

УДК 691.33 620:197

**С. Г. ГУЗИЙ**

Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского  
национального университета строительства и архитектуры

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОАЛЮМОСИЛИКАТОВ**

Разработана математическая модель дискретного роста поры, выявлены условия образования двух типов безводных алюмосиликатных пористых структур пониженной теплопроводности – крупно- и мелкопористой. Полученные данные позволят регулировать управление механизмом формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных алюмосиликатов при создании защитных покрытий на их основе.

**вспучивание, математическая модель, пористая структура, температура, щелочные гидроалюмосиликаты**

### **ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Одним из распространенных способов защиты строительных материалов от действия высоких температур является нанесение на их поверхность теплоизоляционных покрытий, которые под воздействием тепла способны вспучиваться и создавать поризованный слой низкой температуро- и теплопроводности. Среди неорганических покрытий, способных к вспучиванию за счет удаления физически связанной воды, известны покрытия на основе жидких стекол и ксерогеля [1–2], однако они характеризуются незначительной долговечностью и имеют ограниченное применение вследствие низкой водостойкости. В качестве альтернативных покрытий, имеющих выше описанный механизм вспучивания, но отличающихся повышенной долговечностью, известны композиции на основе щелочных гидроалюмосиликатов гейландитового типа в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-n\text{SiO}_2-m\text{H}_2\text{O}$  [3, 4], теоретические основы получения, которых приведены в работах [5, 6]. Однако в данных работах не изучался механизм образования пористой структуры щелочного алюмосиликата в момент вспучивания. Целью работы является математическое моделирование формирования пористой структуры вспучивающихся щелочных гидроалюмосиликатов, предназначенных для получения защитных покрытий.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ДОСТИЖЕНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Описание поведения вспучивающихся покрытий в момент формирования пористой структуры является отдельной и сложной задачей. В связи с большим практическим значением рассматриваемой проблеме посвящено значительное количество работ [3–11]. Одной из задач является установление верификации экспериментальных данных с имеющимися теоретическими моделями. Как правило, в моделях сразу предполагается конкретный вид функциональных зависимостей с набором неопределенных коэффициентов, и задача сводится к определению численного значения этих коэффициентов, например [9]. Указанный подход прагматичен, однако затрудняет обоснование вида зависимостей. Более последовательным является подход, опирающийся на физико-химические законы и позволяющий обосновывать вид зависимостей и оценивать сделанные упрощения. Модель такого типа [11] взята за исходную в данной работе.

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ЕЕ РЕШЕНИЕ

Формирование пористой структуры, происходящее при быстром нагреве вспучивающегося покрытия на основе щелочного алюмосиликата, – функция одновременно протекающих взаимосвязанных процессов зарождения пор, их роста, эвакуации крупных пор из внутреннего (твердого) пространства материала, находящегося в пиропластическом состоянии к границе раздела материал-воздух и фиксации в материале мелких пор.

Основным источником газовой фазы для поризации щелочного гидроалюмосиликата является химически связанная вода в цеолитоподобном продукте гидратации – гейландите [5, 6]. Одним из условий роста поры в приповерхностном слое материала, находящегося в пиропластическом состоянии, есть увеличение количества паров воды, которое достигается либо слиянием пор между собой, либо диффузионным переносом парогазовой фазы в пору материала вследствие дегидратации гейландита. На основании изучения движения пузырьков в вязко-пластичной жидкости установлена малая вероятность столкновения и слияния пузырьков газа (водяного пара) [10]. Движущей силой диффузии является разность концентраций водяного пара  $C_n$ , выделяющегося в процессе дегидратации гейландита, и находящихся паров воды в поре  $C_p$ . Если  $C_n > C_p$ , то создаются условия для роста поры, в противном случае пузырек растворится в вязко-пластичном материале, или произойдет слияние пузырьков в одну большую пору, или выйдет за поверхность материала вследствие превышения давления пара над плотностью расплавленной щелочной алюмосиликатной массы. Критическая величина радиуса поры определяется по известному выражению:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\frac{\Gamma \rho_{щас}}{100 \cdot M_r} RT - p_a}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения;  
 $\Gamma$  – масса растворенного в щелочном алюмосиликате газа (водяного пара), %;  
 $\rho_{щас}$  – плотность щелочного алюмосиликата;  
 $M_r$  – молекулярная масса газа (водяного пара);  
 $R$  – газовая постоянная;  
 $T$  – температура;  
 $p_a$  – атмосферное давление.

