

Интернет-журнал «Наукovedение» ISSN 2223-5167 <http://naukovedenie.ru/>

Том 7, №6 (2015) <http://naukovedenie.ru/index.php?p=vol7-6>

URL статьи: <http://naukovedenie.ru/PDF/03KO615.pdf>

DOI: 10.15862/03KO615 (<http://dx.doi.org/10.15862/03KO615>)

**УДК 691-405.8:699.86**

**Гурлев Владимир Геннадьевич**

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ)»

Национальный исследовательский университет (НИУ)

Россия, Челябинск<sup>1</sup>

Профессор

Доктор технических наук

E-mail: gurlev2010@yandex.ru

**Букреев Александр Борисович**

ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (ЮУрГУ)»

Национальный исследовательский университет (НИУ)

Россия, Челябинск

Заместитель декана

E-mail: bukreev\_ab@mail.ru

## **Физико-химический анализ формирования структуры жидкостекольных связующих композиций при производстве теплоизоляционных изделий**

---

<sup>1</sup> 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76

**Аннотация.** Проанализированы и изучены закономерности протекания физико-химических процессов формирования структуры связующих композиций и теплоизоляционных изделий. Разработан и представлен расчётно-экспериментальный метод прогнозирования свойств алюмосиликатных жидкостекольных связующих композиций для изготовления теплоизоляционных изделий на основе вспученного вермикулита. Основной целью работы явилось изучение закономерностей по созданию научно-обоснованных рекомендаций и методов реализации знаний о формировании структуры алюмосиликатных связующих композиций и взаимодействие их с вермикулитовым наполнителем в процессе изготовления теплоизоляционных изделий. Изучены формирование внутренних напряжений при проектировании связующих алюмосиликатных композиций и выявлены закономерности формирования прочностных свойств жидкостекольных плёнок. Представлены результаты физико-химических, микроскопических и реологических исследований. Проведенные термогравиметрические и реологические исследования позволили изучить факторы, обеспечивающие вспучивание органосиликатных прослоек, способствующий нарушению целостности и снижению прочности остывших смесей – снижение вязкости силикатных прослоек при увеличении напряжений сдвига в процессе нагревания. Расширение температурного интервала, в котором происходит падение вязкости, затрудняет процесс восстановления структуры. Разработаны и усовершенствованы расчётно-экспериментальные методы прогнозирования свойств жидкостекольных связующих композиций для изготовления теплоизоляционных изделий на их основе, изучены закономерности протекания физико-химических процессов при формировании их структуры.

**Ключевые слова:** органо и алюмосиликатные связующие композиции на основе жидкого стекла; теплоизоляционные изделия; физико-химические процессы; формирование структуры жидкостекольных связующих композиций.

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Гурлев В.Г., Букреев А.Б. Физико-химический анализ формирования структуры жидкостекольных связующих композиций при производстве теплоизоляционных изделий // Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ» Том 7, №6 (2015) <http://naukovedenie.ru/PDF/03KO615.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/03KO615

Упрочнение жидкостекольных композиционных смесей – следствие одновременно протекающих процессов, приводящих к повышению адгезионной и когезионной прочности. Необходимое условие – хорошее смачивание связующих веществом (жидким стеклом) поверхности частиц наполнителя, т.е. объёмное омоноличивание системы [1].

Имеющиеся научные представления об улучшении свойств теплоизоляционных изделий, связаны с применением добавок, механизм действия которых основан либо на выделении газов при деструкции органических веществ, разрыхляющих силикатную прослойку между зёрнами наполнителя, либо на повышении температуры плавления продуктов взаимодействия минеральных добавок с силикатом натрия и предотвращении образования жидких силикатов.

Несмотря на большое количество опытных, конструкторских и исследовательских работ, посвящённых формообразованию при использовании жидкостекольного связующего, дальнейшее углубление знаний в этой области позволит расширить использование жидкого стекла, как наиболее полно удовлетворяющего технологическим, экономическим и экологическим требованиям связующего. В зависимости от условий конкретных производств, проектирование составов смесей при изготовлении теплоизоляционных изделий производится различными способами, что в ряде случаев затрудняет широкое распространение передового опыта предприятий.

В связи с этим возникает необходимость в систематизации, обобщении и анализе многочисленных результатов исследований, посвящённых формообразованию жидкостекольных связующих композиций и выработки новых подходов к прогнозированию их свойств. Поэтому разработка и совершенствование расчётно-экспериментальных методов прогнозирования свойств жидкостекольных связующих композиций для изготовления теплоизоляционных изделий на основе изучения закономерностей протекания физико-химических процессов при формировании их структуры, относятся к наиболее приоритетным и актуальным научно-техническим программам.

Заполнители в бетонах следует рассматривать как химически активные компоненты, которые, взаимодействуя с вяжущим образуют окончательную структуру с определёнными свойствами. Основные свойства формируются под действием физико-химических процессов, происходящих как на стадии твердения вяжущих, так и в процессе нагрева композиции [2].

