Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
Міністерство освіти і науки України
Український державний університет залізничного транспорту
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

РИМАР ТЕТЯНА ЕРНСТІВНА

УДК 691-405.8

ДИСЕРТАЦІЯ

РОЗРОБКА НАУКОВИХ ОСНОВ НВЧ-ТЕХНОЛОГІЇ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЇ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Т.Е. Римар

Науковий консультант Суворін Олександр Вікторович, д-р техн. наук, професор, заслужений діяч науки і техніки України

Харків - 2021

АНОТАЦІЯ

Римар Т.Е. Розробка наукових основ НВЧ-технології композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби. – Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Сєвєродонецьк, Український державний університет залізничного транспорту, м. Харків, 2021.

Дисертацію присвячено створенню наукових основ НВЧ-технології композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла, які базуються на встановлених закономірностях формування їх структури і властивостей в залежності від параметрів надвисокочастотного випромінювання, модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів. Для обгрунтування актуальності проблеми проведено аналіз сучасних літературних даних щодо визначення перспектив використання у промисловості силікатних теплоізоляційних матеріалів, з метою їх використання для теплової ізоляції високотемпературного обладнання і трубопроводів. Відзначено переваги та недоліки, а також сучасні світові тенденції технології силікатних гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів та поліпшення їх властивостей. Розглянуто методи підвищення експлуатаційних характеристик гранульованих матеріалів на основі рідинного скла шляхом введення різних наповнювачів та хімічних добавок. Розглянуто технології композиційних матеріалів з природними зернистими заповнювачами. Показано, що найбільш високими міцнісними показниками та водостійкістю відрізняються алюмосилікатні лужні матеріали, які отримують за допомогою реакцій взаємодії алюмосилікатної сировини із сполуками лужних металів. Зазначено, що дані хімічні методи модифікації базуються на зміні структури речовини завдяки використанню спеціальних інгредієнтів, однак при цьому виникає необхідність у введенні часто великої кількості компонентів та

окремих технологічних операцій, що не завжди є виправданим. Показано, що одним з перспективних методів зміни фізичного стану речовин під дією електромагнітного поля є нетеплова обробка матеріалу надвисокочастотним випромінюванням. Наведені переваги використання НВЧ випромінювання в порівнянні із загально прийнятими методами модифікації матеріалів, які полягають у перетворенні їх структури без значних змін технологічного процесу і необхідності застосування додаткових компонентів. Завдяки об`ємному нагріву і механізму «нетеплової» дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об`єкти значно знижується тривалість їх нагріву, а також поліпшуються експлуатаційні властивості виробів за рахунок модифікації структури рідинноскляної матриці під виливом її опромінення даним видом енергії. Було висунуто гіпотезу про можливість використання НВЧ випромінювання для виготовлення ефективних композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла при більш низьких температурах і впродовж значно меншого часу термобробки, в порівнянні з конвективним нагрівом, оскільки при мікрохвильовому впливі шар зразка прогрівається майже миттєво та досягає піропластичного стану рідинноскляна композиція за декілька секунд.

В роботі наводяться критерії вибору компонентного складу рідинноскляної композиції, який можна ефективно піддавати дії НВЧ випромінювання та отримувати якісні теплоізоляційні матеріали.

Встановлено закономірності та кількісні залежності впливу НВЧ випромінювання на процеси трансформації структури рідинноскляної композиції при її поризації та доведено, що завдяки об'ємному прогріву ступінь перебудови структури в порівнянні з конвективним нагрівом має вдвічі більше значення: для гранульованих матеріалів - за однакових температур, а для композиційних – навіть при вдвічі нижчій температурі процесу. Визначено, що частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, яка сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням рідинноскляної композиції, а інша – направлена на структурні

зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов'язано з ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання.

Виявлені особливості переходу суспензії на основі рідинного скла під дією мікрохвильового випромінювання в піропластичний стан в умовах протікання конкуруючих процесів дегідратації і поризації структури матеріалу. Встановлене невисоке значення уявної енергії активації у перший період поризації під дією НВЧ-випромінювання – 13,05 кДж/моль для гранульованих матеріалів і 27,64 кДж/моль – для композиційних, і у другий період – 136,07 кДж/моль і 116,98 кДж/моль відповідно, свідчить про велику здатність мікрохвильового випромінювання перетворювати при відносно низьких температурах воду в пар навіть в зв’язаному стані, на відміну від конвективного нагріву, де у перший період поризації гранульованих матеріалів енергія активації взагалі дорівнює нулю, а у другому періоді має високе значення (115,72 кДж/моль) через протікання конкурентних процесів поризації і дегідратації. При поризації композиційних матеріалів значення уявної енергії активації на обох етапах процесу близькі (9,18 і 24,75 кДж/моль відповідно), що говорить про повільне випаровування води в наслідок чого відбувається переважно сушіння матеріалу без поризації.

Визначена роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів в умовах мікрохвильового випромінювання. Показано, що добавка ZnO сприяє сповільненню процесів гелеутворення, що збільшує час досягнення рівноважного стану та забезпечує оптимальну в’язкість суспензії для подальшої її поризації. Встановлена каталітична функція модифікатору $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах твердіння рідинноскляних композицій, що забезпечує формування новоутворень ($CaSiO_3$), які в свою чергу при дії НВЧ випромінювання сприяють утворенню гетерогенної структури теплоізоляційних матеріалів з підвищиними показниками міцності і водостійкості. Причому утворення $CaSiO_3$ під дією НВЧ випромінювання за

температур 110-120 ^{0}С відбувається інтенсивніше ніж при традиційному конвективному нагріві, навіть за температури 600 ^{0}С.

Запропоновано механізм коагуляції рідинноскляної композиції та зазначено, що внаслідок агрегативної нестійкості рідинноскляної композиції і її тенденції до зменшення вільної енергії під впливом температури і модифікуючих добавок відбувається її коагуляція, тобто злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі. Здатність до коагуляції залежить від дифузії реагуючих речовин і температури. Під час гелеутворення зі зростанням температури спостерігається перехід від достатньо невеликих частинок до більших агломератів. Проте, формування зв’язків між частинками кремнезему під час гелеутворення не завжди обумовлено тільки введенням добавок та підвищенням температури, воно значно інтенсифікується під дією НВЧ випромінювання та сприяє помітному зростанню швидкості формування силоксанових місточкових зв’язків між частинками. Взаємодія водорозчинних силікатів у розчині рідинного скла з модифікаторами коагуляційно-кристалізаційних процесів (оксид цинку, напівводний гіпс) здійснюється, вочевидь, за допомогою двох типів силанольних груп - воднево-зв’язаних і так званих “вільних” та призводить до зменшення загального потенціалу системи, і тим самим до прискорення процесу гелеутворення. На відміну від добавок пониженої активності, які утворюють коагуляційні структури шляхом зчеплення частинок слабкими ван-дер-ваальсовими силами через тонкі залишкові прошарки навколишнього (дисперсійного) середовища і відрізняються повною нестійкістю щодо води, присутність даних модифікаторів сприяє утворенню коагуляційної структури зі зменшенням рідких прошарків між частинками матеріалу, яка при повному видаленні із системи рідкої фази під дією НВЧ випромінювання, конденсується в міцний камінь, який не руйнується водою, оскільки в цьому випадку коагуляційна структура переходить в нову – контактно-

конденсаційну. Такі структури утворюються при дії зовнішніх фізичних факторів, наприклад при прикладенні зовнішнього тиску (пресування), для забезпечення більш міцних контактів між частками в'яжучих речовин при їх конденсації. Процес твердіння в таких системах здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками в'яжучих. Таким зовнішнім фактором може слугувати і НВЧ випромінювання, яке буде сприяти виникненню більш міцних контактів між мікрочастками речовини аморфної або нестабільної кристалічної структури без зміни його хімічного складу в результаті фізичних поверхневих явищ, наприклад поляризації.

Доведена ефективність мікрохвильової обробки матеріалів при введенні у рідинноскляну композицію пороутворювача H_2O_2, швидкість розкладання якого порівнянна із швидкістю процесу гелеутворення композиції під дією НВЧ випромінювання, та поверхнево-активної речовини ОП-10, яка є термостабільною в умовах процесу, що дозволяє стабілізувати спучену масу та отримати механічно міцний матеріал з рівномірно розподіленою структурою.

Розроблена рецептура для отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів з використанням модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів та вивчені їх властивості. Показано, що таке модифікування під дією НВЧ випромінювання сприяє інтенсифікації процесів коагуляції та кристалізації, що призводить до переважання процесів ущільнення, за рахунок зменшення відкритої пористості, над процесами росту пор та дозволяє отримати матеріал закритопористої структури з низькою середньою густиною (220-240 кг/м^3) при збереженні на високому рівні міцнісних показників (0,6-0,7 МПа на стиск і 0,8-0,9 МПа на згин).

Розроблена технологія гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла в умовах НВЧ випромінювання. Запропоновано отримання гранул шляхом розпилення рідинноскляної композиції за допомогою розпилювача для текстурованого

фарбування в отверджуючий розчин хлориду кальцію, що реалізується з використанням мобільної установки. Розроблена нова технологічна схема виробництва композиційних матеріалів у вигляді теплоізоляційних виробів різної конфігурації шляхом одночасної поризації з об`ємним розширенням гранул і зв'язуючого під дією НВЧ випромінювання. Визначені оптимальні технологічні параметри процесу: вихідна потужність установки – 650 Вт, атмосферний тиск, температура при цьому тримається на рівні 115-120 ^{0}С. Встановлено, що запропонована НВЧ-технологія дозволяє отримати матеріали з кращим комплексом експлуатаційних характеристик при більш низьких енергетичних витратах на їх виробництво в порівнянні з конвективним нагрівом.

Виконана технологічно-економічна оцінка та доведені переваги мікрохвильової технології спучення композиційних теплоізоляційних матеріалів порівняно з технологією виробництва алюмосилікатів і піноскла, які полягають у зменшенні тривалості і температури процесу та відсутності необхідності у введенні додаткових компонентів для модифікації властивостей матеріалу. Проведена техніко-економічна оцінка результатів досліджень показала, що ціна запропонованого композиційного теплоізоляційного матеріалу нижча за ціну найпоширенішого зараз піноскла в 1,25 рази та тримається на рівні вартості алюмосилікатів.

Дослідно-промисловими випробуваннями зразків теплоізоляційних матеріалів в умовах ТОВ «Хімекселен» і ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» (м. Сєвєродонецьк) та НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) показана доцільність їх використання як насипної та конструкційної теплоізоляції. Теоретичні та практичні результати дисертаційної роботи впроваджені в практику навчального процесу кафедри ХІЕ СНУ ім. В.Даля.

Ключові слова: рідинне скло, композиційні теплоізоляційні матеріали, рецептура, технологія, мінеральні наповнювачі, гранульований заповнювач, газоутворювачі, поверхнево-активні речовини, спучення, НВЧ

випромінювання, конвективний нагрів, фізико-механічні властивості, фазові характеристики, пориста структура, омонолічування.

ABSTRACT

Rymar T.E. The development of a scientific foundation of microwave technology of manufacturing composite materials using liquid glass for thermal insulation - As the manuscript.

Thesis for the doctor of technical sciences in specialty 05.23.05 – Building materials and products. – Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk; Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, 2021.

The thesis presents the creation of a scientific foundation of microwave technology of manufacturing composite materials for thermal insulation using liquid glass. The technology is based on the established rules of formation of the structure and properties of materials depending on parameters of ultra-high-frequency radiation, modifiers of coagulation and crystallization, porogens, and foam stabilizers. To substantiate the topicality of the issue, the author has carried out an analysis of modern reference data concerning the prospects for using silicate insulation materials for thermal insulation of high-temperature equipment and pipelines in modern industry. The study points out advantages and disadvantages as well as modern world trends in the manufacturing technology of silicate granular and composite thermal insulation materials and the improvement of their properties. The work considers the methods for improving the performance of granular materials based on liquid glass by introducing various fillers and chemical additives, and the technology of composite materials with natural granular fillers. The paper shows that aluminosilicate alkaline materials have the highest strength and water resistance. These materials are obtained by the interaction of aluminosilicate raw materials with alkali metal compounds. These chemical modification methods are based on changing the structure of the substance using special ingredients. However, there is a frequent need to use many components and some technological operations, which are not always justified. The work shows

that one of the promising methods of changing the physical state of substances under the action of an electromagnetic field is non-thermal processing of the material with ultra-high-frequency radiation. The paper describes the advantages of using microwave radiation in comparison with the generally accepted methods of modification of materials by transforming their structure without significant changes in the technological process and the need for additional components. Due to volumetric heating and the mechanism of non-thermal action of microwave radiation on the objects being processed, the duration of their heating considerably decreases, and performance of products improve due to modification of the structure of the liquid glass matrix under its irradiation by this type of energy. The author hypothesizes that microwave radiation can be used to manufacture effective composite thermal insulation materials based on liquid glass at lower temperatures and during a much shorter heat treatment time compared to convective heating, since under microwave exposure the sample layer heats up almost instantly and the liquid glass composition gets into the pyroplastic state within a few seconds.

The paper presents the criteria for selecting the components of the liquid glass composition, which can be effectively exposed to microwave radiation, and provide high-quality insulation materials.

The author discovers the rules and quantitative dependences of the action of microwave radiation on the transformation of the liquid glass composition structure during its porization. The author also proves that due to the volumetric heating the degree of structural rearrangement is twice as important in comparison with convective heating, namely, at even temperatures for granular materials, and twice lower process temperature for composite materials. The paper establishes that the electromagnetic radiation is partially converted into heat, which contributes to intense porization with the volumetric expansion of the liquid glass composition, and is partially aimed at structural changes in the material that improve its properties due to the effect of non-thermal action of microwave radiation.

The study reveals the peculiarities of the transition of the suspension based on liquid glass under the action of microwave radiation in the pyroplastic state under conditions of competing processes of dehydration and porization of the material structure. The value of the apparent activation energy is 13.05 kJ/mol for granular materials and 27.64 kJ/mol for composite materials in the first period of porization under the action of microwave radiation, and these values are respectively 136.07 kJ/mol and 116, 98 kJ/mol in the second period. Such low values indicate a high ability of microwave radiation to convert water into steam at relatively low temperatures, even in the bound state. On the contrary, during convective heating, the activation energy is zero in the first period of porization of granular materials, and it has a high value (115.72 kJ/mol) in the second period due to competing processes of porization and dehydration. During porization of composite materials the values of the apparent activation energy are close (9.18 and 24.75 kJ/mol, respectively) at both stages of the process indicating slow evaporation of water resulting in mostly drying of the material without porization.

The study determines the role of modifiers of coagulation and crystallization under conditions of microwave radiation. It shows that the addition of ZnO helps to slow down gelation, thus requiring more time to reach equilibrium, and provides optimal viscosity of the suspension for further porization. The paper establishes the catalytic function of $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ modifier in the contact and condensation, and colloid and coagulation mechanisms of hardening of the liquid glass composition. This provides the formation of new structures ($CaSiO_3$), which contribute to the formation of heterogeneous structure of thermal insulation materials with increased strength and water resistance under the action of microwave radiation. Moreover, the formation of $CaSiO_3$ under the action of microwave radiation at temperatures of 110-120 ^{0}C is more intense than under traditional convective heating even at the temperature of 600 ^{0}C.

The author proposes the mechanism of coagulation of the liquid glass composition, and notes that its coagulation takes place due to its aggregative instability and its tendency to decrease free energy under the exposure of

temperature and modifying additives. That is, colloidal particles adhere when they collide during thermal (Brownian) motion, mixing or directional movement in the external force field. The ability to coagulate depends on the diffusion of reactants and temperature. During gelation with increasing temperature transition from small particles to larger agglomerates takes place. However, the formation of bonds between silica particles during gelation does not always depend on additives and temperature rise. It is largely intensified by microwave radiation and contributes to a significant increase in the rate of formation of siloxane bridging bonds between particles. The interaction of water-soluble silicates in the liquid glass solution with modifiers of coagulation and crystallization (zinc oxide, semi-aqueous gypsum) takes place by two types of silanol groups, namely hydrogen-bound and the so-called 'free', and reduces the overall system potential, thus accelerating gelation. Low-activity additives form coagulation structures by bounding particles with weak van der Waals forces through thin residual layers of the (dispersion) medium and are completely non-water resistant. Unlike these ones, the former modifiers contribute to the formation of coagulation structure with decreased liquid layers between the parts of the material. When completely removed from the liquid phase system under the action of microwave radiation, this structure condenses into a strong stone that is not destroyed by water, because in this case the coagulation structure becomes a new one, namely, contact and condensation. Such structures are formed under the action of external physical factors such as external pressure (compression) to ensure stronger contacts between the particles of binders during their condensation. The hardening in such systems is instantaneous at the time of contact between the binder particles. Microwave radiation may be such an external factor, which will contribute to stronger contacts between microparticles of amorphous or unstable crystalline structure without changing its chemical composition as a result of physical surface phenomena such as polarization.

The author proves the efficiency of microwave processing of materials when H_2O_2 porogen is added to the liquid glass composition. The decomposition rate of this porogen is comparable to the gelation rate of the composition under

microwave radiation. OP-10 surfactant, which is also added to the composition, is thermostable and enables stabilization of the swollen mass and obtaining of mechanically strong material with an evenly distributed structure.

The research presents the developed formula for obtaining composite thermal insulation materials using modifiers of coagulation and crystallization, porogens, foam stabilizers, and studies their properties. It shows that such modification under the action of microwave radiation intensifies coagulation and crystallization. It leads to the predominance of compaction over pore growth by reducing open porosity, which allows obtaining the material with a closed porous structure and low average density (220-240 kg/m^3), while maintaining a high level of strength (0.6-0.7 MPa for compression and 0.8-0.9 MPa for bending).

The author has developed the technology of granular and composite thermal insulation materials based on liquid glass under conditions of microwave radiation. The paper proposes to obtain granules by spraying the liquid glass composition using a spray for textured painting in the hardening solution of calcium chloride using a mobile installation. The research develops a new process flow scheme for the manufacturing of composite materials in the form of thermal insulation products of various configurations by simultaneous porization with the volumetric expansion of granules and the binder under the action of microwave radiation. The work presents the optimal technological parameters of the process, namely, the output power of the installation is 650 W, atmospheric pressure, and the temperature is at the level of 115-120 ^{0}C. The proposed microwave technology allows obtaining materials with better performance at lower energy costs on their manufacturing compared to convective heating.

The author conducts the feasibility study and proves the advantages of microwave swelling of composite thermal insulation materials in comparison with the technology of manufacturing aluminosilicates and foam glass. These advantages include reducing the process duration and temperature, and the lack of need to introduce additional components to modify material properties. The feasibility study has shown that the price of the proposed composite thermal

insulation material is 1.25 times lower than the price of the most common foam glass and it is at the price level of aluminosilicates.

The experimental tests of samples of thermal insulation materials at LLC ‘Himekselen’ and LLC ‘DAYMONTKHIM’ (Severodonetsk), and SSI ‘Institute of Single Crystals’ of NAS of Ukraine (Kharkiv) have shown their applicability for loose and structural thermal insulation. Theoretical and practical results of the thesis have been implemented into the study process of the Department of Chemical Engineering and Ecology of V. Dahl EUNU.

Ключові слова: liquid glass, composite insulation materials, formulation, technology, modifiers of coagulation and crystallization, porogens, foam stabilizers, bloating, microwave radiation, convective heating, physical and mechanical properties, phase characteristics, porous structure.

Список публикацій здобувача

Публікації у наукових фахових виданнях України:

1. Римар Т.Е., Кудюков Ю.П. Вплив спінюючих агентів на структуру і властивості піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2009. № 12 [142]. Ч. 2. С. 41-45. – *Особистий внесок здобувача – обгрунтування методики проведення експериментів з дослідження структури і властивостей піноматеріалів на основі рідкого скла, узагальнення даних.*

2. Римар Т.Е., Акименко К.В. Термостійкий матеріал для теплоізоляції на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля.* Сєвєродонецьк. 2010. № 7 [154]. Ч. 2. С. 51-54. – *Особистий внесок здобувача – планування експерименту з розробки технології отримання зернистого заповнювача на основі рідкого скла та блокового теплоізоляційного матеріалу на його основі, узагальнення отриманих результатів.*

3. Рымар Т.Э. Вспененные материалы на основе жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2013. № 14 (203). С. 89-93.

4. Рымар Т.Э., Крючкова Е.Ю. Кинетика поризации гранулированного материала на основе жидкого стекла и минерального наполнителя. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2014. № 9 (216). С. 144-148. - *Особистий внесок здобувача – керівництво з проведення досліджень визначення кінетичних показників процесу поризації, узагальнення результатів.*

5. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Влияние наполнителей и газообразующих агентов на свойства блочных теплоизоляционных материалов на основе неорганического полимера – жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2015. № 7 (224). С. 12-19. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування підбору рецептур зв'язуючого для отримання блокових матеріалів та методики проведення лабораторних досліджень з визначення їх фізико-механічних показників.*

Публікації у наукових фахових виданнях України, що включені до наукометричної бази Scopus:

6. Rimar T.E., Kryuchkova E.Ju., Pinchukova N.A., Voloshko A.Y., Chebanov V.A. High-efficient microwave-assisted method for the preparation of energy-saving foamed liquid glass materials. *Functional materials*. Kharkov. 2016. Vol 23. № 3. P. . 478–483. – *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням досліджень з визначення технології спучення гранульованого матеріалу на основі рідинного скла, обґрунтування висновків за результатами досліджень.*

7. Rymar T. Determining the technological mode of foaming of blocked heat – insulating material based on liquid glass in microwave equipment. *Functional materials*. Kharkov. 2018. Vol 25. № 2. P. 376-380.

8. Rymar T.E. Vliyanie mineral'nyh dobavok na process formirovaniya poristoj struktury zhidkostekol'nyh zernistyh teploizolyacionnyh materialov. *Питання хімії та хімічної технології.* Дніпро. 2019. №2 (123). С. 112-120.

9. Rymar T., Suvorin O. Comparison of properties of thermal insulation materials based on liquid glass obtained by volume and contact grouting. *Питання хімії та хімічної технології.* Дніпро. 2020. № 1. С. 47-52. – *Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів з дослідження властивостей теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла отриманих шляхом об'ємного і контактного омонолічування, узагальнення результатів випробувань.*

10. Rymar T., Suvorin O. The choice of the grouting method forliquid glass granulate while obtaining composite thermal insulation materials. *Functional materials*. Kharkov. 2020. Vol 27. № 3. P. 611 - 621. – *Особистий внесок здобувача – обґрунтування напрямку та проведення досліджень структури та властивостей теплоізоляційних матеріалів, а також кінетики їх поризації, узагальнення результатів досліджень.*

Публікації у наукових фахових виданнях України, що включені до наукометричної бази Index Copernicus:

11. Римар Т.Е. Використання НВЧ випромінювання для спучування рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2020. Вип. 193. С. 15-23.

12. Римар Т.Е. Іноваційна НВЧ технологія композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2020. Т. 102. № 4. С. 161-167.

13. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Исследование свойств гранулированного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и различных наполнителей. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 59-65. - *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням експерименту, узагальнення результатів випробувань.*

14. Рымар Т.Э. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2017. № 48 (1269). С. 62-67.

15. Римар Т.Е. Газоутворювачі для піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2017. № 6 (135). С. 9-13.

16. Римар Т.Е. Исследование структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в зависимости от количества газообразующего агента. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2018. Серія: Технічні науки. Том 29 (68). № 6. С. 77-81.

17. Римар Т.Е. Дослідження структури рідкоскляного теплоізоляціоного матеріалу з використанням гранульованого наповнювача. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2018. № 6 (141). С. 24-28.

18. Рымар Т.Э. Использование поверхностно-активных веществ в качестве пеностабилизаторов при получении жидкостеколоных

неорганических пеноматериалов холодной поризации. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2019. № 8 (256). С. 70-73.

19. Римар Т.Е., Суворін О.В. Вплив термореактивних добавок на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 106-114. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування напрямку та проведення досліджень спучення гранульованих матеріалів, підготовка висновків за результатами.*

20. Римар Т.Е. Дослідження впливу наповнювачів на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання на основі рідкого скла. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2020. Серія: Технічні науки. Том 31 (70). № 2. С. 39-44.

21. Римар Т.Е. Дослідження структури композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2020. № 3 (150). С. 65-72.

22. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження процесів формування структури композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла, отриманих з застосуванням екологічно-безпечних НВЧ технологій. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (5). С. 3-10. - *Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень та узагальнення отриманих результатів.*

Додаткові публікації:

23. Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Теплоізоляційні матеріали на основі рідкого скла. Порівняння процесів їх отримання шляхом конвективного нагрівання та мікрохвильовим випромінюванням. *Хімічна промисловість України*. Київ. 2016. № 1 (132). С. 18-22. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування та проведення досліджень спучення композиційних*

матеріалів в умовах конвективного та НВЧ нагріву, узагальнення результатів досліджень.

24. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Изучение свойств теплоизоляционных материалов холодной поризации на основе жидкостекольного гранулята. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 112-118. - *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням експерименту, узагальнення результатів випробувань.*

25. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2021. Вип. 196. С. 6-16.

26. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2021. Т. 104. № 2. С. 284-291.

27. Римар Т.Е. Склад та спосіб отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 72198: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201201018, заявл. 31.01.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. №15.

28. Римар Т.Е. Композиція для отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 88460: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

29. Римар Т.Е. Спосіб отримання блокового теплоізоляційного матеріалу на основі грануляту з рідкого скла: пат. Україна № 88461: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54; № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

30. Пінчукова Н.О., Волошко О.Ю., Чебанов В.А., Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Спосіб отримання теплоізоляційного матеріалу на основі грануляту з рідкого скла: пат. Україна 105759: МПК C04B 28/26 C04J 9/16 B29C 44/54. № 2015 07238, заявл 20.07.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. –

Особистий внесок здобувача – формулювання та обґрунтування формули винаходу.

Публікації апробаційного характеру у матеріалах конференцій:

31. Акименко Е.В., Рымар Т.Э. Получение вспененного наполнителя для теплоизоляции. *Технологія-2010:* матеріали XIII всеукр. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 2010. Ч. 2. С.110-112. – *Особистий внесок здобувача – планування експериментів з розробки технології зернистого заповнювача на основі рідинного скла та дослідження його властивостей, узагальнення результатів випробувань.*

32. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Оценка основных показателей гранулированного материала на основе жидкого стекла в зависимости от вида наполнителя. *Технологія-2014*: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2014. Ч. 1. С. 181-183. – *Особистий внесок здобувача – планування експериментів з визначення властивостей гранульованого матеріалу на основі рідинного скла, узагальнення результатів випробувань.*

33. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Фазовый состав блочного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла. *Технологія-2016*: матеріали міжн. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2016. Ч. 1. С. 20-22. – *Особистий внесок здобувача – обґрунтування методики проведення дослідження, узагальнення отриманих результатів.*

34. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Исследование свойств теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и гранулированного наполнителя. *Развитие науки в XXI веке:* материалы XXII межд. заоч. конф., г. Харьков. 2017. Ч. 1. С. 111-115. - *Особистий внесок здобувача – керівництво з проведення експериментів щодо дослідження властивостей теплоізоляційного матеріалу на основі рідинного скла та гранульованого заповнювача, висновки за результатами.*

35. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження структури і фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла.

10th Internatinal Scientific Conference: Sciance progress in European countries: new consepts and modern solutions. Conference papers. Stuttgart, Gemany. October 25, 2019. С. 26-35. – *Особистий внесок здобувача – обргрунтування та проведення лабораторних досліджень з визначення фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів, узагальнення отриманих даних.*

36. Римар Т.Е. Вибір технологічного режиму спучування гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Сучасні технології в освіті та науці*: матеріали третьої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 27-28 лютого 2020. Ч. 2. - С. 176-179.

37. Римар Т.Е. Отримання пористих гранульованих матеріалів на основі рідкого скла під дією мікрохвильового випромінювання. *Енергоефективність на транспорті:* матеріали міжн. наук-техн. конф., м. Харків 18-20 листопада 2020. С. 79-81.

38. Римар Т.Е. Композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідкоскляного грануляту. *Теорія і методи будівельного матеріалознавства:* матеріали VI міжн. наук-практ. конф., м. Харків 5-6 листопада 2020. Ч. С. 92-94.

39. Римар Т.Е. Дослідження властивостей композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкоскляного грануляту одержаних шляхом об`ємного і контактного омонолічування. *Сучасні технології в освіті та науці*: колективна монографія з матеріалами четвертої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 22-23 квітня 2021. С. 13-18.

ЗМІСТ

ВСТУП……..26
1 ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА: ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ……..35
1.1 Характеристика теплоізоляційних матеріалів ….……...35
1.2 Теплоізоляція високотемпературного обладнання і трубопроводів……39
1.3 Види теплоізоляційних матеріалів на основі силітакної сировини …….42
1.3.1 Теплоізоляційні матеріали холодного спучення……43
1.3.2 Теплоізоляційні матеріали гарячого спучення……45
1.3.3 Зернисті теплоізоляційні матеріали ……46
1.3.4 Композиційні теплоізоляційні матеріали на основі зернистих пористих заповнювачів…….50
1.4 Застосування електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону у промисловості та його характеристика……54
1.5 Перспективність використання НВЧ випромінювання у будівництві…..68
1.6 Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза……..75
Висновки до розділу 1……..81
2. ВИБІР КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ РІДИННОСКЛЯНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ПРОТІКАЮТЬ ПРИ ЇХ СПУЧЕННІ ……83
2.1 Вибір компонентного складу рідинноскляних композицій……83
2.2 Обґрунтування вибору компонентного складу РСК при виробництві композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання……...112
2.3 Фізико-хімічні процеси, які протікають у рідинноскляних композиціях при їх спученні…….117
2.3.1 Методи отримання рідинноскляних гранул та фізико-хімічні процеси, які протікають при їх формуванні……117
2.3.2 Формування пористої структури гранул при спученні……120

2.4 Методи отримання рідинноскляних ТІМ ……125
2.4.1 Методика отримання гранульованих ТІМ ……125
2.4.2 Методика отримання композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища ……127
2.4.3 Методика отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання ……129
2.5 Опис лабораторної мікрохвильової установки……133
2.6 Методи дослідження гранульованих та композиційних ТІМ……..134
Висновки до розділу 2……135
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАНУЛЬОВАНОГО ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА …..……139
3.1 Вивчення впливу мінеральних добавок на властивості гранульованого матеріалу……141
3.1.1 Вплив модифікуючих добавок на в'язкість рідинноскляної композиці ……143
3.1.2 Вплив мінеральних добавок на кількість води, що видаляється при спученні ……....148
3.1.3 Вплив мінеральних добавок на основні фізико-механічні характеристики гранульованих матеріалів ……152
3.2 Дослідження процесів формування структури дисперсних матеріалів в залежності від типу модифікуючої добавки ……164
3.3 Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованого матеріалу ……174
3.4 Кінетика поризації рідинноскляних композицій при виготовленні гранульованих ТІМ ……185
3.5 Визначення енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок при отриманні гранульованих ТІМ……..195
Висновки до розділу 3……199

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДИННОСКЛЯНОГО ГРАНУЛЯТУ……..202
4.1 Композиційні матеріали отримані при температурі навколишнього середовища …….205
4.1.1 Вивчення впливу отверджувачів на властивості композиційних матеріалів..……...205
4.1.2 Вивчення впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційних матеріалів …….211
4.1.3 Вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості композиційних матеріалів ……..……216
4.1.4 Вивчення впливу гранульованого заповнювача на властивості композиційних матеріалів……..……220
4.1.5 Дослідження процесів формування структури композиційних матеріалів ……..225
4.1.6 Визначення об`ємних фазових характеристик композиційних матеріалів та кінетики процесу їх спучення……..…….234
4.2 Композиційні матеріали отримані в умовах НВЧ випромінювання …..244
4.2.1 Вивчення впливу отверджувачів на властивості композиційних матеріалів ……245
4.2.2 Вивчення впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційних матеріалів ……251
4.2.3 Вивчення впливу ПАР на властивості композиційних матеріалів ..…257
4.2.4 Оцінка основних фізико-механічних показників композиційного матеріалу залежно від співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого ……261
4.2.5 Дослідження процесів формування структури композиційних матеріалів ……..265
4.2.6 Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу …….281
4.2.7 Кінетика процесу поризації композиційного матеріалу …..……..293

4.2.8 Визначення енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок при отриманні композиційних ТІМ…….302
4.2.9 Дослідження процесів структуроутворення у РСК…….304
4.2.10 Термічний аналіз композиційних ТІМ……...312
Висновки до розділу 4……317
5 ТЕХНОЛОГІЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО І КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ……324
5.1 Вибір технологічного режиму спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ-випромінювання …….……324
5.2 Вибір технологічного режиму спучення композиційних теплоізоляційних матеріалів під дією НВЧ-випромінювання …..……331
5.3 Математичне планування експерименту…..……..337
5.4. Порівняння процесів отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів шляхом об'ємного і контактного омонолічування з застосуванням НВЧ випромінювання…….....341
5.5 Технологія ТІМ на основі рідинного скла для промислового виробництва …….……...357
5.5.1 Технологія гранульованих ТІМ ……357
5.5.2 Технологія композиційних ТІМ отриманих при температурі навколишнього середовища ……..358
5.5.3 Технологія композиційних ТІМ отриманих в умовах НВЧ випромінювання ….....359
5.6 НВЧ установки промислового призначення…….362
5.7 Порівняння отриманих композиційних ТІМ з найпоширеними матеріалами, що випускаються промисловістю …….364
5.8 Техніко-економічна оцінка проведених досліджень ……368
Висновки до розділу 5…….371
ВИСНОВКИ…….373
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ….. ……..……...377
ДОДАТКИ…….....415

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

РС	-	рідинне скло
РСК	-	рідинноскляна композиція
НВЧ	-	надвисокочастотний
ККА	-	кремнієкисневий аніон
МХ	-	мікрохвильовий
ПАР	-	поверхнево-активна речовина
ТІМ	-	теплоізоляційні матеріали
ЛСПМ	-	лужно-силікатні піноматеріали
ЯМР	-	ядерний магнітний резонанс
x	-	основність
Q	-	зв’язність
n	-	ступінь полімерізації
$K_т$	-	частка твердої фази
$K_р$	-	частка рідкої фази
$K_г$	-	частка газової фази
α_n	-	ступінь перебудови структури
n	-	параметр структуроутворення
k	-	константа швидкості процесу поризації
E_n	-	уявна енергія активації процесу поризації РСК

ВСТУП

Актуальність теми. З метою підвищення ефективності використання паливно-енергетичних ресурсів і сприяння досягненню енергетичної незалежності України у 1997 р. була прийнята постанова «Про Комплексну державну програму енергозбереження України», у 2015 р. схвалено розпорядження «Про Національний план дій з енергоефективності на період до 2020 року», який є одним з основних зобов'язань у рамках імплементації Директиви 2006/32/ЄС по енергетичній ефективності кінцевого використання енергії і енергетичних послуг. Імплементація цього документу передбачена Угодою про Асоціацію, у рамках реалізації Договору про установу Енергетичного Співтовариства.

