

В сб.: Проблемы каменного литья. Киев, 1963. 13. Мясников А.А., Асланова М.С. — "Стекло и керамика", 3, 1965. 14. Мясников А.А., Асланова М.С. — "Стекло и керамика", 5, 1964, 15. Тотем А.С. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965.

Б.К. Демидович, С.С. Акулич, Н.П. Садченко

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПЕНОСТЕКЛА

Основные эксплуатационные свойства пеностекла являются функцией его макроструктуры [1,2]. При получении влагозащитного пеностекла, к которому предъявляются повышенные требования в отношении теплофизических свойств, водонасыщения и термостойкости, большое значение имеют высокая степень пористости структуры при наличии в ней полностью замкнутых равновеликих ячеек. Получение пеностекла с определенными радиофизическими свойствами требует наряду с высокопористой однородной структурой повышенного содержания в нем высокодисперсного углерода. Поэтому при разработке технологии получения некоторых специальных видов пеностекла (влагозащитного, радиотехнического) исследованию подлежали условия формирования определенной структуры пеностекла.

Характерной особенностью большинства исследований является качественная оценка процесса вспенивания [3—6], тогда как для выбора оптимальных технологических режимов получения пеностекла с заданным комплексом свойств необходима количественная характеристика процессов газо- и пенообразования, а также определение взаимосвязи между основными параметрами процесса вспенивания и свойствами конечного продукта.

Вывод о положительном влиянии увеличения дисперсности пенообразующей смеси на свойства пеностекла вытекает из ряда работ [1, 2, 7—10]. Однако авторами не установлено, какова взаимосвязь между дисперсностью стекла и количеством введенного в него газообразователя и каково совместное влияние данных факторов на процессы газо- и пенообразования.

Установлено, что применение в качестве газообразователя различных видов сажи как наиболее химически активной раз-

новидности углерода позволяет получить пеностекло с высокопористой замкнутой ячеистой структурой [1, 2, 11—13]. Отсутствие примесей и высокая дисперсность сажи обуславливает максимальную скорость реакций, протекающих при вспенивании на граничных поверхностях стекло—углерод, а также формирование однородной макроструктуры пеностекла.

Несмотря на то что количество вводимого газообразователя имеет большое теоретическое и практическое значение в технологии получения пеностекла, исследования о влиянии содержания углерода в пенообразующей смеси на процесс структурообразования пеностекла и его свойства немногочисленны и противоречивы [7, 14]. Вопрос об оптимальном содержании углерода осложняется его двойной ролью в процессе формирования структуры пеностекла, поскольку углерод выполняет роль не только газообразователя; определенное количество углерода необходимо для образования стабилизирующего слоя на поверхности ячеек пеностекла [15]. Таким образом, макроструктура пеностекла зависит от состава и свойств пенообразующей смеси, и одним из основных факторов является исходное содержание в ней углерода.

Нами были изучены процессы газо- и пенообразования в смесях, полученных на основе боросиликатного стекла 28 [16] и газовой сажи марки ДГ-100. Термообработку смесей проводили в среде азота на специальной установке, позволяющей фиксировать процесс вспенивания, а также химический состав твердой фазы и отходящих газов. Установлено, что в смесях с удельной поверхностью  $7000 \text{ см}^2/\text{г}$  повышение концентрации углерода значительно изменяет как интенсивность процесса пенообразования (рис. 1, кривые 1, 2), так и структуру пеностекла. Так, в смесях, содержащих 0,1% углерода, при  $850\text{--}870^\circ\text{C}$  формируется пеномасса с равномерной структурой, образованной ячейками в виде правильных шестигранников. В смеси ( $C=0,2\%$ ) наблюдается более интенсивное вспенивание, структура пеностекла образована ячейками менее четкой формы, однако она еще достаточно однородная. Дальнейшее повышение содержания углерода в смеси приводит к формированию пеномассы с неоднородной структурой, а также к снижению интенсивности вспенивания. Неравномерные ( $0,2\text{--}0,6 \text{ мм}$ ) нечеткой формы ячейки характерны для структуры пеностекла, полученного из смеси ( $C=0,3\%$ ), причем коэффициент вспенивания понизился до  $2,5\text{--}3$ . Из смеси ( $C=0,4\%$ ) формируется ноздреватая масса, состоящая из незамкнутых ячеек различной формы и