Формирование структуры связующих композиций происходит в результате взаимодействия связующего и наполнителя, что сопровождается определёнными процессами массо- и теплообмена, фиксированием новообразований в микрослоях по границам контактов, уплотнением и упрочнением связующего, сближением и уплотнением полидисперсных частиц наполнителя. В результате анализа физических параметров связующей композиции и оптимального содержания её в составах смесей при изготовлении теплоизоляционных изделий установлена взаимосвязь между поверхностным натяжением и толщиной силикатной плёнки на зёрнах наполнителя:

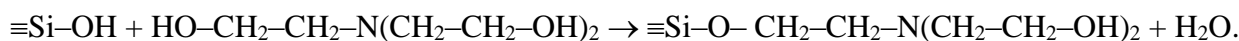
$$C_{жс} = k_i \cdot V_m \cdot \rho \cdot \frac{\sigma_{жсг}}{\sigma_{м2}} \text{ или } C_{жс} = k \cdot \rho \cdot \delta_{жс} \cdot S_m, \quad (1)$$

где  $C_{жс}$  – количество связующей композиции;  $k$  – коэффициент, учитывающий потери;  $\rho$  – плотность связующего; ( $S_m = S_{жс}$ ) – площади поверхностей наполнителя (связующего);  $V_{жс}$  – объём связующего ( $V_{жс} = \delta_{жс} \cdot S_{жс}$ , где  $\delta_{жс}$  – толщина оболочки связующего);  $V_m$  – объём наполнителя ( $\bar{V}_m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \bar{R}_m^3$ , где  $\bar{R}_m$  – усредненный радиус зерен наполнителя;  $\bar{R}_m = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n d_i \cdot k_i$ , где  $d_i$  – диаметр  $i$ -й частицы наполнителя,  $k_i$  – коэффициент, учитывающий

число  $i$ -х частиц наполнителя);  $\sigma_{жс}$  – поверхностное натяжение жидкости (связующей композиции);  $\sigma_{мс}$  – поверхностное натяжение наполнителя.

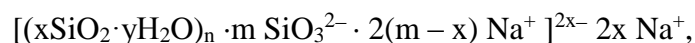
Эффективным направлением в разработке различных составов смесей для изготовления теплоизоляционных изделий с пониженным содержанием связующего, является получение связующей композиции с минимальной поверхностной энергией. Исходя из условий термодинамического равновесия системы, процесс смачивания зёрен наполнителя связующим при изготовлении теплоизоляционных изделий протекает при условии, что поверхностное натяжение твёрдого вещества  $\sigma_{мс}$  много больше поверхностного натяжения жидкости  $\sigma_{жс}$ . В этом случае равнозначной прочности различных изделий возможно достичь при меньшем содержании связующего. В качестве модифицирующих добавок выбраны следующие вещества: смола ФСМ-1 модифицированная и триэтаноламин, относящихся к классу сшивающих добавок и проявляющие свойства ПАВ; сульфат алюминия и сульфат аммония, играющие роль кислых добавок [3, 4, 5].

Физическая сущность действия сшивающих добавок заключается в том, что они своими функциональными группами связываются с гидроксильными поверхностями группами жидкостекольного связующего, через водородные связи, выполняя, таким образом, функции «мостиков», сшивающих молекулы поликремниевой кислоты. Триэтаноламин из-за наличия трёх функциональных гидроксильных групп сильно интенсифицирует поликонденсационные процессы в жидкостекольном связующем, в результате протекания реакции



Смола ФСМ-1, являясь полимерным соединением и в меньшей степени проявляет, так называемое, сшивающее действие. При отверждении как индивидуально резольной смолы ФСМ-1, так и в композиции с жидкостекольным связующим, возникают большие внутренние напряжения. Поэтому проведены исследования по изучению и разработке комплексной органоминеральной модифицирующей добавки, в состав которой кроме смолы ФСМ-1 входят водные растворы сульфата аммония и сульфата алюминия [1, 2]. При добавлении водных растворов данных соединений в резольную смолу создаются условия для образования в ней небольшого количества новолачной смолы. Этот процесс возможен благодаря содержанию значительного количества метилольных групп в резольной смоле и наличию свободного фенола (до 0,5% в ФСМ-1). Создание кислой среды, являющейся необходимым условием получения новолачной смолы, способствует протеканию данной реакции. Образующаяся новолачная смола, относящаяся к классу термопластичных смол, остаётся в органоминеральном комплексе как пластифицирующая добавка.

Кроме того, в смоляном комплексе содержатся непрореагировавшие со смолой  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , которые взаимодействия с водным раствором силиката натрия способствует образованию  $\text{SiO}_2$ -золя кремниевой кислоты. Используемые соли образованы ионами электролитов различной силы. В водной среде такие соединения гидролизуются и в результате взаимодействия продуктов гидролиза происходит его усиление:



т.е. в данном случае процессы гелеобразования обусловлены взаимным действием сшивающих и кислых добавок.

Для приготовления связующих композиций использовались: водный раствор натриевого жидкого стекла с модулем от  $M = 2,60 \dots 3,00$  и плотностью  $\rho = 1,40 \dots 1,41 \text{ г/см}^3$ ; 50...55%-й водный раствор триэтаноламина (ТЭА); водный раствор смолы ФСМ-1 плотностью  $\rho = 1,07 \dots 1,10 \text{ г/см}^3$ ; 30...33%-й водный раствор сульфата аммония и 9,0...10%-й водный раствор сульфата алюминия.

Смачивающая способность связующих композиций наполнителя определялась по величине угла смачивания вермикулитовой, шлаковой и кварцевой подложках. Прочностные характеристики плёнки связующего – по величинам внутренних напряжений, возникающих в процессе отверждения в плёнках и по прочности смесей.

