

Наводиться аналіз експериментальних досліджень з впливу синтезу вихідної суміші на утворення пористої структури. На підставі проведеного аналізу з'ясовані основні агенти – пороутворювачі, а також знайдені взаємозв'язки властивостей матеріалу від синтезу вихідних компонентів. Показано відсутність (на даному етапі наукових відкриттів) можливості якісного управління пористою структурою синтезом вихідної суміші, але запропоновані комплексні показники пористої структури, які дозволять розробити нову методологію управління пористою структурою

Ключові слова: пориста структура, пороутворювачі, спучування, термодинамічний аналіз, піноскло, газоутворювачі, реакції, гідросилікати

Приводится анализ экспериментальных исследований по влиянию синтеза исходной смеси на образование пористой структуры. На основании проведенного анализа выяснены основные агенты – порообразователи, а также найдены взаимосвязи свойств материала от синтеза исходных компонентов. Показано отсутствие (на данном этапе научных открытий) возможности качественного управления пористой структурой синтезом исходной смеси, но предложены комплексные показатели пористой структуры, которые позволят разработать новую методологию управления пористой структурой

Ключевые слова: пористая структура, порообразователи, вспучивание, термодинамический анализ, пеностекло, газообразователи, реакции, гидросиликаты

ВЛИЯНИЕ СИНТЕЗА ИСХОДНОЙ СМЕСИ И ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

А. А. Чейлытко

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра теплоэнергетики

Запорожская государственная

инженерная академия

пр. Ленина, 226, г. Запорожье,

Украина, 69006

E-mail: cheylitko@yandex.ua

1. Введение

Изучение энергетических процессов в пористых материалах является отдельным направлением для науки, так как структура пористых материалов провоцирует протекание сложных теплообменных процессов, которые до сих пор являются недостаточно изученными. При этом форма и размер пор играют большую роль в конечных теплофизических характеристиках материала [1–4]. Это означает, что управление пористой структурой позволит формировать необходимые теплофизические свойства материала.

Влияние значения пористости на теплофизические свойства материала можно рассмотреть на примере следующих экспериментальных данных [2]. Значения коэффициентов теплопроводности железа (58,19 Вт/(м·К)) и горной породы (3,26 Вт/(м·К)) отличаются почти в 18 раз, но при этом засыпка из шариков железа и шариков горной породы с одинаковой пористостью 62,5 % имеет почти одинаковый коэффициент теплопроводности (0,0403 Вт/(м·К) и 0,0402 Вт/(м·К) соответственно).

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Формирование пористой структуры материала, как правило, проводится путем синтеза компонентов исходной смеси или путем изменения режимов тер-

мообработки. Наиболее распространенным является первый метод получения пористой структуры.

На данный момент существует много исследований по влиянию составов исходной смеси на конечные теплофизические характеристики. Среди них стоит выделить исследования [5]. Для определения наиболее вероятных реакций для вспучивания использовался термодинамический метод. Изменение ΔG определялось по уравнению [6]. Однако стоит отметить, что существующие зависимости не позволяют управлять структурой материала. Определяются лишь газообразователи, при этом тип пористости и даже размер пор остаются неизученными.

В [1] проведены эмпирические исследования по формированию пор во вспучиваемом материале, где показано влияние различных факторов на вспучивание гидросиликатов. Также в статье показано влияние добавок алюминия к исходным смесям на процесс порообразования гидросиликатов. Но в статье отсутствует термодинамический анализ и не показаны газы, образующие поры. Отсутствует математическое описание пористой структуры.

В [2] приводится описание пористых структур и дисперсных систем. При этом не проводится анализ возможности управления пористой структурой. Также отсутствует математическое описание пористой структуры. Единственными параметрами, описывающими пористую структуру, являются диаметр поры, вещество, заполняющее поры, пористость.

В [3] показана возможность управлять пористой структурой гидросиликатов за счет режимов термической обработки, но не уделено внимание управлению пористой структурой за счет синтеза исходных компонентов смеси.

В [4] на основании множеств эмпирических исследований показан процесс порообразования в материалах. В статье описан процесс образование пор, вспучивания материала, сдвига внутренних слоев и затвердевание внешней корки. Но единственными параметрами, описывающими пористую структуру, являются диаметр пор и общая пористость. Также отсутствует термодинамический анализ, который бы выявил наиболее вероятные реакции, влияющие на формирование пористой структуры.

В [7] произведен анализ реакций, протекающих при вспенивании пеностекла, а также проанализировано влияние некоторых исходных компонентов на однородность пористой структуры. Но данное описание не дает возможности математически смоделировать влияние исходных компонентов на конечный результат. Также отсутствует детальный анализ влияния всех исходных компонентов, влияющих на конечную структуру.