Відповідно до «Комплексної державної програми енергозбереження України» одним з шляхів реалізації енергозбереження є теплова ізоляція промислового устаткування та трубопроводів. Значна частина традиційних теплоізоляційних матеріалів, які використовуються в теплоенергетиці, не може комплексно забезпечити норматив теплових втрат відповідно ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015 «Магістральні трубопроводи. Нанесення захисних покривів та улаштування теплової ізоляції. Настанова». Так, асбесто-вапняні кремнеземисті матеріали, які використовувались для теплової ізоляції енергетичного устаткування, не застосовуються у зв`язку із забороною МОЗ на використання асбесту. При експлуатації мінераловатних і базальтових утеплювачів відбувається вигоряння фенольних сполучних при температурі 190-200 °С, що спричиняє за собою руйнування структури матеріалу і відповідно тепловтрати. Пінополіуретан працює при температурі до 120 °С, оскільки відбувається його деструкція. Ізоляція зі спіненого каучуку витримує температуру до 90-110 °С, високотемпературний каучук – до 175 °С. Матеріали на основі рідинного скла (РС) можуть експлуатуватися до температури 600 ^{o}С. Головна їх перевага - стабільність властивостей при високих температурах. Вони характеризуються високою екологічністю через

відсутність деполімеризації матеріалу і виділення токсичних речовин в атмосферу, негорючістю та біостійкістю при гарантованому терміні експлуатації – не менше 50 років.

На теперішній час теплоізоляційні матеріали (ТІМ) на основі РС випускають переважно у вигляді гранул. Крупномасштабне ж промислове виробництво композиційних ТІМ у вигляді плит та виробів іншої конфігурації, не налагоджено, що пов’язано зі складністю прогріву внутрішніх шарів рідинноскляної композиції (РСК) при використанні традиційного конвективного нагріву. Як альтернативне джерело термообробки при виробництві даних ТІМ можливо використовувати мікрохвильове (МХ) випромінювання, яке дозволить здійснити об'ємний прогрів всіх шарів РСК та отримати якісний ТІМ, який би задовольняв вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 та ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015. Використання МХ випромінювання є перспективним з огляду на такі важливі характеристики, як високий ККД процесу, можливість автоматизації і висока якість отриманих продуктів. Однак технологічні параметри процесу виробництва таких ТІМ не досліджені, та невідомим є компонентний склад РСК, який можна ефективно піддавати дії НВЧ випромінювання та варіювати властивості отриманих ТІМ.

Таким чином, науково-практична проблема створення наукових основ технології теплоізоляційних матеріалів на основі РС під дією НВЧ випромінювання з комплексом необхідних експлуатаційних характеристик є актуальною та визначила основні напрямки дисертаційного дослідження.

Зв’язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля в рамках наступних тем: «Термостійкі теплоізоляційні матеріали на основі неорганічного полімеру – рідкого скла» (№ ДР 0114U005449), «Полімерні піноматеріали з використанням рідкоскляного грануляту» (№ ДР 0116U008701) і госпдоговірної науково-дослідної роботи "Отримання

спіненого полімерного наповнювача для теплоізоляції" (ТОВ «Хімекселен», м. Сєвєродонецьк, договір № 1 від 01.11.2009 р.), де здобувач була керівником робіт.

Мета і задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка наукових основ технології теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла в умовах НВЧ випромінювання.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні задачі:

- встановити закономірності формування структури і властивостей теплоізоляційних матеріалів в залежності від параметрів надвисокочастотного випромінювання, модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів та розробити наукові основи НВЧ-технології їх виробництва;

- визначити закономірності впливу НВЧ випромінювання на процеси трансформації структури рідинноскляних композицій при їх спученні;

- дослідити кінетику процесу поризації рідинноскляних композицій при отриманні гранульованих і композиційних матеріалів, в умовах конвективного і НВЧ нагріву, та визначити особливості переходу суспензії на основі рідинного скла в піропластичний стан в умовах протікання конкуруючих процесів дегідратації і поризації;

- довести ективність мікрохвильової обробки матеріалів при введенні у рідинноскляні композиції модифікуючих добавок, пороутворювачів і піностабілізаторів;

- розробити рецептури для гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів для забезпечення можливості отримання високопоризованих структур даних матеріалів в поєднанні з високими фізико-механічними характеристиками;

- розробити технологію і практичні рекомендації з керування процесами спучення гранульованих і композиційних матеріалів на основі рідинного скла під дією НВЧ випромінювання та оптимізувати технологічні параметри НВЧ нагріву;

- виконати порівняльну технологічно-економічну оцінку розроблених теплоізоляційних матеріалів з найбільш близькими за технічними характеристиками матеріалами, які випускаються промисловістю та повести їх апробацію.

Об'єкт дослідження - процеси спучення і формування структури гранульованого і композиційних матеріалів на основі рідинноскляних композицій та властивості спучених матеріалів із жорсткою комірчастою структурою.

Предмет дослідження - рідинноскляні композиції для гранульованого теплоізоляційного матеріалу і композиційних матеріалів на його основі та енергозберігаючі НВЧ-технології їх отримання.

Методи досліджень. Фізико-механічні характеристики композиційних ТІМ визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів ISO: ДСТУ ISO 5016: 2013, ДСТУ Б В.2.7-38-95, ДСТУ Б В.-2.7-105-2000, ДСТУ Б В.2.7-19-95, ДСТУ Б В.2.7-264:2011. Структура спучених матеріалів досліджувалась електронно-мікроскопічним шляхом за допомогою цифрового мікроскопу DELTA OPTICAL BIOLIGHT 200 40х-400х. Визначення середніх розмірів осередків ТІМ і об'ємного вмісту закритих пор проводилося відповідно до технічних умов СТБ 1338, 2002 - "Пенопласты жесткие полиуретановые и полиизоциануратные". Процеси формування структури ТІМ досліджувались за допомогою відомих методик визначення об'ємного фазового складу силікатних дисперсних систем, відповідно до навчального посібника «Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем» (Лотов В.А., Кутугин В.А.). Кінетичні параметри процесу поризації РСК визначались відповідно до фундаментальних теоретичних основ хімічної технології з застосуванням рівняння Б.В. Єрофєєва. ККД процесу спучення визначався відповідно до розрахунку показників ефективності сушарних та НВЧ установок. Рентгеноструктурний фазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-2-0 з використанням рентгенівської трубки з мідним анодом (Cu-$К_{\alpha}$ випромінювання), умови

зйомки рентгенограм: постійна часу S=2,5, діапазон imp/s=$2 \cdot 10^3$. Для аналізу дифрактограм використовувались: «Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов» (по ред. проф. Я.С. Уманского) та база порошкових дифракційних даних, яка заснована на картотеці PDF2. Термогравіметричний (TG), диференційно-термічний (DTA) і диференційно-термогравіметричний (DTG) аналізи проводились у динамічному режимі зі швидкістю нагріву 7,5 °С/хв в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey". Оптимізація технологічних параметрів отримання ТІМ проводилась з використанням трифакторого трирівневого плану експерименту; розрахунки здійснювали в програмному середовищі Statistica 7.0. Дослідження процесу поризації та отримання лабораторних зразків проводилось за допомогою лабораторної МХ установки, виготовленої в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків).

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше**:**

- розроблено наукові основи створення НВЧ-технології теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла, суть яких полягає у розкритті та використанні закономірностей формування їх структури і властивостей в залежності від параметрів надвисокочастотного випромінювання, модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів;

- встановлено закономірності та кількісні залежності впливу НВЧ випромінювання на процеси трансформації структури рідинноскляної композиції при її поризації. Експериментально доведено, що завдяки об'ємному прогріву ступінь перебудови структури в порівнянні з конвективним нагрівом має вдвічі більше значення: для гранульованих матеріалів - за однакових температур, а для композиційних – навіть при вдвічі нижчій температурі процесу;

- визначено, що частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, яка сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням рідинноскляної композиції, а інша – направлена на структурні

зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов'язано з ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання;

- виявлені особливості переходу суспензії на основі рідинного скла під дією мікрохвильового випромінювання в піропластичний стан в умовах протікання конкуруючих процесів дегідратації і поризації структури матеріалу та встановлено, що процес поризації під дією НВЧ випромінювання характеризується двома послідовними періодами з різними значеннями кінетичних параметрів. Перший пов'язаний з прогрівом рідинноскляної композиції, випаровуванням вільної і адсорбційної води й початком перебудови структури матеріалу та характеризується енергією активації на рівні 13 та 27,6 кДж/моль, що відповідає енергії розриву водневих зв’язків у структурі рідинного скла. Другий період пов'язаний з видаленням хімічно зв’язаної води та завершенням перебудови структури матеріалу, й характеризується енергією активації понад 100 кДж/моль, що вказує на переваги механізму в`язкої течії при поризації системи;

- визначена роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів в умовах мікрохвильового випромінювання. Показано, що добавка ZnO сприяє сповільненню процесів гелеутворення, що збільшує час досягнення рівноважного стану та забезпечує оптимальну в’язкість суспензії для подальшої її поризації. Встановлена каталітична функція модифікатору $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах твердіння рідинноскляних композицій, що забезпечує формування новоутворень, які в свою чергу при дії НВЧ випромінювання сприяють утворенню гетерогенної структури теплоізоляційних матеріалів з підвищиними показниками міцності і водостійкості;

- встановлена ефективність мікрохвильової обробки матеріалів при введенні у рідинноскляну композицію пороутворювача H_2O_2, швидкість розкладання якого порівнянна із швидкістю процесу гелеутворення композиції під дією НВЧ випромінювання, та поверхнево-активної речовини ОП-10, яка є термостабільною в умовах процесу, що дозволяє стабілізувати

спучену масу та отримати механічно міцний матеріал з рівномірно розподіленою структурою.

Практичне значення отриманих результатів:

- розроблено рецептури для отримання гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла та енергоощадну технологію їх низькотемпературного спучення в умовах НВЧ випромінювання, які забезпечують їх високі експлуатаційні властивості, що задовольняють вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 та ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015 (технічна новизна розробок підтверджена 4 патентами України);

- запропонований новий метод отримання гранульованих матеріалів, який реалізується з використанням мобільної установки та полягає у розпиленні рідинноскляної композиції за допомогою розпилювача для текстурованого фарбування в отверджуючий розчин хлориду кальцію, що дозволяє отримувати гранули безпосередньо на будівельному майданчику;

- оптимізовано технологічні параметри спучення гранульованих і композиційних матеріалів в НВЧ-установці та встановлено, що оптимальними умовами для проведення процесу є: вихідна потужність установки 650 Вт (13-18 кДж/м^3), атмосферний тиск, обертання зразка, які забезпечують отримання матеріалу з низькою середньою густиною 220-240 кг/м^3 та високою міцністю (0,6-0,7 МПа на стиск і 0,8-0,9 МПа на згин – для композиційних матеріалів);

- розроблено принципову технологічну схему виробництва композиційних матеріалів, яка полягає в одночасній поризації з об`ємним розширенням гранул і зв’язуючого під дією НВЧ випромінювання, що дозволяє виключити стадію окремого спучення гранул, в 2-3 рази знизити витрату зв'язуючого, в 5-6 разів тривалість процесу, в 2-3 рази температуру та отримати теплоізоляційний матеріал з високою міцністю і низькою гігроскопічністю;

- за запропонованими технологіями на підприємстві ТОВ «Хімекселен» (м. Сєвєродонецьк) виготовлені дослідні партії гранульованого

та композиційного матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла, які введені в експлуатацію на ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» (м. Сєвєродонецьк), випробування технічних характеристик матеріалів проведені у ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків). Теоретичні та практичні результати, отримані при виконанні досліджень, впровадженні у практику навчального процесу кафедри хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля при підготовці здобувачів вищої освіти за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія».

Особистий вклад здобувача. Наукові положення і результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. Серед них: визначення мети, постановка завдань і вибір методології досліджень, проведення, узагальнення та систематизація експериментальних досліджень, обробка отриманих результатів, розробка рецептури і технології та методів контролю технологічного процесу. При безпосередній участі здобувача проведені дослідно-промислові випробування, проведена техніко-економічна оцінка результатів досліджень. У колективних публікаціях вклад автора є основним. Виготовлення експериментальних зразків та проведення оптимізації технологічних параметрів процесу поризації зразків в лабораторній НВЧ – установці виконано спільно із фахівцями НТК «Інститут монокристалів» НАН України.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень були представлені на конференціях: XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Технологія-2010» (2010 р., м. Сєвєродонецьк), XVII та XIX Міжнародних конференціях «Технологія» (2014, 2016 рр., м. Сєвєродонецьк), XXII Міжнародній заочній конференції «Розвиток науки в XXI столітті» (2017 р., м. Харків), 10-ій Міжнародній науковій конференції «Науковий прогрес у європейських країнах: нові консепти і сучасні рішення» (2019 р., м. Штутгард, Німеччина), 3-ій та 4-ій Міжнародних науково-практичних конференціях «Сучасні технології в освіті та науці» (2020 та 2021 рр., м. Сєвєродонецьк). У 2016 році проект «Енергозберігаюча технологія

виробництва спінених теплоізоляційніх матеріалів на основі рідкого скла з використанням мікрохвільового випромінювання», виконаний спільно з НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків), був визнаний переможцем Конкурсу інноваційно-інвестиційних проектів «Харків - стратегія успіху» в сфері паливно-енергетичного комплексу та забезпечення енергоефективності.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 39 наукових робіт, в тому числі 22 статті у наукових фахових виданнях України, рекомендованих МОН України, з них 12 – у виданнях, що індексуються у наукометричній базі Index Copernicus, 5 – у наукометричній базі SCOPUS, 9 публікацій апробаційного характеру, 8 додаткових публікацій.

Структура і об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'ятьох розділів, висновків, списку використаних джерел (359 посиланнь на 38 сторінках). Робота викладена на 362 сторінках основного тексту, містить 48 таблиць, 106 рисунків та 4 додатки на 22 сторінках.

РОЗДІЛ 1
ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА: ОТРИМАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Характеристика теплоізоляційних матеріалів

Підвищення ефективності використання енергоресурсів є одним з головних завдань промисловості не лише в Україні, але і у всьому світі, що пов'язано з неухильним зростанням цін на енергоносії.

У зв'язку з цим, ефективним способом економії енергоресурсів є термомодернізація споруд, промислового устаткування і комунікацій за допомогою теплоізоляційних матеріалів (ТІМ).

Теплоізоляційними називають матеріали, які застосовують у будівництві житлових і промислових будівель, теплових агрегатів і трубопроводів з метою зменшити теплові втрати в довкілля. Теплоізоляційні матеріали характеризуються пористою будовою і, як наслідок, низькою середньою густиною (не більше 500 кг/м^3) та теплопровідністю (не більше 0,175 Вт/(м·К) [1-2].

Всі теплоізоляційні матеріали за характером структури можна розділити на три групи: матеріали з жорсткою ніздрюватою структурою, матеріали з зернистою незв`язаною структурою і матеріали з волокнистою структурою. Вибір матеріалів для проведення теплоізоляційних робіт зумовлюється насамперед характером об'єкта теплового захисту, доцільністю способу його захисту, зручністю використання матеріалів при проведенні робіт. Основним принципом при виборі утеплювача повинен бути принцип відповідності довговічності утеплювача і основного будівельного матеріалу [2].

Світовий ринок ізоляційних матеріалів характеризується домінуванням неорганічних волокнистих матеріалів – зокрема мінеральної вати, на частку якої припадає 65% ринку, на органічні пінисті матеріали - екструдований полістирол і поліуретан, припадає близько 21 % (рис. 1.1) [3].

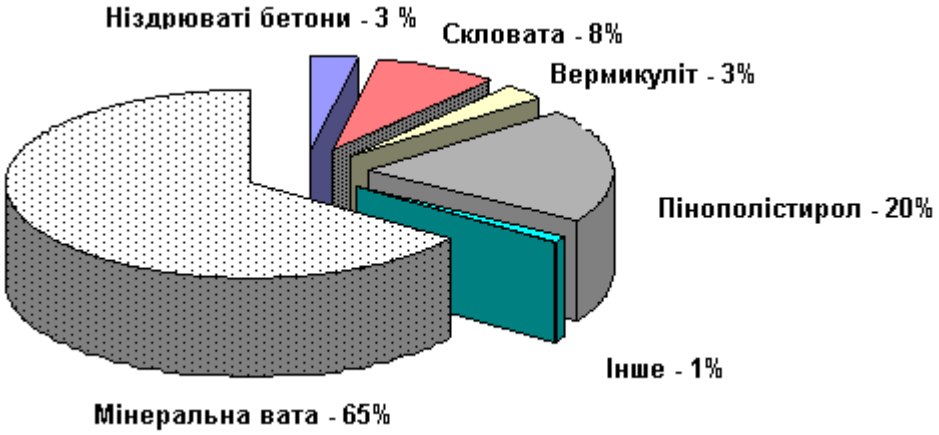


Рисунок 1.1 Світовий ринок ізоляційних матеріалів

Теплоізоляція з мінеральної вати дешевше, ніж органічна, і класифікується як негорючий продукт. Крім того, вона може витримувати дуже високі температури (500-750 °C), не втрачаючи своїх теплофізичних властивостей [4]. Два основних недоліки, пов'язаних з використанням волокнистої мінеральної вати - це низька стійкість до дифузії пари, що провокує підвищення теплопровідності при поглинанні парів, і потенційна небезпека шкідливого впливу на здоров'я людини. Мінеральна вата може викликати роздратування шкіри, очей і дихальної системи, отже, необхідні запобіжні заходи в процесі виробництва і обробки цього матеріалу [5]. Крім того даний матеріал має підвищену деформованість при експлуатації, що може призвести з часом до підвищення його теплопровідності.

Як теплоізоляційні в промислово розвинених країнах (ЄС, США, Канада та ін.) переважно застосовуються волокнисті матеріали і будівельні пінопласти. Основним видом будівельного теплоізоляційного матеріалу є легкий бетон з використанням пористих заповнювачів [6].

Ніздрюваті бетони і силікати застосовують як теплоізоляційні матеріали і вироби при середній густині 300-500 кг/м^3. В залежності від виду застосованого пороутворювача і в`яжучої речовини в цих матеріалах їх називають газобетонами, газосилікатами, пінобетонами, піносилікатами. Ці бетони можуть бути змішані з пороутворювачем і тоді мають назви -

піногазобетони, піногазосилікати і тому подібне [7-8]. До їх недоліків відносять великі значення водопоглинання і гігроскопічності, а також дуже низьку міцність на згин, оскільки такий матеріал не володіє еластичністю і застосування невеликих згинаючих зусиль призводить до його розтріскування.

Комплексом експлуатаційних властивостей, що відповідає найвищим нормативним вимогам, володіє піноскло - жорсткий, високопористий теплоізоляційний матеріал із замкнутою ніздрюватою структурою, що є застиглою скляною піною з розміром поліедричних і округлих осередків 0,5-3 мм [9].·Вивчаючи питання зарубіжного застосування піноскла як утеплювача, слід зазначити, що в Європейському Союзі воно є визнаним і одним з найефективніших теплозахисних будівельних матеріалів. Параметри будівельного піноскла обумовлені в загальноєвропейському спеціальному нормативно-технічному документі EN 13167 Thermal insulation for buildings - Factory made cellular glass (CG) products. Піноскло в ЄС (у всіх країнах, що входять до Євросоюзу) не має яких би то не було обмежень і є загальновизнаним будівельним теплоізоляційним матеріалом. Основні властивості піноскла наступні: середня густина 120-220 кг/м^3 і вище; коефіцієнт теплопровідності 0,05-0,09 Вт/(м·К); міцність на стиск 0,5-2,0 МПа; водопоглинання 1-10 % від об’єму. Піноскло найміцніший з усіх ефективних теплоізоляційних матеріалів. Міцність піноскла на стиск в кілька разів вище ніж у волокнистих матеріалів і пінопласту.

Для отримання піноскла використовують такі способи: 1) спікання скляного порошку в суміші з газоутворювачами, з подальшим відпалом; 2) спучення розплавленої скломаси, продувкою повітрям або газами; 3) спінювання перед спіканням на холоді подрібненого скла з піноутворюючими речовинами і закріплення отриманої пористої структури стабілізаторами; 4) спінювання розм'якшеного скла під вакуумом; 5) введення в силікатні розплави тонкоподрібнених добавок, що спучуються

в інтервалі температур розплаву в рідкому або пластично-в`язкому стані [10-18].

До недоліків піноскла можно віднести його чутливість до вібраційно - індукованих пошкоджень. Крім того, витрати на установку піноскла досить високі через його крихкість. Вартість даного типу ізоляції є високою в порівнянні з іншими утеплювачами з аналогічними ізоляційними властивостями. Для виробництва піноскла потрібне сучасне обладнання, яке має високу вартість, тому встановити такі лінії може собі дозволити тільки велике підприємство.

При виборі ТІМ слід приймати в розрахунок широкий спектр його властивостей. У першу чергу це теплопровідність, чим вона нижча, тим краще ТІМ зберігає тепло, тим менший його шар необхідний для теплового захисту. Теплопровідність матеріалу характеризує коефіцієнт теплопровідності λ, він дорівнює кількості теплоти, що проходить крізь матеріал товщиною 1 м і площею 1 кв.м за годину при різниці температур на двох протилежних поверхнях в 10 ^{o}С. Вимірюється в Вт/(м·К) або Вт/(м·°С). Теплопровідність залежить від вологості матеріалу, його температури, хімічного складу, структури, пористості. До ефективних теплоізоляційних матеріалів відносять утеплювачі, які мають теплопровідність не вище 0,06 Вт/(м·°С).

Гідрофобність - це наступна за важливістю властивість ТІМ. ТІМ, що володіють високою гідрофобністю, не вбирають вологу - головний ворог теплоізоляції. При підвищенні вологості ТІМ різко зростає його теплопровідність й скорочується термін служби (вода проводить тепло в 25 разів краще, ніж повітря, тобто матеріал не виконуватиме свою теплоізолюючу функцію, якщо він мокрий). Крім цього, ТІМ повинен бути біостійким, тобто не піддаватися загниванню і псуванню комахами і гризунами, довговічним, вогнестійким і, бажано, легким. Чим нижче середня густина ТІМ, тим, як правило, нижче його теплопровідність і тим менші навантаження він робить на несучі елементи конструкції споруди. До того ж

бажано, щоб ТІМ був безпечний в експлуатації та зручний у роботі, володів водо- і морозостійкістю, механічною міцністю, екологічною та пожежною безпекою, а також характеризувався доступністю сировини, малою енергоємністю і низькою собівартістю виробництва [19].

1.2 Теплоізоляція високотемпературного обладнання і трубопроводів

Теплова ізоляція трубопроводів, котельного обладнання, промислових печей широко застосовується в енергетиці, ЖКГ, хімічній, нафтопереробній, металургійній, харчовій та інших галузях промисловості. В енергетиці об'єктами теплової ізоляції є парові котли, газові турбіни, електрофільтри, теплообмінники, баки-акумулятори гарячої води, труби димові, труби парові, трубопроводи ТЕЦ. Теплоізоляційне покриття дозволяє створити безпечні умови праці на виробництві, знижує втрати тепла.

У Додатку Н до ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015 «Магістральні трубопроводи. Нанесення захисних покривів та улаштування теплової ізоляції. Настанова» вказані вироби, рекомендовані до використання для теплової ізоляції енергетичного устаткування. На сьогоднішній день деякі види практично не виробляють. Крім того, ряд виробів має наступні особливості:

- матеріали на основі скловолокна мають обмеження по температурі використання - до + 180 ^{0}С;

- матеріали на основі мінеральної вати мають модуль кислотності нижче 1,8, що приводить до рекристалізації волокна, а враховуючи вібраційну дію, мати саморуйнуються в прилеглому до гарячої поверхні шарі. Внаслідок чого, розрахункові характеристики зберігаються не більше ніж на 3-6 місяців, при температурі використання + 400 ^{0}С і вище. Зрештою, теплові втрати збільшуються в 2,5 рази приблизно через рік або до 30% при менших температурах. Виходячи з вищевказаного, матеріали на основі мінеральної вати не можна застосовувати як теплову ізоляцію для устаткування, що піддається ударним діям високих температур і вібрації. А до такого відноситься практично все енергетичне устаткування;

- матеріали на основі базальтового супертонкого волокна і матеріали на основі мінеральної вати з модулем кислотності 2,2 визначені як вібростійкі і рекомендовані до використання при температурі до + 700 ^{0}С. Але, і цим матеріалам характерні процеси деградації (плюс залізистий розпад волокна). В результаті чого, підвищується теплопровідність конструкцій на 25% через 2-3 роки експлуатації і продовжує зростати в процесі подальшої експлуатації. Даним матеріалам характерна непостійна середня густина і через відсутність процесів релаксації, схильність до процесу вібраційного ущільнення;

- матеріали на основі муллітокремнеземістого керамічного волокна МКРР-130 і МКРВ-200 мають тривалий термін експлуатації (робоча температура + 1150 ^{0}С), але піддаються підвищеному вібраційному ущільненню. Через те, що волокна зв'язані між собою органічним зв`язуючим, яке схильне до вигорання, механічна міцність мату забезпечується лише за рахунок переплетення волокон, а значить, дуже мала;

- матеріалам на основі кам'яної вати марок Nobasil, Paroc, Rockwool з робочою температурою + 550-600 ^{0}С характерні досить високі теплофізичні показники. Але через присутність органічного зв`язуючого (до 2,5%) матеріали пригорають до ізольованої поверхні. Схильність до вигорання зв`язуючого і процесів деградації волокон через 2-3 роки експлуатації при температурах більше + 400 ^{0}С приводить до віброущільнення і збільшення теплопровідності конструкцій до 25%.

Таким чином велика частина традиційних теплоізоляційних матеріалів, які використовуються в теплоенергетиці, не можуть комплексно забезпечити норматив теплових втрат відповідно до ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015 [20].

Для теплоізоляційного шару обладнання і трубопроводів з позитивними температурами речовин, що містяться в них, для всіх способів прокладок, крім безканальної, слід застосовувати матеріали та вироби з середньою густиною не більше 400 кг/м^3 і теплопровідністю не більше 0,07 Вт/(м·°С) (при температурі 25°С і вологості, зазначеної у відповідних державних стандартах і технічних умовах на матеріали та вироби). Для

ізоляції поверхонь з температурою вище 400 °С в якості першого шару допускається застосування виробів з теплопровідністю більше 0,07 Вт/(м·°С). Для теплоізоляційного шару трубопроводів з позитовною температурою при безканальній прокладці слід застосовувати матеріали із середньою густиною не більше 600 кг/м^3 і теплоровідністю не більше 0,13 Вт/(м·°С) (при температурі 20 °С і вологості, зазначеної у відповідних державних стандартах і технічних умовах). Конструкція теплової ізоляції трубопроводів для безканальної прокладки повинна мати міцність на стиск не менше 0,4 МПа. Теплоізоляційні конструкції слід передбачати з матеріалів, що забезпечують: тепловий потік через ізольовані поверхні обладнання і трубопроводів відповідно до заданого технологічного режиму або нормованої середньої густини теплового потоку; виключення виділення в процесі експлуатації шкідливих, пожежонебезпечних і вибухонебезпечних, з неприємним запахом речовин в кількостях, що перевищують гранично допустимі концентрації; виключення виділення в процесі експлуатації хвороботворних бактерій, вірусів і грибків [21].

Повністю відповідають вимогам ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015, як матеріали для теплової ізоляції енергетичного устаткування, теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла. Головна перевага таких матеріалів - негорючість і стабільність властивостей при високих температурах.

Матеріали на основі рідинного скла характеризуються:

• тривалим терміном експлуатації (50 років і більше);

• низькою теплопровідністю;

• робочою температурою від – 200 до + 660 ^{0}С [23];

• біологічною стійкістю (не гниє, не привертає уваги гризунів);

• високою механічною міцністю;

• зручністю і простотою монтажу з гарантією середньої густини по всій монтажній поверхні;

• відмінно тримає форму, володіє постійними геометричними розмірами та не ущільнюється;

• при попаданні вологи, масла, після висихання форма і всі теплофізичні показники матеріалу зберігаються;

• матеріал не схильний до дії кислот;

• матеріал екологічно безпечний;

• матеріал не горючий і не містить органічних зв`язуючих;

• матеріал пожежобезпечний (при нагріванні вище + 600 °С оплавляється та не виділяє при цьому продуктів горіння);

• конкурентоздатною ціною [22].

1.3 Види теплоізоляційних матеріалів на основі силікатної сировини

Питанням теорії і практики розвитку виробництва теплоізоляційних матеріалів і виробів, в тому числі і на основі рідинного скла (РС), приділено такими вченими, як Ю.П. Горлов, А.П. Мєркин, К.Е. Горяйнов, І.Л. Майзель, В.Г. Сандлер, М.Ф. Сухарев, М.І. Малявський, В.А. Лотов, М.Ю. Іванов, А.І. Кудяков, І.В. Гребенщиков, В.А. Китайцев, К.Д. Некрасов та ін. Ними сформульовані наукові концепції, розкриті закономірності отримання матеріалів з пористою структурою, що забезпечує високі функціональні властивості виробів, одержуваних з різного виду сировини; розроблені ефективні способи пороутворення; викладені теоретичні основи формування оптимальної пористої структури, загальні принципи виробництва виробів з високопористих композицій.

Теплоізоляційні матеріали на основі спученого рідинного скла включають широку гаму матеріалів, основним структуроутворюючим елементом яких є продукти термічного або хімічного спучення гідратованих розчинних стекол (гідратованих лужних силікатів).

За природою спучення рідинноскляні матеріали поділяються на термоспучені і спучені в результаті хімічної взаємодії рідинного скла зі спеціальними речовинами, що вводяться в сировинну суміш. До термоспучених матеріалів відносять зернисті, а також обжигові монолітні

матеріали. До спучених хімічним шляхом - заливальні композиції, в які вводять газоутворюючий компонент.

Теплоізоляційні композиційні матеріали на основі рідинного скла залежно від способу затвердіння (полімеризації) основного компоненту ділять на утеплювачі холодного і гарячого спучення [23-25].

1.3.1 Теплоізоляційні матеріали холодного спучення

Лужно-силікатні матеріали (ЛСМ) холодного спучення мають такі важливі переваги перед ЛСМ гарячого спучення, як мала енергоємність і простота технології виробництва. Холодним спученням, проте, не вдається отримати легкі матеріали (з середньою густиною нижче 100 кг/м^3) з досить низькою теплопровідністю. Саме ця причина гальмує широке впровадження утеплювачів холодного спучення у виробництво. Іншим істотним недоліком низькотемпературної технології є знижена хімічна стійкість (передусім водостійкість) продукту спучення [26-27].