Кроме того, качество связующей органосиликатной композиции оценивалось по величине её удельной поверхности с определением распределения пор и дефектов по радиусам (метод БЭТ), изучением реологических характеристик при различных температурах, а также по результатам микроскопического анализа плёнок связующего. Опыты проводились по центральному ортогональному композиционному и рототабельному равномер-планированию второго порядка. После обработки экспериментальных данных на ЭВМ с уровнем значимости  $\alpha=0,05$  (95% вероятность) получены математические модели исследуемых величин в виде регрессионных уравнений краевого угла смачивания ( $\theta$ ) и величины внутренних напряжений  $\sigma_{вн}$  связующих композиций. Таким образом, введением в раствор силиката натрия выбранных добавок возможно регулировать физико-механические свойства связующих композиций и содержание их в составе смеси. Наилучшие характеристики смачиваемости ( $\theta=32...35^\circ$ ) и внутренних напряжений ( $\sigma_{вн}=15...22$  МПа) связующих композиций убедительно подтверждаются наибольшими значениями прочности изделий на растяжение после тепловой обработки (сушка) ( $\sigma_t=1,5...2,0$  МПа).

Оценка дефектов поверхности разработанных связующих композиций по методу БЭТ производилась с оптимизированными составами, которые определены в результате анализа регрессионных моделей табл. 1. В этом случае произведены исследования по определению величин удельной адсорбции при соответствующей относительной влажности среды. Заданные значения влажности обеспечивались применением водных растворов серной кислоты ( $H_2SO_4$ ) различных концентраций. Для рассматриваемого интервала монослоя, определяющего величину удельной поверхности, производились расчёты распределения дефектов и пор по радиусам, что подтверждено электронно-микроскопическим анализом структуры плёнок (рис.1). На микроструктуре пленок связующих композиций хорошо виден результат влияния модифицирующих добавок на процесс качественного изменения структуры жидкостекольного связующего – поликонденсация в виде центров новообразований распределенных по объёму связующего и при отверждении возникает более упорядоченная микроструктура.

**Таблица 1**

**Составы исследуемых связующих композиций по методу БЭТ (составлена авторами)**

Наименование компонентов связующих композиций и их характеристика	Процентное соотношение компонентов и индекс связующих композиций				Примечание
	СК-исх	СК-1	СК-2	СК-3	
1. Жидкое стекло (ЖС) с $M=2,95...3,0$ и $\rho=1,39...1,41$ кг/дм <sup>3</sup>	Исходное жидкостекольное связующее	100,0			*Добавление смолы – в % от массы жидкого стекла.
2. Смола ФСМ-1 $\rho = 1,07...1,10$ кг/м <sup>3</sup>		4,0...5,5*	4,0...5,5*		**Добавление растворов сульфата алюминия и сульфата аммония
3. $(NH_4)_2SO_4$ 30...33%-й водный раствор		3,0...5,0**			производится в % от массы смолы.
4. $Al_2(SO_4)_3$ – 8...10%-й водный раствор			9,0...10,5**		***Добавление ТЭА
5. ТЭА 50...55%-й водный раствор				4,0...5,0***	производится в % от массы жидкого стекла.

Примечание. При проведении испытаний по методу БЭТ принят постоянный состав образцов: кварцевый песок  $5K_2O \cdot 3SiO_2$  – 100%; связующие композиции СК-1, СК-2, СК-3 – 8...8,5%. Такое содержание связующего в составе смеси обусловлено необходимостью получения сплошной пленки силиката на поверхности наполнителя.

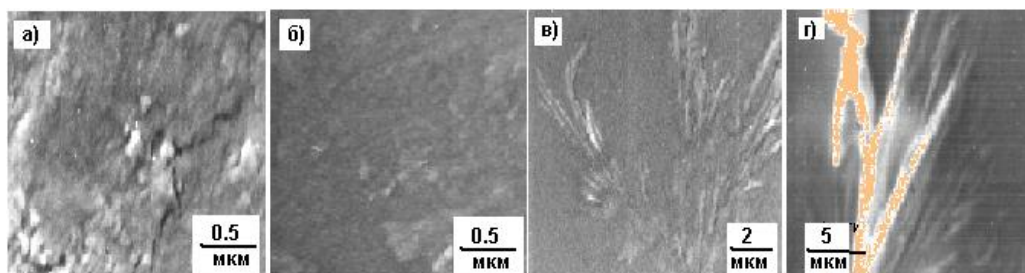


Рис. 1. Микроструктура плёнок связующих композиций: а) исходная СК; б) СК-1; в) СК-2; г) СК-3 (фото авторов)

С применением органосиликатных связующих композиций разработаны и оптимизированы составы теплоизоляционных изделий в виде плит и полуцилиндров. Размеры плит: длина – 1000 мм, ширина – 500 мм, толщина – 40 и 50 мм. Размер полуцилиндров: внутренний диаметр — 57, 70 мм при толщине 30 и 40; 75, 89, 108, 128, 133, 140, 159, 168, 188, 195, 219, 245, 279, 295 при толщине 50, 60, 70 мм, длина — 500 мм.

В качестве параметров оптимизации свойств изоляционных материалов выбраны следующие показатели: прочность на сжатие в сыром состоянии, прочность на растяжение (или изгиб) после отверждения и осыпаемость (табл. 2).