Для изучения влияния физико-химических характеристик пиропластического состояния щелочного алюмосиликата (вязкость, поверхностное натяжение, коэффициент диффузии, плотность) и технологических воздействий (скорость нагрева, характер движения) на ход поризации разработана модель дискретного роста поры, сущность которой заключается в расчленении процесса роста поры и воздействий на нее элементарных, условно и взаимно независимых операций, протекающих при малых промежутках времени.

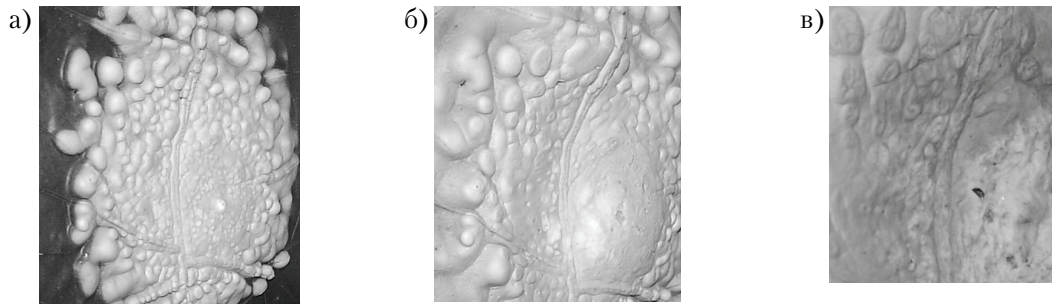
Модель дискретного роста поры описывается следующими уравнениями:

$$r_{i+1}^3 + \frac{2\sigma_{i+1}}{p_a} r_{i+1}^2 = \alpha_i \frac{T_{i+1}}{T_i} \left( r_i^3 + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^2 \right);$$

$$\tau_r = \frac{8}{3} \eta_{i+1} \int_{r_i}^r \frac{r^2 dr}{a_i (p_a r_i^3 + 2\sigma_i r_i^2) - p_a r^3 - 2\sigma_{i+1} r^2}; \quad (2)$$

$$a_i = 1 + C_B \frac{T_{i+1} \Delta \tau_{дифи}}{\eta_i^{0,5} \left( r_i^{0,5} + \frac{2\sigma_i}{p_a} r_i^{-0,5} \right)}.$$

где  $r_i$  и  $r_{i+1}$ ,  $T_i$  и  $T_{i+1}$  – соответственно радиусы и температуры последовательно равновесных с расплавом обезвоженного щелочного алюмосиликата пор;  
 $\tau_r$  – дискретное время роста поры;  
 $\eta_i$  – динамическая вязкость обезвоженного щелочного алюмосиликата, соответствующая температуре  $T_i$ ;  
 $a_i$  – коэффициент избытка газа (водяного пара) в поре;  
 $C_B$  и  $f$  – коэффициенты, характеризующие диффузионный перенос;  
 $\Delta \tau_{дифи}$  – дискретное время диффузии газа (водяного пара) в пору.



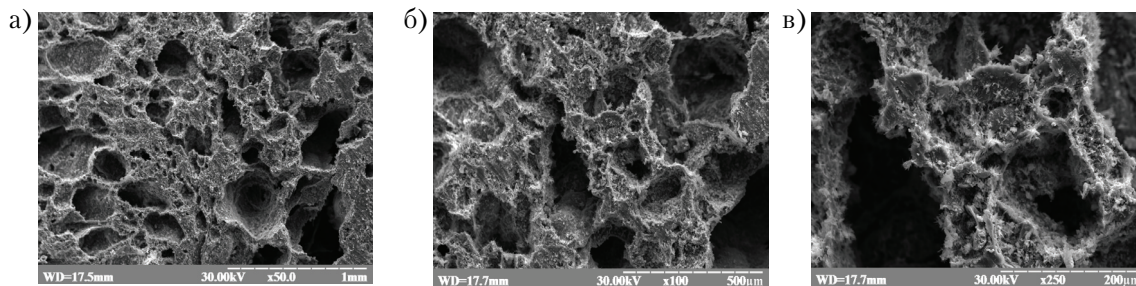
**Рисунок 1** – Вспучивание (процесс поризации) щелочного гидроалюмосиликата гейландитового состава (односторонний нагрев): а – начало; б – середина; в – окончание теплового воздействия точечным источником тепла.