ЛСМ холодного спучення дуже близькі за технологіями приготування до газо- і пінобетону, але мають перед останніми важливу перевагу - швидке (1-2 год) досягнення необхідної структурної міцності. Обов'язковими компонентами сировинних сумішей є, окрім лужно-силікатного компоненту (рідинне скло або водна суспензія тонкомеленого силікату), піноутворювач, поверхнево-активна речовина (ПАР) і активна добавка. Процес виготовлення, як правило, включає наступні стадії: а) змішування компонентів сировинної маси; б) спучення; в) затвердіння спученої маси; г) сушка при 20-120 °С. В деяких варіантах технології, аналогічних технології пінобетону, перші дві стадії міняються місцями.

Як газоутворювачі найчастіше використовуються металеві сполуки, дія яких грунтована на гетерогенній реакції металу з лужним розчином, що супроводжується виділенням водню. Дія газоутворювачів хімічного типу грунтована на рідкофазній реакції розкладання (H_2O_2 і інших пероксидів, що виділяють кисень) або окислення (поліетилгідросилоксани, що виділяють водень). Можливе застосування летких спінювачів, дія яких грунтована на

випарі речовини, нерозчинної у рідинному склі (CCl_4, сухий лід). Якісні характеристики газоутворювачів, що застосовуються, за рядом практично важливих хіміко-технологічних і економічних параметрів приведені в таблиці 1.1 [26].

Таблиця 1.1 - Властивості газоутворювачів, які використовуються для холодного спучення рідинноскляних композицій

Спінювач	Легкість диспергування в РС	Залежність газоутворення від pH	Водозміцнююча дія	Газоутворення, л на 1 кг газоутворювача
Si пор.	+	+	-	1600
Al пор.	+	+	+	1250
CO_2 тв.	-	-	+	510
CaC_2	-	-	+	340
H_2O_2	+	-	-	30
CH_2Cl_2	-	-	-	260

Виходячи з приведених даних, найкраще поєднання властивостей має алюміній, проте сильна залежність швидкості і об'єму газовиділення від стану поверхні часток і від pH сировинної суміші гальмує застосування цієї речовини. Цього недоліку позбавлений пероксид водню (застосовується спільно з гетерогенним каталізатором, наприклад $KMnO_4$), що з урахуванням близького значення газовиділення на одиницю вартості дозволяє вважати його дуже перспективним газоутворювачем.

Активна добавка служить прискорювачем схоплювання (желатинізації) сировинної суміші. При холодному спученні, коли середня густина кінцевого матеріалу залежить в основному від ефективності газоутворювача і життєздатності сировинної маси, немає жорстких обмежень на використання отверджувачів (у варіанті гарячого спучення це пояснюється необхідністю збереження піропластичного стану гідрогелю). Тут широко застосовують отверджувачі кислотного характеру, наприклад H_2SiF_6, і фторосилікати, нерозчинні силікати у вигляді клінкеру портландцементу, склобою, доменного шлаку.

Для оптимальної структури і стабілізації спученої маси потрібне застосування у складі рідинноскляної сировинної суміші поверхнево-активних речовин, як правило аніоноактивних, а також амфотерних і неіоногенних [26].

Як вже відзначалося, одним з основних недоліків ЛСМ холодного спучення є недостатня хімічна стійкість (водостійкість) кінцевого матеріалу, низька механічна міцність та схильність до усадкових деформацій. Тому більш доцільно отримувати утеплювачі гарячого спучення, перевагою яких є більш висока міцність при низькій середній густині і гігроскопічності.

1.3.2 Теплоізоляційні матеріали гарячого спучення

Перспективним теплоізоляційним матеріалом на основі рідинного скла з досить жорсткою структурою є піносилікат. Піносилікат є твердою неорганічною піною, яка в процесі поризації рідинноскляної суміші при термічному (t = 350 - 450 ^{o}C) нагріві набуває заданих розмірів і форми. Цілеспрямовано змінюючи вміст твердої фази в сировинній суміші шляхом введення різних тонкодисперсних мінеральних наповнювачів, можна отримати піносилікатні вироби з середньою густиною 50-200 кг/м^3, коефіцієнтом теплопровідності 0,032-0,065 Вт/(м·К) і міцністю при стиску 0,08-1,5 МПа.

Функціональні властивості піносиліката аналогічні властивостям піноскла. Цей матеріал зберігає форму і властивості при нагріванні до 450 ^{o}C, біостійок, екологічно чистий. Єдиним його недоліком є досить високе водопоглинання, обумовлене значною часткою наскрізної пористості в структурі. Цей недолік усувається при нанесенні на поверхню плит захисних полімерних або неорганічних водостійких покриттів у вигляді суцільної плівки товщиною 0,1-0,5 мм. Покриття надійно блокує проникнення вологи в матеріал і переводить його в категорію довговічних. Особливо легкі види піносиліката з середньою густиною 50-75 кг/м^3 володіють теплопровідністю, яку мають пінопласти, одержувані на основі органічних речовин, проте головна перевага піносиліката полягає в тому, що він є негорючим

матеріалом, який зберігає свої властивості до високих температур, оскільки як вихідний матеріал при його отриманні використовуються різні композиції на основі рідинного скла і мінеральних речовин [27].

Існують різні технологічні підходи в отриманні піноскліката, що принципово відрізняються за процесом газовиділення безпосередньо в товщі сформованої композиції. Причому процес газовиділення при високих температурах може бути заснований як на реакціях спеціальних добавок, так і на виділенні парів кристалізаційної і хімічно зв'язаної води [28-33].

З недоліків матеріалів цього класу слід зазначити підвищену енергоємність процесу, оскільки всі вони протікають за температури 300-800 ^{0}C, до того ж композиції для їх виготовлення містять багатокомпонентний склад, а вартість більшості компонентів занадто висока.

Основним стримуючим фактором у виробництві даних матеріалів є складність отримання теплоізоляційних матеріалів в плитній формі, через труднощі рівномірного прогріву внутрішніх шарів великорозмірних зразків. Тому технологія гарячого спучення передбачає переважно отримання матеріалів у формі гранул діаметром 3-10 мм (зернисті утеплювачі) [25].

1.3.3 Зернисті теплоізоляційні матеріали

Специфіка пористої структури (переважання закритої пористості зерен, наявність міжзернових порожнеч) сприяє забезпеченню не лише гарних теплотехнічних властивостей зернистих ТІМ, але і стабільності показників їх якості в цілому. Наявні дані про параметри їх якості свідчать про перспективність застосування зернистих ТІМ для виготовлення теплозахисних конструкцій [34-39].

У будівництві виготовляються і використовуються різноманітні штучні зернисті утеплювачі, як на основі природної сировини (перліту, вермікуліту, кремнезему) [40-49], так і на основі рідинного скла шляхом його гранулювання з попереднім переведенням у гелеподібний стан за допомогою спеціальних добавок [50-62].

Зернисті матеріали на основі рідинного скла залежно від

гранулометричного складу поділяють на грубозернисті (склопор) з розміром зерен більше 5 мм і дрібнозернисті (силіпор) - 0,01 ... 5 мм [63-64].

Приведені в [40] дані свідчать про досить широке застосування у будівництві зернистих утеплювачів на основі мінеральної сировини. Прикладами таких матеріалів є сіопор (кремнезит), силікопор, бісіпор, склопор та ін. Сіопор виходить при спученні дробленого сіоліту - продукту взаємодії природної сировини (трепелу, опоки та інших матеріалів, які містять аморфний кремнезем) з каустичною содою. Його насипна густина 70-250 кг/м^3, а теплопровідність 0,04-0,075 Вт/м·К [65]. Сировиною для виробництва силікопору служать кварцовий пісок, лужний компонент і технологічні добавки; він має середню густину 200-250 кг/м^3, а теплопровідність 0,07-0,085 Вт/м·К [66]. Бісіпор виготовляють з природної сировини і лужних силікатів (рідинне скло, отримане розчиненням кремнеземистої сировини у їдкому лугу); його насипна густина коливається в межах 20-700 кг/м^3, а теплопровідність 0,03-0,1 Вт/м·К [67-68]. На основі рідинного скла з силікат-брили і мінеральних наповнювачів отримують спучений матеріал у вигляді легких гранул склопор, який характеризується насипною густиною 40-200 кг/м^3 і теплопровідністю 0,03-0,06 Вт/м·К [69-70]. Шляхом розпилення рідинноскляної суміші у баштовій сушарці отримують силіпор, у цьому випадку грануляція і спучення поєднані в одній операції, а матеріал відрізняється меншим, в порівнянні з склопором, розміром гранул та їх меншою теплопровідністю (0,028-0,035 Вт/м·К) [23, 64].

Схема виробництва гранульованих матеріалів на основі рідинного скла включає чотири головні стадії: а) приготування сировинної суміші; б) грануляцію з одночасним затвердінням; в) сушку грануляту; г) спучення грануляту при 300-500 °С.

Процес приготування рідинноскляної композиції (РСК) для отримання бісеру здійснюється у високошвидкісному змішувачі шляхом перемішування натрієвого рідинного скла, тонкомелених мінеральних наповнювачів і спеціальних добавок. Готова РСК, що представляє однорідну за складом

в'язку суміш, подається на вальці або в екструдер (шнековий прес з дірчастою насадкою). Стрічка, що вийшла з екструдера, розрізається на зерна заданих розмірів в ножовій ротаційній дробарці. Відформовані сирцеві гранули для запобігання злипання підсушуються димовими газами, що відходять від теплових агрегатів, і поступають на низькотемпературну термообробку. Спучення сирцевого грануляту може здійснюватися в різних теплових агрегатах - сушарних барабанах, тунельних печах і печах з киплячим шаром, вертикальних сушарних вібраційних установках і т. п.

Найбільш інтенсивне спучення рідинноскляного бісеру відбувається в печах з киплячим шаром, проте при цьому із зерен інтенсивно видаляється волога, що негативно позначається на їх будівельно-експлуатаційних властивостях. Доцільніше використовувати для термообробки сирцевих гранул сушарні барабани, що обертаються. Незважаючи на нижчу продуктивність, в сушарних барабанах за рахунок безперервної перевалки зерен в повітряному середовищі теплоносія, що подається, ефективніше здійснюється процес спучення бісеру [71].

Ю.П. Горлов при виробництві склопору запропонував інший вид грануляції бісеру, який полягає у використанні як середовища для формування сирцевих гранул розчин хлористого кальцію. Так, приготована РСК подається на філь`єру і, проходячи крізь її отвори розділяється на краплі. Рідинноскляні краплі потрапляють у спеціальну ємність з розчином $CaCl_2$, обладнану транспортною стрічкою. Формування гранул в розчині триває 20-30 хв. За цей час гранули набирають механічну міцність, необхідну для подальшого транспортування та спучення [64].

Існує велика кількість робіт присвячених підвищенню експлуатаційних характеристик гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла шляхом введення різних наповнювачів та хімічних добавок. Найбільш ранні дослідження таких матеріалів проводились московською школою Горлова Ю.П і Мєркіна А.П. де було розроблено легкий мінеральний гранульований матеріал – склопор. У сировинну базу для

виробництва таких матеріалів входять: натрієве рідинне скло, дрібнодисперсні мінеральні наповнювачі та спеціальні добавки. Призначення дрібнодисперсних наповнювачів - отощення РСК, необхідне для досягнення оптимальних реологічних характеристик суміші і підвищення міцності матеріалу, у якості яких можуть бути використані крейда, пісок, тальк, маршаліт, каолін, оксид алюмінію, азбестовий пил та ін. Як спеціальні гідрофобізуючі добавки, які підвищують водостійкість і спучуваність матеріалу, були застосовані кремнійорганічної рідини ГКЖ [64]. Відома велика кількість робіт Кудякова А.І., Радіної Т.М., Іванова М.Ю., Свергунової Н.А. (ТГАСУ, Томск) в яких досліджуються процеси отримання зернистих матеріалів з добавками мікрокремнезему, золи-виносу, техногенних промислових відходів, органічних добавок сульфатно-целюлозного виробництва, а також матеріали на основі високомодульного рідинного скла, на основі яких розроблено склади і технології отримання матеріалів із середньою густиною 70 – 200 кг/м^3 і теплопровідністю 0,05-0,07 Вт/(м·ºС) [35-41]. Роботи Лотова В.А. і Кутугіна В.А. (ТПУ, Томск) присвячені дослідженню процесів формування пористої структури гранульованих матеріалів на основі рідинноскляних композицій у присутності різних наповнювачів та хімічно активних добавок (солі лужних, дво- і тривалентних металів) [72-73]. Підвищення ефективності теплоізоляційних матеріалів досягається і шляхом модифікації рідинного скла. Так у роботі Страхова А.В. [74] встановлено закономірності структуроутворення ТІМ на основі модифікованих силікатнатрієвих композицій, наповнених бінарними активними мінеральними добавками з використанням сировинних природних і техногенних ресурсів. У роботі Сапоровської Т.Ю. [75] для виробництва теплоізоляційних гранул було використано рідинне скло з непрореагованим діоксидом кремнію, для підвищення водостійкості і міцності до складу рідинноскляної суміші введені добавки трепелу, опоки, аморфних кремнеземутримуючих відходів, склобою боросилікатного скла. Заболотською А.В. [76] розроблено склади ТІМ на

основі рідинного скла і природних силікатів (цеоліта, волластаніта, диопсида, тремоліта), які володіють високою механічною міцністю та хімічною стійкістю.

Зернисті матеріали використовуються як теплоізоляційні засипки, штучні пористі заповнювачі для легких бетонів, наповнювачі для композиційних матеріалів (пінобетонів, піносилікатів, асфальтобетонів, пінополімерів, тощо).

1.3.4 Композиційні теплоізоляційні матеріали на основі зернистих пористих заповнювачів

Композиційні ТІМ на основі рідинного скла зазвичай отримують шляхом контактного омонолічування спучених рідинноскляних гранул (склопор, силіпор) зв`язуючим та виготовлення виробів у вигляді блоків, плит, напівциліндрів та ін. Технологія виготовлення композиційних виробів полягає у підготовці зв’язуючого (гіпс (склогіпс), рідинне скло (склосилікат), розплавлений бітум марки БН-IV (склобітум), цементне молоко (склоцемент), термопластів (склополімер)), приготуванні формувальної маси з гранул і зв’язуючого, формуванні виробу і створенні умов для швидкого отвердження зв’язуючого [23, 63-64]. Застосування склопору в наповнених пінопластах найбільш ефективно, так як дозволяє знизити витрату матеріалу і значно підвищити вогнестійкість теплоізоляційних виробів.

Як зернисті заповнювачі можуть бути використані також природні мінеральні матеріали (перліт, вермікуліт, трепел), які омонолічують рідинноскляним зв`язуючим [77]. До недоліків композиційних матеріалів з природними зернистими заповнювачами можна віднести їх низьку міцність та водостійкість.

Більш високими міцнісними показниками та водостійкістю відрізняються алюмосилікатні лужні матеріали, які розроблено науковою школою В.Д. Глуховського [78-79], оскільки моделюють синтез цеолітів і гідрослюд. Їх називають "грунтосилікат", "грунтоцемент", "геоцемент" та

отримують за допомогою реакцій взаємодії алюмосилікатної сировини (шлаки, зола-винесення, глинисті матеріали та ін.) із сполуками лужних металів (карбонати, гідроксиди, силікати). Розвиток такі матеріали отримали у роботах французької школи Дж. Давидовича [80], що ввів поняття "геополімер", який визначається як матеріал, що походить від неорганічної поліконденсації, тобто шляхом так званої "геополімеризації", як результат лужної активації алюмосилікатних матеріалів.

Вченими Київського національного університету будівництва і архітектури: П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьовою та М.В. Суханевич [81-83] було встановлено, що лужні алюмосилікатні композиції мають здатність до спучення при випалюванні за рахунок видалення хімічно та фізично зв'язаної води з цеолітоподібних новоутворень та розроблено легкий спучений заповнювач, який одержано за технологією виробництва склопору, на основі натрієвого рідинного скла, метакаоліну та силікатвміщуючих відходів виробництва металічного кремнію, з коефіцієнтом спучення $К_с$>3; міцністю при стиску у циліндрі 0,65-0,75 МПа та насипною густиною 120-140 кг/м^3. На основі даного заповнювача та реакційних сумішей, що спучуються розроблено теплоізоляційний матеріал ніздрюватої структури з підвищеними експлуатаційними властивостями: коефіцієнтом теплопровідності 0,04-0,065 Вт/(м·К) і міцністю при стиску 3,8…4,2 МПа.

У роботах К.К. Пушкарьової, О.А. Гончар, А.І. Борисової [84-87] пропонуються склади теплоізоляційних матеріалів на основі модифікованих алюмосилікатних композицій та штучних пористих заповнювачів (спученого вермікуліту, спученого перліту, базальтової луски, мулітокремнеземистого волокна, сіопору та пораверу), що здатні до спучення в заданих інтервалах температур (200…600°С), характеризуються середньою густиною в межах 200…500 кг/м^3, теплопровідністю 0,04…0,16 Вт/(м·К), міцністю при стиску 1,0…4,75 МПа. А у роботі цих авторів і Ейне І.А. [88] встановлена можливість отримання ефективних теплоізоляційних матеріалів на основі лужних алюмосилікатних композицій та легкого заповнювача сіопору з

середньою густиною в межах 250…260 кг/м^3, теплопровідністю 0,051…0,057 Вт/(м·К), міцністю при стиску 0,735…0,98 МПа.

Такими вченими, як Кривенко П.В., Гузій С.Г., Горбунова І.А. [89-90] на основі спінених алюмосилікатних в`яжучих речовин та перлітового піску розроблено склади теплоізоляційних поризованих бетонів, а у роботах Кривенко П.В. і Ковальчук Г.Ю. [91-92] такі газобетони пропонується виготовляти з застосуванням золи-виносу. Вони характеризуються середньою густиною 300…1100 кг/м^3, міцністю при стиску 0,6…2,1 МПа, підвищеною термостійкістю та можуть бути використані для теплоізоляції високотемпературного устаткування.

Дослідженням процесів отримання геополімерних пін займаються також багато вчених з різних країн (Masi G., Badanoiu A., Abdollahnejad Z., Bai C., Zhang Z., Arenas C., Torres-Carrasco M., Puertas F., Chen X., Guo Y. та ін.), якими було розроблено теплоізоляційні матеріали на основі лужноактивованих алюмосилікатних композитів та техногенних відходів з високою термостійкістю [93-104].

Однак при усіх перевагах алюмосилікатних пористих матеріалів, слід зазначити суттєві недоліки технологій їх виробництва, а саме, випал алюмосилікатної матриці відбувається впродовж тривалого часу (1-6 год) за високих температур, порядка 300-900 ^{0}C, а також те, що готову алюмосилікатну композицію перед спученням слід витримувати впродовж декількох діб, це пов’язано із впливом процесу старіння гелевих сумішей на кінетику кристалізації новоутворень. Так, наприклад, у роботах [89-90] при отриманні пінобетону сформовані зразки спочатку витримують за нормальних умов впродовж доби, потім підсушують також впродовж доби при температурі 100 ^{0}C, а потім випалюють при 800 ^{0}C протягом 2 годин, а у роботах [86-88] зразки перед спученням витримують впродовж 6 діб. Тривалість ізотермічного витримування зразків у роботах [91-92] становила 6 годин. До того ж алюмовмісні компоненти, такі як метакаолін й ін., мають високу вартість.

Дослідженням термо- і жаростійких матеріалів і цементних бетонів, що працюють в динамічних умовах з використанням різних відходів промисловості присвячені роботи Шпирько Н.В. із співробітниками, якими розроблено ряд жаростійких та теплоізоляційних матеріалів для футеровки теплових агрегатів з температурою експлуатації до 1200 ^{o}C, з використанням шлаків металургійної промисловості, мікрокремнезему, кремнегелю [105-107].

Дослідженням процесів структуроутворення в композиціях на основі розчинних силікатів лужних металів приділену увагу в роботах Саницького М.А., Кропивницької Т.П., які присвячені заміні традиційних бездобавочних цементів багатокомпонентними системами зі зменшеною кількістю енергомісткої клінкерної складової, які дозволяють зменшити емісію CO_2 в процесі їх виробництва, за умови оптимізації мікро-, мезо- і макроструктури бетону та врахування його особливостей як середовища, що підлягає технологічному регулюванню, в них розкрито фізико-хімічні закономірності даних процесів та встановлено принципи наномодифікування цементного каменю, що визначає покращенні технічні властивости бетону [108-112].

Наведені хімічні методи модифікації рідинноскляних композицій з метою поліпшення експлуатаційних властивостей ТІМ базуються на зміні їх структури завдяки використанню спеціальних інгредієнтів. При цьому виникає необхідність у введенні часто великої кількості компонентів та окремих технологічних операцій, що не завжди є виправданим, оскільки супроводжується потребою у зберіганні сировинних інгредієнтів і приготованих композицій, операцій їх транспортування, дозування, перемішування та ін. Одним з перспективних методів зміни фізичного стану речовин під дією електромагнітного поля є нетеплова обробка матеріалу надвисокочастотним (НВЧ) випромінюванням. Переваги використання НВЧ випромінювання в порівнянні із загально прийнятими методами модифікації матеріалів полягають у перетворенні їх структури без значних змін

технологічного процесу і необхідності застосування додатковий компонентів. Завдяки об`ємному нагріву і механізму «нетеплової» дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об`єкти значно знижується тривалість їх нагріву. Застосування НВЧ випромінювання при спученнні й отвердженні ТІМ на основі РС дозволить зменшити тривалість процесу та проводити процес при більш низьких температурах, а також поліпшити експлуатаційні властивості виробів за рахунок модифікації структури рідинноскляної матриці під виливом її опромінення даним видом енергії.

1.4 Застосування електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону у промисловості та його характеристика

В останній час велику актуальність набуває використання нових і нетрадиційних видів енергії. НВЧ випромінювання без сумніву відноситься до таких видів енергії, але на жаль, незважаючи на велику поширеність малих НВЧ-апаратів, область застосування НВЧ випромінювання для виробництва матеріалів вивчена досить слабо.

Мікрохвильове випромінювання, надвисокочастотне випромінювання (НВЧ випромінювання) - електромагнітне випромінювання, що включає в себе дециметровий, сантиметровий і міліметровий діапазон радіохвиль (довжина хвилі від 1 м - частота 300 МГц до 1 мм - 300 ГГц). Однак межі між інфрачервоним, терагерцовим, мікрохвильовим випромінюванням і ультрависокочастотними радіохвилями приблизні і можуть визначатися по-різному.

Діапазон довжин хвиль мікрохвильового випромінювання лежить між довжинами хвиль інфрачервоного світла і радіохвилями. Побутові та промислові мікрохвильові печі працюють на частоті 2,45 ГГц. Ця частота була обрана, як оптимальна по швидкості нагріву води і залишається незмінною у всіх печах, щоб уникнути інтерференції з радарними та телекомунікаційними системами [113].

Початок розвитку НВЧ електродинаміки в цілому доводиться на 30 - 40-і роки 20-го століття, коли Г. Саусвортом і У. Берроу була розроблена

техніка збудження різних типів хвиль в трубах і методика їх вимірювання, а потім М.С. Нейманом була запропонована і розвинена ідея порожнистих резонаторів, названих їм "ендовібраторами" (1937-1938 рр.), на основі яких були розроблені тріодні НВЧ генератори. Поворотним моментом в розвитку НВЧ електроніки був винахід магнетрона, що став згодом найбільш поширеним НВЧ генератором. Уперше він був запропонований Хеллом в 1921 році, а також Ягою і Окабевим у 1928 року, проте це були генератори малої потужності, що не мають практичного значення. Практичне ж використання радіохвиль НВЧ діапазону почалося після удосконалення магнетрона Н.Ф. Алексєєвим, Е.М. Маляровим і В.П. Ільясовим (1940 р.), які створили потужний і ефективний генератор - багаторезонаторний магнетрон, що знайшов своє перше застосування в радіолокації.

У 1945 р. американський інженер П. Спенсер перший виявив теплову дію мікрохвиль і йому належить патент на створення першої мікрохвильової печі, призначеної для приготування їжі. Виробництво великогабаритних мікрохвильових печей було розпочате в США в 1949 р. В 1962 р. японська фірма "Sharp" приступила до масового виробництва надвисокочастотних установок побутового призначення. У 70-80 роках минулого століття розробка і виготовлення побутової НВЧ техніки здійснювалося і в СРСР (ВО "Тантал" м. Саратов). Найбільше поширення отримали надвисокочастотні установки, що генерують випромінювання на частоті 2450 МГц при довжині хвилі 12,2 см [114].

Застосування НВЧ енергії в технологічних цілях почалося близько 70 років тому. Однак, про застосування НВЧ енергії у промислових цілях і технологічних процесах ми чуємо нечасто. Активне впровадження НВЧ енергії стримується технологічними (складність обладнання, брак досвіду проектування, відсутність кваліфікованих фахівців), економічними (дорожнеча установок НВЧ діелектричного нагріву) і психологічними факторами (які базуються на деяких ствердженнях про шкідливість електромагнітного поля для людини). Вважається, що головним стримуючим

розвиток НВЧ електротехнології фактором є економічний. Досі ККД магнетронів (основне джерело НВЧ енергії) не перевищує 75 %. Однак теоретичні дослідження проектувальників генеруючих приладів дозволяють стверджувати, що цю величину можна підняти до 95 %, тим самим істотно збільшивши економічну ефективність НВЧ установок. Крім того, все частіше можна зустріти як джерело НВЧ енергії клистрод, ККД якого вище за ККД магнетрона.

В останні роки стало знаходити досить широке застосування електромагнітне випромінювання НВЧ діапазону в хімічній промисловості для: активації різних хімічних реакцій, прискорення процесів сушки, інтенсифікації термохімічного синтезу і формування нових фаз, збільшення селективності каталізаторів, підвищення міцності пінобетону в будівництві, підвищення твердості епоксидного компаунду і поліпшення властивостей поліетилену високої міцності і т. ін.

Можна стверджувати, що застосування НВЧ енергії при сушці, вулканізації, низькотемпературному нагріванні діелектриків, дефростації вже достатньо відпрацьовані технології. Установки для реалізації таких технологічних процесів успішно продаються на ринку, але їх частка досить мала. Інженери, що працюють в області нових електротехнологій, створюють нові розробки, які часто відрізняються від існуючих більш високими показниками якості кінцевої продукції, високою продуктивністю, екологічністю та іншими показниками, однак, ці нові технології так і не доходять до споживача [113].

При усій різноманітності НВЧ електротермічних установок і технологічних процесів, що реалізовуються в них, усі ці установки мають одну і ту ж структуру. Модульні конструкції НВЧ печей, призначені для сушки дерева, кераміки, хімічних речовин, продуктів харчування, будівельних матеріалів, загартування армованого волокна (склопластика), для попереднього нагріву каучуку додатково оснащені роликовою транспортною системою.

З кінця 1980-х років в Санкт-Петербурзькому державному технологічному інституті велися роботи з розробки установок для термообробки матеріалів будівельних конструкцій [114].

За допомогою мікрохвильового нагріву проводяться такі важливі фізико-хімічні процеси, як дегідратація, розкладання солей і гідроксидів, синтез багатокомпонентних сполук і спікання кераміки, при цьому часові і енергетичні витрати істотно нижче, ніж при використанні традиційних методів здійснення цих процесів. Більш того, в ряді випадків за рахунок мікрохвильового впливу можна домогтися результатів, яких не можна досягти за допомогою інших методів [115].

У кінці XX століття з'явилися роботи, в яких згадується про так звану нетеплову дію НВЧ електромагнітного поля на оброблювані об'єкти, описується корисний технологічний ефект від короткочасної дії на полімери НВЧ електромагнітного поля. Вперше про нетеплову дію НВЧ електромагнітних коливань на біополімери заговорили мікробіологи, біофізики і технологи харчових виробництв. Так Е. Окресса в 1971 році встановив, що при достатній потужності НВЧ генератора відбувається загибель мікроорганізмів.

З початку 2000-х років в Саратовському державному технічному університеті вченим наукової школи Ю.С. Архангельського належить початок досліджень в області нетеплової дії НВЧ електромагнітного поля на термореактивні і термопластичні полімерні матеріали.

Механізм нетеплової дії НВЧ електромагнітних коливань на структуру полімерного матеріалу зводиться до наступного: НВЧ електромагнітне поле викликає послаблення міжмолекулярних сил, при цьому покращуються умови орієнтації полярних груп і бічних кінцевих відгалужень молекулярного ланцюга уздовж силових ліній напруженості електричного поля, збільшуються теплові коливання полярних груп і зростає інтенсивність крутильних коливань. Останнє призводить до збільшення кінетичної гнучкості ланцюга полімера, що, у свою чергу, створює додаткові

енергетичні можливості для утворення нових міжмолекулярних взаємодій. Під дією зовнішнього НВЧ електромагнітного поля без розриву хімічних зв'язків відбуваються конформаційні зміни макромолекул полімеру. Проте при виборі режимів обробки в НВЧ полі необхідно враховувати електрофізичні властивості оброблюваних полімерів і їх взаємодію з електромагнітним полем, оскільки анізотропія електрофізичних властивостей, характерна для деяких полімерних виробів, може призвести до різної інтенсивності і рівномірності нагріву у різних напрямах, внаслідок чого може статися передчасна деструкція макромолекул полімеру [114].

Калгановою С.Г., Архангельським Ю.С. спільно із Слепцовою С.К., Лаврентьєвим В.А. і іншими проведені дослідження нетеплової дії НВЧ електромагнітного поля на полімери, зокрема на механізм процесу затвердіння епоксидного компаунду, який полягає в зміні його топологічної структури, що характеризує розподіл глобул і їх частоту. НВЧ випромінювання підвищує енергію хаотичного теплового руху мономерів, що у свою чергу сприяє їх інтенсивній полімеризації і встановлення поперечних зшивань. Низькомолекулярна фракція стає менш дефектною з міцнішою поперечно-зшитою структурою. Зниження дефектності структури низькомолекулярної фракції і збільшення розмірів густосітчастих глобул в структурі отверділого епоксидного компаунду призводить до модифікації його властивостей. НВЧ обробка підвищує межу міцності на розрив компаунду в 3-4 рази, теплостійкість в 1,4-1,6 рази в порівнянні з компаундом, отвердженим на повітрі в природних умовах, і інтенсифікує процес його отвердження в десятки разів (у 5-70 разів для різних режимів НВЧ обробки).

Калгановою С.Г. були розроблені конструкції НВЧ установок нетеплової модифікуючої дії на полімерні матеріали різного типу, розмірів і агрегатного стану, а також спеціалізована конвеєрна НВЧ установка для модифікуючої НВЧ дії на діелектричні об'єкти [114].

Було також досліджено вплив режимів нетеплової НВЧ дії на властивості волокнистого полікапроаміду, в результаті яких встановлено збільшення питомого розривного навантаження волокна на 12-15 % і зменшення відносного розривного подовження на 20-25 % в порівнянні з початковим зразком полікапроаміду. Ефект спостерігається при короткочасній НВЧ дії впродовж 5-10 секунд, коли температура об'єкту в процесі обробки залишається постійною, що свідчить про нетеплову природу впливу НВЧ струмів [114].

У 2009 році в Стерлітамакській філії Уфімського державного нафтового технічного університету під керівництвом професора Шулаєва Н.С. почалися дослідження впливу електромагнітного поля НВЧ діапазону на властивості полімерних ізоляційних матеріалів. Ідея дослідження полягала у встановленні можливості застосування електромагнітного випромінювання НВЧ діапазону для цілеспрямованої зміни структури полімерів і поліпшення їх фізико-механічних і експлуатаційних властивостей [114].

Так в роботі [115] були розглянуті переваги застосування електромагнітного випромінювання надвисокочастотного діапазону для поліпшення експлуатаційних характеристик ізоляційних покриттів на основі полівінілхлориду і представлені результати дослідження впливу енергетичного потоку НВЧ випромінювання на еволюцію будови полімерних ізоляційних матеріалів в процесі їх обробки. Показано, що поглинаюча здатність полярних полімерів істотно вища, ніж неполярних внаслідок значного дипольного моменту, внаслідок чого можна добитися глибшого перебудови структури полярних полімерів під впливом НВЧ випромінювання. Так, наприклад, на відміну від поліетилену, поліетилентерефталату і поліпропілену, полівінілхлорид (ПВХ) має високу поглинаючу здатність у відношенні НВЧ випромінювання і пояснюється це тим, що ПВХ є полярним полімером, і його молекули мають високу поляризуємість, внаслідок чого відбувається збільшення міцності

ізоляційного матеріалу на основі ПВХ, зниження його водопоглинання, збільшення об'ємного електроопоу і зростання температури склування [116].

Була так само запропонована мобільна НВЧ-установка для обробки полімерних покриттів, управління якою здійснюється в автоматизованому режимі, контролюючому температуру покриття на основі підтримки необхідної швидкості і тривалості обробки, що забезпечує формування високих технологічних і експлуатаційних властивостей полімерних ізоляційних покриттів трубопроводів [117].

У 2010-х рр. у Волгоградському державному технічному університеті Кабловим В.Ф., Провоторовою Д.А. проводилися дослідження модифікації каучуків НВЧ випромінюванням. Ними встановлено, що залежно від довжини хвилі мікрохвильова дія може направлено впливати на певні типи хімічних і фізичних зв'язків, що дозволяє вибірково проводити ті або інші реакції. Обробка неграничних каучуків мікрохвильовим випромінюванням призводить до підвищення міцнісних показників гум на основі етиленпропілендієнового каучуку на 20-30%, хлоропренового - на 70-100%, прискоренню вулканізації на 10-15% [118].