Таблица 2

**Влияние добавок на свойства связующих композиций и изделий**

Вид добавки	Добавка, %	Угол смазывания СК $\theta$ , °	Толщина пл. СК $\delta^*$ , мкм	Колич. СК в изделии, %	Внутреннее напр. $\sigma_{вн}$ , МПа	Колич. силикатной жидкости, %	Прочность изделий на растяжение $\sigma_p$ , МПа		Энергия разрушения после тепловой обработки 600-900°C W, Дж	
							расч.	эксп.	расч.	эксп.
Смола ФСМ-1	0	53,0	4,5	6,5	27,7	4,2	1,28	1,20	19,5	18,8
			4,0	6,0	29,0	4,0	1,22	1,25	20,7	19,6
	2,0	46,0	4,5	6,5	26,9	4,0	1,32	1,25	20,7	21,0
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3^{**}$	2,0	41,2	4,5	6,5	22,7	3,8	1,48	1,40	13,5	14,0
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	3,5	36,0	4,5	6,5	20,4	3,7	1,56	1,49	15,0	14,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	5,0	30,0	4,5	6,5	18,0	3,6	1,70	1,68	16,6	17,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	2,0	41,2	4,0	6,0	24,0	3,7	1,43	1,38	10,8	11,7
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	3,5	36,0	4,0	6,0	21,6	3,5	1,52	1,49	11,3	12,0
	8,0									
ФСМ-1 с $Al_2(SO_4)_3$	5,0	30,5	4,0	6,0	19,3	3,4	1,61	1,70	16,0	15,8
	8,0									
ФСМ-1 с $(NH_4)_2SO_4^{**}$	3,0	40,0	4,5	6,5	18,5	3,8	1,62	1,65	13,5	13,9
	5,0									

Вид добавки	Добавка, %	Угол смачивания СК $\theta$ , <sup>0</sup>	Толщина пл. СК $\delta^*$ , мкм	Колич. СК в изделии, %	Внутренние напр. $\sigma_{вн}$ , МПа	Колич. силикатной жидкости, %	Прочность изделий на растяжение $\sigma_r$ , МПа		Энергия разрушения после тепловой обработки 600-900 <sup>0</sup> С W, Дж	
							расч.	эсп.	расч.	эсп.
ФСМ-1 с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	37,8	4,5	6,5	18,3	3,7	1,64	1,66	13,0	13,8
	5,0									
ФСМ-1 с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0	30,8	4,5	6,5	17,7	3,6	1,67	1,72	12,5	13,0
	5,0									
ФСМ-1 с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,0	40,0	4,0	6,0	19,2	3,6	15,5	1,60	11,0	12,0
	5,0									
ФСМ-1 с (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3,5	37,8	4,0	6,0	18,9	3,6	1,56	1,62	12,3	13,0
	5,0									
ТЭА	2,0	39,6	4,0	6,0	26,8	3,65	1,31	1,35	10,7	11,7
ТЭА	2,0	39,6	4,5	6,5	24,4	3,70	1,41	1,40	11,9	12,3

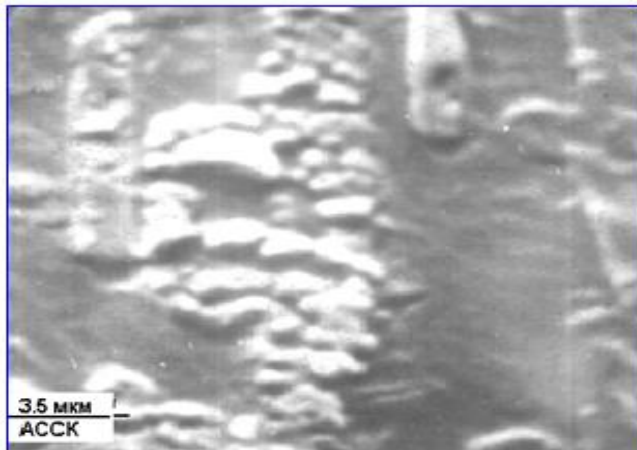
\* Толщина прослоек связующих композиций на зёрнах наполнителя при заданном количестве связующего в составах смесей теплоизоляционных изделий определена по выражению (1).

\*\* Добавки сульфатов алюминия и аммония в составе ФСМ-1 – в % от массы смолы

Известно, что связующие композиции на основе водного раствора силиката натрия и алюминатов основаны на комплексообразовании алюмосиликатных систем. При смешивании раствора щелочи (каустической соды) с активным оксидом  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -глинозёмом) или с гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  возможно образование геля алюмината натрия ( $2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ). Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима  $[\text{Na}_4(\text{OH})_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ . Водные растворы алюминатов натрия являются нестабильными и в щелочной среде проявляют коагулирующее действие. Водный раствор можно рассматривать как соль ( $\text{NaAlO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) сильного основания  $\text{NaOH}$  и слабой кислоты  $\text{HAlO}_2$ . Электролиты в водной среде гидролизуются с образованием  $\text{NaOH}$  и  $\text{HAlO}_2$ . При смешивании раствора щелочи (каустической соды) с активным оксидом  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\gamma$ -глинозёмом) или с гидроксидом алюминия  $\text{Al}(\text{OH})_3$  возможно образование геля алюмината натрия ( $2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ). Добавление в водный раствор силиката натрия алюминатных составляющих приводит к связыванию их в алюминаты натрия типа анальцима  $[\text{Na}_4(\text{OH})_4] \cdot [\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]$ . При невысоком каустическом модуле ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) частицы гидрооксоалюмината плохо сохраняют свою стабильность, укрупняются, создают центры коагуляции и оказывают сшивающее действие на водный раствор силиката натрия за счёт образования пространственной тетраэдрической сетки, в которой часть ионов  $\text{Si}^{4+}$  заменена ионами  $\text{Al}^{3+}$  (рис.2). Гидрооксоалюминат натрия под воздействием высоких температур подвергается деструкции с образованием  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaOH}$  и последующим их взаимодействием.