Температура щелочного алюмосиликата (рис. 1), т. е. его поверхности, находящейся в пиропластическом состоянии вследствие одностороннего температурного нагрева, связана со скоростью нагрева зависимостью:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{dT}{d\tau} \Delta\tau_{\text{оуп}}, \quad (3)$$

где  $\frac{dT}{d\tau}$  – скорость нагрева поверхности щелочного алюмосиликата.

Из полученных экспериментальных данных следует, что для алюмосиликатных расплавов при размерах пор  $r = 10^{-4} \dots 10^{-1} \text{ см}$ , температурах  $T = 423 \dots 1473 \text{ К}$ , скоростях нагрева  $\frac{dT}{d\tau} = 30 \dots 300 \text{ К}$ , дискретном времени диффузии  $\Delta\tau = 10^{-3} \dots 10^{-1} \text{ с}$ , фактором, лимитирующим скорость роста пор, является скорость массопереноса (диффузии) газовой фазы из расплава в пору с образованием разветвленных пористых структур (рис. 2).



**Рисунок 2** – Электронные микрофотографии поверхности скола щелочного гидроалюмосиликата гейландитового состава после температурного воздействия (а, б, в).

Для обеспечения необходимых скоростей роста пор в щелочном алюмосиликатном расплаве газу (водяному пару) необходимо придать турбулентный характер движения, а также достичь оптимальной вязкости расплава щелочного алюмосиликата и функционально связанной с ней значением коэффициента диффузии газа (водяного пара) в щелочном алюмосиликате.

В результате решения уравнения Клапейрона-Менделеева для газа (водяного пара), находящегося в поре, и уравнения диффузионного потока газа на пору получено дифференциальное уравнение, описывающее процесс роста поры при заданной скорости  $\frac{dT}{d\tau}$  нагрева поверхности щелочного алюмосиликата, разности концентраций газа в щелочном алюмосиликате и поре, факторе турбуликации движущего щелочного алюмосиликата в процессе вспучивания  $Z_{\text{муп}}$ :

$$\frac{dr}{d\tau} = -\frac{dT}{d\tau} \frac{r \left( r + \frac{2\sigma}{p_a} \right)}{3r + \frac{4\sigma}{p_a}} T^{-1} + G_1 \Delta C Z_{\text{муп}} T^{f_3} e^{-\frac{B_3}{T}} \frac{r^{1.5}}{\left( r + \frac{2\sigma}{p_a} \right)^{0.5} \left( 3r + \frac{4\sigma}{p_a} \right)}, \quad (4)$$

где  $\frac{dT}{d\tau}$  – скорость роста поры;  
 $G_1, f_3$  и  $B_3$  – коэффициенты, учитывающие вязкостные и диффузионные свойства исследуемого щелочного алюмосиликата;  
 $\Delta C$  – разность концентраций газа в щелочном алюмосиликате и поре;  
 $Z_{myp} = \frac{V^{0,75}}{L^{0,25}}$  – фактор турбулентности ( $V$  – скорость движения расплава щелочного алюмосиликата,  
 $L$  – масштаб турбулентности).