Застосування мікрохвильових технологій дозволяє скоротити тривалість деполімеризації (у 15 разів) і зменшити енерговитрати при вторинній переробці (рециклінгу) вживаних пластмас (пластикових пляшок з поліетилентерефталату) [119].

Відоме застосування надвисокочастотної електромагнітної установки для модифікації полімерних плівок [120], застосування НВЧ технологій в технологічних процесах інтенсифікації полімеризації і деполімеризації термореактивних і термопластичних полімерів, коли НВЧ випромінювання виступає каталізатором хімічних реакцій, прискорюючи їх в 5-200 разів. [121].

Механізми і принципи спінювання різних полімерних матеріалів під впливом мікрохвильового випромінювання досліджувались вченими багатьох країн світу [122-138]. Ними була продемонстрована його

перспективність для промислового впровадження, в порівнянні з традиційними методами, яка полягає у можливості спінювання без розчинників, скороченні часу технологічного процесу, підвищенні енергоефективності та якості продукії. Відмічається утворення великої кількості активних центрів для зародження пор, а також можливість точного налаштування енергії нагріву, що забезпечує більшу однорідність і додатковий контроль над зростанням пор, створюючи добре розширені, дрібнопористі, однорідні піноматеріали.

Мікрохвильове випромінювання на шкалі електромагнітного випромінювання знаходиться між областями ІЧ-випромінювання і радіохвиль і відповідає довжинам хвиль (λ) від ~1 м до 1 см. На підставі міжнародної угоди для лабораторних і побутових мікрохвильових печей виділені частоти 2,45 ГГц (λ~12,2 см) і 915 МГц (λ~32,7 см) [113].

Поглинання мікрохвильового випромінювання обумовлене дією двох чинників. По-перше, рух диполів (полярних молекул або інших відособлених груп атомів) набуває певну орієнтацію, пов'язану з характером накладеного поля. Коли інтенсивність випромінювання зменшується, орієнтація, що виникла зникає і хаотичність руху молекул, крутячого (і коливального), відновлюється, при цьому виділяється теплова енергія. При частоті 2,45 ГГц орієнтація диполів молекул і їх розупорядкування може відбуватися декілька мільярдів разів на 1 секунду, що і призводить до швидкого розігрівання зразка. Другий чинник, особливо важливий для тепловиділення у водних розчинах, він обумовлений спрямованою міграцією присутніх в розчині іонів під дією зовнішнього поля. Така міграція іонів - це електричний струм, що фактично протікає крізь розчин, силою I. Проходження струму крізь провідник з опором R призводить до виділення теплоти, пропорційною $I \cdot R^2$. Оскільки опір R росте із зростанням температури, а сила струму, що переноситься іонами I із зростанням їх концентрації, то обидва ці чинники помітно впливають на тангенс втрат мікрохвильового випромінювання в розчинах [139].

Оскільки, діелектричний нагрів це метод нагріву діелектричних матеріалів змінним в часі електричним полем, то якщо електричне поле змінюється з надвисокою частотою в діапазоні 0,4 - 10 ГГц, то це НВЧ нагрів, якщо з частотою в діапазоні 10 - 100 кГц, то це нагрів струмами високої частоти (СВЧ). Глибина проникнення електромагнітного поля в діелектричне середовище визначається частотою, чим вище частота, тим менше глибини проникнення і навпаки. Швидке впровадження НВЧ в практику наукових досліджень і техніку стало можливим завдяки розробці недорогих і надійних НВЧ генераторів [140].

Останніми роками спостерігається значне зростання інтересу до практичного використання НВЧ енергії в промислових цілях. НВЧ-обробка дозволяє здійснювати такі технологічні операції як нагрів, сушка, вулканізація і девулканізація, зміцнення і деструкція матеріалів, тощо. Відмінною особливістю діелектричного нагріву від двох інших, фізично можливих способів нагріву - кондуктивного (від гріючої стінки) або конвективного (гарячим потоком теплоносія, повітрям наприклад) є об'ємність тепловиділення в діелектричному середовищі, що нагрівається [141].

Практично усі технологічні процеси сушки (за винятком центрифугування і ультразвукової дії) пов'язані з нагрівом продуктів і матеріалів. При цьому нагрів може бути поверхневим (зовнішнім) або об'ємним (внутрішнім). Зовнішнє підведення енергії забезпечується гарячим теплоносієм, що рухається у поверхні (конвективний спосіб), гарячою поверхнею підкладки, на якій розташований матеріал (кондуктивний спосіб). До внутрішнього підведення енергії відносяться технології з використанням електромагнітної енергії довгохвильового діапазону електромагнітного спектру. Для ІЧ випромінювання характерна довжина хвилі від 0,1 до 10 мкм, для мікрохвильового випромінювання від 10 см до 50 см, для УВЧ - більше 1 м. Велика довжина хвилі визначає і велику глибину проникнення хвилі в діелектричний матеріал - звідси і поняття "внутрішній" нагрів. Слід

зауважити, що із загальної фізичної точки зору будь-який процес нагріву можна розглядати як об'ємний, але з різною глибиною проникнення. Питання використання цих різновидів електромагнітної енергії обумовлено глибиною проникнення хвиль всередину тіла, тобто пов'язане з конкретними особливостями продукту, який оброблюється. В даному випадку - це характерний розмір тіла (товщина нарізки). Так, для розмірів в десятки сантиметрів краще використовувати УВЧ, для сантиметрової нарізки (1-10 см) - мікрохвильову енергію і для товщини 2-5 мм – ІЧ [142].

Істотну роль при мікрохвильовому нагріві грають теплофізичні властивості зразка, оскільки ефективність і однорідність мікрохвильового нагріву залежать не лише від діелектричних властивостей матеріалу, але і від його здатності розподіляти тепло, що виділилося, за об'ємом. Так, однією з головних причин неоднорідного нагріву зразків є різке збільшення із зростанням температури чинника діелектричних втрат. При цьому швидкість дисипації теплоти в об'ємі зразка виявляється недостатньою, і в ньому утворюються зони з більш високою температурою, в яких поглинання мікрохвильового випромінювання відбувається більш інтенсивно. Таким чином, незважаючи на широко поширену думку про рівномірність розподілу теплоти за об`ємом зразка при мікрохвильовому нагріві слід ретельно підбирати умови експерименту, щоб уникнути виникнення різких градієнтів температури в об'ємі зразка [143].

МХ випромінювання може взаємодіяти з речовинами, що знаходяться в газоподібному, рідкому або твердому стані. Можна відзначити, що з різних причин препаративне проведення хімічних процесів у газовій фазі з використанням енергії МХ поля поки ще не розпочато. Для хімічної практики найбільш цікава взаємодія МХ випромінювання з рідкими і твердими речовинами. Помітне поглинання МХ випромінювання спостерігається при опроміненні багатьох рідин і рідких розчинів. Особливо сильне - у випадку води і водних розчинів. Взаємодія МХ випромінювання з

твердими зразками може супроводжуватися його відбиттям, поглинанням та проходженням крізь об'єм зразка без ослаблення.

Тверді матеріали за характером взаємодії з МХ випромінюванням можна розділити на три групи. До першої відносяться метали, гладка поверхня яких повністю відбиває МХ випромінювання. При цьому метал не нагрівається, так як втрат енергії мікрохвильового випромінювання в його об`ємі практично немає. Якщо ж поверхня металу шорстка, то МХ випромінювання здатне викликати на таких поверхнях дуговий розряд.

До другої групи належать діелектрики, які пропускають МХ випромінювання крізь свій об`єм практично незміненим: плавлений кварц, різні стекла, фарфор і фаянс, поліетилен, полістирол та фторопласти (тефлон та ін).

Нарешті, третя група - діелектрики, при проходженні крізь об`єм яких відбувається поглинання МХ випромінювання, що супроводжується, зокрема, розігрівом зразків [144].

Теоретичні основи дії НВЧ-струмів на різні гомофазні і гетерофазні системи (зокрема, і рідинне скло) детально викладені в [144].

При короткому огляді робіт про природу провідності силікатних і боратних стекол, до складу яких входили оксиди лужних металів, повідомлялося, що твердо встановлено іонний характер їх електропровідності. Встановлено, що електролізу у ряду силікатних стекол, що містять у складі Al_2O_3, CaO, Fe_2O_3, CoO, PbO, не відбувалося. Отже, провідність досліджених стекол практично чисто електронна.

Також були досліджені натрієвосилікатні стекла, в які вводився діоксид титану натомість SiO_2 або як добавка до початкового скла. Заміна кремнезему на діоксид титану викликає відносно невелике збільшення опору, якщо оксид натрію в склі не перевищує 25 %. При більшому вмісті Na_2O подібна заміна не позначається на властивостях.

Була розглянута електропровідність стекол системи Li_2O - SiO_2. У 11 складах стекол із вмістом Li_2O від 7,9 до 42,57 мол. % при температурі 80-

350 ^{o}C визначена питома електропровідність. Залежність електропровідності від складу має експоненційний характер. Стекла, розташовані в області, де вміст Li_2O перевищує 34 мол. %, мають високу електропровідність. Як відомо, поки відсутні прямі досліди, що підтверджують іонну провідність скла, оскільки основні ускладнення для проведення подібних дослідів пов'язані з високим опором стекол.

Введення алюмінію в лужносилікатне скло викликає різке збільшення електропровідності. Були досліджені електричні характеристики ряду природних кристалічних алюмосилікатів різної структури і хімічного складу. В результаті дослідження зроблено висновок, що ймовірно електричні властивості кристалічних алюмосилікатів, в яких алюміній і кремній знаходяться в однакових кристалографічних положеннях в області звукових і радіочастот, при не дуже високих температурах (до 200 ^{o}C) визначаються в основному електронними процесами, що виникають в дефектах структури. Проте неясно, чи можуть електрони, пов'язані алюмокисневим тетраедром, брати участь в наскрізній провідності і таким чином впливати на властивості алюмосилікатів в постійному полі. Дослідження електропровідності натрієвоалюмосилікатних стекол в ділянці температур від кімнатної до 250 ^{o}C показало, що електропровідність цих стекол не залежить ні від концентрації оксиду натрію, що мінявся від 13 до 25 мол. %, ні від кисневого числа, а тільки від відношення числа атомів алюмінію до числа атомів кремнію у склі. Отримані залежності є незвичайними і істотно відрізняються від залежностей, характерних для іонної провідності: передекспоненційний множник, пропорційний числу носіїв струму, у виразі електропровідності зменшується, в той час, як електропровідність росте. Отже, зростання електропровідності при збільшенні відношення Al/Si в склі обумовлене зменшенням енергії активації, а не збільшенням числа носіїв струму [144].

При проведенні будь-яких експериментів з мікрохвильового нагріву необхідно враховувати наступні властивості речовини, яку нагрівають.

Електронна і іонна провідність.

Існує оптимальний діапазон електронної провідності, при якому забезпечується найбільш ефективна взаємодія речовини з мікрохвильовим полем: хороші ізолятори прозорі для мікрохвильового поля, а речовини з високою електронною провідністю (метали) через виникнення на їх поверхні замкнутих токів відбивають мікрохвильове випромінювання [145].

Діелектрична проникність і чинник діелектричних втрат.

Існує оптимальний діапазон значень чинника діелектричних втрат, що визначає поглинаючу здатність речовини; збільшення значення цього чинника спричиняє за собою зменшення глибини проникнення мікрохвильового поля в зразок. Таким чином, чим краще речовина поглинає, тим менший за розміром зразок можна нагрівати в мікрохвильовому полі без утворення в об'ємі зразка температурних градієнтів.

Теплопровідність.

У зв`язку зі збільшенням поглинаючої здатності речовини з ростом температури, при обробці речовин з низьким значенням теплопровідності зазвичай виникають локальні перегрівання і утворюються «гарячі точки», оскільки теплота, що виділилася, не встигає рівномірно розподілитися за об'ємом оброблюваної речовини. Для рівнормірного нагріву речовини мікрохвильовим випромінюванням необхідно, щоб дана речовина мала досить високу теплопровідність. При цьому, чим краще поглинає речовина і чим сильніше її поглинаюча здатність залежить від температури, тим більшою теплопровідністю вона повинна володіти [145].

Таким чином, речовини, які можна нагрівати за допомогою мікрохвильового випромінювання, повинні мати або високе значення чинника діелектричних втрат (тобто вони повинні містити рухливі диполі з досить великим дипольним моментом), або високу електронну, діркову або іонну провідність при температурі експерименту [146].

Вочевидь, що найбільшу рухливість в кристалічній структурі мають дипольні фрагменти з нульовим ефективним зарядом. З неорганічних

речовин висуненим вимогам (високій рухливості молекул і великому значенню дипольного моменту) найбільшою мірою задовольняє вода.

Згідно класифікації Ребіндера, в основу якої покладена робота ізотермічно оборотного відриву одного моля води від каркасу матеріалу, існують три основні типи зв'язування води в твердофазних процесах: фізико-механічне (капілярна вода), фізико-хімічне (адсорбційна вода) і хімічне (кристалізаційна вода, гідроксильні групи). Для вирішення синтетичних завдань найбільший інтерес представляє хімічно зв'язана вода, оскільки енергія її відриву від кристалічної решітки найбільш висока (від 20 до 80 кДж на 1 моль H_2O залежно від числа віддалених від кристалічної структури молекул води), і часто підведення такої енергії призводить до розкладання речовини, що дегідратується [115].

Об'ємний, а не лише поверхневий (як це відбувається при звичайному тепловому впливі) характер розігріву опромінюваних зразків - важлива особливість впливу МХ поля. Якщо контейнер для зразка виготовлений з матеріалу, що практично не поглинає МХ випромінювання, під дією МХ поля може йти швидкий підйом температури по всьому об'єму матеріалу, що міститься в контейнері. В результаті виникає значне прискорення різних хімічних процесів (органічні реакції, процеси розкладання, спікання). Крім того, при МХ опроміненні водних суспензій твердих матеріалів (наприклад, при кислотному розкладанні зразків руд і мінералів) спостерігається різке зростання швидкості розчинення не тільки через зростання температури, але і за рахунок посилення конвекційних потоків в розчині, а також дії деяких інших чинників [145]. Так у деяких роботах висловлюються припущення, що «нетермічні» ефекти мікрохвильового випромінювання, які полягають у збільшенні швидкості процесів у мікрохвильовому полі пов`язані з ефектом Максвелла-Вангера, який полягає у тому, що у гетерогенних системах, які складаються з фаз з різними діелектиричними властивостями, при прикладенні електромагнітного поля можливо винекненні зарядів на межах розділу фаз, тобто винекнення поверхневої поляризації [145].

1.5 Перспективність використання НВЧ випромінювання у будівництві

В останні роки стало знаходити досить широке застосування електромагнітне випромінювання НВЧ діапазону в будівництві для цілеспрямованої зміни структури і поліпшення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей будівельних матеріалів. Розширенню сфер застосування потужної НВЧ електроніки в технологічних процесах сприяють завдання створення нових композиційних матеріалів і покриттів з поліпшеними характеристиками, питання інтенсифікації синтезу ультрадисперсних порошків і контрольоване спікання різних видів кераміки.

Так у роботі [145] проаналізовані дані з мікрохвильового синтезу індивідуальних і багатокомпонентних оксидів. Наведені переваги і недоліки використання мікрохвильового нагріву при синтезі оксидних матеріалів.

У роботі [147] проведений аналіз методів формування під дією мікрохвильового випромінювання функціональних композиційних матеріалів в порошкоподібному виді, зокрема, ультрадисперсних наноструктурованих порошкоподібних зразків оксидів цинку, міді і оксиду ітрію, активованого іонами рідкоземельних елементів [147].

У роботі [148] проводилися дослідження ефективності використання НВЧ випромінювання при активації золи-виносу для бетонних сумішей. Після МХ дії частинки золи-виносу характеризуються меншими розмірами, отже, для них характерні більш високі значення надмірної вільної енергії і вони схильні до процесів когерентного зрощення і агрегації первинних кристалітів, що і забезпечує приріст міцності за рахунок активованої золи-виносу. Оскільки активована зола-винесення набуває додаткову гідравлічну активність, вона може успішно бути використана у поєднанні з іншими техногенними продуктами для виробництва низькомарочних в`яжучих [148].

При використанні НВЧ випромінювання в області хімії будівельних матеріалів особливо важливу роль разом з об'ємним внутрішнім розігрівом матеріалу грає так званий "нетермічний" ефект НВЧ випромінювання. Цей

ефект проявляється при взаємодії кислот і спиртів у відсутності каталізаторів - дія МХ випромінювання призводить до отримання складних ефірів з більш високим виходом за менший час в порівнянні з термічними реакціями [149]. Мікрохвильова обробка полем НВЧ глинистих композицій позитивно відбивається на міцнісних властивостях обпалених виробів [150-151].

У роботі [152] показана ефективність обробки природного карбонату кальцію в НВЧ печі, що ініціює процес дисоціації в усьому об'ємі зразка. При НВЧ нагріві енергетичні витрати на виробництво 1 кг продукції в 1,4 рази нижче порівняно з витратами за традиційною технологією, а CaO має значно більшу реакційну здатність. Внутрішній розігрів матеріалу за рахунок НВЧ випромінювання при одночасному прояві ефекту "нетермічної" дії, може знайти застосування при виробництві гідравлічних і повітряних в`яжучих з використанням побічних продуктів промисловості [152].

Великі перспективи має застосування НВЧ випромінювання для утилізації і переробки фосфогипсів, які займають великі території і є джерелом екологічного забруднення довкілля. Результати досліджень, проведених у ВНТУ (Вінницькому Національному технічному університеті) показали, що водорозчинні фосфати і фториди переходять в нерозчинні з'єднання, що не випаровуються при термообробці. Такий метод нейтралізації не вимагає додаткових технологічних переподілів і екологічно ефективний. Взаємодія НВЧ із заздалегідь нейтралізованим вапном фосфогипсом, цементом і пуцолановими добавками забезпечує створення малоенегоємкої технології виготовлення водостійкого в`яжучого. Наявність активованої НВЧ випромінюванням золи-виносу, фосфогипсу, вапна і опоковидного мергелю в умовах одного регіону (Вінницька область) створює сприятливі умови виробництва енергоефективних аналогів відомим алюмосульфатошлаковим цементам (АСШЦ), які були розроблені в минулому столітті в МГСУ (МІСІ) [152].

Відомі роботи Д.Е. Барабаша, М.Е. Барачової, Н И. Бурминського, В.А. Вендриховської, В.В. Волкова, Н.В. Кузнєцова, Ю.Я. Нікуліна,

Д.Н. Полякової, Б.С. Сурикова, присвячені дослідженню впливу НВЧ-обробки на фізико-механічні властивості бітумів, в яких відзначається позитивний вплив хвиль надвисокочастотного діапазону на властивості бітуму і асфальтобетону. У роботі [153] отримані залежності, що показують поліпшення показників міцності, водо-, теплостійкості, температурної чутливості і погодної стійкості асфальтобетону при дії на бітум НВЧ енергії, при раціональному часі обробки в`яжучого, що позитивно відбивається на довговічності асфальтобетонного покриття [153].

Величезним поштовхом у будівництві є застосування НВЧ технологій при отриманні ячеїстих бетонів. Так в роботі [154] був вивчений процес сушки ячеїстого бетону із залученням НВЧ випромінювання при видаленні води з внутрішніх шарів ячеїстого бетону. У роботі була показана неприпустимість застосування НВЧ технології на ранньому терміні твердіння ячеїстого бетону через велику кількість води в його об'ємі. У ранні терміни твердіння, відбуваються реакції гідратації і утворення гелю, який після кристалізується. Якщо почати застосовувати НВЧ технологію на ранніх термінах, вода видалиться з об'єму матеріалу і процеси гідратації не зможуть йти, що приведе до тріщиноутворення і втрати міцності ячеїстого бетону.

У роботі [155] встановлена перспективність отримання малоусадкового пінобетону за допомогою НВЧ випромінювання, яке забезпечує рівномірну сушку без усадкових проявів і помітних тріщин завдяки рівномірному розподілу теплових потоків в масиві пінобетону, яке досягається за рахунок одночасного прогрівання його об'єму. Досліджуючи особливості сушки неавтоклавного пінобетону, встановлено що для внутрішнього розігрівання пористих матеріалів НВЧ нагрів не вимагає теплопередачі, а реалізується за рахунок перетворення електромагнітної енергії на теплову в усьому об'ємі матеріалу, що обігрівається, яким може виступати пінобетон. При цьому градієнт температури в зразку істотно знижується, завдяки чому знижується внутрішня напруга в пінобетоні. Зі збільшенням потужності опромінення

зразків до 400 Вт швидкість випару води з об'єму різко зростає і у ряді випадків призводить до розриву порової структури пінобетону [155].

У роботі [156] показана можливість отримання розчинів лужних силікатів з кремнеземвмісних гірських порід (перліт, діатоміт, кварцит і так далі) при нижчих температурах – 90-200°С в порівнянні з традиційною технологією. Показано, що використання енергії мікрохвильового випромінювання дозволяє значно інтенсифікувати процес гідротермальної обробки діатоміту, перліту і кварциту в порівнянні із звичайним способом нагріву [156].

Дослідженням мікрохвильового нагріву на процеси твердіння рідинноскляних формувальних сумішей присвячені роботи [157-158], в яких відмічається суттєвий вплив даного способу нагріву на поліпшення міцнісних властивостей виробів, а також скорочення часу отвердження.

Процеси отримання піноматеріалів на основі гідрогелів шляхом кислотно термічної обробки та наступного швидкого спінювання за допомогою мікрохвиль досліджувались в роботі [159], де встановлено, що МХ вплив забезпечує ієрархічну структуру пор, низьку гігроскопічність та відмінні теплоізоляційні властивості даних піноматеріалів.

В роботі [160] досліджено застосування мікрохвильового випромінювання як джерело нагрівання для виготовлення піноскла. Скло спінюється під час обробки, що призводить до утворення більш 50 об.% сферичних пор, зразки характеризувалися рівномірним розподілом пор і низькою густиною.

У технології силікатних матеріалів мікрохвильове випромінювання застосовується переважно для сушки напівфабрикатів або готових виробів з метою поліпшення їх властивостей [161-163]. Це стосується і виробництва теплоізоляційних матеріалів. Так існують технології отримання силікатних теплоізоляційних матеріалів, в яких НВЧ випромінювання використовують у процесі сушки або термообробки готових виробів [164-165], та у процесі їх спучення [166-167].

Наприклад, в патенті [164] спучений вермікуліт змішують з рідинним склом, меленим доломітом і іншими добавками, ущільнюють масу з коефіцієнтом стискування 2-3. Сушку сирих плит здійснюють в два етапи, причому на завершальному етапі використовують для нагріву НВЧ випромінювання.

Також відомий спосіб [165] отримання алюмосиликатного пористого матеріалу, який включає приготування сировинної суміші, що містить природний глинистий мінерал і воду, заповнення форми сировинною сумішшю, попереднє обезводнення суміші в полі джерела струму високої частоти, сушку і випалення, при цьому попереднє обезводнення під дією НВЧ випромінювання ведуть до вологості від 22 до 24%, джерело НВЧ випромінювання розташовують так, щоб напрям поширення випромінювання співпадав із заданою орієнтацією осі витягнутих пор в матеріалі, а сушку здійснюють у потоці інфрачервоного випромінювання з довжиною хвилі від 5 до 10 мкм при температурі від 40 до 110 ^{o}C. Недоліком цього способу є його низька продуктивність, оскільки проведення окремо кожної операції вимагає витрати часу і забезпечення розташування джерела НВЧ випромінювання, так щоб напрям поширення випромінювання співпадав із заданою орієнтацією осі витягнутих пор, що досить проблематично.

Використовуючи вилуговування порошку склобою за допомогою гідросилікату натрію при температурі 40-50ºС [166] можна отримати пористі пінобетони використовуючи метод при якому виготовляють будівельні блоки, сформовані із суміші легких пористих заповнювачів з рідинним склом, шляхом спікання, наприклад, в НВЧ полі з питомою витратою енергії 0,7-1,5 кДж/см^3.

Існує спосіб виробництва теплоізоляційних конструкційних матеріалів, що включає подрібнення силікат-брили, змішування її з модифікатором, зміцнюючою добавкою - портлантцементом, базальтовою мікрофіброю і водою, переміщення отриманої суміші в форму, теплову обробку струмами НВЧ протягом 15 хв при температурі 300 ^{0}C. Технічний

результат - поліпшення фізико-механічних властивостей, зниження собівартості за допомогою зменшення енерговитрат і часу виготовлення теплоізоляційних виробів при прийнятних теплофізичних (міцнісних, звукоізоляційних, теплоізоляційних і т.д.) характеристиках, а також при знакозмінних температурних впливах [167].

Існує спосіб виготовлення пористого силікатного матеріалу [168] під дією надвисокочастотного випромінювання, склад для отримання якого включає: рідинне скло; карбонат кальцію; фторид алюмінію. Недоліком такого матеріалу є його висока середня густина - більше 330 кг/м^3.

Відомий спосіб [169] при якому змішують наступні компоненти: рідинне скло, рослинна олія, двокальцієвий силікат, волокнистий наповнювач, мідний купорос і етанол. Отриману сировинну суміш укладають у форму і видаляють надмірну рідину шляхом ущільнення суміші. Сировинну суміш витримують у формі впродовж 24 годин і отримують сирець. Потім впродовж від 20 до 25 хв отриманий сирець піддають спученню шляхом дії на нього НВЧ випромінювання при об'ємній потужності випромінювання 40 кВт/л і частоті 2,45 ГГц.

Відомий також спосіб отримання пористого силікатного матеріалу [170] при якому змішують наступні компоненти: рідинне скло, фторфосфат кальцію, фторид алюмінію у присутності алкилбензолсульфатної кислоти, яка забезпечує спінювання маси. Отриманою масою заповнюють форму і проводять термообробку НВЧ випромінюванням. Під дією НВЧ випромінювання маса додатково спучується і набуває необхідну пористу структуру. Проте висока вартість початкових компонентів обмежує використання вищезгаданих винаходів. Недоліками запропонованих технологій є також багатостадійність процесу, яка включає етапи: пресування суміші, попереднє часткове обезводнення, остаточну сушку, випалення.

Спосіб виготовлення пористого силікатного матеріалу [171], що включає перемішування початкової маси з рідинного скла, неорганічного наповнювача (портландцемент або каустичний магнезит) і отверджувача

(гексафторсилікат натрію) і нагрівання її дією надвисокочастотного випромінювання, відрізняється тим, що перемішування початкової маси здійснюють впродовж 10 - 20 хв, а нагрів роблять у надвисокочастотному полі з питомою енергією 0,5 - 0,65 кДж/см^3 в режимі: підйом температури до 100 – 110 ^{o}C і витримка 2 - 5 хв, подальший підйом температура до 170 – 180 ^{o}C і витримка 6 - 12 хв. Близький за складом до вищеописаної композиції тих же авторів є патент [172]. Відмітною особливістю від вищеописаного патенту є застосування в суміші з натрієвим рідинним склом оксиднокарбонатного продукту $MgO \cdot CaCO_3$ і фториду алюмінію. Термічна обробка отриманої композиції також проводиться в полі НВЧ при температурі 170-180 °С. Недоліком цих складів є те, що отримані з нього вироби мають велику середню густину на рівні 320 кг/м^3.

Відомі приклади використання НВЧ випромінювання при виробництві гранульованих теплоізоляційних матеріалів. Наприклад при виготовленні тепло- і звукоізоляційного матеріалу на основі спіненого рідинного скла і природних силікатів змішують рідинне скло, тонкоподрібнений мінеральний наповнювач і спеціальні добавки. Потім суміш гранулюють в екструдері, гранули сушать при певній температурі впродовж необхідного часу, укладають в перфаровану металеву форму і спінюють в печі або застосовують НВЧ нагрів при певному технологічному режимі [173]. Проте гранулювання суміші за допомогою екструдера тягне додаткові економічні витрати на купівлю і утримання устаткування.

Спінювання при термічному або НВЧ нагріві гранульованих рідинноскляних композицій або рідинноскляного бісеру в замкнутому просторі [174] дозволяє отримувати теплоізоляційні вироби з заданою геометричною формою і розмірами. При такому способі отримання формується досить однорідна дрібнопориста структура всередині виробів, обмежена більш щільним поверхневим шаром.

У роботах [175-176] досліджена можливість переробки побутового і промислового склобою у високоефективні теплоізоляційні матеріали з

використанням мікрохвильової активації, яка дозволяє зменшити тривалість процесу формування піноскла. Проте процес отримання піноскла залишається тим самим, скорочується час термообробки готового виробу.

Застосування НВЧ випромінювання при виробництві розглянутих теплоізоляційних силікатних матеріалів полягає в їх спученні або сущці під впливом цього виду енергії. Більшість з них стосується отримання матеріалів в плитній формі шляхом спучення під дією НВЧ випромінювання композиції певного складу, що не містить зернистого заповнювача. Застосування ж зернистого заповнювача сприяє зменшенню усадкових процесів і дозволяє уникнути розтріскування матеріалу при подальшій експлуатації, підвищує міцнісні властивості ТІМ, оскільки гранули мають деяку пластичну деформацію, а також знижує його гігроскопічність, завдяки створенню під дією НВЧ випромінювання ущільненої поверхневої оболонки гранул. Тому застосування НВЧ випромінювання для отримання композиційних пористих силікатних матеріалів на основі рідинноскляного гранульованого заповнювача і додатково поризованого зв`язуючого, так само на основі рідинного скла, є досить актуальним і новим дослідженням, яке дозволить отримувати якісні теплоізоляційні вироби з високими експлуатаційними властивостями.

1.6 Постановка проблеми, обґрунтування напрямків досліджень та наукова гіпотеза

Застосування теплоізоляційних виробів на основі спученого рідинного скла в порівнянні із вживаними нині системами теплоізоляції дає істотний економічний ефект через підвищення довговічності, негорючості, екологічності виробництва і експлуатації. За комплексом критеріїв - технічних, екологічних, економічних теплоізоляція на основі гранульованого рідинного скла та вироби з нього є ефективними, що робить доцільним розвиток їх виробництва. Дослідженням процесів отримання гранульованих теплоізоляцйних матеріалів та модифікацією їх властивостей займались багато вчених: Горлов Ю.П., Мєркін А.П., Кудяков А.І., Радіна Т.М.,

Іванов М.Ю., Лотов В.А. і Кутугін В.А. Страхов А.В. Сапоровська Т.Ю., Заболотська А.В., наукові дослідження яких дозволили підвищіти експлуатаційні характеристики даних матеріалів шляхом введення різних наповнювачів та хімічних добавок. Такі вчені, як П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьова, М.В. Суханевич досліджували процеси отримання таких матеріалів шляхом їх модифікації алюмовмісними сполуками, які дозволяють направлено регулювати процеси структуроутворення у рідинноскляній матриці та отримувати теплоізоляційні вироби з покращеними властивостями.

Однак гранульовані матеріали на основі рідинного скла використовують переважно у вигляді теплоізоляційних засипок. Широкого ж використання композиційних матеріалів на їх основі на даний час немає, що пов`язано з незадовільною якістю виробів, які отримують шляхом контактного омонолічування гранул зв`язуючим (переважно рідинним склом). Такі матеріали мають низьку міцність, особливо на згин, оскільки навіть при невеликих прикладених зусиллях елементарно ламаються в місцях контакту гранул, тому таким чином неможливо отримати, наприклад, теплоізоляційні напівциліндри для теплоізоляції трубопроводів.

Інший спосіб виробництва теплоізоляційних матеріалів, який грунтується на термічному спученні рідинноскляних зв`язуючих складно реалізувати в печах з традиційним конвективним нагрівом, внаслідок повільного прогрівання внутрішніх шарів рідинноскляної композиції через низьку теплопровідність спученого зовнішнього шару, через що отримані матеріали характеризуються незадовільними експлуатаційними властивостями. Це змусило здійснити пошук нової альтернативної технології виготовлення теплоізоляційних виробів на основі рідинного скла, які б можна було використовувати для теплоізоляції високотемпературного обладнання, в тому числі і трубопроводів. Дану проблему пропонується розв'язати шляхом застосування порівняно нової технології мікрохвильового спучення. Перевагою мікрохвильового випромінювання є об`ємність нагріву

зсередини оброблюваного матеріалу, що дає можливість отримати об`ємно омонолічений матеріал шляхом одночасного спучення рідинноскляних гранул і зв`язуючого, яке також додатково спучується.

Деякими дослідниками було спробувано здійснити процес спучення РСК під дією НВЧ випромінювання, але без застосування зернистого заповнювача вдавалося лише отримувати матеріали із середньою густиною більше 300 кг/м^3, а багатостадійність процесу (пресування суміші, попереднє часткове обезводнення, остаточна сушка, випалення) обмежує використання такої технології.