размера (0,1—2 мм), часто с "рваными" кромками. При этом коэффициент вспенивания снижается до 1,5. Повышение температуры до 870°С позволило несколько интенсифицировать процесс, однако структура массы осталась неоднородной. И, наконец, смесь (С=0,5%) в интервале температур 850—870°С не вспенивается и образует остеклованный спек, в котором присутствуют единичные поры различной величины (0,1—1 мм). При более высокой температуре (930°С) образуется ноздреватая вспученная масса с крайне неоднородной структурой.

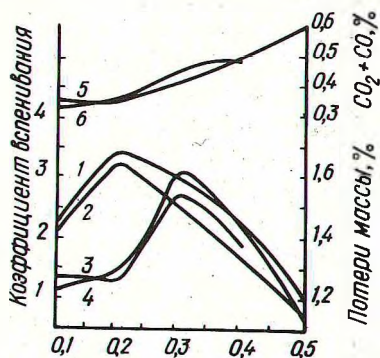


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспенивания (1,2), потерь массы (3,4) и содержания окислов углерода в отходящих газах (5,6) от содержания углерода в пенообразующей смеси 1,3,5— при 870°С; 2,4,6— при 850°С.

Содержание углерода в пенообразующих смесях изменяет и кинетику процесса вспенивания. Так, если из смеси (С = 0,2 %; S = 7000 см<sup>2</sup>/г) уже через 3 мин образуется равномерно вспененная масса с ячейками размером < 0,1 мм, возрастающими до 0,2—0,3 мм в течение последующих 7 мин, то смесь (С=0,4%; S = 7000 см<sup>2</sup>/г) вспенивается лишь после 10-минутной выдержки. Снижение дисперсности стекла до 5000 см<sup>2</sup>/г резко изменило ход процесса: смеси с 0,4% С образуют плотный, слабо остеклованный спек. Аналогичные спеки получены при повышении температуры и увеличении выдержки, а также при введении водяного пара в атмосферу печи. Смесь (С=0,2%; S = 5000 см<sup>2</sup>/г) вспенивается, однако при этом повышается температура и снижается скорость и интенсивность процесса пенообразования.

Анализ процесса газообразования показал, что в исследованных смесях образуется достаточное для пенообразования количество газовой фазы, однако интенсивность вспенивания смесей с 0,4—0,5% С снижается до минимума (см. рис. 1). Это, вероятно, объясняется тем, что при увеличении содержания са-

жи процесс вспенивания, протекающий в результате газообразования на границе раздела фаз и последующего роста и коалесценции элементарных пузырьков, образующихся при спекании, замедляется. Затем он прекращается вследствие ухудшения контакта между частицами стекла и замедления диффузионных процессов при спекании, а также повышения вязкости стекломассы на границе раздела фаз — в поверхностном слое элементарных пузырьков. Исходя из данных изменения массы смесей, содержания окислов углерода в газовой фазе и кинетики вспенивания, можно заключить, что при повышении концентрации сажи процесс капсуляции ее частиц и образование на поверхности смеси остеклованной пленки, препятствующей выходу газов, либо вообще не происходит и образуется газопроницаемый спек, либо (при увеличении температурно-временного интервала процессов спекания и капсуляции) формируется пеностекло с неоднородной структурой.

Влияние температурно-временного фактора на интенсивность пенообразования также зависит от концентрации углерода в смеси. В смесях, содержащих  $\leq 0,2\%$  С, повышение температуры в интервале  $850\text{--}870^\circ\text{C}$  незначительно интенсифицирует процесс вспенивания, тогда как при  $0,4\%$  С положительное влияние температуры сказывается в большей степени. Однако температурно-временной фактор не является ведущим, так как его увеличение не вызывает вспенивания смесей, содержащих  $\geq 0,5\%$  С. Вероятно, возрастание вязкости на границе раздела фаз значительно превышает суммарный эффект снижения вязкости стекломассы за счет температуры и продолжительности процесса.

