

В.И.Пилецкий

## РОЛЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕНОСТЕКЛА.

Основная проблема, возникающая при производстве пеностекла, как указывал автор технологии И.И.Китайгородский, состоит в том, чтобы "равномерно пронизать стекломассу газовыми или воздушными пузырями и получить, таким образом, стекло малого объемного веса и с высокими теплоизоляционными свойствами". С этой целью порошок стекла тщательно перемешивают с газообразователем во время совместного помола и получаемую смесь подвергают термообработке. При повышении температуры частицы стекла спекаются и образуют микропоры, в которых замкнут газообразователь. В ходе последующей термообработки осуществляется формирование структуры пеностекла и отжиг полученных изделий.

Исследования, выполненные С.П.Каменецким [1], показывают, что образование ячеистой структуры при вспенивании силикатных материалов обусловлено взаимодействием двух основных факторов: пиропластическим состоянием материала и образованием газов, вызывающих вспенивание. Кроме того, важнейшие свойства пеностекла обусловлены степенью дисперсности пенообразующей смеси, а также условиями возникновения и развития ячеистой структуры в период термической обработки [2].

Пенообразующая смесь на протяжении периода вспенивания представляет собой гетерогенную систему, в которой обычно присутствуют три фазы: твердая – газообразователь, жидккая – расплав и газообразная – воздух и газы, вызванные присутствием газообразователя. На формирование ячеистой структуры пеностекла в наибольшей степени оказывают влияние свойства компонентов, представляющих эти фазы. В первую очередь это относится к расплаву, который в зависимости от ряда факто-

ров обладает различными реологическими свойствами. Последние наиболее существенно влияют на формирование структуры пеностекла. Спекание – первая стадия процесса термообработки – происходит за счет диффузии в вязком состоянии, скорость которой пропорциональна величине поверхностного натяжения стекла и обратно пропорциональна вязкости и среднему радиусу спекаемых частиц [3].

По мнению В.И.Шелюбского и Т.М.Моисеевой [4], из двух факторов, определяющих спекание (поверхностное натяжение и вязкость), главным является вязкость, так как она изменяется в интервале температур спекания на несколько порядков, в то время как поверхностное натяжение изменяется незначительно.

Однако во всех случаях нужно учитывать, что уменьшение поверхностного натяжения увеличивает количество пузырьков с радиусом выше критического. Это усиливает эффект вспенивания, поскольку возникшие в расплаве зародыши пузырьков способны увеличиваться в размерах только после достижения определенного критического радиуса [5]. Одновременно уменьшается работа образования новой поверхности.

Последующий рост пузырей, способствующий снижению плотности, приводит к возникновению многогранной пены, имеющей очень тонкие стенки пор. Неустойчивость стенок усиливается под влиянием неоднородностей, присутствующих в них [13]. Поэтому для образования устойчивой пены основное значение имеют механическая прочность пленок пены и их способность претерпевать значительные деформации.

Минимальная работа разрушения элементарного пузырька определяется величиной поверхностного натяжения и толщиной перегородки между порами, которая зависит от вязкости расплава [6]. Поскольку отношение вязкости к поверхностному натяжению определяет стабильность пены [14], то увеличение вязкости вызывает повышение ее стабильности. Причем устойчивость пены значительно возрастает при добавлении тонко измельченных несмачивающихся добавок. Это дает основание предполагать, что в расплаве происходят существенные изменения структуры под действием относительно небольшого объема диспергированных частиц, эффект влияния которых на вязкость расплавов зависит как от природы данных частиц, так и от дисперсности: чем больше поверхность, покрытая твердыми частицами, и чем выше дисперсность частиц, тем устойчивее пена.

Кроме того, О.А. Есин и П.В. Гельд [7] считают, что стабильность пены повышают капиллярно-активные вещества, понижающие поверхностное натяжение. Скопление капиллярно-активных ионов на внешней стороне пленки пузырьков в состоянии препятствовать их слиянию за счет отталкивания одинаковых зарядов. Одновременно степень устойчивости пены растет с увеличением ее дисперсности, так как вероятность разрыва пленки пузырька пропорциональна величине ее поверхности.