В [8] описывается основная реакция получения ганзобетона. При этом полностью отсутствует анализ возможности управления его пористой структурой путем различных добавок.

В [9] дано хорошее описание пористой структуры материала, позволяющее математически описать теплофизические процессы протекающее в нем. Но в предложенных параметрах, описывающих пористую структуру, есть упрощения (такие как принятие неровной поверхности поры за сферу). Также данная модель не позволяет смоделировать трехмерную пористость. В монографии не рассмотрена возможность управления пористой структурой, так как такая задача автором не ставилась.

В [10] предложено математическое описание пористой структуры в трехмерном пространстве. Автор исследует диффузионные и микроконвективные токи в пористом материале. Предложенный метод не учитывает ни размеры пор, ни их форму. К тому же автор не рассматривает пути создания данной пористой структуры.

В [11] рассматривается пористая структура силиката углерода (SiC) в керамических изделиях. Показаны основные реакции получения силиката углерода и зависимость пористости полученного керамического изделия от синтеза исходных компонентов. В статье снимками предоставляется полученная структура материала и ее пористость, но при одинаковой пористости можно наблюдать абсолютно разную структуру. Другие показатели пористой структуры кроме пористости отсутствуют. Также не обоснован ход протеканий реакций порообразователей.

Необходимо проанализировать существующие исследования по влиянию исходных компонентов смеси на теплофизические свойства материала, с целью определения возможности управления пористой структурой.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является анализ возможности управления пористой структурой путем синтеза исходных компонентов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- определить основные газы–порообразователи и реакции, в которых они образуются;
- определить пути возможности увеличения или уменьшения пористости материала за счет увеличения или уменьшения определенных исходных компонентов;
- определить влияние добавок алюминия и оксида алюминия на конечную пористую структуру;
- определить возможность создания локальных пор путем увеличения локального влагосодержания исходной смеси;
- определить возможность математического моделирования управления пористой структурой.

4. Влияние синтеза исходной смеси и пенообразователей на образование пористой структуры

Во вспучивании гидросиликатов и пеностекла участвуют водяные пары (абсорбционная влага и водяные пары в атмосфере печи) и остальные продукты реакций (H_2S , CO_2 , SO_2 , H_2O , S). Для инициирования вспучивания можно увеличивать концентрацию SO_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , C, H_2 , H_2O .

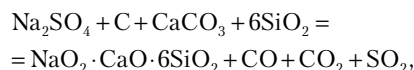
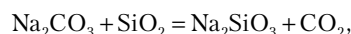
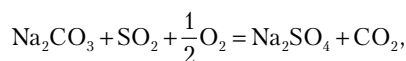
Для определения наиболее вероятных реакций для вспучивания использовался термодинамический метод. Изменение ΔG определялось по уравнению [6]

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 - T(\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + c'M - 2).$$

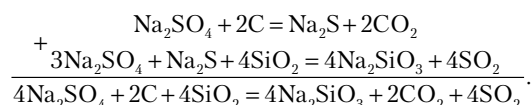
Для расчета частично использовалось также уравнение

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + C_p^0 \left[(T - 298,16) - T \ln \frac{T}{298,16} \right].$$

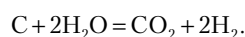
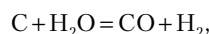
Наиболее вероятный способ получения CO_2 и SO_2 в вспучивающей смеси и имеющий наибольшую убыль ΔG , происходит по реакции



а также восстановлением сульфатов в присутствии SiO_2



Водяные пары, адсорбируясь на поверхности, реагируют с углеродом

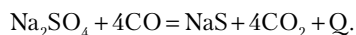


Анализ данных расчетов термодинамического метода показывает, что термодинамически наиболее вы-

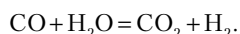
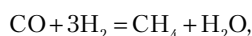
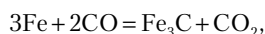
годными являются реакции с участием неразложившихся карбонатов. Но, как правило, их значение не велико, соответственно и их вклад в общий процесс вспучивания незначительный.

Повышение содержания углерода при неполном его окислении увеличивает выход газовой фазы, что приводит к увеличению процесса вспучивания, однако как было показано в [5] увеличение углерода выше 0,1 % уменьшает коэффициент вспучивания. Это означает, что влияние углерода при повышенном его содержании неоднозначно сказывается на процесс вспучивания и зависит от остального состава исходной смеси. При малом содержании углерода происходит увеличение вспучивания. Возможно, что окисление углерода происходит на более ранних стадиях и образовавшиеся газы свободно покидают материал. Утвердить или опровергнуть данное предположение можно только после определения генезиса порообразования.