Метою введення гранул є зменшення деформативності та усадкових явищ в матеріалі, підвищення міцнісних властивостей теплоізоляційних виробів, оскільки гранули володіють певною пластичною деформацією, завдяки наявності в`язкопластичних властивостей гідрогеля, що міститься усередині гранули, а також зниження показників водопоглинання і сорбційної вологості, оскільки на поверхні гранули, після її формування у розчині хлориду кальцію утворюється частково кальцинований шар, який уповільнює кінетику поглинання води та її пари. Додаткова поризація зв`язуючого сприяє рівномірному його розподілу у міжгранульному просторі, що дозволяє уникнути крупних порожнеч в структурі матеріалу та підвищити його експлуатаційні властивості. А використання технології одночасного спучення гранул і зв`язуючого дозволяє досягти щільної упаковки гранул у шарі зв`язуючого, оскільки відбувається одночасна їх поризація з об`ємним розширенням, при цьому утворюється однорідна пориста структура спученого матеріалу. До того ж виключення стадії окремого спучення гранул позитивним чином буде відбиватися на техніко-економічних показниках випробництва ТІМ.

Принцип отримання пористих матеріалів на основі рідинного скла грунтований на процесі випару адсорбційної та хімічно зв'язаної води, що міститься у складі лужного силікату, при підвищенні температури. Отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів за наведеною вище

технологією з застосуванням традиційного конвективного нагріву неможливо, оскільки протікає повільний нагрів сировинної композиції, який призводить до втрат як вільної так і зв`язаної води і спучення при цьому майже не відбувається.

Оскільки рідинне скло містить велику кількість води (~50%), яка має дуже високу діелектричну проникність (володіє високою рухливістю молекул та має велике значення дипольного моменту 6,152 10^{-30} Кл·м) існує вірогідність, що РСК матиме високу здатність до поглинання МХ випромінювання. Мікрохвилі впливають на молекули води в рідинному склі, примушуючи їх обертатися з частотою мільйони разів на секунду, утворюючи молекулярне тертя і тепло, яке нагріває матеріал, в результаті чого швидкими темпами підвищується температура пари та створюється градієнт тиску, який викликає значні структурні зміни в РСК, що призводить до її спучення. Тобто використання НВЧ випромінювання дозволяє досягти розігріву і розм'якшення всієї маси РСК за рахунок внутрішніх процесів прискорення руху молекул води, їх тертя та виділення теплової енергії, а не за рахунок підводу високих температур ззовні. Це дозволяє висунути **гіпотезу** про можливість використання НВЧ випромінювання для виготовлення ефективних композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла при більш низьких температурах та впродовж значно меншого часу термобробки, в порівнянні з традиційним конвективним нагрівом, оскільки при мікрохвильовому впливі шар зразка прогрівається майже миттєво, а піропластичного стану РСК досягає за декілька секунд.

Мікрохвильова обробка має ряд переваг перед звичайними методами нагріву конденсованих середовищ (твердих тіл і рідин), до яких належать висока швидкість і низька інерційність нагріву, відсутність контакту тіла, що нагрівається, і нагрівача, однорідність нагріву матеріалу за усім об’ємом, можливість вибіркового нагріву компонентів суміші і високий коефіцієнт корисної дії [107]. До того ж НВЧ енергія не вносить забруднень при нагріві, при його використанні відсутні будь-які продукти згоряння. Легкість з якою

НВЧ енергія перетворюється в тепло, дозволяє отримати дуже великі швидкості нагріву, при цьому в матеріалі не виникає руйнуючих термомеханічних напруг. Генераторне обладнання повністю електронне і працює практично безінерційно, завдяки чому рівень потужності НВЧ і момент її подачі можна миттєво змінювати [177]. Тому здійснення термоспучення вихідної РСК при виробництві ТІМ за допомогою надвисокочастотних струмів замість традиційного конвективного нагріву є високоперспективним.

Проведений аналіз інформаційних джерел щодо застосування НВЧ випромінювання в технологічних цілях дозволяє сформулювати основні переваги його використання при виробництві теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. До них слід віднести:

- Інтенсифікацію енергообміну у РСК шляхом перетворення випромінюваної енергії в кінетичну енергію коливань молекул, що дозволить значно знизити тривалість процесу спучення. У зв'язку з тим, що вплив поля НВЧ призводить до досить рівномірного виділення тепла саме в оброблюваному об'єкті, на його нагрів витрачається, порівняно з традиційними способами, значно менше часу. Час нагріву визначається об'ємом тіла, але практично не залежить від його форми. Завдяки цілеспрямованим витратам енергії, яка витрачається тільки на нагрів самого оброблюваного зразка ТІМ, виходить великий ККД технологічного процесу.

- Проникнення поля НВЧ всередину РСК дасть можливість забезпечити достатньо рівномірну обробку матеріалу в опромінюваному об'ємі, що дозволить забезпечити об'ємний прогрів всіх шарів РСК та одночасно спучити і гранули, і зв’язуюче, ефективно (швидко і повністю) видалити з них воду за більш низьких температур, ніж при конвективному нагріві, щоб отримати міцний омонолічений матеріал з рівномірною пористою структурою.

- Висока стабільність енергетичного потоку внаслідок відсутності інерційності при варіюванні його потужності, тобто можливість практично

миттєвого включення і виключення теплового впливу на оброблюваний матеріал. Звідси висока точність регулювання процесу нагріву і його відтворюваність, що дозволить здійснювати високий рівень контролю за реакційними параметрами та чітко задавати температуру і тривалість процесу, що полегшує оптимізацію умов спучення матеріалу.

- Відсутність необхідності використання додаткових інгредієнтів для трансформації структури РСК, що дозволить скласти рецептури для виготовлення теплоізоляційних матеріалів з високим коефіцієнтом спучення при мінімальній кількості компонентів.

- Можливість нетеплової модифікації електромагнітним полем НВЧ випромінювання РСК, яка зводиться до підвищення енергії хаотичного теплового руху молекул, що сприяє інтенсивній полімеризації РС і встановленню поперечних зшивань, низькомолекулярні фракції стають менш дефектними з більш міцною поперечно-зшитою структурою. Це призводить до підвищення міцнісних властивостей кінцевих виробів.

Основною метою дослідження технології рідинноскляних теплоізоляційних матеріалів з застосування НВЧ випромінювання є створення високоефективних енергозберігаючих методів їх отримання і обробки та поліпшення експлуатаційних властивостей завдяки модифікації електромагнітним полем НВЧ діапазону. Можливість значного скорочення матеріальних і енергетичних витрат обумовлює особливі ефекти дії електромагнітного НВЧ випромінювання, які можуть бути як термічними, так і безпосередньо енергоактиваційними, хоча часто їх важко розділити.

Тому представляється актуальним проведення досліджень механізму впливу НВЧ випромінювання на структуру і фізико-механічні властивості теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла з метою створення нової технології їх виготовлення, яка дозволить здійснювати їх енергоефективну обробку та забезпечить поліпшення експлуатаційних характеристик.

Висновки до розділу 1

На підставі детального аналізу науково-технічної літератури можна зробити висновок, що теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла представляють великий інтерес для сучасного будівництва. Вони мають ряд переваг в порівнянні з іншими ТІМ:

- висока екологічність - відсутність деполімеризації матеріалу і виділення токсичних речовин в атмосферу;

- довговічність - мінеральна основа ТІМ довговічніша за синтетичну органічну;

- негорючість - обумовлена наявністю компонентів, що не окислюються;

- стійкість до біологічної дії, що особливо важливо при використанні ТІМ у замкненому невентильованому просторі. Відсутність органіки дозволяє гарантовано уникнути ситуацій, пов'язаних з руйнуванням і деструкцією ТІМ під впливом біологічно активного середовища;

- дані матеріали практично не піддаються окисленню, оскільки матеріал містить вищі оксиди кремнію;

- композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла не деформуються і мають досить високу міцність для своєї середньої густини;

- композиційні матеріали є практично нестискуваними, а це дуже важливий факт, оскільки стискування ТІМ призводить до збільшення його теплопровідності і зниження теплозахисних властивостей конструкції.

Термостійкість та негорючість даних матеріалів дозволяє використовувати їх у теплових промислових установках (промислових печах, казанах, автоклавах і т.п.) та для ізоляції гарячих трубопроводів. Така теплоізоляція забезпечує: значну економію палива, сприяє збільшенню потужності теплових агрегатів і підвищенню їх ККД, інтенсифікацію технологічних процесів, зниження витрати основних матеріалів. Теплоізоляція промислових установок, що працюють при високих температурах, сприяє також створенню нормальних санітарно-гігієнічних

умов праці обслуговуючого персоналу в гарячих цехах і запобіганню виробничого травматизму.

Як вже відзначалося, нині не розв'язана проблема крупномасштабного виробництва якісних ТІМ на основі рідинного скла в плитній формі внаслідок поганого прогрівання внутрішніх шарів плити при традиційному конвективному нагріві. Саме тому виготовлення композиційних ТІМ на основі гранульованого заповнювача і рідинноскляного зв’язуючого пропонується проводити під дією НВЧ випромінювання. До переваг мікрохвильового нагріву можна віднести його об'ємність і безінерційність, тобто нагрів матеріалу здійснюється відразу за усім об’ємом, що забезпечує відсутність або виникнення незначних температурних градієнтів у шарі матеріалу; високий коефіцієнт перетворення МХ енергії в тепло; вибірковість нагріву, тобто здатність поглинати і конвертувати МХ енергію в тепло.

Застосування мікрохвильових установок досить новий технологічний прийом в промисловості теплоізоляційних матеріалів. Шляхи застосування НВЧ технології у виробництві теплоізоляційних матеріалів об’єднані одним загальним пунктом - можливістю об'ємного прогрівання шару матеріалу і скорочення енерговитрат на виробництво, що послужило визначальним фактом при виборі технології отримання композиційних матеріалів, які досліджуються у даній роботі.

Розвиток енергозберігаючих технологій в світі спонукає науковців України до пошуку та впровадження нових енергозберігаючих технологій в різні галузі промисловості. Так впровадження новітньої мікрохвильової технології одержання теплоізоляційних піноматеріалів на основі рідинного скла повністю вписується в рамки цього напрямку. Впровадження цієї інноваційної технології сприятиме не тільки енергозбереженню, але й забезпечить випуск високоякісної конкурентоспроможної продукції від вітчизняного виробника, тобто зменшить залежність України від імпорту теплоізоляційних матеріалів, потреба в яких зростає з кожним роком.

РОЗДІЛ 2
ВИБІР КОМПОНЕНТНОГО СКЛАДУ РІДИННОСКЛЯНИХ КОМПОЗИЦІЙ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ПРОТІКАЮТЬ ПРИ ЇХ СПУЧЕННІ

2.1 Вибір компонентного складу рідинноскляних композицій

Предметом дослідження в даній роботі є рідинноскляні композиції для отримання гранульованих ТІМ і композиційних матеріалів на їх основі.

Отримані матеріали повинні характеризуватися рівномірною пористою структурою, що забезпечує низькі показники теплопровідності і високу міцність виробів. Тому для регулювання реологічних характеристик сировинної суміші і експлуатаційних властивостей спучених зернистих та композиційних матеріалів в РСК вводять тонкомелені мінеральні наповнювачі і модифікуючі добавки. Для досягнення високої пористості теплоізоляційних матеріалів створювати пори в них можна одночасно трьома способами: випаром води, утворенням мікропор за допомогою газоутворюючих агентів (пороутворювачів), введенням поверхнево-активних речовин (ПАР), що викликають в певних умовах ефект повітрязахоплення. Введення ПАР забезпечує рівномірний розподіл газоутворюючого агента і наповнювача у композиції, підвищує стійкість піни та сприяє отриманню однорідної і відтворюваної структури спученого матеріалу.

Рідинне скло. Методи отримання, будова та властивості

Методи отримання рідинного скла.

Рідинне скло виготовляється з 19-го століття, і основні принципи отримання силікатів натрію не змінилися з того часу. Цей матеріал зазвичай отримують шляхом випалення різних кількостей кальцинованої соди (карбонату натрію, Na_2CO_3) і кварцевого піску (найпоширеніше джерело SiO_2) в печі за температури від 1000 до 1400 °C, процес йде з виділенням

вуглекислого газу (CO_2) і отриманням натрієвого силікату (Na_2SiO_3, зазвичай у вигляді двох його складових, Na_2O і SiO_2):

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2 + CO_2 \quad (2.1)$$

В процесі випалення виходять плавлені скляні частки, що називаються склобоєм, які можуть бути охолоджені і реалізовані в цій же формі.

Розчини рідинного скла можуть бути отримані безпосередньо шляхом розчинення кварцевого піску під тиском в нагрітому водному розчині каустичної соди (гідроксид натрію NaOH) [178]:

$$2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2O \cdot SiO_2 + H_2O \quad (2.2).$$

За цим способом рідинне скло отримують автоклавною обробкою подрібненої кремнійвмісної сировини (трепелу, опоки, інфузориту) у водних розчинах луг при тиску 1,15-1,2 МПа в продовж 3-3,5 годин.

Найбільш поширений метод отримання рідинного скла – з подрібненої силікат-брили, з наступним її автоклавним розчиненням при температурі 150-180 ^{0}С і тиску 0,8 МПа, тривалість процесу – до 6 годин [179].

Полімерна будова та властивості рідинного скла.

Останні уявлення про полімерну будову неорганічних стекол взагалі і лужно-силікатних стекол, зокрема, дають підставу розглядати рідинні стекла як розчини неорганічних полімерів. Властивості їх визначаються рухливістю і гідратацією катіонів лужного металу і розгалуженістю полімерних кремнекисневих аніонів. Від справжніх полімерів органічного походження рідинноскляні відрізняються тим, що їх полімерна частина (каркас) має характер високополімерного аніонного радикалу. Також особливістю силікатних та інших стекол є те, що в них аніон полімерізован, а катіон мономерен (рис.2.1).

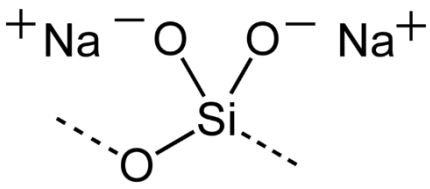


Рисунок 2.1 Будова рідинного скла

Для неорганічних полімерів специфічним є наявність не полімерних молекул, а полімерних іонів. А.І. Рабухін, який вивчав фізико-хімічні властивості рідинних стекол, вказує на подвійність їх природи. За залежності густини рідинних стекол від їх складу, показникам заломлення і еквівалентної електропровідності вони поводяться як водні розчини електролитів, а за властивостями в'язкості, яка різко зростає з концентрацією, - як розчини полімерів [178].

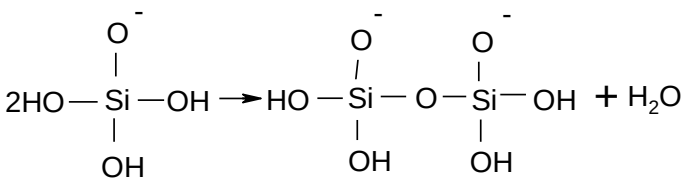
Наявність полярних груп у рідинних стеклах забезпечує високу в'язкість цих розчинів за рахунок утворення водневих зв'язків, а при отвердженні - можливість конденсації з отриманням в результаті гелю кремнієвої кислоти. У воді рідинне скло піддається гідролізу з утворенням ортокремнієвої кислоти $Si(OH)_4$:

$$Na_2SiO_3 + 3H_2O \rightarrow 2NaOH + Si(OH)_4 \quad (2.3)$$

Одне з основних властивостей розчинів рідинного скла - час полімеризації і перехід розчину в гелевидний стан, істотно залежить від силікатного модуля. На підставі вивчення електропровідності, дифузії і явищ осмосу розчинів лужних силікатів багато дослідників [179-181] прийшли до висновку, що в загальному випадку кремнезем в цих розчинах знаходиться в кристалоїдному і колоїдному стані. Причому, низькомодульні лужні силікати (мета-, і дисилікат) представляють собою розчини кристалоїдного характеру. У розчинах високомодульних лужних силікатів містяться комплексні молекули і колоїдні міцели, що представляють собою дуже складні колоїдні

утворення. Складність цих утворень збільшується зі зростанням вмісту в розчинах кремнезему в продовж часу, внаслідок внутрішнього перегрупування кремнеземистих частинок. Це свідчить про те, що в розчинах лужних силікатів процеси полімеризації відбуваються протягом тривалого часу. Силікатні розчини з модулем принаймні два повинні бути сумішшю мета- $Na_2O \cdot SiO_2$ і дисилікатів натрію $Na_2O \cdot 2SiO_2$, а з модулем більше двох - сумішшю цих силікатів з колоїдними гідратованими кремнеземистими агрегатами, що містять іонні міцели, які у міру підвищення вмісту кремнезему можуть утворювати більш складні колоїдні агрегати, що знаходяться в рівновазі [182].

Основною реакцією отримання гетероланцюгових неорганічних полімерів є поліконденсація оксианіонів і гідратованих катіонів. Поліконденсація оксианіонів прискорюється в кислих середовищах при pH<7. За цих умов негативно заряджені атоми кисню оксианіонів легше перетворюються на гідроксильні групи. Так, полімери солей кремнієвої кислоти - полісилікати можуть бути отримані з силікату натрію Na_2SiO_3. У розбавлених водних розчинах ця сіль диссоціює, в результаті гідролізу утворюються ортосилікатні іони, протоновані форми яких здатні до конденсації, наприклад з утворенням димерів, тримерів і далі полімерів:



(2.4) [178].

Отвердження силікатів може відбуватися за наступними схемами [179-180, 183]:

1) При підвищенні температури: розчин Na_2SiO_3 → випаровування → коагуляція → поліконденсація з ростом ступеня поліконденсації.

2) При зміні pH середовища: зниження лужності розчину зрушує рівновагу гідролізу вправо: виділяється гель кремнекислоти.

3) При впливі на розчин твердих отверджувачів, отвердження зв'язки рідинного скла в цьому випадку обумовлено перетворенням її в дисперсну систему, тверда фаза якої в момент виділення володіє в`яжучими властивостями.

Усі модифікації диоксиду кремнію, а також більшість кремнієвих кислот і їх солей відносяться до неорганічних полімерів, пов'язаних за допомогою силоксанового зв'язку $\equiv Si-O-Si\equiv$. У відомих до теперішнього часу кристалічних силікатів лужних металів представлені усі типи хімічних структур: острівні мономери і димери, лінійні, шаруваті і каркасні полімери. Характеристики хімічних структур кристалічних силікатів і деяких гідросилікатів натрію приведені в таблиці 2.1 [184].

Таблиця 2.1 - Хімічна структура кристалічних силікатів і гідросилікатів натрію

Кристалічна фаза	Тип структури	Характер ККА		
		n	*x*	*Q*
Na_4SiO_4	Острівний (орто-)	1	2,0	0
$Na_6Si_2O_7$	Острівний (диорто-)	2	1,5	1
Na_2SiO_3	Лінійний полімер	∞	1,0	2
Na_2SiO_5	Шаруватий полімер	∞	0,5	3
$Na_6Si_8O_{19}$	Каркасний полімер	∞	0,375	3,25
$Na_2Si_3O_7$	Каркасний полімер	∞	0,33	3,33
$Na_2SiO_3\cdot\cdot 9H_2O$	Острівний (орто-)	1	2,0	9
$Na_2Si_3O_7\cdot H_2O$	Каркасний полімер	∞	0,33	3,33

Для характеристики ступеня «заполімеризованості» кремнекисневних аніонів (ККА) використовують три параметри: ступінь полімерізації *n* (середнє число атомів кремнію в ККА, основність *x* (мольное відношення H_2O : SiO_2 в молекулі відповідної кремнекислоти) і зв'язність *Q* (середнє число мостикових атомів кисню при одному атомі кремнію). Для характеристики хімічної структури слабо заполімерізованих силікатів зручний ступінь полімерізації - *n*, а для сильно заполімерізованних – *x* і *Q*.

Так, для вкрай заполімерізованої структури значення *n, x* і *Q* дорівнюють відповідно ∞, 0 і 4 [184].

Усі прості силікати містять як основну структурну одиницю тетраедр SiO_4, складні силікати включають і інші структурні одиниці, наприклад тетраедри AlO_4 і октаедри AlO_6 в алюмосилікатах. Різні полімерні структури виходять складанням тетраедрів шляхом поєднання їх вершин, що означає утворення ковалентних зв'язків Si-O-Si, вільні вершини відповідають іонам кисню (рис.2.2).

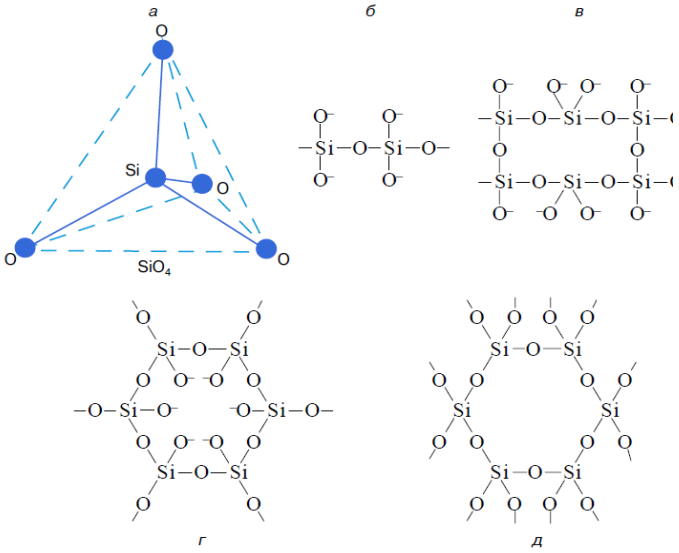


Рисунок 2.2 Будова макромолекул силікатів: а - тетраедр SiO_4; б, в - лінійні піроксеновий і амфіболовий ланцюги; г, д - фрагменти дво- і тривимірної структур [183]

Зрозуміло, що лінійні ланцюги можна отримати з атомів кремнію і кисню у тому випадку, коли половина останніх буде іонами. Простий з таких ланцюгів - піроксеновий виходить при з'єднанні тетраедрів SiO_4 двома вершинами. До складніших лінійних ланцюгів відноситься амфіболовий, в якому два паралельні ланцюги пов'язані мостиковими зв'язками. Такі макромолекули називаються сходовими. Вони зустрічаються в кристалах волокнистих мінералів, що входять до складу азбесту (амфібол, тремоліт).

Шарувата полімерна структура може бути отримана при з'єднанні тетраедрів трьома вершинами. Якщо у вершині, що залишилася, знаходиться

іон кисню, то зв'язок між шарами здійснюється через катіони за допомогою електростатичної взаємодії. Такі шари рухливі, а відповідний матеріал легко розділяється на лусочки, як, наприклад, тальк, в якому шари полікремнієвої кислоти чергуються з шарами гідроксиду магнію, або каолініту $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, в якому шари полікремнієвої кислоти чергуються з шарами полімерної форми гідроксиду алюмінію. Каолініт (або біла глина), що становить основу глинистих мінералів, відноситься до групи алюмосилікатів. Шаруваті силікати, подібно каоліну, можна розглядати як природні композиційні матеріали. Відомі також алюмосилікати з лінійною і тривимірною структурою ланцюга. Вони можуть бути побудовані шляхом з'єднання тетраедрів SiO_4 і AlO_4, їх слід розглядати як продукти сополіконденсації.

Тривимірні полімерні структури можуть бути регулярними і нерегулярними. У разі силікатів тривимірні регулярні структури можуть бути отримані при складанні тетраедрів SiO_4 усіма чотирма вершинами. Таку структуру має кварц - продукт повної дегідратації кременієвої кислоти.

Нерегулярні тривимірні полімерні структури можуть виникати як в результаті неповної дегідратації, наприклад кремнієвої кислоти (силікагель), так і в результаті руйнування деякої кількості ковалентних зв'язків в регулярних тривимірних структурах. Останній шлях реалізується при отриманні «рідинного», тобто розчинного, і звичайного скла шляхом сплаву піску з содою (рівняння 2.1). У першому випадку розриваються усі ковалентні зв'язки Si-O, завдяки чому силікат натрію розчиняється у воді. У другому випадку руйнується тривимірна структура, тому скло містить лінійні, пласко- і тривимірнозшиті ланцюги. В результаті неоднорідності макромолекулярної структури скло набуває властивість, характерну для аморфних органічних полімерних стекол, у тому числі здатність до переробки через розплав і до волокноутворення [184].

Полімерна природа водних розчинів силікатів лужних металів була встановлена Харманом ще в 1928 р. Аж до кінця 1960-х років для

дослідження їх структури застосовували, головним чином непрямі методи (потенціометричний, кондуктометричний, віскозіметричний, кріоскопічний, молібдатний та ін.).

Було виявлено, що в рідинних стеклах має місце рівновага між ККА, що розрізняється за ступенем полімерізації, зв'язаністю і величиною негативного заряду. Із зростанням молярного модуля рідинного скла ($[SiO_2]/[M_2O]$, де M - метал: Na, K, Li), особливо вище трьох, рівновага зміщується у бік високополімерних форм [178].

На ранніх етапах досліджень більшість дослідників дотримувалися моделі лінійної поліконденсації ККА в рідинному склі, по аналогії з органічними полімерами (тут можна згадати роботи Тіло зі спів. [185] чи Іванова зі спів. [186]).

Проте ще на початку 1960-х років Матвєєв і Рабухін показали, що ККА в рідинних стеклах мають не лінійну, а тривимірну каркасну будову, причому ступінь полімерізації в них в порівнянні з органічними полімерами невеликий [187]. Переломним моментом у вивченні полімерної структури рідинних стекол можна вважати використання на початку 1970-х років прямих методів: спочатку методу триметилсилювання з подальшою газовою і гель-хроматографією, а потім і більше інформативного методу ЯМР на ядрах 29Si, що дозволяють визначити не лише середню заполімерізованість ККА, але і структури окремих типів ККА і їх концентрації. У зв'язку з цим слід згадати роботи Дента Глассера із спів., Харриса і Найта. Основні результати цих робіт підсумовані в монографії Айлера [187]. Згідно з нею, у водних розчинах силікатів лужних металів рівноважно співіснують мономерні і олігомерні ККА біциклічної структури (біциклогексамер $Si_6O_{15}^{6-}$, але головним чином, біциклооктамер $Si_8O_{20}^{8-}$). Із зростанням модуля рідинного скла біцикли стають центрами подальшої поліконденсації з утворенням полімерних часток майже сферичної форми діаметром до 30 нм. За даними більш пізньої роботи Свенссона із спів. [188] у рідинних стеклах також є значна кількість легших олігомерів, зокрема циклотетрамера $Si_4O_{12}^{4-}$, який в

концентрованому рідинному склі в практично важливому інтервалі модулів 2-3,5 займає друге місце після біциклооктамера. Згідно з тими ж даними при модулі нижче 1,9 на перше місце за концентрацією виходить димер, а при модулі вище 3,5 - високополімерні частки, що сформувалися навкруги біциклооктамеру і атоми чотирьохзв'язаного (Q=4) кремнію, що містяться усередині. Дослідження останніх років в основному підтверджують таку структуру рідинних стекол з подальшими уточненнями. Зокрема, в роботі Роггендорфа [189] показано, що молекулярно-масовий розподіл в рідинному склі не залежить від методу синтезу, що підтверджує рівноважність системи.

Термічні перетворення у рідинних стеклах

У роботі Корнєєва В.І. [179] наводяться термічні перетворення гідросилікатів натрію. Відзначено, що в основі кристалічних форм РС лежить ортокремнієва кислота $Si(OH)_4$, яка існує у вигляді аморфного гідратованого кремнезему $SiO_2 \cdot mH_2O$. Відомі ортосилікати натрію всіх ступеней заміщення цієї чотирьохосновної кислоти. Кремнекислота може давати безліч полікремнієвих похідних, за рахунок утворення силоксанових зв`язків. Всі 4 ортосилікати натрію утворюють безліч кристалогідратів, до складу яких входить до 8 молекул води. Молекули води пов`язані водневими зв`язками з кремнекисневими аніонами. У системі Na_2SiO_3-H_2O [180] з ростом температури вміст води швидко зменшується і при 72 ^{0}C у рівновазі з розчином знаходиться безводний метасилікат натрію. З ростом температури розчинність всіх кристалогідратів підвищується, а метасилікату натрію – зменшується. Це відбувається оскільки реакція утворення силоксанових зв`язків має достатньо велику енергію активації, і швидкість утворення полісилікатних іонів з ростом температури різко збільшується, що зменшує розчинність системи. Безводний метасилікат натрію відноситься до полі- або ланцюгових силікатів, на відміну від гідратних форм. Оскільки швидкість утворення силоксанових зв`язків у сильно лужних системах при температурі менше 100 ^{0}C мала, безводний метасилікат натрію при температура 70-100 ^{0}C отримати неможливо.

При температурах 200-400 ^{0}C, крім метасилікатів з`являються збагачені кремнеземом кристалічні структури. При цьому виникають умови для розвитку полімерізаційних процесів і в системах з високим силікатним модулем утворюються кристали зі складним аніонним складом аж до кварца.

Видалення конституційної води зі структури РС супроводжується аніонною поліконденсацією, яка зазвичай називається полімерізацією. Так двозаміщені ортосилікати при нагріванні перетворюються на Na_2SiO_3 при 120 ^{0}C, однозаміщені ортосилікати натрію полімерізуються до Na_2SiO_5 в діапазоні температур 100-300 ^{0}C. Тризаміщені ортосилікати спочатку розпадаються на дві фази Na_2SiO_3 і Na_2O, а вище 400 ^{0}C утворюється бісилікат натрію $2Na_2SiO_3 + Na_2O \rightarrow Na_6Si_2O_7$ [179].

В ході отримання утеплювачів на основі рідинного скла і композицій з ним обов'язковою стадією є сушка, а при отриманні матеріалів гарячого спучення - також термічна дегідратація. Обидва ці процеси, враховуючи ступінь заполімерізованості рідинного скла і безводних силікатів лужних металів, мають бути зв'язані з поліконденсацією ККА. Поряд з прямими методами вивчення полімерної структури рідинних стекол та продуктів їх зневоднення досі широко застосовується непрямий молібдатний метод, заснований на різній швидкості взаємодії мономерних, олігомерних і полімерних ККА з молібденовою кислотою. Після модифікації в 1980-х роках цей метод з успіхом застосовують не тільки для визначення середнього ступеня полімерізації або основності ККА, але і для оцінки параметрів молекулярно-масового розподілу. За допомогою молібдатного методу було показано, що в ході сушки натрієвого рідинного скла (масова концентрація 41,7%, молярний модуль 2,9) середня основність ККА послідовно зменшується з 0,94 до 0,78 (гідрогель з 38%-ю вологістю), а потім, у міру сушки гідрогеля, до 0,34 (безводне скло), причому найбільш різке зменшення величини *x* спостерігається в інтервалі водовмісту 28-38 % і нижче 12-20 % (рис. 2.3) [26].

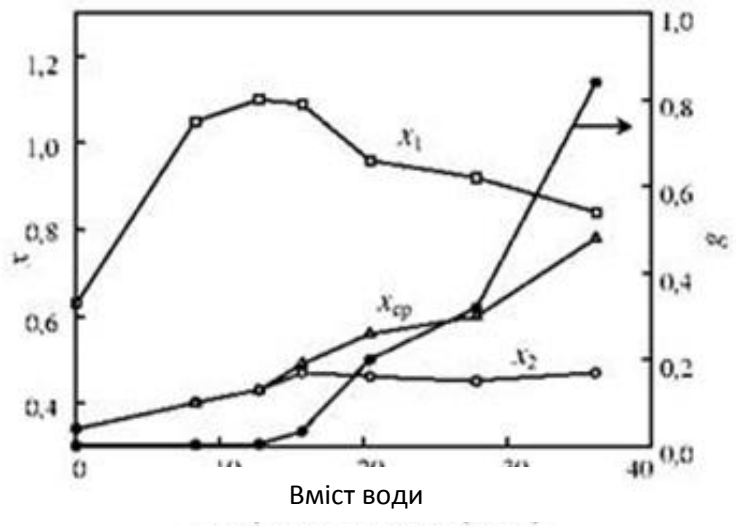


Рисунок 2.3 Залежність масової долі g кислоторозчинного кремнезему, а також середньої основності $x_{ср}$ ККА в натрій-силікатному гідрогелі модуля 2,9; у його кислоторозчинній (x_1) і кислотонерозчинній (x_2) фракціях від водовмісту [26].

Хімічний механізм дегідратації рідинних стекол досліджували у ряді робіт, опублікованих останніми роками. Так, автори роботи [191] вивчали ІЧ-спектри тонких плівок силікатів Li, Na і K (модуль 3,5-3,8) в ході їх сушки при 200-270 °С і виявили три стадії водовідокремлення: нижче 430 К (видалення молекул води, сильно пов'язаних водневими зв'язками з поліаніонами), 430-480 К і вище 480 К (видалення силанольної води в ході поліконденсації ККА і ресинтезу силоксанових зв'язків, відповідно). У роботі досліджені водовмісні натрій-силікатні стекла з модулем 2,7.

При водовмісті вище 3% (відповідає термообробці при 300 °С) вода знаходиться в основному у вигляді молекул, воднево-пов'язаних з одним киснем, нижче 3% - головним чином у вигляді молекул, пов'язаних з двома немостиковими киснями.