Образовавшееся соединение  $2\text{NaAlO}_2$  (или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) имеет высокую температуру плавления (около 1650<sup>0</sup>С) не способствует образованию жидких силикатов при отверждении изделий и способствует образованию пористой структуры. Для разработки связующей алюмосиликатной композиции использовалось жидкое стекло с модулем  $M=2,95 \dots 3,00$  и плотностью  $\rho=1,40 \dots 1,41$  г/см<sup>3</sup>. Щелочной раствор гидроксида алюминия был получен путём растворения  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  в 45...47%-м водном растворе щёлочи  $\text{NaOH}$  (соотношение  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH}$

или  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaOH}$  равно 0,25...0,30). Связующая композиция готовилась смешением алюминатного раствора в соотношении 20/80...30/70 с жидкостекольным связующим и добавлением  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  от 1,0 до 6,5%. С применением алюмосиликатной связующей композиции на первом этапе были разработаны составы смесей на одном зернистом вермикулите **Марка ВВУ-200 (250, 300 по ГОСТ 12865-67)** и микглинозём **ГОСТ 12865-67 (8...11%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )**.



**Рис. 2.** Микроструктура (АССК) алюмосиликатной связующей композиции (фото авторов)

Таким образом, установлено влияние каждого из компонентов алюмосиликатного связующего на его свойства. Определены количественные соотношения компонентов алюмосиликатной связующей композиции и технологические приёмы её приготовления. Установлено, что состав АССК (алюмосиликатной связующей композиции) содержащий 20...30% щелочного алюминатного раствора с соотношением  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{NaOH} = 0,25...0,30$  и до 6...8%  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  является оптимальным.

После обработки результатов экспериментов на ЭВМ получены математические модели, по которым производилась оценка реализации свойств теплоизоляционных изделий табл. 3.

Образование пор в силикатных прослойках связующих композиций при воздействии на изделия температурной обработки 650...900°C, является причиной снижения однородности её массы. В результате деструкции органических компонентов связующего, в условиях температурных воздействий образуются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  - газы. Кроме того, в результате взаимодействия применяемых минеральных добавок с силикатом натрия образуется  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , деструкция которого и взаимодействие с наполнителем при температурах выше 700°C, также сопровождается выделением газов продуктов ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ). Вероятность протекания данных процессов проверялась термодинамическими расчётами энергии Гиббса  $\Delta G_m^0$  в интервале температур 373...950°C и подтверждена термогравиметрическими исследованиями.

В условиях высокотемпературного воздействия в плёнках разработанных связующих композиций протекают процессы, сопровождающиеся образованием газообразных продуктов:

- 1)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{SO}_3$
- 2)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + n\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{SO}_2$

Согласно расчётным данным рассматриваемые реакции могут протекать при температурах выше 700...800°C. Реакция 2 теоретически возможна при температурах выше 1200°C. Однако, ввиду того, что образовавшиеся системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2\text{--Na}_2\text{SO}_4$  являются сложными, то реально протекание реакций возможно и при более низких температурах, как и выявлено при термогравиметрическом анализе. Кроме того, реакция 2



протекает с выделением газов O<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub>, что приводит к образованию пористой структуры системы, уменьшению теплообмена и увеличению скорости процесса. Выделение газообразных продуктов по реакциям 1 и 2, а также CO и CO<sub>2</sub> - газов при деструкции органических составляющих, способствует разрушению массы силиката.

Асбестовермикулитовые изделия ФОВ изготавливают на вышеперечисленных связующих и используют для изоляции поверхностей с температурой до 600°С. По средней плотности такие изделия разделяются на марки 230, 250 и 280.

Изделия выпускают в виде плит и полуцилиндров. Размеры плит (мм): длина – 1000, ширина – 500, толщина – 40, 50; полуцилиндров (мм): внутренний диаметр – 57, 70 при толщине 30 и 40; 75, 89, 108, 128, 133, 140, 159, 168, 188, 195, 219, 245, 279, 295 при толщине 50, 60, 70, длина – 500.

Асбестовермикулитовые плиты АВХ-300 и АВХ-350 средней плотностью соответственно 300 и 350 кг/м<sup>3</sup> предназначены для изоляции поверхностей с отрицательными температурами. Размеры плит (мм): длина – 1000; ширина – 500; толщина – 40 и 50. Влажность плит не более 5%; содержание органического связующего 15 – 25%; гигроскопичность не более 7%; морозостойкость не менее Мрз 25; теплопроводность при средней температуре слоя 293 К, Вт/(м • К), не более: для АВХ-300 – 0,093 и для АВХ-350 – 0,097; предел прочности при изгибе, МПа, не менее: для АВХ-300 – 0,2, для АВХ-350 – 0,23.