Таким образом, рассмотрение механизма развития ячеистой структуры пеностекла позволяет прийти к выводу, что данный механизм обусловлен совокупностью взаимосвязанных физико-химических процессов. На стадии спекания происходит зарождение микропор, являющихся основой ячеистой структуры пеностекла, чему способствует уменьшение размера частиц стекла в пенообразующей смеси. Изменением работы образования новой поверхности можно также существенно влиять на количество микропор и скорость их роста, чему способствуют малая вязкость и низкое поверхностное натяжение матрицы системы. На устойчивость пены благоприятно влияют высокая поверхностная вязкость стенок ячеек (которая главным образом определяется присутствием стабилизаторов пены), а также высокое значение отношения вязкости к поверхностному натяжению.

Развитая поверхность пеностекла в свою очередь способствует кристаллизации в ходе технологического процесса.

Процесс кристаллизации обусловлен как физическим состоянием пенообразующей смеси, так и изменением химического состава стекла вследствие взаимодействия его с газообразователем. Большое количество пузырьков в стенках образовавшихся пор также способствует повышению энергии на поверхности раздела фаз, что при соответствующих условиях может вызвать кристаллизацию всей нагреваемой массы [8].

Кристаллизация, наступающая в пеностекле, является в большинстве случаев причиной повреждения стенок ячеек, а также образования дефектов структуры. На этот фактор и на прямую связь между процессом кристаллизации стекла и его способностью к вспениванию указывают Ф.Шилл [15] и Б.К. Демидович [2].

Анализируя основные причины увеличения водопоглощения пеностекла, Э.З. Житомирская [9]. В качестве одной из них также называет кристаллизацию, когда возникающий кристаллический каркас препятствует росту ячеек под давлением газов. Последнее вызывает разрыв наиболее уязвимых стекловидных

участков стенок пор или их раскалывание при более низких температурах.

Таким образом, процессы кристаллизации, протекающие в стенках пор, могут оказывать двоякое влияние на ход пенообразования:

- воздействовать на реологические свойства расплава в зависимости от количества и степени дисперсности новообразований;

- способствовать стабилизации пены после завершения процесса вспенивания за счет увеличения вязкости расплава.

Кроме непосредственного воздействия на ход процесса вспенивания и стабилизации за счет изменения общей вязкости расплава, поверхностной вязкости и влияния на структуру пеностекла при наличии градиента вязкости по периметру ячейки, кристаллизация может изменить свойства пеностекла, зависящие от согласованности параметров стекла и возникшей кристаллической фазы.

Сопротивление, создаваемое вязкой силикатной массой в процессе вспенивания, преодолевается за счет давления в элементарных пузырьках.

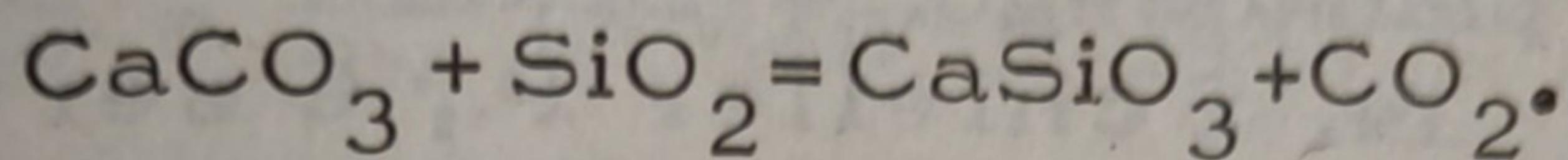
Математический анализ расширения заключенного в элементарном пузырьке газа показывает, что изотермическим и изобарическим процессами обеспечить практически достигаемую степень вспучивания материала не представляется возможным [10]. На основании этого сделаем вывод о том, что многократное увеличение объема возможно лишь при повышении внутреннего давления за счет выделения нового количества газа. Поэтому давление газа внутри пузырька является одним из основных факторов, регулирующих процесс вспенивания.

Для того чтобы вспенивание происходило без разрыва тонких пленок, отделяющих одну пору от другой, необходимо, чтобы парциальное давление газовой фазы нарастало постепенно и в температурном интервале, обеспечивающем рабочую вязкость расплава. Этому способствуют применение стекол, характеризующихся меньшим градиентом вязкости в относительно широком диапазоне температур и использование газообразователей, равномерно выделяющих газ в определенных температурных пределах [11].