Одним из условий роста поры является обязательное поступление в нее новых количеств газа (водяных паров вследствие дегидратации гейландита). Однако возможны случаи, при которых увеличение давления газа  $\Delta p_{r,n}$  в поре вследствие притока (диффузии) в нее газа окажется меньшим по абсолютной величине, чем падение давления  $\Delta p_{r,T}$  в результате охлаждения газа в поре, т. е. пора будет уменьшаться в размерах. Исходя из уравнения (4), определим критическое значение скорости нагрева поверхности щелочного алюмосиликата, соответствующее второму условию роста поры  $\Delta p_{r,n} > |\Delta p_{r,T}|$ :

$$\frac{dT}{d\tau} kp = G_1 \Delta C Z_{myp} T^{1+f_3} e^{-\frac{B_3}{T}} \frac{1}{r \left(1 + \frac{2\sigma}{p_a r}\right)^{1,5}}. \quad (5)$$

При скоростях нагрева поверхности щелочного алюмосиликата больше чем  $\frac{dT}{d\tau} kp$  поры увеличиваются в размере. Количество газа (водяного пара)  $n_1$  (моль), выделяющегося при дегидратации с поверхностного слоя кристалла гейландита, и радиус пузырька  $r_0$  (см) который может образоваться из этого газа, равны:

$$\eta_1 = \frac{4\beta d_{kp}^3}{N \left(\frac{6M_{zl}}{\pi \rho_{zl} N}\right)^{2/3}} \text{ моль}; \quad r_0 \approx 7,7 \cdot 10^{-3} \cdot T^{-0,5} d_{kp} \beta^{0,5} \text{ см}, \quad (6)$$

где  $d_{kp}$  – приведенный диаметр кристалла, см;  
 $\beta$  – коэффициент формы кристалла;  
 $M_{zl}$  и  $\rho_{zl}$  – молекулярная масса и плотность кристалла гейландита;  
 $N$  – число Авогадро.

По времени полного растворения пузырьков радиусом  $r_0$  и их количеству определяют скорость насыщения газом обезвоженного щелочного алюмосиликата. Для оценки времени растворения пузырька в расплавленном щелочном алюмосиликате выведено дифференциальное уравнение, описывающее этот процесс:

$$\frac{dr}{d\tau} = -S_3 Z_{myp} T^{0,5-f_1} e^{-\frac{B_3}{T}} \left(1 - \frac{4\pi}{3} \frac{r_0^2}{V_{ца}} r\right)^{0,5} \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) позволяет определить время полного растворения пузырька радиусом  $r_0$ :

$$\tau = \frac{S_4}{Z_{myp}} T^{f_1} \frac{e^{-\frac{B_3}{T}}}{\left(\frac{4\pi r_0^2}{3V_{ца}}\right)} \ln \left| \frac{1 + \left(\frac{4\pi}{3V_{ца}}\right)^{0,5} r_0^{1,5}}{1 - \left(\frac{4\pi}{3V_{ца}}\right)^{0,5} r_0^{1,5}} \right|, \quad (8)$$

где  $S_3, S_4, f_1, f_1'$  и  $B_3$  – коэффициенты, учитывающие физико-химические показатели свойств расплава щелочного алюмосиликата и газа;  
 $V_{ца}$  – объем плотного щелочного алюмосиликата, приходящийся на один кристалл гейландита, определяемый по формуле  $V_{ца} = 38,048 \frac{d_{kp}}{Gl}$  см<sup>3</sup>, где  $Gl$  – массовая доля гейландита в щелочном гидроалюмосиликате, %.

Решение уравнения (8) для реальных размеров кристаллов гейландита  $d_{кр} = 10^{-4} \dots 10^{-2}$  см при температуре  $T = 423 \dots 1473$  К показало, что время полного растворения газового пузырька, состоящего из перенасыщенных водяных паров, образовавшегося вследствие дегидратации поверхностного слоя кристалла гейландита, крайне мало и составляет  $\tau_r = 5 \cdot 10^{-4} \dots 9 \cdot 10^{-4}$  с. При необходимой степени турбулизации и небольших скоростях нагрева расплав щелочного алюмосиликата быстро насыщается растворенными в нем перенасыщенными водяными парами и легко поризуется.