**Таблица 3**  
**Составы и свойства стержневых смесей с АССК (составлена авторами)**

Код алюмосиликатного состава изделия (АСИ)	Состав смеси				Свойства смесей		
	мас. соотн. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NaOH (алюминатный раствор) (Ar)	мас. соотн. (Ar)/Gs связ. композиция (Sv)	кол-во Sv, (% от массы наполн.)	соотношение – вермикулит/гл инозём	прочность на растяж. σ <sub>p</sub> , МПа	сырая прочность σ <sub>c</sub> , кг/см <sup>2</sup>	Энергия разрушения после тепловой обработки 600-900°С W, Дж
АСС-1,1	0,25...0,30	20/80...30/70	6,0...7,5	45/65...60/40	0,4...0,45	0,07-0,09	2...9
АСС-1,2			7,5...8,5	45/65...60/40	0,4...0,77	0,05-0,07	4...15
АСС-1,3			7,5...8,0	57/43...58/42	0,6...0,65	0,08-0,10	5...6
АСС-2,1			6,0...7,5	50/50...75/25	0,45...0,9	0,05-0,10	4...25
АСС-2,2			7,5...8,5	50/50...75/25	0,6...1,25	0,05-0,10	13...25
АСС-2,3			7,5...8,0	55/45...60/40	0,7...0,80	0,05-0,08	11...12

При анализе работ, посвящённых исследованию расширения газовых пузырьков в неограниченной несжимаемой среде, получено дифференциальное уравнение первого порядка

$$\frac{\alpha}{R^3} = P_0 + 4\eta \frac{\dot{R}}{R} + \frac{2\sigma_{жг}}{R} \quad (2)$$

где  $\alpha = P_{i0} \cdot R^3 \cdot R^3$ ;  $P_{i0}$  – давление газа в пузырьке после его образования

$$P_i = \frac{m \cdot N_0 \cdot k \cdot T}{\mu \cdot V} = \frac{3m \cdot N_0 \cdot k \cdot T}{4 \cdot \pi R^3 \cdot \mu} = \frac{\alpha}{R^3}$$

где  $m$  – масса газа в объёме;  $\mu$  – молекулярная масса газа;  $N_0$  – число Авогадро;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура, К;  $V$  – объём газа;  $P_0$  – давление жидкости; равное внешнему давлению воздуха;  $\eta$  – вязкость жидкости;  $\dot{R} = \frac{dR}{dt}$ ,  $dR$  – скорость расширения пузырька;  $R$  – радиус пузырька;  $\sigma_{жг}$  – поверхностное натяжение жидкости.

Физический смысл уравнения (2) заключается в том, что процесс образования пор может произойти только тогда, когда максимальное давление газов внутри массы вещества будет больше сил внутреннего и поверхностного натяжения, сдерживающие образование новых поверхностей. Т.е. для достижения пористой структуры расплавленной массы связующей композиции в процессе нагревания, необходимым условием является способность нагретой массы выделять газы в том температурном интервале, когда она способна деформироваться. Вторым условием для эффективного вспучивания расплавленной массы является её соответствующая вязкость в интервале температур, где происходит газообразование. Поэтому результаты по формированию пористой структуры могут быть достигнуты при увеличенных температурных интервалах, где масса расплава сохраняет необходимую вязкость.