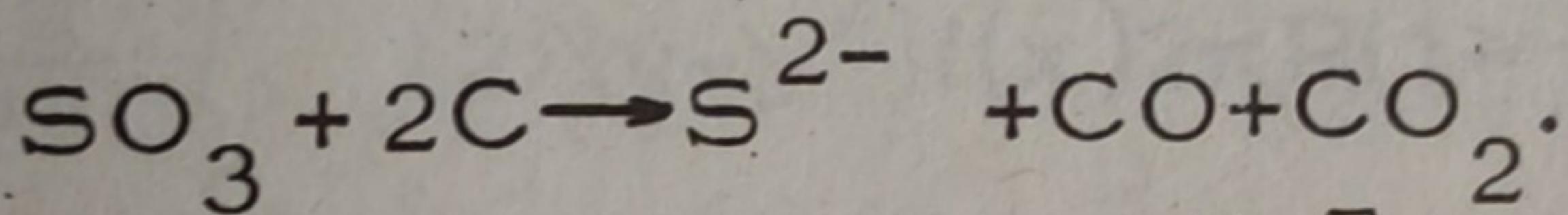
Применяемые на практике газообразователи подразделяют на две основные группы: нейтрализационные и окислительно-восстановительные. Группа карбонатных газообразователей, действие которых основано на реакции нейтрализации, в настоящее

время применяется реже в производстве теплоизоляционного пеностекла в связи с повышением его открытой пористости. Главным их преимуществом перед окислительно-восстановительными газообразователями (сажа, антрацит и др.) является то, что они не окрашивают пеностекло в темные тона. Это явление используется при необходимости получить цветное пеностекло, например облицовочное или акустическое [2].

При использовании карбонатных газообразователей процесс описывается следующим основным уравнением:



В основе вспенивания при использовании реакции окисления-восстановления лежит процесс, при котором определенный компонент стекла восстанавливается с выделением газовой фазы [11]:



Термодинамический анализ [12] подтвердил правильность данной схемы и одновременно показал значительную роль водяных паров, так как последние, одновременно воздействуя на реологические свойства стекла, оказывают комплексное воздействие на процесс пенообразования.

Выводы. В основе процесса вспенивания пеностекла лежит комплекс физико-химических явлений, существенно влияющих на свойства пеностекла. Знание факторов, управляющих каждым из этих явлений, позволяет учитывать их воздействие и управлять процессом производства.

#### Л и т е р а т у р а

1. Каменецкий С.П. Перлиты. М., 1963.
2. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск, 1975.
3. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах под воздействием поверхностного натяжения. - ЖЭТФ, 1946, 16, В.1, с. 29.
4. Шелюбский В.И., Моисеева Т.М. Исследование спекания стекла. - Стекло и керамика, 1968, № 8, с. 8.
5. Онацкий С.П. Производство керамзита. М., 1962.
6. Харитонов Ф.Я. Влияние свойств силикатного расплава на образование пористой структуры при вспучивании. - Стекло и керамика, 1960, № 5, с. 30.
7. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск. М., ч. II. 1964.
8. Шустер Р.Л. Тр. ин-та строительства и стройматериалов

АН КазССР, 1959, 2, с. 179. 9. Житомирская Э.З. О причинах увеличения водопоглощения пеностекла. - Стекло и керамика, 1963, № 2, с. 19. 10. Жуков А.В., Каменецкий С.П. Сверхлегкие тепло- и звукоизоляционные неорганические материалы и их применение. - Журнал ВХО им. Менделеева, 1965, № 5, с. 565. 11. Шилл Ф. Пеностекло. М., 1965. 12. Пилецкий В.И. и др. Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, вып. 2, 1974, с. 52. 13. Czerwiński Z. Budowa i defekty ścianek tworzących struktury, szkła piankowego. - Szkło i ceramika, 1965, N 3, s.68. 14. Schleifer P., Czerwiński Z. Proces spieniania cieczy i szkła.- Szkło i ceramika, 1964, N 4, s.90. 15. Schill F. Über die Kristallisation im Schaumglas.- Silicattechnik, 1964, N 1, s. 10.