Таким образом, предлагается следующая схема процесса порообразования. Так как гейландит характеризуется двухступенчатой дегидратацией [12], то в начальный промежуток времени в результате первой дегидратации, происходящей в интервале температур 413–423 К, образуются пузырьки газа (водяного пара) с размерами меньше критических, которые растворяются в верхних расплавленных слоях щелочного алюмосиликата, поризуя его, в результате чего повышается концентрация растворенного в расплаве газа. После достижения в расплаве щелочного алюмосиликата концентрации газа, превышающей концентрацию его в поре, происходит диффузия газа с расплава в пору, что при скоростях нагрева меньше критических вызывает ее рост. В процессе роста поры разность концентраций увеличивается, так как в расплаве растворяются новые порции газа, вызванные вторичной дегидратацией гейландита в интервале температур 563–573 К, и, кроме того, с ростом поры концентрация газа в ней падает. Повышение концентрации газа, растворенного в расплаве щелочного алюмосиликата, возможно за счет максимальной турбулизации водяных паров и переменного ингредиента температур при небольших скоростях нагрева, возникающих, например, из-за неравномерности прогрева поверхности щелочного алюмосиликата пламенем огня в случае возникновения пожара.

Вышеописанные процессы порообразования способствуют, в момент вспучивания щелочного гидроалюмосиликата, образованию двух типов безводных алюмосиликатных пористых структур пониженной теплопроводности – крупно- и мелкопористой.

Процесс удаления газовой поры из поверхностных слоев расплава щелочного алюмосиликата происходит под действием выталкивающих сил, преодолевающих вязкое сопротивление, можно описать уравнением:

$$x = A \int_0^{\tau} e^{\frac{B}{T_r} T_r^{-1} r_r^2} d\tau, \quad (9)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты, учитывающие плотность и вязкость щелочного алюмосиликата;  
 $\tau$  – время пребывания поры в обезвоженном щелочном алюмосиликате.

Это процесс важен с точки зрения работы вспучивающегося покрытия на основе щелочного гидроалюмосиликата в момент возникновения пожара, так как пары воды, вырвавшиеся из газовой поры, способствуют уменьшению интенсивности воздействия пламени на защищаемый объект и препятствуют дальнейшему его распространению.

Предметом дальнейших исследований будут процессы, связанные с математическим моделированием огнезащитного действия вспучивающегося покрытия на основе щелочных гидроалюмосиликатов, определение теплофизических свойств и оптимальной толщины слоя покрытия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бибикина, Т. Ю. Свойства огнезащитных вспучивающихся покрытий ОВПФ-1, ОВП-1, ОВП-2 [Текст] / Т. Ю. Бибикина // Материалы VI национальной конференции по МТКМ. Варна, 14–16 октября 1991 / Под ред. проф. К. Димитрова. – Варна : Варна-пресс, 1991. – С. 107–108.
2. Колганова, М. Н. Способы и средства огнезащиты древесины [Текст] / М. Н. Колганова, Ф. А. Левитес. – М. : ВНИИПО, 1985. – 57 с.
3. Гузий, С. Г. Защита древесины от горения геополимерными композициями [Текст] / С. Г. Гузий, П. В. Кривенко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. – 2011. – № 41. – С. 56–64.
4. Гузий, С. Г. Захист деревини лужними алюмосилікатними композиціями від дії атмосферних та вогневих чинників [Текст] / С. Г. Гузий, П. В. Кривенко, А. В. Кравченко // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка : наук.-техн. зб. – 2012. – № 44. – С. 145–153.
5. Кривенко, П. В. Розробка фізико-хімічних основ направлено синтезу неорганічних в'язучих в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  для отримання екологічно безпечних спучуваних матеріалів [Текст] / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, М. В. Суханевич // Будівництво України. – 1997. – № 2. – С. 46–49.
6. Fireproof coatings on the basis of alkaline aluminum silicate systems [Текст] / [P. V. Krivenko, Y. K. Pushkareva, M. V. Sukhanovich, S. G. Guziy] // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 2009. – 29(10). – P. 129–142.