Негативное влияние углерода, концентрация которого выше $\approx 0,2\%$, объясняется возникновением экзотермических реакций, к примеру, восстановление сульфата натрия по следующей схеме

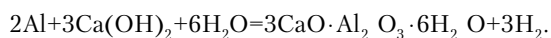


Реакции, сопровождающиеся экзотермическим эффектом, вследствие локального перегрева расплава и снижения его вязкости способствуют образованию неравномерной структуры [7]. Данные реакции возникают, как правило, в смесях, приготовленных с применением углеродсодержащих газообразователей



Отсюда следует, что необходимо свести к минимуму углеродсодержащие газообразователи. Также необходимо уменьшить количество железа в исходной смеси.

Содержание химически связанной воды или водяных паров в атмосфере печи приводит также к инициированию вспучивания, а реакции с участием водорода могут оказывать влияние, аналогичное водяным парам. Так, для газобетонов получение равномерной пористости возможно путем регулирования главной экзотермической реакции порообразования [8]



Открытым остается вопрос о получаемой структуре в зависимости от состава исходной смеси. Тем более, что знание свойств и температуры кристаллизации смеси крайне необходимо при вспучивании материалов.

В результате обобщения экспериментальных данных [5] получены интерполяционные уравнения, характеризующие зависимость температурно-временного фактора вспенивания пеностекла от состава для стекол, содержащих 2,5–7 % Al_2O_3 , в интервале температуры максимума вспенивания 824–844 °С

$$\tau = 9,5 - 1,75x_1 + 4,5x_2 - x_1 \cdot x_2$$

и для стекол, содержащих 10–15 % Al_2O_3 , в интервале температуры максимума вспенивания 870–910 °С,

$$\tau = 13,25 - 2,5x_1 + 6,25x_2 + x_1 \cdot x_2,$$

где τ – время тепловой обработки, при которой достигается максимальное вспучивание, мин; x_1 – температура максимума вспенивания, °С; x_2 – содержание Al_2O_3 в исходном стекле, %.

Как видно из данных уравнений, содержание окиси алюминия оказывает наибольшее влияние на продолжительность вспучивания. Чем больше его содержания в исходной смеси, тем дольше необходимо вспучивать материал. С другой стороны, чем больше температура, тем быстрее вспучиться материал. Температура максимума вспенивания зависит также и от содержания Al_2O_3 в исходной массе.

Тем же автором приводятся регрессионные уравнения описания зависимостей свойств от состава пеностекла. При этом автором исследовались: химическая стойкость по отношению к кислоте HCl , химическая стойкость к воде; вязкость ($\lg\eta$) при 800 °С, 850, 900; градиент вязкости ($\Delta\lg\eta$) при 800–900 °С; нижний предел температуры кристаллизации. Исследуемый состав обладает высокой устойчивостью к кислоте и воде, а его изменение, в выбранных пределах, приводит к сравнительно небольшому отклонению от химической устойчивости. Наибольшее влияние к устойчивости хлорной кислоты оказывает оксид алюминия. Чем больше его в составе, тем выше устойчивость. На устойчивость к воде рассматриваемый состав почти не влияет, но можно сказать, что оксид калия повышает устойчивость к воде, а значит и прочностные характеристики в условиях наружной эксплуатации. Влияние кремнезема и глинозема на устойчивость стекол к воде противоположно и взаимосвязано. Содержание оксида алюминия очень сильно влияет на вязкость. Величина вязкости резко снижается при уменьшении содержания Al_2O_3 и незначительно изменяется в зависимости от содержания SiO_2 . Остальные элементы оказывают неоднозначное влияние на вязкостные и кристаллизационные свойства.

Приведенный анализ свойств пеностекла от химического состава исходной смеси дает возможность регулировать теплофизические свойства пеностекла в узком диапазоне. Регулирование самой структуры пористого материала путем синтеза исходной смеси не изучено. Существующие методы синтеза не позволяют получить заданную структуру материала.

Синтез исходных компонентов подразумевает и начальную влажность сырьевой смеси. Определим экспериментально возможности создания локальных пор путем локального увеличения влажности материала.

5. Исследование влияния локальной влажности в материале на его вспучивание

Для исследования влияния увеличенной локальной влажности были использованы различные сырье-

вые составы гидросиликатов. Образцы насыщались 15 %, 30 % и 50 % влажностью. В исследуемые образцы помещалась нить насыщенная максимальным влагосодержанием, после чего образцы вспучивались при различных режимах термообработки. Эксперимент показал, что как при низкотемпературном режиме термообработки (температуре 130 °С и времени 8 минут), так и при среднетемпературных режимах (температуре 750 °С и времени 8 минут) локальное увеличение влажности не ведет к локальному изменению пористости. Это связано с высокой скоростью диффузии влаги внутри глиноземных материалах при их термической обработке. Поэтому влага в материале располагалась равномерно до начала процесса порообразования.