Методами просвічуючої електронної мікроскопії і термічного аналізу досліджені продукти сушки натрієвого рідинного скла (модуль 3,3) при 30-100 °С, до вмісту води 12-45 %. Зразки, висушені при 40-60 °С до 30-45 % води, мають фрактальну структуру з розмірами агрегатів 30-100 нм, що, на

думку авторів, відбиває колоїдну структуру рідинного скла (гель як сукупність випадково-упакованих колоїдних агрегатів, розділених розчином). При глибшій сушці матеріал стає однорідніше: агрегати якщо і є, то розмір їх менше 5 нм. В усіх зразках виявлений перехід типу гель - колоїдне скло при температурах від 80 до 270 °С, залежно від вмісту води.

Що стосується хімічної структури продуктів повного обезводнення рідинних стекол, то на думку більшості дослідників, молекулярно-масовий розподіл ККА в них визначається, в основному, їх хімічним складом, з більшою або меншою мірою згладженості кривих розподілу залежно від катіону. Так, при дослідженні методом ЯМР літій-, натрій- і калій-силікатних стекол з молярними модулями 1-4 виявлено, що підвищення іонної сили катіона від калію до літію веде до активізації реакції диспропорціонування силікат-аніонів і, отже, до збільшення згладженості молекулярно-масового розподілу.

Методом рентгеноелектронної спектроскопії показано, що високомодульні натрієві і літієві гідрогелі у міру підвищення температури термообробки наближаються за структурою до відповідних загартованих стекол, отриманих з розплаву, але повністю з ними не порівнюються. Крім того, вони більш схильні до фазового розділення, ніж «класичні» стекла. Структура натрій-силікатних стекол в широкому інтервалі складів досліджена методом ЯМР на ядрах 29Si. У стеклах із вмістом оксиду натрію менше 26% (мол.) переважають ККА із зв'язністю 4 (Q^4), від 26 до 50% - тризв'язані (Q^3) і вище 50% - двозв'язані (Q^2). Зокрема, скло з модулем 3,0 має наступний розподіл ККА за зв'язаністю: Q^4 - 48%, Q^3 - 45%, Q^2 -7%.

Від молекулярно-масового розподілу ККА в лужно-силікатних системах значною мірою залежать такі практично важливі властивості, як консистенція рідинноскляних сировинних сумішей, температура розм'якшення і спучуваність гідрогелів, хімічна стійкість гідрогелів і зневоднених спучених стекол [26].

Способи отвердження рідинноскляної системи

Твердіння рідинноскляної системи можна розділити на три типи [192]: 1) втрата вологи випаровуванням за звичайних температур; 2) втрата вологи системою з наступним нагріванням вище 100 ^{0}C; 3) перехід у твердий стан шляхом введення спеціальних реагентів, які називають отверджувачами. Всі ці три типи можуть застосовуватись у поєднанні.

Якщо випаровувати розбавлений розчин РС виникають полімерні форми кремнезему. Вони вже на ранніх стадіях приймають тривимірну будову, де внутрішні атоми кремнію з'єднані зв'язками Si-O-Si, а зовнішні атоми мають хоча б один зв'язок Si-OH. Останній може існувати також в іонній формі SiO^-. При довжині ланцюга, що дорівнює 4-5, відбувається утворення кільцевих структур, які набувають потім тривимірну будову [179].

При помірному нагріванні натрієві рідинні стекла при втраті вологи збільшують в`язкість і тверднуть, коли вміст води знижується до 20-30%. Вище 100 ^{0}C швидкість втрати води знижується і обертається в нуль близько 600 ^{0}C, коли гідратні форми кремнезему повністю віддадуть воду. Дуже важливий темп нагріву. Якщо тиск насиченої пари у глибинних шарах скла виявиться вище за атмосферний, то відбувається спучення матеріалу. Цим явищем користуються для отримання пористих матеріалів, різко знижуючи зовнішній тиск у нагрітій системі у тій стадії, коли рідинне скло ще зберігає пластичність. Такий же результат отримується при швидкому підвищенні температури після її гранулювання, оскільки існує значний градієнт вологості матеріалу від поверхні до центру гранули [179-180].

Отвердження рідинного скла за допомогою спеціальних реагентів грунтується на підвищенні його модуля за рахунок нейтралізації частини лугу. Досягається це введенням різних кислот, солей, буферних систем з pH менше ніж у рідинного скла. Використовуються також органічні сполуки, які здатні вступати в реакції з іонами гідроксила, наприклад складні ефіри, білки, ефіри кремнієвої кислоти і т. ін. При pH≤6 молекули нейтралізованого силікату полімерізуються з дуже великою швидкістю, що є незручним у

використанні для в`яжучих систем. При більш високих pH, аж до 10, переважає процес коагуляції кремнезему. Після того як основна маса кремнезему скоагулює і його концентація у розчині суттєво знизиться, утворюється непрозорий гель. Вода після нейтралізації не розшаровується від осадженого кремнезему, а відбувається висихання гелю, що супроводжується зменшенням об`єму системи і виникненням напруги у силікатному каркасі. Тому для отримання високої міцності слід застосовувати рідинні стекла з високою густиною, де ці явища проявляються у меншому ступені [179-180].

Таким чином отвердження зв'язуючого на основі розчину рідинного скла може протікати за такими схемами:

1) При підвищенні температури:

вихідний розчин Na_2SiO_3 → випаровування води з розчину → коагуляція → поліконденсація: ≡Si-OH + OH-Si≡ →≡Si-O-Si≡ + H_2O, з утворенням більш високого ступеня конденсації.

2) При зміні pH середовища:

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3 \quad (2.5)$$

$$Na_2SiO_3 + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2SiO_3 \quad (2.6)$$

$$Na_2Si_2O_5 + H_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2Si_2O_5 \quad (2.7)$$

Можлива і наступна реакція:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + CO_2 + mH_2O \rightarrow Na_2CO_3 + nSiO_2 + mH_2O \quad (2.8)$$

Іноді вважають, що основою процесу полімерізації зв’язуючого є гідроліз силікату натрію:

$$Na_2Si_2O_5 + 2\,H_2O \rightarrow H_2Si_2O_5 + 2\,NaOH \quad (2.9)$$

$$NaOH + CO_2 \rightarrow NaHCO_3 \quad (2.10).$$

В результаті утворення гідрокарбонату натрію лужність розчину знижується, і рівновага гідролізу зрушується вправо. Теж саме відбувається при введенні наповнювача, наприклад SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, які здатні змінювати pH локально при контакті розчин - ядро, і відбувається утворення поверхневих сполук.

3) Через вплив на розчин твердих затверджувачів:

а) $Na_2SiO_3 + CaSiO_4 + (n+1)H_2O \rightarrow Na_2O \cdot 2CaO \cdot SiO_2 + nH_2O + H_2SiO_3 \downarrow$ (2.11)

б) розчин Na_2SiO_3 + папір (целюлоза) → всмоктування, комплексоутворення, поверхневі сполуки (ОН - групи в целюлозі + розчин Na_2SiO_3 → Na – O – Ц, де Ц – залишок целюлози).

Таким чином можемо стверджувати, що отвердження зв'язуючого з рідинного скла обумовлено перетворенням його в дисперсну систему, тверда фаза якої в момент виділення повинна мати в'язкі властивості [193].

Передумови для вибору модуля рідинного скла

Вказані властивості рідинних стекол як неорганічного полімеру, зокрема здатність до поліконденсації та спучення при підвищених температурах, дозволяють використовувати цю сировину для отримання зернистих та композиційних пористих матеріалів, що можуть використовуватися для теплоізоляції.

Для виготовлення спучених матеріалів було обрано рідинне скло будівельного призначення з силікатним модулем 2,7-3,3 та середньою густиною 1,36-1,5 г/см^3, в якому масова доля діоксиду кремнію складає 24,8-36,7%, оскільки концентровані водні розчини силікатів натрію модуля вище 2 містять, крім олігомерів, кремнезем з високим ступенем полімерності і високим ступенем зв`язності [179]. Так при ступені полімерізації 10 зв`язність кремнеземних тетраедрів наближається до 3. Зі збільшенням

концентрації кремнезему збільшується ступінь полімерізації, тобто із зростанням силікатного модуля зростає відносна молекулярна маса розчину силікату і при модулі 3,3 середній ступінь полімерізації сягає 6-8, а відносна молекулярна маса - 320 [194]. Тому їх можна розглядати як неорганічні полімери, які при отвердженні внаслідок поліконденсації, при якій відбувається перехід силанольних зв'язків в силоксанові ≡*Si-OH*→≡*Si-O-Si*≡, які утворюють об'ємну решітку побудовану з тетраедрів, пов'язаних між собою спільними вершинами (атомами кисню). А утворення таких тривимірних структур забезпечує високу міцність спучених матеріалів.

До того ж при випаровуванні розчин силікату натрію з модулем 3 при збільшенні в`язкості набуває еластичності, на відміну від низькомодульного РС зі значенням ~2 [179], а це обумовлює наявність певної пластичної деформації у спучених гранульованих матеріалів.

Найбільшою кратністю спучення характеризуються рідинні стекла з невисоким значенням силікатного модуля (2 - 3), яка збільшується зі зменшенням його значення, але для отримання пористих матеріалів з задовільними фізико-механічними характеристиками необхідно використання рідинного скла з силікатним модулем ~ 3, оскільки такі рідинні стекла характеризуються максимальним рівнем в`яжучих властивостей. Прояв розчинами силікатів лужних металів в'яжучих властивостей обумовлено їх полімерною природою, здатністю при зневодненні утворювати жорсткий полімерний каркас, що скріплює частки речовин, які наповнюють систему. В результаті цих процесів формується міцний силікатний камінь.

Так у роботі [195] був визначений мас-молекулярний розподіл кремнекисневих аніонів за допомогою кінетичного молібдатного аналізу, а також визначена величина середньозваженого ступеня полімерізації. Дані аналізу показують, що аніони у розчині натрієвого рідинного скла з модулем ~3 представлені переважно олігомерною та полімерною фракціями ККА, мономерні аніони або взагалі відсутні, або їх кількість дуже мала. Димери в досліджений стеклах не зустрічаються. Олігомерна складова представлена

аніонами, які складаються з 10-15 кремнекисневих тетраедрів, полімерні аніони містять приблизно 40-80 кремнекисневих тетраедрів. Середньозважений ступінь полімерізації ККА збільшується з ростом модуля та густини рідинного скла, що впливає на їх в`яжучі властивості та підвищує міцність спучених матеріалів.

Мінеральні добавки

Міцність наповнених композиційних матеріалів на основі рідинного скла, як і інших композитів, визначається багатьма факторами: безпосередньо міцністю зв'язуючого і наповнювача, співвідношенням їх міцнісних властивостей, ступенем адгезійної взаємодії між зв'язуючим і наповнювачем і т.ін. Рідинне скло володіє високою реакційною здатністю, і введення в рідинноскляну систему у значній кількості тих чи інших мінеральних добавок майже завжди відбивається на кінетиці отвердження. Не так легко знайти речовини, які були б інертні по відношенню до рідинного скла. Тому рецептуру тієї чи іншої системи необхідно відпрацьовувати відразу за всією сукупністю властивостей, як до отвердження, так і після нього [196].

Розчини лужних силікатів ефективно взаємодіють з багатьма твердими речовинами, до складу яких входять іони лужноземельних металів: різні глини, стекла, золи, шлаки, малорозчинні солі цих металів, такі як карбонати, сульфати, фосфати, фториди, силікати, оксиди і гідроксиди. З усіма речовинами цього типу рідинні стекла утворюють тверднучі системи. Час отвердження при цьому широко варіюється від нуля до нескінечності. Він суттєво залежить від типу твердої речовини, ступеня її дисперсності, типу її кристалічної структури або ступеня аморфності, від температури процесу, від концентрації і модуля рідинного скла, співвідношення Т:Р.

Взаємодія розчинів лужних силікатів із сполуками полівалентних металів, таких як цинк, залізо, алюміній та ін. протікає аналогічно взаємодії із сполуками лужноземельних металів. Сполуки лужноземельних і полівалентних металів можуть бути застосовані як отверджувачі

рідинноскляних композицій. Але у випадку малоактивних форм різниця між наповнювачем і отверджувачем системи є чисто умовною.

Компоненти сировинних композицій по відношенню до рідинного скла розділяють на ряд груп: 1) пасивні: слюда, титанові беліла, кадмієві окисні пігменти, полевий шпат, вони не посилають своїх іонів у розчин силіката, і отверджена плівка рідинного скла виявляється водорозчинною; 2) пониженої активності: кальцію карбонат, сурік залізний, оксид алюмінію, різні алюмосилікатні породи; 3) активні: оксид цинку, карбонати магнію, доломіт, алюмінієва пудра; 4) високоактивні: вапно, компоненти портлантцементу, оксид магнію [179].

Так речовини пониженої активності та активні, які утворюють повільно тверднучі системи, були використані як модифікуючі добавки при виробництві гранульованих спучених рідинноскляних матеріалів для забезпечення технологічності композиції. Високоактивні речовини було застосовано як отверджувачі при отриманні композиційних матеріалів.

Так для виготовлення гранул використовувались оксидні сполуки: заліза (III) оксид, оксид цинку, каолін та вуглекислі солі: доломіт, кальцій вуглекислий.

При додаванні у РСК таких речовин, іони кальцію, магнію, цинку і т. ін. взаємодіють з іонними формами рідинного скла. Взаємодія відбувається за рівнянням (2.12) з утворенням нерозчинних силікатів, відбувається повна або часткова перезарядка частинок, що є причиною їх укрупнення з подальшою коагуляцією, причому речовини пониженої активності повільніше утворюють коагуляційні зв'язки у дисперсійному середовищі:

$$\equiv SiO^- + Ca^{2+}(Mg^{2+}; Zn^{2+}) \rightarrow \equiv [SiO - O - Ca]^+ \qquad (2.12)\ [196]$$

У науково-технічній літературі відмічається позитивний ефект при модифікації рідинного скла речовинами – структуроутворювачами, які містять іони полівалентних металів (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ba^{2+}). У

роботі [197] наведено порівняльний аналіз деяких металовмісних сполук та особливості механізмів їх взаємодії із рідинним склом. Аналіз робіт показує, що взаємодія між оксидами і гідроксидами Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} з водними лужними розчинами силікатів натрію призводить до утворення важкорозчинних у воді силікатів, гідросилікатів, а також натрієвих гідросилікатів відповідних металів. На початкових етапах структуроутворення таких композицій формування структури і властивостей протікає за рахунок обмінних реакцій в залежності від хімічної активності катіонів металів і технологічних параметрів (способу суміщення, порядку змішування компонентів і т.ін).

В роботі показано, що найбільш ефективним при виготовленні лужно-силікатних спучених матеріалів при невисоких температурах 120-130 ^{0}C є оксид цинку. Оксиди алюмінію та магнію застосовують переважно при виготовленні вогнезахисних покриттів, до того ж вони потребують витримки композиції, оксид кальцію погіршує фізико-механічні параметри композитів через високу швидкість гідратації [198]. При взаємодії лужних силікатних розчинів з різними кальційвмісними сполуками перехід Ca^{2+} у розчин може передувати утворенню силікатів кальцію. В інших випадках осадження кремнезему на кальційових поверхнях твердої фази є першою стадією, і тоді взаємодія реагентів впродовж довгого часу обмежується вузькою зоною контакту фаз і дифузія іонів кальцію виявляється лімітуючою стадією. Деякі кальцій- і магній вмісні сполуки столь міцно утримують ці іони у своїй структурі, що практично інертні, і тільки поверхні мінералів мають спорідненість до кремнезему [179].

Оксид цинку широко застосовується як активна мінеральна добавка, додає різні властивості готовим матеріалам. Відомо, що завдяки своїм вогнестійким якостям оксид цинку використовується як антипірен при отриманні епоксиполімерів [199]. Оксид цинку застосовується у виробництві захисних покриттів і надає їм такі корисні в експлуатації якості, як захист від корозії, вогнестійкість і теплозахист [200]. Відомо, що оксид цинку

застосовується при виготовленні спінених поліолефінів і надає їм рівномірну мікроячеїсту структуру і знижену уявну густину [201]. Також дана добавка широко застосовується при виробництві силікатних фарб і надає їм водостійкості [202-203]. Теплозахисні та вогнестійкі властивості зумовили вибір оксиду цинку як модифікуючої добавки при отриманні ТІМ, які будуть застосовуватись при теплоізоляції обладнання та трубопроводів, які працюють в умовах підвищених температур. Крім того, атоми Zn здатні заміщати атоми кремнію в кремніє-кисневих тетраедрах, які складають основу структури силікатного скла [204]. При цьому утворюються кислотні центри зі зв'язаними двома катіонами натрію:

$$\equiv O_3Si - O^-Na^+ + ZnO_2{}^{2-} + 2OH^- \rightarrow \equiv O_3Si - O - Zn^{2-}O_3 \equiv \cdot\, 2Na^+ + H_2O \quad (2.13)$$

Комплекси «кислотний центр-катіон натрію» поводять себе подібно до нерозчинної у воді натрієвої солі сильної кислоти, на відміну від силікатного такий натрій не здатний до гідролітичного вилуговування водою, що різко збільшує водостійкість матеріалу. Така реакція має складний механізм і завершується тільки при підвищеній температурі (~125^0C), на стадії формування безводної склоподібної маси силікатної матриці. Для її успішного проходження необхідно, щоб сполука цинку була гомогенно присутня у силікатній фазі і на більш ранніх етапах процесу – в натрій силікатному гідрогелі [204].

При взаємодії з водою, що входить до складу рідинного скла, оксид цинку утворює гідроксид цинку:

$$2ZnO + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (2.14)$$

При взаємодії з оксидом натрію амфотерний оксид цинку проявляє кислотні властивості і утворюється цинкат натрію, який утворює безбарвні кристали і розчиняється в воді:

$$ZnO + Na_2O \rightarrow Na_2ZnO_2 \quad (2.15)$$

Також оксид цинку реагує з оксидом кремнію з отриманням нерозчинного силікату цинку:

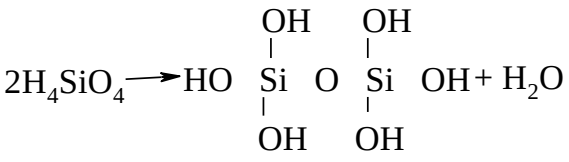
$$ZnO + SiO_2 \rightarrow ZnSiO_3 \quad (2.16)$$ [192].

Оксид цинку осаджує кремнезем з розчинів рідинних стекол, причому його активність залежить від температури обробки. [179].

Різні сполуки з невисокою розчинністю, які містять кальцій, використовуються для отвердження рідинного скла [179]. Тому для підвищення в`язкості РСК та запобігання осіданню спученої системи, а також збільшенню міцності композиційного теплоізоляційного матеріалу в рецептуру вводять отверджувачі в`яжучої дії, такі як портландцемент і напівводний гіпс.

При змішуванні в'яжучої речовини - портландцементу з водою вона утворює каменеподібне тіло. Утворення каменеподібних тіл обумовлено процесом поліконденсації з утворенням тривимірних сіток, який протікає при змішуванні цих речовин з водою. Процес твердіння цементу грунтується на утворенні хімічних сполук між вапном, кремнеземом, глиноземом і водою (тобто це процес гідратаційного твердіння). При гідратаційному твердінні цих неорганічних в'яжучих речовин відбувається утворення з водного розчину (причому вода є не лише дисперсійним середовищем, але і бере участь в хімічній реакції) принципово нової в хімічному і фізико-хімічному сенсі фази новоутворень, тобто утворення кристалічного зростка - цементного каменю. Передумовами до утворення міцного тіла є утворення мономерних і полімерних гідросилікатів кальцію (кристалічних і аморфних). Найважливішим силоксановим з'єднанням цементу є ортосилікат кальцію. При взаємодії з водою він піддається гідролізу з утворенням ортокремнієвої кислоти, яка вступає в реакцію поліконденсації:

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 2Ca^{2+} + 4OH^- \quad (2.17)$$



(2.18)

І далі:

$$nH_4SiO_4 \leftrightarrow (SiO_2)_n(OH)_m + (4n - m) \cdot 2H_2O \quad (2.19)$$

Полімерні кремнієві кислоти можуть утворювати солі кальцію (полімерні гідросилікати кальцію). Реакцію взаємодії силанольної групи з іоном кальцію в загальному вигляді можна представити як реакцію іонного обміну (реакцію хемосорбції), яка йде за схемою:

$$-Si - O^-H^+ + Ca^{2+} \leftrightarrow -Si - O^-Ca^{2+} + H^+ \quad (2.20)$$

За звичайних умов при гідролізі двох молекул ортосилікату кальцію, як мінімум, утворюється один «зайвий» іон кальцію - «зайвий» моль гідроксиду кальцію (і утворюються мономерні гідросилікати кальцію):

$$4CaSiO_4 + 2H_2O \rightarrow Ca_3[O_3Si(OH)]_4^{-2} + Ca(OH)_2 \quad (2.21)$$

Високу механічну міцність матеріалу надають полімерні гідросилікати, схильні до переважної орієнтації в одному напрямку [205].

При додаванні рідинного скла до цементу вода, що міститься в РС, йде на затворення цементу, а термін його схоплювання сильно скорочується. Обумовлено це тим, що в результаті хімічної реакції між лужним силікатом і складовими частинами цементного клінкеру (гідроалюмінати кальцію) утворюються колоїдні гідросилікати кальцію і алюмінат натрію:

$$3Na_2O \times SiO_2 + CaO \times Al_2O_3 \times nH_2O \rightarrow CaSiO_3 \times nH_2O + 3Na_2O \times Al_2O_3 \quad (2.22)$$

Крім того, протікає ще одна реакція, між рідинним склом і вапном, що знаходиться в цементі з утворенням силікату кальцію:

$$Na_2O \times 2SiO_2 + CaO \rightarrow Na_2O \times SiO_2 + CaSiO_3 \quad (2.23)$$

Силікат кальцію дуже міцний матеріал [206], що буде сприяти застосуванню цементу як отверджувача для виготовлення композиційних ТІМ з метою підвищення їх міцнісних характеристик.

Аналогічно цементу, процеси гідратаційного твердіння протікають при реакції напівводного гипсу з водою (яка міститься у РС):

$$Ca_2SO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O \quad (2.24)$$

Таким чином, в результаті гідратаційного твердіння напівводного гипсу утворюється двоводний гипс. А це іонне з'єднання, в якому окремі сульфогрупи роз'єднані іонами кальцію. Тому двоводний гіпс не можна зараховувати до високомолекулярних з'єднань. Сірка з киснем утворює лише дуже нестійкі, гетероланцюгові полімери $(SO_3)_n$, які легко гідролізуються. Тобто, за звичайних умов твердіння напівводний гіпс не утворює полімерних з'єднань, а утворює лише кристалічні решітки двоводного гіпсу [206-207].

Відомі дослідження хімічного механізму коагуляційної і водозміцнюючої дії кальцій-силікатних отверджувачів рідинного скла в технології отримання лужно-силікатних утеплювачів холодного спучення (воластоніт, ларніт, аліт, доменний шлак, алитовий портландцемент, лежалий портландцемент) [208], а також самотвердіючих сировинних сумішей натрієвого рідинного скла з недорогими і недефіцитними отверджувачами (портландцемент і його компоненти, гіпс, каустичний магнезит) [209], які показали високу ефективність.

Газоутворювачі

Технологія виготовлення композиційних матеріалів у вигляді виробів на основі гранульованих продуктів полягає у підготовці зв'язуючого, приготуванні формувальної маси з гранул і зв'язуючого, формуванні виробу і створенні умов для швидкого отвердження зв'язуючого. Причому використовується переважно непоризоване зв'язуюче, після змішування якого з гранулами і формування виробу воно стікає на дно форми і після сушки нижня поверхня зразка має зазвичай ущільнений шар, з більш високим коефіцієнтом теплопровідності. Тому в роботі пропонується до складу зв`язуючого вводити газоутворюючий агент (пороутворювач), який сприятиме більш рівномірному його розподілу у міжгранульному просторі та утворенню поризованого нижнього шару зразка. При розкладанні газоутворюючих речовин виділяється газ, який сприяє утворенню пористої структури та є пороутворювачем.

Як газоутворювачі найчастіше використовуються метали, дія яких грунтована на гетерогенній реакції металу (як правило, амфотерного: Al, Zn, Ti та ін.) або неметалу (Si, B) у вигляді порошку з розміром часток 10 – 150 мкм з лужним розчином, що супроводжується виділенням водню [26].

Традиційний газоутворювач пористих бетонів - алюмінієва пудра - здатний одночасно грати роль водозміцнюючого отверджувача, оскільки продукти його взаємодії з рідинним склом додатково модифікують лужно-силікатну матрицю, підвищуючи її водостійкість [204]. Алюміній реагує з лугом (який заздалегідь вводиться в РС) з виділенням водню.

Алюміній - досить активний метал, він легко реагував би з водою, коли б не міцна оксидна плівка на його поверхні. Тому алюміній може дуже довго контактувати з водою без ознак руйнування. Але при контакті з лугом оксидна плівка на поверхні алюмінію руйнується, і він починає реагувати з водою. В результаті виділяється водень, і метал розчиняється [210]:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2 \uparrow \qquad (2.25)$$

Як газоутворюючий агент можна використовувати концентрований водний розчин пероксиду водню H_2O_2. Пероксид водню має такі важливі переваги перед іншими газоутворювачами: він легко диспергується у рідинному склі (оскільки вводиться у вигляді розчину), недефіцитний, швидкість його газоутворення практично не залежить від pH середовища (в лужному середовищі). Крім того, на відміну від інших газоутворювачів, H_2O_2 при розкладанні виділяє кисень - газ абсолютно нетоксичний і негорючий [26, 208-209]. Як каталізатор розкладання пероксиду водню можна використовувати диоксид марганцю:

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} 2H_2O + O_2 \uparrow \qquad (2.26)$$

Крім того, пероксид водню є альтернативою органічним газоутворюючим агентам через свою екологічність. Також при розкладанні H_2O_2 виділяється теплота, яка поряд з мікрохвильовим випромінюванням розігріває РСК для більш ефективного пороутворення. [211].

У полімерній промисловості як хімічні газоутворювачі використовують лужні солі слабких кислот, найбільш важливими з них є: бікарбонат амонію, бікарбонат натрію, борогідрат натрію. Вони можуть вивільняти газ або в результаті термічного розкладання або в присутності активатора шляхом хімічного розкладання. Термічне розкладання неорганічних солей являє собою оборотну ендотермічну реакцію і рівень реакції, точка рівноваги залежать від зовнішнього тиску. Найбільш популярний спінюючий агент - це бікарбонат натрію. За допомогою бікарбонату натрію можуть бути спінені натуральні і синтетичні каучуки, поліетилен, алкідні смоли, ПВХ, епоксидні смоли, поліаміди, акрилові полімери. Бікарбонат натрію вивільняє малий обсяг газу ніж солі амонію, але його термостабільність краще, до того ж це безпечний при розкладанні і фізіологічно нешкідливий продукт. Термічний розклад бікарбонату натрію відбувається в широкому температурному інтервалі (100-140 °С) з виділенням диоксиду вуглецю і пари води [212]:

$$NaHCO_3 \xrightarrow{t} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \uparrow \qquad (2.27)\ [213]$$

Але застосування як газоутворювачів карбонатів лужних або лужноземельних металів, які не є стабілізаторами системи скло - газ внаслідок хімічної взаємодії їх зі скломасою при температурі спінювання, призводить до формування матеріалу з відкритопористою структурою [214].

Піностабілізатори

Як піностабілізатори зазвичай використовують ПАР. До чинників, які впливають на стабільність водно-повітряних пін, відносяться: висока поверхнева в'язкість; міграція молекул ПАР, захоплюючих гідрофільними групами водну фазу до ділянок плівки піни з меншою товщиною; висока еластичність плівки піни, обумовлена величиною когезії молекул ПАР на межі розділу фаз. Ефективність ПАР як стабілізатора визначається здатністю до утворення структурно-механічного бар'єру; наявністю в молекулі ПАР яскраво виражених гідрофильної і гідрофобної частини, які перешкоджають її переходу в ту чи іншу фазу; можливістю взаємодії молекул ПАР, що обмежує свободу їх пересування по межі розділу фаз.

До ПАР відносяться речовини, здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз і які призводять до зниження поверхневого натягу. ПАР - це органічні сполуки, молекули яких мають дифільний характер, тобто складаються з полярної (гідрофільної) групи і неполярного (гідрофобного) радикалу. Такі речовини поверхнево-активні на межі розділу «газ - рідина». За своєю хімічною природою ПАР діляться на чотири групи: аніонактивні, катіонактивні, амфолітні, неіоногенні.

1. Аніонактивні - диссоціюють у воді з утворенням поверхнево-активних іонів (аніонів):

$$RCOONa \leftrightarrow RCOO^- + Na^+ \qquad (2.28)$$

До них відносяться солі карбонових кислот, алкілсульфати, алкілсульфонати, фосфати та ін. Наприклад, лаурилсульфат, алкілсульфат натрію, сульфонол - НП- 1.

2. Катіонактивні - диссоціюють у воді з утворенням іонів (катіонів):

$$RNH_3^+ \cdot Cl^- \leftrightarrow RNH_3^+ + Cl^- \qquad (2.29)$$

До них відносяться солі органічних луг, солі первинних, вторинних і третинних аліфатичний і ароматичний амінів.

3. Амфолітні - містять дві функціональні групи, одна з який має кислий, друга - основний характер, наприклад, карбоксильну і амінну групи. Залежно від pH середовища амфолітні ПАР володіють або аніонактивними, або катіонактивніми властивостями:

$$\mathrm{RNH}(CH_2)_4COO^- \overset{PH>7}{\longleftrightarrow} \mathrm{RNH}(CH_3)_4COOH \overset{PH<7}{\longleftrightarrow} RNH_3^+(CH_2)_4COOH \qquad (2.30)$$

4. Неіоногенні - взаємодіючи з водою, не утворюють іонів. До них відносяться полісилоксан-поліоксиалкіленові блок-сополімери - так звані Si - ПАР різного складу. У Si – ПАР гідрофобна частина складається з полісилоксанового блоку, а гідрофільна – зазвичай з сополімерів етиленоксиду і пропіленоксиду.

КЕП-I $C_2H_5 – Si – O – Si$ - блок-сополімер;

КЕП-2 $(CH_3)_3 – Si – Si – Si – (CH_3)_3$.

До неіоногенних ПАР відносяться і оксіетильовані алкілфеноли ОП-7, ОП-10 та багато інших ПАР [215].

Оскільки рідинноскляні суміши відносяться до матеріалів, які мають яскраво виражений лужний характер, то важливим питанням є ефективність піноутворювача в залежності від pH середовища [216]. У складі рідинноскляних сировинних сумішей для оптимальної структури і стабілізації піни застосовують аніонактивні, амфолітні і неіоногенні ПАР

[26]. Аніонактивні ПАР відрізняються високою піноутворюючою здатністю, оскільки мають високу швидкість утворення адсорбованого шару. Розгалуджена структура аніону ПАР в порівнянні з лінійною сприяє збільшенню піноутворюючої здатності [217]. Неіоногенні ПАР володіють середньою піноутворюючою здатністю, оскільки поступаються іонактивним ПАР у швидкості утворення адсорбційного шару. Для них піноутворююча здатність залежать від довжини гідрофобного ланцюга і від кількості груп CH_2CH_2O-. Так, ряду оксиетильованих жирних спиртів піноутворююча здатність збільшується від C_4 до C_{10}-C_{12}, а потім зменьшується. Зі збільшенням кількості оксиетильованих груп ця властивість спочатку збільшується, а потім практично не змінюється [218].

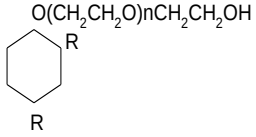
Оскільки при отриманні досліджуваних теплоізоляційних матеріалів використовується метод спучення за допомогою газоутворюючих агентів, то ПАР буде виконувати роль тільки стабілізатора піни, а не спінювача, тому висока піноутворююча здатність речовини не потрібна, оскільки підвищене піноутворення може негативним чином відбиватися на міцнісних властивостях матеріалу. Тому в даному дослідженні застосовували неіоногенну ПАР марки ОП-10, так як дана речовина має більш високий поверхневий натяг (0,037 нм порівняно з 0,035 нм для ОП-7). До того ж піноутворення неіоногенних ПАР не залежить від pH середовища. Висока стабілізуюча здатність ОП-10 пов'язана з великою довжиною оксіетиленового ланцюга $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ (кількість ланок n = 10-12), здатного до утворення структурно-механічного бар'єру, а також невеликою рухливістю його молекул на межі розділу фаз через наявність бензольного кільця.