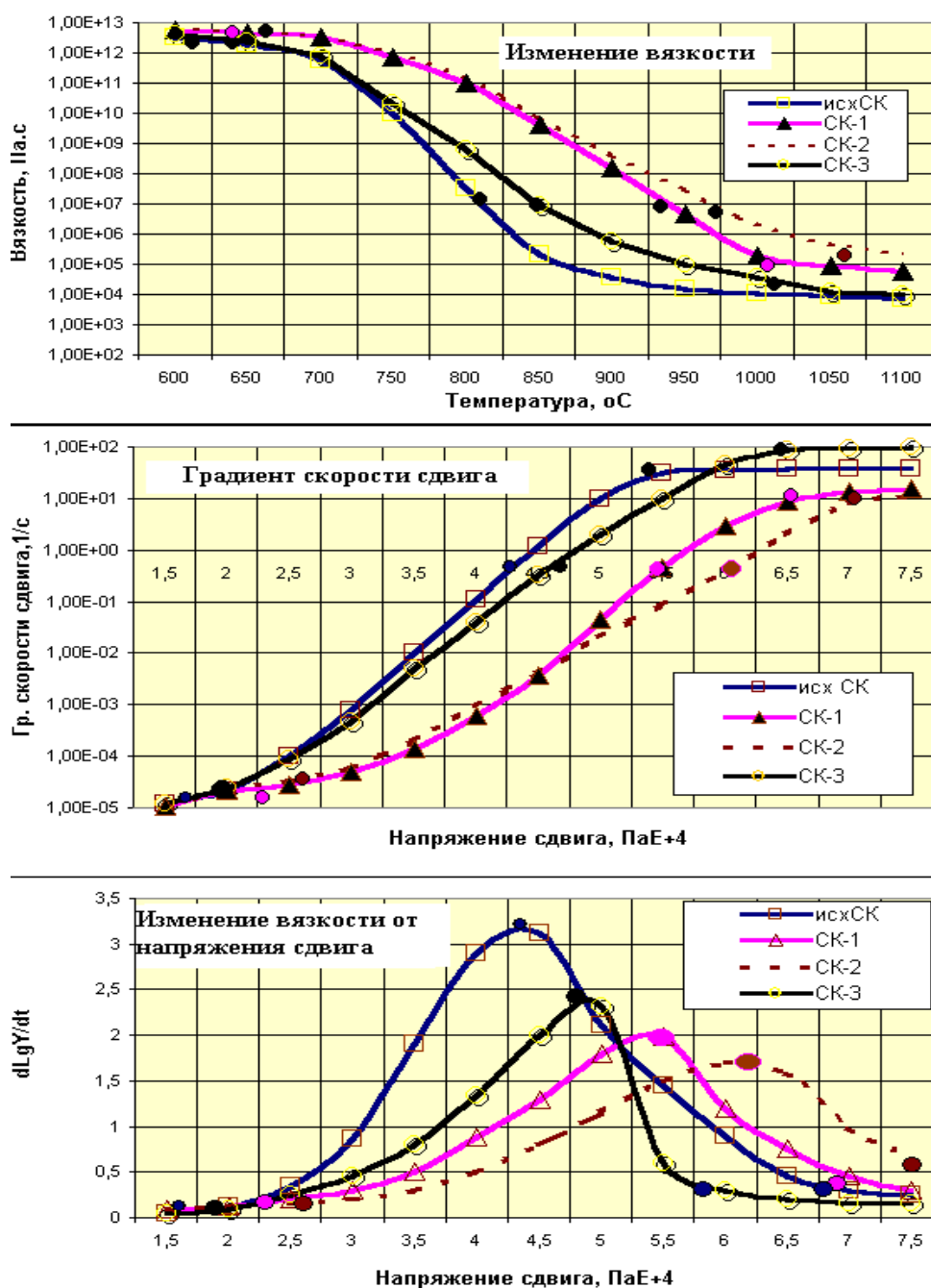


Рис. 3. Реологические диаграммы СК-1; СК-2; СК-3; и исх. СК (составлен авторами)

Дифференциальный закон Бингама предполагает линейную зависимость между развивающимися напряжениями и градиентом скорости сдвига. Испытания проводились статическим методом на установке, принцип действия которой основан на измерении деформации кручения образца, скручивающая часть которого представляет собой цилиндр. Исследовались образцы связующих композиций СК-1, СК-2 и СК-3. Результаты реологических исследований представлены на диаграммах (рис. 3). По формам полученных кривых можно заключить, что градиент скорости сдвига при изменении вязкости органосиликатных связующих композиций, является нелинейной функцией напряжений сдвига, развивающихся в процессе нагревания, и изменяющихся по величине в большей степени, чем возрастающие напряжения. В результате анализа параметров нелинейности  $n$  и  $m$  уравнения Бингама, отдано предпочтение следующим откликам: для исходного жидкостекольного связующего –  $\tau^{1/2}$  и  $j^{1/4}$ ; для связующей композиции СК-1, СК-2 и СК-3 –  $\tau$  и  $j^{1/2}$ .

В этом случае уравнение Бингама будет иметь вид: для исходного жидкостекольного связующего –  $\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (\eta \cdot j)^{1/4}$ ; для связующих композиций СК-1, СК-2 и СК-3 –  $\tau = \tau_0 + (\eta \cdot j)^{1/2}$ , где  $\tau$  – действующие напряжения сдвига;  $\tau_0$  – предел текучести системы;  $\eta$  – вязкость системы;  $j$  – градиент скорости сдвига;  $n=1/2$  и  $m=1/4$  – параметры нелинейности уравнения Бингама.

Попытка анализа физико-химической сущности сшивающих добавок – смолы ФМС-1, сульфата алюминия и сульфата аммония, направленного на понижение содержания связующего для получения композиции с минимальной поверхностной энергией. Что очень важно для производства теплоизоляционных изделий – наличие пор и формирование пористой структуры в массе расплава при сохранении необходимой вязкости.

Таким образом, при проведении термогравиметрических и реологических исследований изучен важный фактор, обеспечивающий вспучивание органосиликатных прослоек, способствующий нарушению целостности и снижению прочности остывших смесей – снижение вязкости силикатных прослоек при увеличении напряжений сдвига в процессе нагревания. Расширение температурного интервала, в котором происходит падение вязкости, затрудняет процесс восстановления структуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тотурбиев Б.Д. Строительные материалы на основе силикатнатриевых композиций, М., Стройиздат. – 1988. – 206 с.
2. Горлов Ю.П., Жаростойкие бетоны на основе композиций из природных и техногенных стекол, М.: Стройиздат. – 1986. – 142 с.
3. Патент на изобретение № 2151018, кл. В 22 С 1/02.(51) 7. Смесь для изготовления литейных форм и стержней (варианты) / Гурлев В.Г., Смолко В.А. (РФ) по заявке № 99113003, дата поступления: 21.06.1999, приоритет от 21.06.1999. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации, г. Москва, 20 июня 2000 г.
4. Патент на изобретение № 214864, кл. В 22 С 1/02.(51) 7. Смесь для изготовления литейных форм и стержней (варианты) / Гурлев В.Г., Смолко В.А. (РФ) по заявке № 99113005, дата поступления: 21.06.1999, приоритет от 21.06.1999. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации, г. Москва, 10 мая 2000 г.
5. Гурлев В.Г. Теоретические основы приготовления органо- и алюмосиликатных связующих композиций для литейных стержней и форм: Труды 5-го съезда литейщиков. – М.2001. – С. 352-354.
6. Жданов, С.П. Химия цеолитов [Текст] / С.П. Жданов, Е.Н. Егорова; Акад. наук СССР, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. Л.: Наука, – 1968. – 158 с.
7. Рыжков И.В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков, «Вища школа». – 1975, – 140 с.
8. Гордон Д.Е. Органическая химия растворов электролитов / Д.Е. Гордон; Пер. с англ. М.Г. Гольфельда, А.А. Соловьянова; Под ред. И.П. Белецкой. М.: Мир. – 1979. – 712 с.
9. Фишман И.В. Современные способы производства жидкого стекла // Технология, экономика, организация производства и управления. Сер. 8.37. М.: – 1987. – 140 с.
10. Корнеев В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л.: Стройиздат. – 1991. – 177 с.
11. Везенцев А.И., Коломыщев Е.Е., Беседин П.В., Везенцев А.А., "Возможности применения жидкого стекла, изготовленного по новой энергосберегающей технологии" – Строительные материалы, 1994, №10, с. 11-12.
12. Горемыкин А.В., Пасечник И.В., Козлов В.Е., Пискунов В.М. "Новый эффективный теплоизоляционный неорганический материал" – Строительные материалы., 1997, №4, с. 12-13.
13. Микульский В.Г. и др. Строительные материалы. Материаловедение. Технология конструкционных материалов / Текст учеб. для вузов по строительным специальностям.; под общ. ред. В.Г. Микульского. М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов. – 2007. – 519 с.