6. Комплексные показатели пористой структуры

Большинство существующих исследований пористых структур учитывают пористость как основную характеристику материала и очень редко учитывают и размер или тип пор. Но даже совместный учет коэффициента пористости, размера и типа пор не однозначно характеризует пористую структуру [9]. Отсутствует математическое описание структуры пористости и пути формирования данной структуры. Поэтому предлагается создать основные комплексные показатели, которые в полной мере опишут пористую структуру и пути ее формирования.

1) Пористость – P , %. Пористость, как общий показатель структуры. Пористость определяется как отношение общего объема пустот к объему тела в целом.

2) Количество пор – n , шт/м². Количество пор в совокупности с пористостью дают общее представление

о структуре материала. Изменение количества пор также покажет динамику процесса порообразования.

3) Расположение пор в пространстве – описывается системой трансляций Браве (решеткой Браве [12]), в которой пора является центром с размерами менее чем ячейка Вигнера-Зейтца (при больших размерах тип пористости будет канальным).

4) Форма поры – пространственная функция координат, описывающая форму поры. Возможно, принятие всех пор за сферу и описание деформации свойственной данной сфере согласно гипотезе Пуанкаре.

5) Энергия порообразования $Q_{\text{поры}} = \Delta U_{\text{пор}} + \int_V PdV_{\text{пор}}$

7. Выводы

1. Агентами порообразователями при вспучивании или вспенивании смеси служат газы, выделяющиеся в результате химической реакции (кислород, водяные пары, водород, углекислый газ и т. д.). При этом выход газов из вспучивающегося материала, как правило, составляет 0,5–3 % по массе.

2. Для лучшего порообразования необходимо свети к минимуму углеродосодержащие газообразователи, а также концентрацию железа в исходной смеси.

3. Чем больше в составе оксида алюминия, тем более устойчива исходная смесь к хлорной кислоте. Также оксид алюминия снижает вязкость в исходной смеси.

4. Локальное увеличение влажности гидросиликатов не ведет к локальному увеличению пористости.

5. Для возможности математического описания управления пористой структурой необходимо ввести комплексные показатели пористости: пористость, количество пор, расположение пор в пространстве, форма поры, энергия порообразования.

Литература

- Чейлытко, А. О. Исследование формирования пор во вспучивающемся материале [Текст] / А. О. Чейлытко // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – Т. 5, № 4 (13). – С. 38–40. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/tarp/article/view/18251/16063>
- Чудновский, А. Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А. Ф. Чудновский. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 456 с
- Чейлытко А. Вспучивание пористого кремнеземистого материала [Текст] / Чейлытко А. А., Павленко А. М. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 130 с.
- Pavlenko, A. The rate of formation pores in the material which swells [Text] / A. Pavlenko, A. Cheilytko, K. Pułaski. – University of Technology and Humanities in Radomю Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, 2013. – P. 31–37.
- Демидович, Б. К. Производство и применение пеностекла [Текст] / Б. К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1972. – 304 с.
- Темкин, М. И. Вспомогательная таблица для расчетов по химической термодинамике [Текст] / М. И. Темкин, Л. А. Шварцман // Успехи химии. – 1948. – Т. 17, Вып. 2. – С. 259–262.
- Кешишян, Т. Н. Сб. научных работ по стеклу [Текст] / Т. Н. Кешишян, В. И. Бокуняева. – М., 1950. – С. 128–134.
- Чубаков, Н. Г. Тепломассообмен ММФ 96 [Текст]: сб. докл. / Н. Г. Чубаков, В. А. Чубакова // Тепломассоперенос в деформирующихся в процессе структурообразования газобетонах, 1996. – С. 188–191.
- Freire-Gormaly, M. The Pore Structure of Indiana Limestone and Pink Dolomite for the Modeling of Carbon Dioxide in Geologic Carbonate Rock Formations [Electronic resource] / Department of Mechanical and Industrial Engineering. – University of Toronto, 2013. – Available at: https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/42840/1/Freire-Gormaly_Marina_201311_MASc_thesis.pdfhttps://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/42840/1/Freire-Gormaly_Marina_201311_MASc_thesis.pdf
- Dincov, D. D. Heat and mass transfer in two-phase porous materials under intensive microwave heating [Text] / D. D. Dincov, K. A. Parrott, K. A. Pericleous // Journal of Food Engineering. – 2004. – Vol. 65, Issue 3. – P. 403–412. doi: 10.1016/j.jfoodeng.2004.02.011 – Available at: <http://www.researchgate.net/publication/222658046>.
- Eom, J.-H. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: A review [Text] / J.-H. Eom, Y.-W. Kim, S. Raju // Journal of Asian Ceramic Societies. – 2013. – Vol. 1, Issue 3. – P. 220–242. doi: 10.1016/j.jascer.2013.07.003
- Ашкрофт, Н. Физика твердого тела. Т. 1 [Текст] / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М.: Мир, 1979. – 392 с.