Щоб уникнути об'єднання дрібних пор у більші осередки (мимовільний процес зниження вільної поверхневої енергії системи) РСК під час виділення газу повинна характеризуватися відносно високою в'язкістю та низьким поверхневим натягом. Утворенню стійких пін сприяє не лише введення ПАР, але і використання полімерних добавок, що підвищують в'язкість системи і

механічну міцність піни. Тому в роботі була досліджена ефективність як піностабілізатора полівінілацетатної дисперсії (ПВАД), яка є високомолекулярною ПАР. Високомолекулярні ПАР мають сильніші поверхнево-активні властивості, оскільки містять в молекулі більше однієї гідрофільної або однієї гідрофобної групи, які рівномірно розподілені по всій молекулі. Низькомолекулярні і високомолекулярні ПАР по-різному заповнюють міжфазну поверхню, на якій вони адсорбуються. Низькомолекулярні ПАР на межі вода - органічна рідина розташовуються у вигляді частоколу з вертикально поставлених молекул - гідрофільна голова знаходиться у воді, а гідрофобний хвіст - в органічній рідині. Для високомолекулярних ПАР не можна запропонувати таку ж просту геометричну модель їх розташування на міжфазній межі, оскільки вона істотно залежить від концентрації ПАР в адсорбційному шарі. При малій концентрації ПАР молекули розташовані горизонтально, а при підвищенній - орієнтація молекул, так само як і у низькомолекулярних ПАР, прагне до вертикальної [219].

На підставі проведенного огляду були вибрані речовини, які будуть застосовані у складі РСК при отриманні спучених матеріалів, їх характеристика приведена в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Речовини для отримання рідинноскляних композицій

Назва	ДСТУ, ТУ, ГОСТ	Хімічна формула
1	*2*	*3*
Рідинне скло натрієве	ГОСТ 13078-81	$Na_2O{\cdot}nSiO_2{+}mH_2O$
Пероксид водню (35%-вий розчин)	ГОСТ 177-88	H_2O_2
Портланд-цемент М 400	ДСТУ Б В.2.7-46:2010	$3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$
Оксид цинку	ТУ У 24.1-30815031-001-2003	ZnO
Доломіт	ДСТУ Б А.1.1-20-94	$CaCO_3{\cdot}MgCO_3$
Заліза (III) оксид (гематит)	ГОСТ 2642.5-2016	Fe_2O_3
Гіпс будівельний (алебастр), напівгідрат сульфату кальцію	ДСТУ Б В.2.7-82:2010	$CaSO_4{\cdot}0{,}5H_2O$
Кальцій вуглекислий (крейда)	ДСТУ Б А.1.1-20-94	$CaCO_3$
Інтеркальований графіт	ГОСТ 17022-81	$C_n(OH)_z(HA)x(H_2O)_y$
Каолін	ДСТУ Б В.2.7-60-97	$Al_2O_3{\cdot}2SiO_2{\cdot\cdot}2H_2O$
Азодикарбонамід	Cas-номер – 78-671	$H_2NC(O)N{=}NC(O)NH_2$
Натрію гідрокарбонат (сода)	ГОСТ 2156-76	$NaHCO_3$
Диоксид марганцю	CAS номер: 1313-13-9	MnO_2
Полівінілацетатна дисперсія	ГОСТ 18992-80	$[\text{-}CH_2\text{-}CH(OCOCH_3)\text{-}]_n$
Алюмінієва пудра	ГОСТ 5494-95	Al
Гідроксид натрію	ГОСТ 4328-77	NaOH
ПАР ОП-10 (оксиетильований алкіл-фенол)	ГОСТ 8433 - 81	 де R – алкільний залишок, що містить 8 - 12 атомів вуглецю, n = 10 - 12

2.2 Обґрунтування вибору компонентного складу РСК при виробництві композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання

Ефект мікрохвильового нагріву заснований на поглинанні електромагнітної енергії в діелектриках. Поля НВЧ проникають на значну глибину, яка залежить від властивостей матеріалу. Взаємодіючи з речовиною

на атомному і молекулярному рівнях, ці поля впливають на рухливість електронів, що призводить до перетворення НВЧ енергії в тепло [220].

Існує два основних механізма трансформації речовиною МХ поля у теплову енергію: виділення теплоти внаслідок діелектричних втрат при поляризації (при накладанні зовнішнього електромагнітного поля в речовині відбувається поляризація зарядів) і виділення Джоулевої теплоти при протіканні у речовині наведених токів [128].

На практиці для МХ нагріву часто використовують суміші, що містять речовини, слабо і сильно поглинаючі МХ випромінювання. Змінюючи склад таких сумішей, вдається регулювати максимальну температуру та тривалість проведення процесу, а також структуру і властивості отриманих зразків.

Таким чином, можна сформулювати основні критерії підбору сировинних сумішей РСК для проведення їх мікрохвильового нагріву, а також визначити коло завдань, які можуть бути вирішені з використанням цього способу підведення тепла до конденсованих середовищ:

1. Для того щоб запобігти нерівномірному розподілу температури в об`ємі нагріваємого зразка, сировинна композиція, що обробляється у мікрохвильовому полі повинна володіти достатньо високою теплопровідністю. При цьому слід експериментально визначити структуру та властивості зразків в залежності від компонентного складу РСК при різних умовах експерименту.

2. Речовини, які можна нагрівати за допомогою мікрохвильового випромінювання повинні володіти або високим значенням фактора діелектричних втрат (тобто в структурі повинні міститись рухливі диполі з достатньо великим допольним моментом), або високою електронною, дірковою чи іонною провідністю. При цьому слід теоретично визначити речовини, які можна ефективно піддавати мікрохвильовому нагріву, тобто які будуть мати високу поглинаючу здатність.

Силікатні стекла відносяться до речовин, які характеризуються іонною провідністю, а такі речовини володіють високою здатністю поглинати МХ

випромінювання. Не дивлячись на те, що іони на декілька порядків важче електронів і через це значно менш рухливі, нагрів речовини за рахунок протікання іонних токів відіграє суттєву роль при мікрохвильовій обробці, таких матеріалів. При накладенні електромагнітного поля низької частоти відбувається переміщення іонів по вакантних позиціях, що призводить до виникнення об`ємного заряду в речовині. Опромінення полем з більш високою частотою призводить до збудження коливань – наприклад, коливань іонів лужних металів у решітці силікатів. Ефективність нагріву речовини за рахунок іонної провідності практично не залежить від частоти мікрохвильового випромінювання, однак сильно залежить від температури, оскільки з її підвищенням рухливість іонів сильно збільшується [128].

Крім того, як було відмічено у літературному огляді, особливо сильне поглинання МХ випромінювання спостерігається при опроміненні води і водних розчинів, оскільки вода має дуже високу діелектричну проникність, тому і розчини лужних силікатів, будуть характеризуватися високою поглинаючою здатністю, оскільки на ~50% складаються з води. Під дією НВЧ поля молекули води (диполі) починають здійснювати коливальні і обертальні рухи. Рух молекул - це і є теплова енергія. Чим більше води в заданому об'ємі, чим більше молекул бере участь в цьому русі, тим більше теплової енергії виділяється. Таким чином, розігрівання відбувається за всім об'ємом зразка, причому вологіші ділянки отримують більше енергії [221].

Електронна провідність має визначальну роль при мікрохвильовому нагріві металоподібних матеріалів і напівпровідників. Ефективність нагріву речовин за рахунок електронної провідності слабо залежить від частоти прикладеного електромагнітного поля, а визначається насамперед його хімічною природою. Так матеріали з середнім значенням провідності (напівпровідники, діелектрики) нагріваються МХ полем більш ефективно ніж хороші провідники (метали). Це пов`язано з тим, що значення фактора діелектиричних втрат при кімнатній температурі у ізоляторів низьке, тому їх ефективного нагріву не відбувається, не дивлячись на те, що МХ поле

проникає в їх об`єм на велику глибину. Так оксиди металів, гідроксиди та кристалогідрати солей мають оптимальний діапазон електронної провідності, при якому забезпечується найбільш ефективна взаємодія речовини з мікрохвильовим полем, тому їх можна використовувати як модифікуючі добавки у складі РСК. При проходженні крізь об`єм такої РСК відбувається поглинання МХ випромінювання, що супроводжується розігрівом зразка.

На підставі детального аналізу літературних даних можна сформулювати відмінності у компонентному складі РСК, які будуть використовуватись для хімічного спучення (при температурі навколишнього середовища) та термічного - під дією НВЧ випромінювання:

1. Металеві газоутворювачі, в тому числі алюмінієва пудра, відбивають МХ випромінювання, при цьому метал не нагрівається, так як втрат енергії мікрохвильового випромінювання в його обсязі практично немає. Тому алюмінієву пудру неможливо використовувати як газоутворювач у РСК, яка спучується під дією НВЧ випромінювання. Більш ефективним в цьому випадку буде водний розчин пероксиду водню, оскільки за підвищених температур інтенсивніше відбувається його розкладання. Алюмінієва ж пудра буде ефективна при виробництві ТІМ за температури навколишнього середовища, оскільки здатна одночасно виконувати роль водозміцнюючого отверджувача, продукти взаємодії якого з рідинним склом додатково модифікують лужно-силікатну матрицю, підвищуючи її водостійкість.

2. Значення фактора діелектричних втрат багатьох оксидних речовин, в тому числі і оксиду цинку, різко зростає з підвищенням температури, тому застосування його у композиціях, що спучуються, під дією НВЧ випромінювання є достатньо ефективним. До того ж атоми Zn при температурах 120-130 ^{0}C здатні заміщати атоми кремнію в кремнієкисневих тетраедрах з утворенням кислотного центру зі зв`язаним катіоном натрію, нездатним до гідролітичного вилуговування, що буде підвищувати водостійкість спученого матеріалу. Застосування ж цементу призводить до

зниження фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів, що пояснюється його швидкою гідратацією у системі зв`язуючого, яка прискорюється із залученням НВЧ випромінювання, з утворенням плівок обезводнених гідросилікатів кальцію і натрію, які перешкоджають повноцінному протіканню хімічних реакцій гідролізу. Тому НВЧ технології застосовуються тільки на етапі сушки ніздрюватих бетонів. Якщо ж почати застосовувати НВЧ випромінювання на ранніх термінах твердіння цементу, вода швидко видалиться з об'єму РСК і процеси гідратації не зможуть протікати, що призведе до тріщиноутворення і втрати міцності теплоізоляційного матеріалу. До того ж при підвищених температурах у в`яжучих гідратаційного твердіння розвиваються деструктивні процеси, пов`язані з дегідратацією продуктів твердіння. Застосування ж цементу при отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища буде позитивно відбиватися на властивостях матеріалу, оскільки він зв`язує у своїй структурі надмірну кількість води, що міститься у РС з утворенням міцного каменеподібного тіла. Велика кількість води в об'ємі матеріалу неприпустима через напруги, що викликаються зміною агрегатного стану при переході води у пару.

3. ПАР, які застосовуються як піностабілізатори при виробництві ТІМ термічного спучення повинні володіти термічною стійкістю при температурах процесу. Тому ПВАД, яка є високомолекулярною ПАР, не може застосовуватись при отриманні ТІМ під дією НВЧ випромінювання внаслідок її термодеструкції при температурі $\sim 130\ ^0$С, а може використовуватись тільки при спученні за температури навколишнього середовища. ПАР ОП-10 є темростабільною за температур процесу, тому буде ефективна в обох випадках. Але при НВЧ спученні, внаслідок підвищення температури процесу, зменшується адсорбція ПАР, що призводить до зниження стабільності піни, тому концентрація ПАР в даному випадку повинна бути вищою ніж у разі спучення за температури навколишнього середовища.

2.3 Фізико-хімічні процеси, які протікають у рідинноскляних композиціях при їх спученні

2.3.1 Методи отримання рідинноскляних гранул та фізико-хімічні процеси, які протікають при їх формуванні

Гранульовані рідинноскляні матеріали можуть бути отримані: шляхом розпилювання рідинноскляної суміші в баштовій сушарці (технологія силіпора), у цьому випадку стадії грануляції і спучення суміщені в одній операції; спученням подрібненого сіоліту в псевдозрідженому шарі (технологія сіопору), гранульяцією гелеподібної рідинноскляної композиції за допомогою екструдера з дірчастою насадкою, коли рідинне скло попередньо коагулюють активними добавками (кислоти, спирти, кислі солі та ін.) зменшуючи pH рідинного скла (технологія склопору); рідинною грануляцією РСК, шляхом коагуляції рідинного скла в середовищі розчину хлориду кальцію. Останній вид грануляції був використаний у роботі.

Вибір даного методу обумовлено більш високою міцністю і водостійкістю отриманих гранул, відповідно до даних роботи [66]. Крім того тільки за такою технологією можливо отримати гранули шляхом розпилювання РСК за допомогою розпилювача для текстурованого фарбування. Композиція для такого розпилювання повинна знаходитись у стабільному стані, якщо ж відбувається її передчасна коагуляція вона забиває філь`єри пістолета-розпилювача. До того ж застосування хімічно активних по відношенню до рідинного скла добавок зменшує розміри пор або взагалі пригнічує пороутворення. Для отримання стабільної в часі РСК необхідно, щоб модифікуючі добавки не змінювали pH середовища і не викликали її швидке гелеутворення. З цією метою застосовувались добавки пониженої активності, по відношенню до РС, (кальцій вуглекислий, заліза (III) оксид, каолін) та активні добавки (оксид цинку, доломіт). При застосуванні даних добавок pH РСК знаходиться в межах 10-11 і дані композиції мають життєздатність близько однієї доби, що є достатньо технологічними.

Полімерний стан кремнезему у водному розчині залежить від лужності останнього. Так у лужному середовищі при pH понад 10 полімеризації ортокремнієвої кислоти практично немає. Зміна pH середовища істотно впливає на гелеутворення кремнієвої кислоти. Зниження лужності розчину призводить до зміщення рівноваги гідролізу силікату натрію у бік гідролізованої форми, в цьому випадку виділяється гель кремнієвої кислоти. Виділення гелю кремнієвої кислоти починається при pH нижче 10 [222]. Найбільш енергійна полімеризація при pH = 5 - 6. У кислому середовищі при pH = 2 – 3, ортокремнієва кислота найбільш стабільна. За межами цієї області її стійкість знижується [179-180].

В результаті гідролізу силікату натрію утворюється гідросилікат натрію, середовище стає лужним (pH > 10) і полімеризація не відбувається:

$$Na_2SiO_3 + H_2O \leftrightarrow NaHSiO_3 + 2NaOH \quad (2.31)$$

$$2Na^+ + SiO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HSiO_3^- + 2Na^+ + OH^- \quad (2.32)$$

$$SiO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrow HSiO_3^- + OH^- \quad (2.33)$$

При pH нижче 6 рідинне скло піддається гідролізу з утворенням ортокремнієвої кислоти:

$$Na_2SiO_3 + 3H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 + 2NaOH \quad (2.34)$$

$$2Na^+ + SiO_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow Si(OH)_4 + 2Na^+ + 2OH^- \quad (2.35)$$

$$SiO_3^{2-} + 3H_2O \leftrightarrow HSi(OH)_4 + 2OH^- \quad (2.36)$$

При зв'язуванні гідроксид-іонів, тобто підкисленні розчину силікату натрію, в ньому зростає частка полімерних структур. Особливість

полімеризації кремнезему полягає в тому, що вже при невеликому ступені полімерізації іони утворюють циклічні форми, які зшиваються в паралельних площинах в щільні тривимірні структури з мінімальною кількістю силанольних (Si-OH) груп; вже при pH <9-10, таким чином, формуються субнанометрові частки - центри (зародки) для подальшого осадження кремнезему [179-180].

Оскільки при формуванні гранул при введенні модифікуючих добавок значеннях pH > 10, то початковий етап формування матеріалу буде представляти собою агрегацію окремих часток кремнезему у короткі ланцюги, з подальшою просторовою конденсацією силікатів з утворенням розгалужених кластерів, характерних для лужного середовища. Далі при підвищенні температури при випаровуванні води відбувається коагуляція силікату та подальша поліконденсація, з утворенням більш високого ступеня поліконденсації.

Процес формування рідинноскляних гранул у середовищі розчину хлориду кальцію ($CaCl_2$) полягає у коагуляції крапель натрієвого рідинного скла.

У розведених розчинах взаємодія концентрованого силікату натрію з хлоридом кальцію характеризується дуже швидким утворенням плівки кремнекислоти, що розділяє $CaCl_2$ від розчинного скла. Допускається можливість протікання двох паралельних процесів - адсорбція оксиду кальцію на SiO_2-гелі, що утворюється за рахунок надлишкового метасилікату і дисилікату кремнезему, і утворення силікату кальцію в результаті обмінної реакції між $CaCl_2$ і кремнеземом, який входить до складу мета- і дисилікату натрію за сумарним рівнянням:

$$Na_2SiO_3 + CaCl_2 + nH_2O \rightarrow CaSiO_3 + 2NaCl + nH_2O \quad [223]. \qquad (2.37)$$

При додаванні рідинного скла в концентрований розчин $CaCl_2$ на межі двох рідких фаз переважає реакція гідролізу через різницю pH розчинів.

Нейтралізація заряду аніонів призводить до негайної коагуляції поверхневих зв'язків. Якщо концентрація силікатів досить висока, утворюється мембрана з негативним зарядом з боку силікату і з позитивним зарядом з боку розчину хлориду кальцію. Коли в'язкість силікатного розчину висока, мембрана поступово трансформується в гелеподібну оболонку з коагульованим силікатом з градієнтом низької концентрації, створюваним стінками кальцію з розчину $CaCl_2$ і натрієм з розчину силікату. Після сушіння поверхні вологих гранул, які виготовлені з водостійкою поверхнею, утворюється частково кальцинований шар, який не є паро- і вологостійким (внаслідок утворення мікротріщин при усадці) [40]. Потім відбувається процес спучення попередньо відформованих гранул з утворенням газонепроникного водостійкого поверхневого шару.

2.3.2 Формування пористої структури гранул при спученні

Спученням називають процес збільшення об’єму зерен матеріалу при термообробці, що супроводжується утворенням високопористої внутрішньої структури з переважанням закритих пор.

Пороутворювачем тут є вода (в основному силанольна і молекулярна, сильно пов'язана водневими зв'язками з немостиковими атомами кисню). Для спучення необхідно, щоб матеріал під час водовідокремлення знаходився в розм'якшеному, «піропластичному» стані. Ефективне спучення гідрогелю, таким чином, можливо лише за умови, що при визначеному водовмісті температура початку дегідратації T_d перевищує температуру склування T_g, і це співвідношення якісно зберігається в ході дегідратації аж до повного зневоднення. Як відомо, підвищення ступеня полімеризації ККА в гідрогелі, особливо з утворенням каркасної структури, різко підвищує T_g і знижує T_d (через перехід частини води з силанольної в молекулярну), що може зробити термічне спучення неможливим [26].

Спучення рідинного скла і матеріалів на його основі здійснюється шляхом видалення води при термообробці. Природа спучення рідинного скла розглядається на прикладі окремо взятої гранули (рис.2.4).

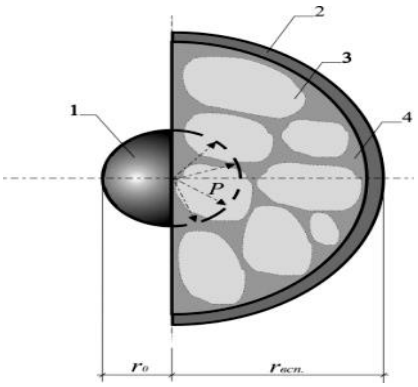


Рисунок 2.4 Принципова схема спучення рідинноскляної гранули:
1 - формована гранула (сирець); 2 - оболонка спученої гранули;
3 - пори; 4 - спучена гранула

До початку термообробки в результаті взаємодії поверхні сирцевої рідинноскляної гранули 1 радіусом r_0 з вуглекислим газом повітря утворюється шар більш щільного кремнегелю. При тепловій обробці нагрівання гранули за об’ємом відбувається нерівномірно. Зовні вона піддається більш значному впливу тепла. Поверхневий шар кремнегелю звільняється від поверхневої вологи, розм'якшується при температурі близько 100 °С і переходить в тонку еластичну малопористу оболонку 2. Таким чином, процес спучення гранули складається з двох етапів: 1 - утворення газонепроникної оболонки з рідинного скла у в’язкопластичному стані; 2 - спучення під тиском водяної пари, що утворюється всередині гранули в процесі видалення води при переході рідинного скла в піропластичний стан [41].

Перехід рідинного скла з в’язкопластичного в піропластичний стан обумовлений зниженням його в'язкості при нагріванні. При термообробці рідинного скла відбувається нагрівання вільної (не зв`язаної) і адсорбційної (адсорбованої гелем кремнезема і гідросилікатами) води, що знаходиться в його складі - фізично пов'язаної силами міжмолекулярної взаємодії і водневими зв'язками, з утворенням водяної пари. Оболонка рідинноскляної гранули 2 перешкоджає швидкої фільтрації пари, в результаті чого у внутрішній порожнині сирцевої гранули 1 створюється надлишковий тиск.

Оскільки формування оболонки гранули 2 відбувається ще до того, як вся її маса переходить в піропластичний стан, прорив водяної пари крізь оболонку при термообробці малоймовірний. Під впливом надлишкового тиску еластична оболонка гранули 2 подовжується, об'єм збільшується, і утворюється спучена гранула 4 з радіусом $r_{сп}$. На цьому ж етапі відбувається формування пористої структури рідинноскляної гранули [41].

Більшість пор у рідинноскляних матеріалах формується при видаленні вільної і адсорбційної води при 120-250 ^{0}C [224-225]. Основною умовою, яка забезпечує спучення при термообробці, є суміщення в часі піропластичного стану матеріалу з найбільш інтенсивним газовиділенням. Піропластичні властивості лужних розчиних силікатів виявляються у температурному інтервалі 120-250 ^{0}C, що відповідає максимальному водовидаленню [226]. Ці закономірності характерні для всіх рідинних стекол, незалежно від їх силікатного модуля, хоча у кількісному відношенні спучуваність низькомодульних рідинних стекол і рідинноскляних композиції у 1,5-2 рази вище високомодульних, що пояснюється більш високою в'язкістю останніх [227].

Слід відзначити, що спучення рідинних стекол залежить не лише від їх силікатного модуля і в'язкості, але і від режиму термообробки. Дослідженнями І.В. Рижкова і В.С. Толстого [225] встановлено, що спучення рідинного скла, незалежно від силікатного модуля, практично повністю завершується при нагріванні до 200-250 ^{0}C, тобто до температури, яка відповідає максимальному видаленню вільної і адсорбційної води [226]. Подальше підвищення температури до 400-500 ^{0}C призводить до закріплення структури рідинноскляного матеріалу в результаті кристалізації продуктів спучення. З результатів дослідження фазових змін в системі Na_2O-SiO_2-H_2O, встановленим В.І. Корнєєвим і В.В. Даніловим, витікає, що в інтервалі температур 200-400 ^{0}C крім метасилікатів натрію спостерігається і утворення більш збагачених кремнеземом кристалічних структур. При цьому виникають умови для розвитку полімерізаційних процесів, і в системах рідинноскляних

матеріалів з високим силікатним модулем формуються кристали із складним аніонним складом аж до кварцу [227].

Внаслідок видалення кристалізаційної (хімічно зв`язаної) води спучення рідинних стекол спостерігається і при більш високих температурах (600-800 $^0$C), коли вода вже практично не утримується твердою фазою. При нагріванні гідросилікатів натрію понад 600 $^0$C спочатку втрачається кристалогідратами і гідратами хімічно зв`язана вода, а потім відбувається додаткова аніонна поліконденсація і видаляється вода з гідроксильних груп [228]. Однак величина і інтенсивність спучення гранул внаслідок видалення кристалізаційної води незначні. Пояснюється це невеликою кількістю хімічно зв`язаної води у складі гідросилікатів натрію в порівнянні з вмістом вільної і адсорбційної води, що видаляються за невисокої температури. З підвищенням температури термообробки більше 800 ^{0}C спостерігається розкристалізація структури спученого рідинного скла і утворення розплаву з гольчатими і призматичними включеннями силікатів натрію ($Na_2Si_3O_7$ і α-$Na_2Si_3O_5$). При 900-1000 ^{0}C спучення відсутнє, а кристалічна фаза повнісю зникає. В результаті отвердження склоподібного розплаву утворюється монолітна слабопориста маса [229].

Таким чином можна зробити висновок, що оптимальна температура спучення натрієвих рідинних стекол і рідинноскляних композицій знаходиться в межах 400-500 ^{0}C. Підвищення температури теплової обробки незначно впливає на величину і інтенсивність спучення таких матеріалів і призводить лише до підвищення енерговитрат.

За даними І.В. Рижкова і В.С. Толстого [229] одним з головних умов спучення є еластичність оболонки рідинноскляної гранули. Підвищена крихкість оболонки знижує її здатність до пластичних деформацій при термообробці і обмежує спучуваність гранули. З цієї причини висока спучуваність гранул спостерігається при температурах близько 200-250 ^{0}C, що відповідає піропластичному стану рідинноскляних матеріалів, і менша в інтервалі 400-500 ^{0}C, який характеризується протіканням кристалізаційних

процесів. При дії НВЧ випромінювання ці процеси зміщуються в бік більш низьких температур та висока спучуваність гранул спостерігається за температур 110-120 ^{0}С.

Наведені вище закономірності процесів спучення характерні для гідросилікатів натрію без добавок. Однак використання у композиціях для виготовлення ТІМ добавок є обов`язковим, оскільки рідинне скло без добавок не забезпечує достатнього рівня будівельно-експлуатаційних властивостей матеріалів.

При тепловій обробці гідросилікатів натрію з модулем рівним 3, основна кількість вільної і адсорбційної води видаляється у диапазоні температур 130-150 ^{0}С [230]. За даними ж Б.В. Генералова [231], при використанні рідинноскляних матеріалів з модулем 2,5-3 з комплексом наповнювачів і добавок інтервал температурної обробки розширюється і складає 120-350 ^{0}С.

У роботі Кутугіна [73] розглядається процес поризації наповнених РСК, який складається з трьох основних етапів, тривалість і характер протікання яких залежить від виду та кількості вологи, що міститься в матеріалі. Перший етап - прогрів матеріалу до температур 100 - 120 °С - вихідний твердий матеріал частково переходить в псевдопіропластічний стан і починає деформуватися зі збільшенням об`єму. Другий етап - при температурах 130 - 150 °С - інтенсивне виділення вільної і адсорбційної води; інтенсивна поризація матеріалу. Третій етап - при температурах понад 150 °С відбувається видалення конституційної води, залишкова перебудова структури і завершення протікаючих фізико-хімічних процесів. При формуванні структури виробів з максимальною однорідністю структури найбільший внесок робить кристалізаційна вода, яка починає видалятися при температурах вище 150 °С, видалення надлишку адсорбційної води на початкових стадіях призводить до утворення великих наскрізних пор і каналів. Тому вихідна рідинноскляна композиція повинна містити мінімальну кількість вільної та адсорбційної води. Зменшити вплив вільної

води можна за допомогою: прямої теплової сушки і перетворення рідинного скла в ксерогель; рідинної грануляції розчинного силікату в розчинах хлоридів кальцію, алюмінію, магнію або їх сумішей (з подальшою сушкою); введенням в рідинне скло мінеральних наповнювачів або хімічних добавок, що викликають розвиток процесу гелеутворення і перетворення рідкоподібної вихідної суміші в твердоподібну, яку гранулюють на шнекових грануляторах [73].

В даній роботі були затосовані всі три прийоми, а саме: введення до складу РСК модифікуючих добавок, які сприяють повільному гелеутворенню РС, отримання гранул шляхом коагуляції РС у розчині хлориду кальцію, попередня сушка гранул, перед спученням, до залишкової вологості ~50 %, які і забезпечили рівномірну поризацію матеріалу та утворення однорідної та переважно закритопористої структури.

2.4 Методи отримання рідинноскляних ТІМ

2.4.1 Методика отримання гранульованих ТІМ

На відміну від традиційної технології, яка здійснюється за допомогою стаціонарного обладнання, та полягає у приготуванні суміші рідинного скла з добавками у змішувачах вертикального типу, після досягнення однорідності суміш перекачується у видатковий бак, потім у гранулятори і далі крізь філь`єрну пластину самопливом у вигляді крапель надходить у ванну гранулятора, заповнену розчином хлориду кальцію, в роботі пропонується проводити грануляцію РСК шляхом її розпилення в отверджуючий розчин хлориду кальцію за допомогою мобільної установки, яка складається із електричного розпилювача для текстурованого фарбування RTX 1500 «GRACO» та пістолета для розпилення GRACO для однокомпонентних систем, робота яких здійснюється за допомогою повітряного клиноремінного компресору і бензомоторного генератору (рис. 2.5). Така схема відрізняється більш простою технологією отримання гранул та може здійснюватись безпосередньо на будівельному майданчику.

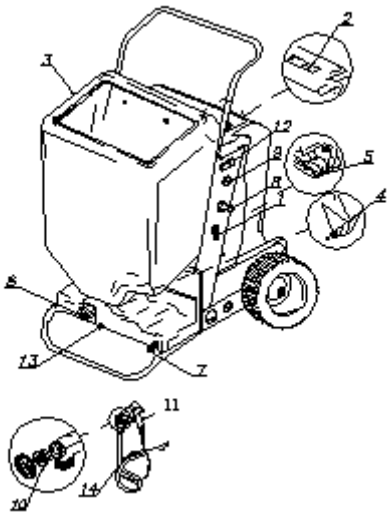


Рисунок 2.5 Розпилювач RTX 1500 «GRACO»: 1 - головний вимикач живлення, 2 - місце зберігання форсунки, 3 - бункер, 4 - приєднання / від`єднання бункеру, 5 - насос GRACO RotoFlex HD, 6 - вихід матеріалу, 7 - вихід повітря, 8 - регулятор потоку рідини, 9 - манометр, 10 - наконечник пістолета - розпилювача (5 розмірів); 11 - пістолет-розпилювач; 12 - вимикач заливання; 13 - гвинт доступу до насосу; 14 - шланг.

РСК для гранульованих ТІМ готується шляхом перемішування рідинного скла і мінеральної добавки. Після досягнення однорідності проводиться її розпилювання і краплі потрапляють у ванну, заповнену розчином хлориду кальцію густиною 1,29-1,35 г/см^3. Потрапляючи в розчин, краплі утворюють гранули (бісер) із зміцненим поверхневим шаром, який представляє собою кремнегель, що містить адсорбований оксид кальцію. Зміцнення верхнього шару гранул в розчині хлориду кальцію відбувається в часі. Оптимальним параметром формування гранул з міцним поверхневим шаром є 30-40-хвилинне перебування їх в розчині хлориду кальцію, при температурі розчину 20-30 °С. Потім розчин хлориду кальцію зливають, а отриманий гранулят сушать при температурі навколишнього середовища на відкритому повітрі протягом доби, або в НВЧ установці при потужності випромінювання 300 Вт протягом 10 хв, або в барабанній сушарці при температурі 50-60 °С протягом 1 години до досягнення матеріалом

залишкової вологості ~50%. Далі відбувається спучення гранул під дією НВЧ випромінювання. Після спученя отриманий матеріал використовують як самостійну засипну теплоізоляцію, або як гранульований заповнювач для виробництва композиційних теплоізоляційних матеріалів [232-234].

Для виготовлення гранульованого матеріалу використовували рецептури, наведені в таблиці 2.2. Зазначена у табл. 2.2 кількість кожної з добавок наведена у мас. ч на 100 мас. ч рідинного скла (діаметр філ'єри 1 мм). Призначення мінеральних добавок – збільшення частки твердої фази у вихідній суміші, і як наслідок, зменшення впливу вільної води на поризаційну здатність РСК.

Таблиця 2.2 – Кількість мінеральної добавки для отримання гранульованих матеріалів на основі рідинного скла

№ з/п	Мінеральна добавка	Кількість добавки, мас.ч
1	Кальцій вуглекислий	3,5 - 10
2	Доломіт	15 - 25
3	Заліза (III) оксид	1,5 - 5
4	Оксид цинку	1 - 2
5	Каолін	3 - 7

2.4.2 Методика отримання композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища

Дані теплоізоляційні матеріали отримують шляхом змішування спучених гранул і рідинноскляного зв`язуючого в формах, в яких вони спучуються і потім сушаться при температурі навколишнього середовища (20 ± 2°С).

Технологія композиційних матеріалів включає в себе наступні стадії.

1. Грануляція РСК в розчині хлориду кальцію і подальша сушка гранул до вмісту залишкової вологи ~50%. Спучення гранул під дією НВЧ випромінювання.

2. Приготування зв’язуючого.

При отриманні ТІМ з використанням як газоутворювача пероксиду водню готується двокомпонентна система зв’язуючого. Перший компонент – рідкий, представляє собою суміш рідинного скла, газоутворюючого агента (пероксида водню) і піностабілізатора. Другий – твердий, він є сумішшю сухих складових композиції: отверджувача, модифікуючої добавки та каталізатора розкладання пероксида водню - MnO_2. Далі проводиться змішування двох компонентів, після чого зв’язуюче перемішують з гранулами. Змішування готової композиції повинно тривати не більше 1 хв, так як протягом цього часу композиція ще є текучою та її можна залити у форму. В формі починається виділення газу, відбувається спучення і одночасне отвердження композиції при температурі навколишнього середовища.

