых химических соединений, изменений и взаимопревращений количества вещества в системе, а также ее фазового состава;

$\varphi\Delta q$ – работа, совершаемая системой при изменении ее электрического потенциала и количества электричества в процессе изменения ионного состава жидкой или твердой фазы, образовании новой поверхности, при диспергировании и вязкопластичном течении твердой фазы.

Жидкое стекло, вследствие высокой дисперсности его твердой фазы, находится в метастабильном, неустойчивом состоянии и любые внешние энергетические воздействия вызывают достаточно сильные изменения его состава и свойств, вплоть до полного разрушения и деградации.

Минеральные наполнители или добавки химических веществ, используемые при приготовлении ЖСК, вызывают индивидуальную реакцию жидкого стекла на каждую вводимую добавку. Тонкодисперсные минеральные наполнители, вводимые в состав ЖСК в количестве более 8-10% мас., адсорбируя на своей поверхности ионы жидкого стекла или связывая диполи свободной воды, вызывают либо гелеобразование в жидком стекле, либо разжижение смеси [1, 2].

Природа, дисперсность и количество вводимого наполнителя оказывают решающее влияние на развитие процессов гелеобразования, при котором ЖСК должна приобрести твердообразное, вязкопластичное состояние, необходимое для последующей грануляции смеси в шнековых грануляторах.

При выборе наполнителей необходимо помнить о том, что гелеобразование в жидком стекле происходит при удалении свободной воды при сушке, адсорбционном связывании и гидратации, в результате чего концентрация твердой фазы увеличивается за счет объединения силикатных анионов в более протяженные полимерные группировки без отторжения этими структурами ионов щелочного металла.

При введении большого количества тонкодисперсного наполнителя, его поверхностной энергии достаточно для того, чтобы адсорбировать и молекулы структурной воды, и катионы щелочного металла, что приводит к разрушению жидкого стекла и образованию рыхлой массы кремнегеля. Последнее сказывается на уменьшении энтропии, дисперсности и поверхностной энергии системы, что

усиливает ее стремление к состоянию равновесия и тепловое воздействие при сравнительно невысоких температурах поризации не способно превратить эту систему в развивающуюся.

Разжижение смеси при введении минеральных наполнителей обусловлено спецификой поверхностных свойств, знаком и величиной заряда их частиц, которые способны существенно изменить электрический потенциал всей системы и заряд частиц ее твердой фазы. Разжижение ЖКК сопровождается некоторым разрушением жидкого стекла вследствие перезарядки и нейтрализации поверхностного заряда вновь образовавшихся частиц дисперсной фазы и объединением их в небольшие нейтральные агрегаты, которые вместе с дисперсионной средой образуют неустойчивую, расслаивающуюся суспензию.

Использовать такую суспензию в технологическом процессе можно только после ее жидкостной грануляции в растворах солей, например, хлоридов кальция или алюминия [3]. Внешнее химическое воздействие на суспензию при грануляции проявляется в увеличении концентрации твердой фазы в гранулах, а также перераспределении компонентов суспензии между гранулами и раствором соли.

Если при введении в жидкое стекло минеральных наполнителей на систему оказывается, в основном, электрофизическое воздействие, инициирующее работу системы по уменьшению поверхностной энергии твердой фазы, то при введении химических добавок, наряду с этими воздействиями, в системе протекают различные типы химических реакций (нейтрализации, замещения, обмена). Целесообразность введения химических добавок в жидкое стекло предопределяется необходимостью регулирования некоторых конечных свойств термопеносиликатных изделий. Степень завершенности этих реакций зависит от количества вводимой химической добавки, и при стехиометрическом соотношении компонентов реакции можно достичь полного разрушения жидкого стекла. Например, при взаимодействии хлорида кальция с жидким стеклом образуются гидросиликаты кальция, кремнегель и хлорид натрия. Механическая смесь этих продуктов реакции полностью утрачивает способность переходить в псевдопиропластическое состояние и поризоваться при нагреве.

При контакте жидкого стекла с хлоридом кальция, что имеет место при жидкостной грануляции, в реакцию обмена вовлекается 0,2-2% хлорида кальция, но образующихся на поверхности гранул продуктов реакции вполне достаточно, чтобы усилить, например, прочностные свойства готовых изделий без существенного снижения поризационной способности жидкого стекла.

Введение в состав жидкого стекла комбинированной добавки, содержащей минеральный наполнитель и химическую добавку в оптимальном количественном соотношении, также позволяет получить ЖСК с высокой поризационной способностью. Комбинированные добавки, в зависимости от состава и количества, позволяют регулировать процессы гелеобразования и поризации, а также целенаправленно воздействовать на процессы формирования пористой структуры изделий, их прочности и водостойкости.

Проведение операций гелеобразования с помощью добавок и наполнителей, приводит к уменьшению свободной энергии приготовленной системы (ЖСК). Это проявляется в уменьшении энтальпии системы за счет увеличения размера частиц с 3-10 нм до 10-50 мкм, изменения химического потенциала, компонентного состава системы и изменения электрического потенциала вследствие перезарядки частиц или нейтрализации их заряда.

Интенсивность термической поризации исходной ЖСК предопределяется обязательным присутствием в композиции неразрушенного жидкого стекла. Мощное энергетическое воздействие при нагреве ЖСК переводит ее из стационарного состояния в динамичное, развивающееся благодаря наличию у исходной ЖСК избытка свободной энергии, которое выполняет роль первичного энергетического импульса. Дальнейшее развитие процесса поризации сопровождается изменением фазового состава системы, ее энтальпийного и энтропийного факторов, суммарное значение которых дает отрицательное значение свободной энергии Гиббса.