Таким образом, концентрация углерода в пенообразующих смесях оказывает определяющее влияние на интенсивность и кинетику процесса вспенивания, а также на структуру пеностекла. Интенсивность вспенивания в зависимости от концентрации углерода, введенного в виде высокодисперсной сажи ( $S \approx 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), имеет нелинейный характер: максимум данной функции наблюдается при  $\sim 0,2\%$  С. Далее интенсивность процесса снижается до минимума. Наиболее равномерная структура пеномасс формируется из смесей, содержащих  $\leq 0,2\%$  С. Возрастание концентрации углерода в изученных смесях приводит к резкому нарушению равномерности структуры, а также понижает скорость процесса пенообразования.

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс интенсивной капсуляции газовой фазы и формирования ячеистой структуры в спекшейся массе протекает лишь при определен-

Таблица 1. Зависимость свойств пеностекла от технологического режима его получения

Интерполяционные уравнения

$$\gamma = 252,6 + 25,1X_1 - 31,9X_2 - 46,6X_3 - 17,6X_4 - 24,4X_1X_2 \quad (1)$$

$$W = 2,59 + 0,59X_1 - 0,76X_2 + 1,16X_3 - 0,77X_1X_2 - 0,36X_2X_3 \quad (2)$$

$$R_{\text{сж}} = 20,79 - 2,69X_1 + 1,31X_2 - 9,09X_3 - 3,09X_4 + 3,09X_1X_2 \quad (3)$$

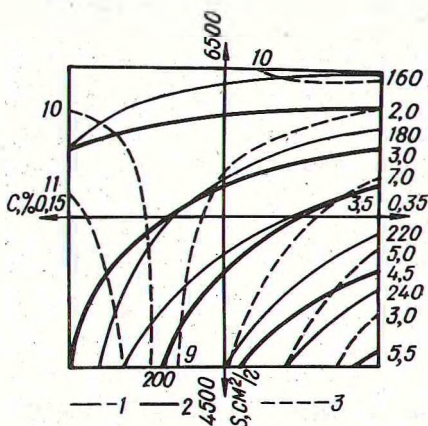
ном содержании газообразователя в смеси, которое в случае высокодисперсной сажи изменяется в достаточно узком интервале ( $\leq 0,4\%$ ). Превышение данного (критического) содержания сажи приводит к образованию спеков. Установлено, что критическое содержание сажи в смесях изменяется в зависимости от степени диспергирования стекла: оно может быть несколько повышено при уменьшении размера частиц стекла и, наоборот, должно быть понижено в менее дисперсных смесях. Процесс пенообразования в исследованных смесях протекает лишь тогда, когда соотношение поверхностей частиц стекла ( $d = 4,9 - 3,5 \cdot 10^{-4}$  см) и сажи ( $d = 3 - 6 \cdot 10^{-6}$  см),  $S_{\text{ст}}/S_{\text{с}} \geq 1,7$ . Уменьшение данного соотношения приводит к полному прекращению пенообразования. Очевидно, жесткие цепочные агрегаты сажи бронируют поверхность частиц стекла, увеличивают вязкость в поверхностных межфазных слоях микропузырьков и препятствуют их росту и коалесценции.

В табл. 1 доказана зависимость объемной массы ( $\gamma$ , кг/м<sup>3</sup>), водонасыщения ( $W$ , %) и механической прочности пеностекла ( $R_{\text{сж}}$ , кгс/см<sup>2</sup>) от содержания углерода в пенообразующей смеси  $X_1$  (0,15—0,35%), удельной поверхности стекла  $X_2$  (4500—6500 см<sup>2</sup>/г), температуры вспенивания  $X_3$  (780—860°С) и его продолжительности  $X_4$  (20—40 мин). Взаимосвязь концентрации углерода в пенообразующей смеси и дисперсности стекла установлена для основных свойств пеностекла (коэффициент  $b_{12} X_1 X_2$ ) при вспенивании в полупромышленных условиях.