7. Страхов, В. Л. Математическое моделирование работы водосодержащих вспучивающихся огнезащитных покрытий [Текст] / В. Л. Страхов, А. Н. Гаращенко, В. П. Рудзинский // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – Т.12, № 1. – С. 39–46.
8. Шаршанов, А. Я. Математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося покрытия СК-1 [Текст] / А. Я. Шаршанов, А. А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – Вып. 31. – С. 230–236.
9. Шаршанов, А. Я. Математическая модель вспучивающихся огнезащитных покрытий [Текст] / А. Я. Шаршанов // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – Вып. 30. – С. 273–280.
10. Григорьев, В. С. Технология производства пористых заполнителей для легких бетонов [Текст] / В. С. Григорьев. – К. : Госстройиздат УССР, 1963. – 145 с.
11. Юровский, В. Е. К вопросу формирования пористой структуры шлаковой пемзы [Текст] / В. Е. Юровский // Строит. материалы, изделия и сан. техника : Респуб. межвед. научн-техн. сб. – К. : Будівельник, 1984. – Вып. 7. – С. 20–25. – ISSN 0371-1072.
12. Овчаренко, Г. И. Цеолиты в строительных материалах [Текст] / Г. И. Овчаренко, В. Л. Свиридов, Л. К. Казанцева. – Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2000. – 320 с.

Получено 28.12.2012

С. Г. ГУЗІЙ

#### МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ЛУЖНИХ ГІДРОАЛЮМОСИЛІКАТІВ ЗДАТНИХ ДО СПУЧУВАННЯ

Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського  
Київського національного університету будівництва та архітектури

Розроблено математичну модель дискретного зростання пори, виявлено умови утворення двох типів безводних алюмосилікатних пористих структур зниженої теплопровідності – крупно- та дрібнопористої. Отримані дані ляжуть в основу управління механізмом формування пористої структури лужних алюмосилікатів, здатних до спучування при створенні захисних покриттів на їх основі.

**лужні гідроалюмосилікати, математична модель, порова структура, спучування, температура**

SERGII GUZII

#### MATHEMATICAL MODELING OF THE FORMATION OF THE POROUS STRUCTURE OF THE BLOATING ALKALI HYDROALUMINOSILICATES

V. D. Glukhovsky Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National  
University of Civil Engineering and Architecture

A mathematical model of a discrete increase pore formation has been worked out, two types of anhydrous aluminosilicate porous structures lower thermal conductivity - large and finely porous have been determined. These data will form the basis for the management mechanism for the formation of the porous structure bloating alkali aluminosilicate with protective coatings based on them.

**bloating, mathematical model, porous structure, temperature, alkaline hydroaluminosilicates**

**Гузій Сергій Григорович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Науково-дослідного інституту в'язучих речовин і матеріалів ім. В. Д. Глуховського Київського національного університету будівництва і архітектури. Член-кореспондент Академії енергетики України. Наукові інтереси: вивчення процесів, направлених на зміну кристалічної структури на молекулярному рівні лужних алюмосилікатів за рахунок регульованих енергетичних впливів в полях гідродинамічної кавітації. Розробка покриттів, призначених для захисту бетонних, металевих і дерев'яних конструкцій від дії корозійних середовищ та вогню.

**Гузій Сергей Григорьевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательского института вяжущих веществ и материалов им. В. Д. Глуховского Киевского национального университета строительства и архитектуры. Член-корреспондент Академии энергетики Украины. Научные интересы: изучение процессов, направленных на изменение кристаллической структуры на молекулярном уровне в щелочных алюмосиликатах за счет регулируемых энергетических воздействий в полях гидродинамической кавитации. Разработка покрытий, предназначенных для защиты бетонных, металлических и деревянных конструкций от воздействия коррозионных сред и огня.

**Sergii Guzii** – PhD (Eng.), Senior Researcher, V. D. Glukhovskiy Scientific Research Institute for Binders and Materials, Kyiv National University of Civil Engineering and Architecture. A member of the Academy of Energy of Ukraine. Scientific interests: learning processes aimed at changing the crystal structure at the molecular level in alkaline aluminosilicates through regulated energy impacts in the fields of hydrodynamic cavitation. Development of coatings for the protection of concrete, metal and wooden structures from the effects of corrosive environments and fire.