Энтальпийный фактор (ΔH) изменяется при поризации за счет совершения системой следующих видов работ:

- изменения объема системы в процессе испарения жидкости;
- увеличения объема псевдопиропластичной твердой фазы;

- образования новой поверхности и увеличения поверхностного натяжения твердой фазы;
- изменения химического потенциала, фазового и компонентного состава системы при переходе ее из пиропластичного в твердое состояние;
- работы перемещения зарядов при вязко-пластичном течении вещества и увеличения напряженности электрического поля при формировании развитой поверхности порового пространства.

Энтропийный фактор ($T\Delta S$) увеличивается при поризации не только за счет резкого подъема температуры, но и положительного роста энтропии в процессе увеличения объема системы, сопровождающегося увеличением суммарной поверхности поровой структуры, уменьшением толщины межпоровых перегородок. Увеличение степени беспорядка в поризованной системе, обеспечивает ей наиболее стабильное состояние.

Применимость изложенных принципов управления технологией приготовления ЖСК и ее поризации можно показать на примере использования в качестве минерального наполнителя базальтовой чешуи (БЧ), получаемой при диспергировании расплава базальта. БЧ представляет собой чешуйки диаметром 0,25-3 мм и толщиной преимущественно 1 мкм. Истинная плотность БЧ – 2450 кг/м³. При насыпной плотности слоя БЧ - 100 кг/м³, пористость слоя составляет 96%, а объемное содержание твердой фазы 4%. БЧ вследствие особенностей состава, строения и высокой удельной поверхности обладает высокой водоудерживающей способностью (6 г воды на 1 г чешуи). Стеклообразное состояние чешуек, необычные поверхностные свойства, способность приобретать большой электрический потенциал, химическая инертность по отношению к жидкому стеклу явились основными аргументами использования БЧ.

При приготовлении ЖСК чешуя вводилась в количествах 3, 5, 7, 10 % (мас.). Дисперсное армирование неорганической пены чешуйками способствует формированию более равномерной и прочной структуры теплоизоляционных изделий. Влияние количества вводимой БЧ на свойства изделий представлено в таблице.

Установлено, что предельным количеством вводимой БЧ является 7 % (мас.), когда объемные количества перемешиваемых компонентов становятся равными. При вводе 10 % (мас.), объем чешуи превышает объем жидкого стекла почти в 1,5 раза и компоненты трудно перемешать, но через некоторое время наблюдается самопроизвольное уплотнение смеси и водоотделение. Эти факторы являются доказательством перехода приготовленной системы (ЖСК) в стабильное равновесное состояние с минимальным запасом свободной энергии вследствие практически полного разрушения жидкого стекла. При нагреве такой смеси до температуры 450°C, вместо ожидаемого расширения, наблюдается уплотнение, что подтверждает факт разрушения жидкого стекла. Кроме того, при поризации таких смесей уменьшается адгезионная прочность между чешуйками и вспененным массивом.

Характеристики изделий	Содержание чешуи в ЖСК, % мас.				
	0	3	5	7	10
Плотность, кг/м ³	100	200	300	450	Трудно перемешать, разрушение жидкого стекла, водоотделение
Прочность при сжатии, МПа	0,15	0,45	1,08	1,52	
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·°К	0,052	0,067	0,083	0,122	

На стадии приготовления ЖСК чешуйчатый наполнитель связывает сначала свободную воду, но чуть позже, вследствие изменения электрического потенциала и заряда частиц, сжатия двойного электрического слоя, в смеси снова появляется свободная вода, которая разжижает смесь. На этой стадии преобладающим является электрофизическое воздействие, не вызывающее существенных объемных и поверхностных изменений в системе. Энтропийный фактор на этой стадии также не оказывает заметного влияния на свойства смеси. Поэтому, для придания смеси твердообразного, технологичного состояния, необходимо на систему оказать внешнее химическое воздействие путем ввода в смесь, например, хлорида кальция или при жидкостном гранулировании смеси жидкого стекла и чешуи в насыщенном растворе этой соли. Химические добавки стимулируют изменение поверхностной энергии системы за счет увеличения размера частиц, а также изменение соотношения между твердой и жидкой фазами

за счет перевода части свободной воды смеси в химически связанное, твердообразное состояние.

При поризации ЖСК присутствие чешуи в смеси играет исключительно важную роль при формировании равномерной пористой структуры изделий. При переходе ЖСК в пиропластичное состояние происходит адгезионное внедрение чешуек в массив и их присутствие выравнивает силовое поле вязко-пластичного течения, скорость формирования пор и межпоровых перегородок. Степень влияния энтальпийного и энтропийного факторов при поризации практически равнозначна и взаимообусловлена.

Таким образом, как на стадии приготовления ЖСК, так и на стадии поризации, переход систем из начального в конечное состояние сопровождается производством работы химического или физико-химического процессов. Поэтому при управлении формированием пористых структур на основе жидкого стекла необходимо обоснованно выбирать вид и интенсивность внешнего энергетического воздействия (состав, природа и дисперсность наполнителя, вид химических добавок) и анализировать влияние этих воздействий на направление протекания физико-химических процессов. Целенаправленное управление этими процессами является основой управления формированием пористых структур с заданными свойствами.

Применив данные подходы к управлению процессами термической поризации, были получены теплоизоляционные материалы с прочностью 1,5 МПа при плотности 300 кг/м^3 на основе жидкого стекла с использованием БЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. – М.: Промстройиздат, 1956г. – 444с.
2. Лотов В.А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций. // Стекло и керамика, 2008, №1. стр. 6-10
3. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1989.-384 с.