Отсюда следует важный технологический вывод о том, что с целью сохранения стабильности структуры и свойств пеностекла снижение дисперсности стекла должно сопровождаться

уменьшением количества газообразователя. Оптимальная величина данных параметров, а также температуры и продолжительности вспенивания, необходимые для получения пеностекла с тем или иным заданным комплексом свойств, была установлена нами исходя из компромиссного аналитического и графического решения полученных уравнений "состав—режим—свойства" ( см. табл. 1 и рис. 2).

Рис. 2. Изменение: 1—объемной массы; 2—водонасыщения и 3—механической прочности пеностекла в зависимости от содержания углерода в пенообразующей смеси и дисперсности стекла ( $T_{всп} = 860^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40$  мин).



Данные исследования были использованы при разработке технологических параметров производства влагозащитного пеностекла и подтверждены при выпуске его опытно-промышленной партии на Гомельском стекольном заводе им. М.В. Ломоносова. Установленная взаимосвязь между концентрацией углерода в пенообразующей смеси и дисперсностью стекла позволяет определить оптимальную величину дисперсности углеродистого газообразователя при разработке технологии получения некоторых специальных видов пеностекла, в частности пеностекла с повышенным содержанием углерода.

### Л и т е р а т у р а

1. Шилл Ф. Пеностекло. М., 1965.
2. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. Минск, 1972.
3. Hübsher M.-- "Silikatechnik", 1954, N 6, 243--247.
4. Маринов М.Р. -- Годишник химико-технолог. института, 1957, т. 4, кн. 2, 19--26.
5. Schill F.-- "Sklár a keramik", 1960, N 1, 188--190.
6. Шпильков Е.М. -- "Тр. ин-та строительства и стройматериалов АН КазССР", 1959, т. 2, 145--162.
7. Китайгородский И.И., Кешинян Т.Н.

Пеностекло. М., 1953. 8. Китайгородский И.И., Жито -  
мирская Э.З., Арчакова Р.А. и др. — "Тр. ВНИИС", 1957,  
вып. 37, 3—11. 9. Czerwinski Z. — "Szkło i Cera -  
mika", 1964, N 8, 199—201. 10. Шустер Р.Л., Ко -  
валев Л.К. — "Изв. АН КазССР. Сер. горного дела, метал -  
лургии, строительства и стройматериалов", 1957, № 3, 54—69.  
11. Патент Японии, № 9435, 3.07.61. 12. Патент Японии, №  
3123, 27.05.67. 13. Патент Чехословакии, № 105364, 15.10.62. 14.  
Шустер Р.Л. О некоторых факторах, влияющих на процесс по -  
лучения пеностекла. Канд. дис. Алма-Ата, 1954. 15. Китайго -  
родский И.И., Бутт Л.М. — Стекло. Тр. ГИС, 1960, № 2,  
3—7. 16. Демидович Б.К., Садченко Н.П. — В сб.: Ис -  
следование стеклообразных систем и синтез новых стекол на  
их основе. М., 1971, 145—147.

В.И. Пилецкий

## ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОСТЕКЛА

Изучению факторов, влияющих на ход и скорость процесса пенообразования при термообработке пенообразующих смесей, посвящены работы многих исследователей.

Л.К. Ковалев и Р.Л. Шустер [1, 2] установили, что скорость процесса вспенивания и свойства пеностекла в значительной мере определяются степенью спекания частиц стекла и скоростью образования ими стеклянных капсул вокруг зерен газообразователя. Выполненный анализ экспериментальных данных показал, что скорость спекания порошков стекла данного химического состава, а следовательно, и получения из них пеностекла, определяется следующими факторами: удельной поверхностью частиц исходных шихт; величиной начальной контактной поверхности, зависящей от количественного содержания в смеси частиц различных размеров; величиной среднего расстояния между поверхностями соседних зерен в смеси и температурой начала размягчения стекла. В результате изучения процесса спекания порошков с различной удельной поверхностью авторы пришли к выводу о снижении температуры их спекания с увеличением удельной поверхности, что объясняют значительным увеличением поверхности соприкосновения и малой величиной расстояния между соседними зёрнами.