**Рецензент:** Статья рецензирована членами редколлегии журнала.

**Gurlev Vladimir Gennad'evich**

FSSFEI HPE «South Ural State University (SUSU)»  
National research university (NPU)  
Russia, Chelyabinsk  
E-mail: gurlev2010@yandex.ru

**Bukreev Aleksandr Borisovich**

FSSFEI HPE «South Ural State University (SUSU)»  
National research university (NPU)  
Russia, Chelyabinsk  
E-mail: bukreev\_ab@mail.ru

## **Physicochemical analysis of formation structuring soluble-glass bonding mixtures in the process of production thermally insulating products**

**Abstract.** The calculated experimental method is developed and represented. This is the method of forecasting the properties of the organo- and aluminosilicate liquid-glass connecting compositions. It is developed for the manufacture of thermal insulation articles on the basis of the distended vermiculite. The regularities in the physicochemical processes of the formation of the structure of the binding compositions and thermal insulation articles are analyzed and studied.

The scientifically substantiated recommendations and methods for realization of knowledge about the formation of the structure of the silicate binding compositions and their interaction with the vermiculite filler in the process of the manufacture of thermal insulation articles are created.

**Keywords:** the organo- and aluminosilicate binding compositions on the basis of liquid glass; thermal insulation articles; physical chemistry processes; formation of the structure of the liquid-glass binding compositions.

## REFERENCES

1. Toturbiev B.D. Construction materials on the basis of silicate natrium compositions, M., Stroizdat. – 1988. – 206 p.
2. Gordon D.E. Organic chemistry of electrolyte solutions / D.E. Gordon; translation from. English. M.G. Hohlfeld, A.A. Solovianov; edited. by I.P. Beletskaya. M.: Mir. – 1979. – 712 p.
3. Invention patent № 2151018, cl. B 22 C 1/02.(51) 7. The mixture for production of molds and cores (variants) / Gurlev V.G., Smolko V.A (Russian Federation) on the application number 99,113,003, date 21.06.1999, 21.06.1999 priority. Registered in the State Register of Inventions of the Russian Federation, Moscow, June 20, 2000.
4. Invention patent № 214864, Cl. At 22 C 1/02. (51) 7. The mixture for production of molds and cores (variants) / Gurlev V.G., Smolko V.A. (Russian Federation) on the application number 99,113,005, date 21.06.1999, 21.06.1999 priority. Registered in the State Register of Inventions of the Russian Federation, Moscow, May 10, 2000.
5. Gurlev V.G. Theoretical foundations of preparing organo-aluminosilicate binder compositions for cores and molds: Proceedings of the 5th Congress of the casters. - M. 2001. – p. 352-354.
6. Zhdanov, S.P. Zeolite chemistry [Text] / S.P. Zhdanov, E.N. Egorov; USSR Acad. of Sciences, Institute of silicate chemistry n.a, I.V., Grebenshchikova. L.: Science, - 1968 – 158 p.
7. Ryzhkov I.V. Physical and chemical bases of liquid glass mixture formation. Kharkov, High school - 1975 – 140 p.
8. Gorlov Yu.P., heat-Resistant concrete-based compositions of natural and man-made glass, M.: stroizdat. – 1986. – 142 p.
9. Fishman I.V. Modern methods of liquid glass production // Technology, economics, organization of production and management. 8.37. M.: – 1987. – 140 p.
10. Korneev, V.I. Production and usage of soluble glass. Liquid glass. L.: Stroizdat. – 1991. -177 p.
11. Vezentsev A.I., Kolomytsev E.E., Besedin P.V., Vezentsev A.A., Possibilities of using liquid glass, manufactured according to the new energy-saving technologies. – Constructions materials., 1994, No. 10, pp. 11-12.
12. Goremykin V.A., Pasechnik I.V., Kozlov V.E., Piskunov V.M. New efficient inorganic insulation material. – Constructions materials., 1997, No. 4, pp. 12-13.
13. Mikulski V.G. and other. Construction materials. Materials science. Technology of construction materials / Text manual for higher education in construction; edited by V.G. Mikulski. M.: Publishing house of Association building universities. – 2007. – 519 p.