При отриманні ТІМ з використанням як газоутворювача алюмінієвої пудри також готується двокомпонентна система зв’язуючого. Перший компонент є сумішшю рідинного скла, в якому розчиняють у стехіометричній кількості гідроксид натрію, і піностабілізатора. Другий – є сумішшю сухих складових композиції: отверджувача, модифікуючої добавки та газоутворювача (алюмінієвої пудри). Далі проводиться змішування двох компонентів, після чого зв’язуюче перемішують з гранулами. Змішування готової композиції повинно тривати не більше 1 хв, так як протягом цього часу композиція ще є плинною та її можна залити у форму. В формі починається виділення газу, відбувається спучення і одночасне отвердження композиції при температурі навколишнього середовища.

3. Через 40 - 60 хв після закінчення процесу спучення вироби можна витягувати з форми. Остаточна сушка матеріалу займає 7 - 10 діб (після закінчення цього часу досягається постійна маса зразка і відбувається протікання всіх релаксаційних процесів та максимальний набір міцності матеріалом), після чого готовий виріб можна вводити в експлуатацію.

Для виготовлення даного композиційного матеріалу використовувалися рецептури, наведені в таблиці 2.3

Таблиця 2.3 - Рецептури отримання композиційних матеріалів при температурі навколишнього середовища

№ з/п	Компонент		Кількість компонента, мас.ч
1	Рідинне скло		100
2	Отверджувач (модифікуюча добавка)	Портландцемент	1-20
		Напівводний гіпс	1-6
3	Газоутворюючий агент (пороутворювач)	Пероксид водню (35%-вий водний розчин)	2-15
		Каталізатор розкладання пероксиду водню - MnO_2	0,005-0,03
		Алюмінієва пудра	1-3,5
		Гідроксид натрію	1,5-5,25
4	Піностабілізатор	ОП-10	0-2
		ПВАД	0-2
5	Гранульований заповнювач		1 : 1,5 - 1 : 3,5

2.4.3 Методика отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання

Дані теплоізоляційні матеріали отримують шляхом змішування сирих, не спучених, гранул і рідинноскляного зв`язуючого в певних формах, та спученні приготованої суміші під дією НВЧ випромінювання [246-249].

Технологія отримання даних композиційних матеріалів включає наступні стадії.

1. Грануляція РСК в розчині хлориду кальцію і подальша сушка гранул до вмісту залишкової вологи ~50%.

2. Приготування зв’язуючого.

При отриманні ТІМ з використанням як газоутворювача пероксиду водню готується двокомпонентна система зв’язуючого. Перший компонент – рідкий, представляє собою суміш рідинного скла, газоутворюючого агента (пероксида водню) і піностабілізатора. Другий – твердий, він є сумішшю сухих складових композиції: отверджувача, модифікуючої добавки та каталізатора розкладання пероксида водню - MnO_2. Далі проводиться змішування двох компонентів. Змішування готової композиції повинно

тривати не більше 1 хв, так як протягом цього часу композиція ще є плинною та її можна залити в форму.

При отриманні ТІМ з використанням як газоутворювача гідрокарбонату натрію також готується двокомпонентна система зв'язуючого. Перший компонент є сумішшю рідинного скла і піностабілізатора. Другий – є сумішшю сухих складових композиції: отверджувача, модифікуючої добавки та газоутворюючого агента (гідрокарбоната натрію). Далі проводиться змішування двох компонентів. Змішування готової композиції повинно тривати не більше 1 хв, так як протягом цього часу композиція ще є текучою та її можна залити в форму.

3. Перемішування рідинноскляного зв'язуючого і гранульованого (не спученого) напівфабрикату і формування виробу.

4. Спучення суміші зв'язуючого і гранул в печі НВЧ. Теплова обробка протікає при потужності НВЧ випромінювання 500-650 Вт. Після охолодження виріб виймають з форми, вводити в експлуатацію його можна через 1-2 доби, після протікання всіх релаксаційних процесів.

Для виготовлення даного композиційного матеріалу використовувалися рецептури, наведені в таблиці 2.4

Таблиця 2.4 - Рецептури отримання композиційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання

№ з/п	Компонент		Кількість компонента, мас.ч.
1	*2*		*3*
1	Рідинне скло		100
2	Отверджувач (модифікуюча добавка)	Напівводний гіпс	5
		Портландцемент	10-25
		Оксид цинку	5-15
3	Газоутворюючий агент (пороутворювач)	Пероксид водню (35%-вий водний розчин)	5-15
		Каталізатор розкладання пероксиду водню - MnO_2	0,01-0,03
		Гідрокарбонат натрію	0,5-6

Продовження таблиці 2.4

1	*2*	*3*
4	ПАР ОП-10	0-2
5	Гранульований напівфабрикат	0,8-1,1

Мінеральні добавки при виробництві ТІМ на основі рідинного скла використовуються з метою не тільки підвищення вогне- і водостійкості, міцності готового виробу, але і для зменшення впливу вільної води на спучуваність РСК шляхом зв’язування диполів води на частках наповнювача.

Газоуворюючий агент при отриманні композиційних матеріалів призначений для збільшення пористості кінцевого виробу, і як наслідок, зниження його середньої густини і теплопровідності.

Реакції розкладання H_2O_2 йдуть в присутності різних металів змінної валентності. Пов'язані в комплексні сполуки, вони часто значно посилюють свою активність. Роль каталізаторів розкладання пероксиду водню можуть грати сполуки міді, заліза, кобальту, калій марганцевокислий, диоксид марганцю, марганець вуглекислий та ін.

Для оптимальної структури та стабілізації спученої РСК необхідно застосування в складі сировинної суміші піностабілізаторів – ПАР, які запобігають руйнуванню бульбашок газу і осіданню спученої системи.

Для підвищення жорсткості і міцності готового композиційного ТІМ і зменшення термінів схоплювання (отвердження) рідинного скла у склад сировинної РСК вводиться отверджувач - напівводний гіпс.

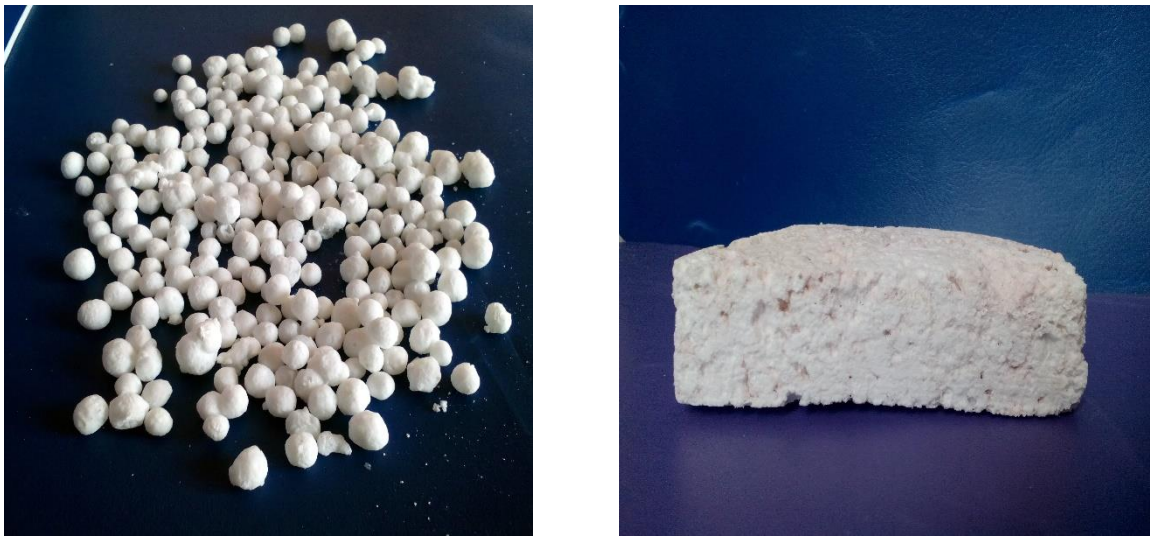
В роботі пропонується виготовляти композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідинноскляного грануляту та зв`язуючого також на основі рідинного скла. Ефективність введення гранул полягає в зменшенні деформативності і усадкових явищ ТІМ та запобігання його розтріскуванню; підвищенні їх міцнісних показників, оскільки гранульований матеріал володіє певною пластичною деформацією; зменшенні гігроскопічності та водопоглинання матеріалу, оскільки на поверхні гранул при спученні утворюється ущільнена оболонка, яка уповільнює кінетику поглинання води

та її пари. Омонолічування гранул пропонується здійснювати зв`язуючим, що спучується не лише за рахунок вивільнення води, але і за допомогою газоутворювача, тому що така технологія дозволить здійснити рівномірний розподіл спученого зв`язуючого у міжгранульному просторі.

При виробництві ТІМ при температурі навколишнього середовища проводиться омонолічування заздалегідь спучених гранул поризованим зв`язуючим, що спучується за допомогою газоутворюючого агенту.

При виробництві ТІМ під дією НВЧ випромінювання омонолічувати пропонується сирі (не спучені) гранули та проводити одночасне спучення і гранул і зв`язуючого під дією НВЧ випромінювання, тому що при одночасному збільшенні об`єму і гранул і зв`язуючого утворюється більш однорідна структура матеріалу, що позитивно відбивається на його фізико-механічних характеристиках. Крім того запропонована технологія більш економічна, тому що виключає стадію окремого спучення гранул, тим самим скорочуючи енерговитрати на виробництво.

Зовнішній вигляд гранульованих та композиційних ТІМ, отриманих із застосуванням НВЧ випромінювання представлений на рис. 2.6.



а) б)

Рисунок 2.6 Зовнішній вигляд ТІМ: а) гранульованих, б) композиційних

2.5 Опис лабораторної мікрохвильової установки

Типовий мікрохвильовий прилад, який використовується для нагріву зразків складається з чотирьох основних елементів: магнетрону, мікрохвильового резонатору, змішувача і волноводу. Мікрохвильове випромінювання генерується магнетроном, передається у робочий простір (резонатор) за допомогою волноводу, у якому змішувач розподіляє випромінювання, що надходить, у різних напрямках [128].

Металевий корпус НВЧ камери слугує для того, щоб направляти НВЧ випромінювання назад на матеріал, так що не буде втрачена НВЧ енергія і обслуговуючий персонал не буде піддаватися НВЧ випромінюванню [220].

Дослідження процесів поризації гранульованого і композиційного матеріалів проводилося на обладнанні, розробленому фахівцями ГНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (рис. 2.7).

Рисунок 2.7 Фото лабораторної МХ установки, виготовленої в ГНУ НТК ІМК НАНУ, Україна: 1 - МХ багатомодовий резонатор: висота ~ 35 см, діаметр ~ 30 см; 2 - генератор МХВ, (вихідна потужність до 1,0 кВт, частота випромінювання 2450 МГц); 3 - ІЧ-пірометр для вимірювань температури (-20-200 °С), точність - ±0,5°С; 4 - датчик тиску (0-100 кПа), точність ±0,2 кПа; 5 - вакуумний тракт; 6 - вакуумний насос; 7 - блок управління.

Порівняно з побутовими мікрохвильовими печами, лабораторні варіанти забезпечують можливість контролю температури, тиску реакційної

суміші та потужності випромінювання, вони створюють однорідне і стабільне поле і володіють системами перемішування. Це забезпечує можливість рівномірного нагрівання реакційних сумішей. Швидкий нагрів системи і швидке охолодження після закінчення процесу дозволяють контролювати час нагріву, що призводить до отримання відтворюваних результатів. Велику увагу в них приділено безпеці обладнання.

Спучення теплоізоляційного матеріалу на основі рідинного скла проводилося в пластиковій тарі, спеціально призначеній для мікрохвильових печей (тара маркована спеціальним значком «Трикутник зі стрілками по краях (за годинниковою стрілкою), цифрою 05 усередині трикутника і буквами РР під трикутником»).

2.6 Методи дослідження гранульованих та композиційних ТІМ

Фізико-механічні характеристики композиційних ТІМ визначались згідно діючих ДСТУ та міжнародних стандартів ISO: ДСТУ ISO 5016: 2013, ДСТУ Б В.2.7-38-95, ДСТУ Б В.-2.7-105-2000, ДСТУ Б В.2.7-19-95, ДСТУ Б В.2.7-264:2011. Структура спучених матеріалів досліджувалась електронно-мікроскопічним шляхом за допомогою цифрового мікроскопу DELTA OPTICAL BIOLIGHT 200 40х-400х. Визначення середніх розмірів осередків ТІМ і об'ємного вмісту закритих пор проводилося відповідно до технічних умов СТБ 1338, 2002 - "Пенопласты жесткие полиуретановые и полиизоциануратные". Процеси формування структури ТІМ досліджувались за допомогою відомих методик визначення об'ємного фазового складу силікатних дисперсних систем, відповідно до навчального посібника «Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем» (Лотов В.А., Кутугин В.А.). Кінетичні параметри процесу поризації РСК визначались відповідно до фундаментальних теоретичних основ хімічної технології з застосуванням рівняння Б.В. Єрофєєва. ККД процесу спучення визначався відповідно до розрахунку показників ефективності сушарних та НВЧ установок. Рентгеноструктурний фазовий аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-2-0 з використанням рентгенівської трубки з мідним

анодом (Cu-$К_{\alpha}$ випромінювання), умови зйомки рентгенограм: постійна часу S=2,5, діапазон imp/s=$2 \cdot 10^3$. Для аналізу дифрактограм використовувались: «Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов» (по ред. проф. Я.С. Уманского) та база порошкових дифракційних даних, яка заснована на картотеці PDF2. Термогравіметричний (TG), диференційно-термічний (DTA) і диференційно-термогравіметричний (DTG) аналізи проводились у динамічному режимі зі швидкістю нагріву 7,5 °С/хв в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey". Оптимізація технологічних параметрів отримання ТІМ проводилась з використанням трифакторого трирівневого плану експерименту; розрахунки здійснювали в програмному середовищі Statistica 7.0. Дослідження процесу поризації та отримання лабораторних зразків проводилось за допомогою лабораторної МХ установки, виготовленої в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків).

Обробка результатів експериментів здійснена відомими методами математичної статистики. Середні значення досліджуваних показників визначалось на підставі проведення не менш як 3 паралельних дослідів з довірчою вірогідністю 0,9.

Висновки до розділу 2:

У розділі сформульовані **наукові основи** технології отримання рідинноскляних теплоізоляційних матеріалів, які відображені у наступних висновках:

1. Проведено теоретичне обгрунтування вибору компонентного складу РСК для виготовлення гранульованих ТІМ і композиційних матеріалів на їх основі та встановлено, що для отримання ТІМ з високими фізико-механічними характеристиками слід застосовувати рідинне скло з модулем 2,7 – 3,3, яке володіє високою здатністю до спучення, найбільшими в`яжучими властивостями та еластичнісю. Як модифікуючі добавки при виробництві гранульованих матеріалів слід використовувати помірно активні та активні речовини, які сприяють повільному гелеутворенню РСК та

дозволяють проводити її грануляцію з застосуванням розпилювача для текстурованого фарбування. Як отверджувачі при виробництві композиційних матеріалів при температурі навколишнього середовища доцільно використовувати добавки високої активності, такі як портландцемент та напівводний гіпс, які зв`язують надмірну кількість води, що міститься у рідинному склі, з утворенням міцного каменеподібного тіла, підвищуючи міцність ТІМ.

2. Теоретично обгрунтовано вибір компонентного складу РСК для виготовлення гранульованих і композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання і встановлено, що рідинне скло характеризується іонною провідністю та має високу поглинаючу здатність НВЧ випромінювання. А великий вміст води сприяє швидкому розігріванню зразків за рахунок коливального і обертального руху її молекул, в результаті чого швидкими темпами підвищується температура всередині зразків. Речовини оксидного характеру мають оптимальний діапазон електронної провідності, завдяки чому досягається їх максимальна взаємодія з мікрохвильовим полем, та можуть ефективно піддаватися НВЧ нагріву, і отже можуть бути використані як модифікуючі добавки при виробництві даних ТІМ.

3. Встановлено відмінності у компонентному складі РСК для виготовлення композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання та при температурі навколишнього середовища та зазначено, що металеві газоутворювачі відбивають МХ випромінювання, при цьому метал не нагрівається, тому алюмінієву пудру неможливо використовувати як газоутворювач у РСК, яка спучується під дією НВЧ випромінювання, більш ефективний, в цьому випадку, водний розчин пероксиду водню, оскільки за підвищених температур інтенсивніше відбувається його розкладання. Алюмінієва пудра ефективна при виробництві ТІМ при температурі навколишнього середовища, оскільки здатна одночасно грати роль водозміцнюючого отверджувача. Значення чинника діелектричних втрат оксидних речовин різко зростає з підвищенням температури, тому

застосування оксиду цинку у композиціях, що спучується під дією НВЧ випромінювання достатньо ефективно. До того ж атоми Zn при температурах 120-130 ^{0}C здатні заміщати атоми кремнію в кремнієкисневих тетраедрах з утворенням кислотного центру зі зв`язаним катіоном натрію, нездатним до гідролітичного вилуговування. Гідратація портландцементу у системі зв`язуючого прискорюється із залученням НВЧ випромінювання з утворенням плівок обезводнених гідросилікатів кальцію і натрію, які перешкоджають повноцінному протіканню хімічних реакцій гідролізу. Застосування цементу доцільно при отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища, оскільки він зв`язує у своїй структурі надмірну кількість води РС. ПАР, які застосовуються як піностабілізатори при виробництві ТІМ під дією НВЧ випромінювання повинні володіти термічною стійкістю при температурах процесу, тому ПВАД не може застосовуватись при отриманні таких ТІМ внаслідок її термодеструкції при температурі ~ 130 ^{0}C, а може використовуватись тільки при отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища. Ефективним для стабілізації спученої системи є використання неіоногенних ПАР, таких як ОП-10, які володіють середньої піноутворюючою здатністю, оскільки підвищене піноутворення буде сприяти зниженню міцності ТІМ. ОП-10 є темростабільною за температур процесу, але при підвищенні температури зменшується адсорбція ПАР, що призводить до зниження стабільності спученої системи, тому концентрація ПАР при НВЧ спученні повинна бути вищою ніж у разі отримання ТІМ за температури навколишнього середовища.

4. Встановлено, що при формуванні гранул при введенні модифікуючих добавок значеннях pH > 10, тому початковий етап формування матеріалу буде представляти собою агрегацію окремих часток кремнезему у короткі ланцюги, з подальшою просторовою конденсацією силікатів з утворенням розгалужених кластерів, характерних для лужного середовища. Далі при підвищенні температури при випаровуванні води

відбувається коагуляція силікату та подальша поліконденсація, з утворенням більш високого ступеня конденсації.

5. Теоретично визначено, що спучення рідинного скла, незалежно від силікатного модуля, практично повністю завершується при нагріванні до 200-250 ^{0}C, тобто до температури, яка відповідає максимальному видаленню вільної і адсорбційної води. Підвищення температури до 400-500 ^{0}C призводить до закріплення структури рідинноскляного матеріалу в результаті кристалізації продуктів спучення. Подальше підвищення температури теплової обробки мало відбивається на інтенсивності спучення рідинноскляних матеріалів і призводить лише до підвищення енерговитрат.

6. Визначено, що для зменшення впливу вільної та адсорбційної води на процес спучення, ефективними є наступні прийоми: введення до складу РСК мінеральних добавок, які сприяють повільному гелеутворенню РС, отримання гранул шляхом коагуляції РС у розчині хлориду кальцію, попередня сушка гранул, перед спученням, до залишкової вологості ~50 %, які і забеспечують рівномірну поризацію матеріалу та утворення однорідної та переважно закритопористої структури.

РОЗДІЛ 3
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАНУЛЬОВАНОГО ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА

Розширення номенклатури, підвищення якості і конкурентної здатності вітчизняних теплоізоляційних матеріалів і виробів є пріоритетними напрямками модернізації, інноваційного розвитку будівельного комплексу. Вельми перспективним можна назвати інноваційний проект із створення і використання гранульованих утеплювачів на основі рідинного скла. Специфіка пористої структури (переважання закритої пористості зерен, наявність міжзернових порожнеч) сприяє забезпеченню їх гарних теплотехнічних властивостей. Такі гранульовані матеріали можуть бути використані як самостійна насипна теплоізоляція, так і як заповнювач при виробництві композиційних матеріалів.

Як було зазначено вище, теплопровідність і будівельно-експлуатаційні властивості утеплювачів, в тому числі і зернистих, у вирішальній мірі залежать від обсягу пористості, характеру пористої структури, характеристик пор і твердої фази. Найбільш широкі можливості регулювання пористої структури спостерігаються у зернистих теплоізоляційних матеріалів на основі спученого рідинного скла, що обумовлено специфікою властивостей останнього [39].

Відповідно до поставлених завдань вибору компонентного складу і технології для отримання гранульованого ТІМ на основі рідинного скла були досліджені властивості і вивчений процес поризації РСК.

РСК отримують при змішуванні рідинного натрієвого скла з цільовими добавками. Відповідно до [73] такі добавки за дією, що чиниться на рідинне скло ділять на наступні групи:

1. Інертні по відношенню до рідинного скла, що виконують роль каркасоутворюючого елементу в готовому виробі [238-239];

2. Гелеутворюючі - викликають реакцію гелеутворення рідинного скла, руйнуючи, таким чином, його полімерну структуру [240-241];

3. Термореактивні добавки, які не взаємодіють з рідинним склом, і при нагріванні розкладаються, виділяючи газоподібні продукти [72, 242-244].

Вплив добавок першої групи залежить від природи речовини і дисперсності. Поки добавка коректно входить до складу РСК, не руйнуючи колоїдної структури рідинного скла, вона буде чинити дію, що впорядковує макроструктуру теплоізоляційного матеріалу і підвищує його фізико-механічні показники. Коли об'ємний вміст добавки перевищить граничне для даної речовини значення, рідинне скло коагулює з виділенням води і утворенням кремнегелю, що негативно позначається на здатності РСК до поризації, тому що хімічно зв'язана вода, за рахунок якої відбувається спучення, переходить у вільний стан і в процесі нагрівання тільки випаровується. До таких добавок відносяться тонкодисперсний кварцевий пісок, трепел, діатоміт, крейда (кальцій вуглекислий), пісок, тальк, маршаліт, каолін, оксид алюмінію, азбестовий пил дегідратований бурий залізняк (Fe_2O_3, MgO, CuO та ін.).

Гелеутворюючі речовини другої групи вводяться до складу РСК з метою швидкого збільшення її в'язкості і підвищення технологічності процесу - отриманий гель простіше гранулювати і поміщати в форми. Однак, при значному вмісті гелеутворюючої добавки підвищується ступінь полімеризації кремнекисневних аніонів (ККА) в гідрогелі, через перехід частини води з силанольної в молекулярну, що ускладнює термічне спучення, а при занадто високій концентрації, взагалі може зробити неможливим. Відповідно збільшується середня густина виробів, знижуються їх теплоізоляційні характеристики. Таким чином, такі добавки необхідно вводити в невеликій, строго дозованій кількості. Прикладом відомих гелеутворювачів є: кремнефтористий натрій, етиловий спирт, борна кислота і багато водорозчинних солей лужноземельних і важких металів. Також

гелеутворення викликають розчини солей лужних металів, наприклад, NaCl, KNO_3, $NaHCO_3$, Na_2SO_4 [72].

Термореактивні (газоутворюючі) добавки здатні виділяти гази в результаті термічного розкладання, тим самим сприяючи утворенню пористої структури гранул. Для отримання рівномірної пористої структури гранул спучувана РСК під час виділення газу повинна характеризуватися відносно високою в'язкістю в цілях відвертання розриву осередків, що утворилися, а також низьким поверхневим натягом, щоб уникнути об'єднання дрібних пор у більші осередки (мимовільний процес зниження вільної поверхневої енергії системи). Понизити поверхневий натяг рідинноскляної маси, стабілізувати дрібнопористу структуру, що утворилася, вдається за рахунок застосування газоутворюючих добавок, що мають малу хімічну спорідненість з рідкою фазою скла, які концентруються на поверхні розділу фаз, між газоподібною і рідкою фазами, і чинять поверхнево-активну дію [245].

3.1 Вивчення впливу мінеральних добавок на властивості гранульованого матеріалу [246-249]

У сировинну базу для виробництва гранульованих матеріалів входять: рідинне скло, дрібнодисперсні мінеральні та спеціальні добавки.

Призначення дрібнодисперсних мінеральних добавок - отощення рідинноскляної суміші, необхідне для досягнення її оптимальних реологічних характеристик і підвищення міцності матеріалу. З цією метою були використані добавки помірно активної та активної дії, які повільно переводять рідинне скло у гелеподібний стан та не руйнують його полімерну структуру. Для виготовлення гранул були використані стандартні мінеральні добавки, які використовують у РСК, це оксидні сполуки: заліза (III) оксид, оксид цинку, каолін та вуглекислі солі: доломіт, кальцій вуглекислий. Дані добавки виконують роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів. Рецептури композицій наведені в таблиці 2.2.

Гелеутворюючі добавки, які сприяють швидкої коагуляції РСК, не застосовувались, оскільки така композиція швидко втрачає текучість та

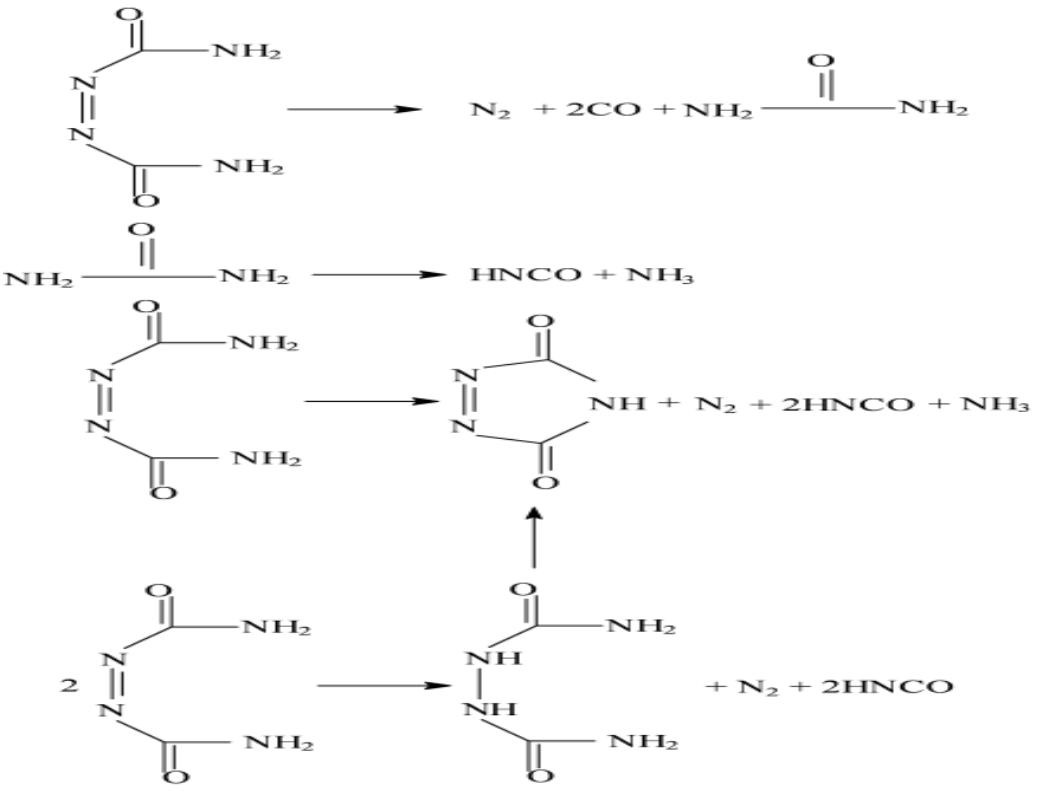
забиває філь`єру, через яку проводиться грануляція, такі добавки переважно використовують при грануляції суміші на шнековому екструдері. До того ж отримані з їх застосуванням гранули, мають меншу міцність та поризаційну здатність.

З метою зниження середньої густини гранул та підвищення їх пористості застосовують термореактивні добавки. У роботі були використані добавки різної природи та механізму дії з низькими температурами розкладання:

1. Термореактивна добавка неорганічної природи - натрію гідрокарбонат з $t_{розкл} \approx 60\ ^0C$ [250]:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O \qquad (3.1)$$

2. Термореактивна добавка органічної природи – азодикарбонамід з $t_{розкл} \approx 210\ ^0C$ [251]:



(3.2)

3. Інтеркальований графіт з $t_{розкл} \approx 250\text{-}300\ ^0C$.

Інтеркальований графіт (ІГ) - з'єднання графіту, що отримується впровадженням в міжшаровий простір кристалічної решітки графіту молекул і іонів певних речовин (інтеркалантів), іноді в присутності активаторів (як правило, окислювачів). Отримують його обробкою графіту в окислюючому розчині на основі концентрованих сірчаної, соляної, азотної кислот.

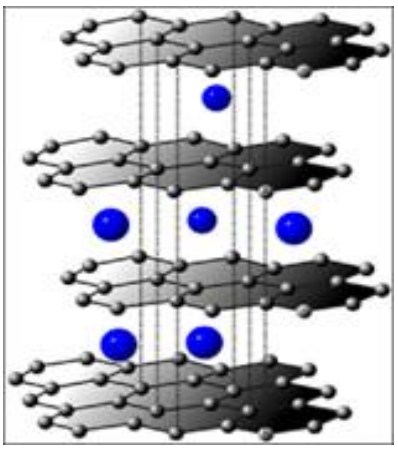


Рис. 3.1 Структура інтеркальованого графіту

Механізм спучення ІГ полягає в тому, що при нагріванні відбувається термічне розширення міжшарової відстані вуглецевої матриці. Це сприяє максимальному видаленню летких продуктів деструкції з поверхні і з глибинних шарів через пори, що відкрилися. Видаленню летких речовин, що утворюються, з внутрішнього об'єму часток ІГ передує утворення газових бульбашок (міхурів). Наростання тиску газу в них із збільшенням температури призводить до наступних деформацій графітових шарів при тепловому ударі: утворенню тріщин в чешуйках і скручуванню шарів [252].

3.1.1 Вплив модифікуючих добавок на в'язкість рідинноскляної композиції [246]

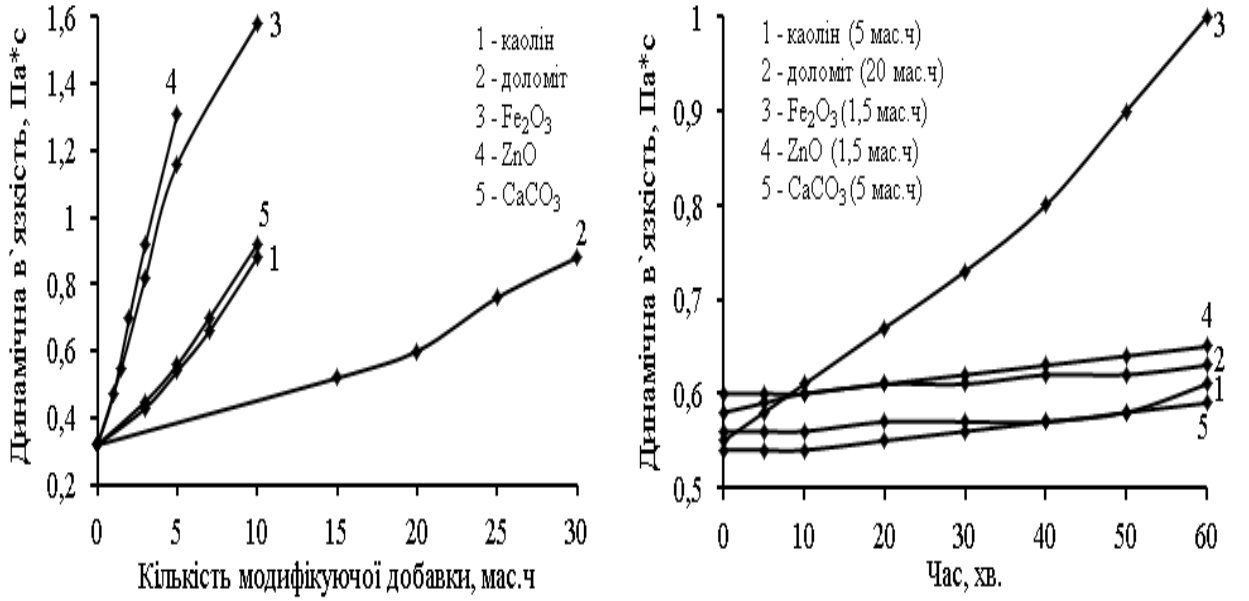
Особливістю хімії розчинів силікатів є те, що результат взаємодії реагентів залежить не тільки від їх хімічної природи, а й від цілого ряду нехімічних факторів: порядку змішування реагентів, їх початкової концентрації, швидкості перемішування і т. п. Загальна причина цієї групи

явищ - гелеутворення на межі розділу взаємодіючих або змішуємих фаз. Це призводить до ускладнень при гомогенізації реакційної системи і до зростання ролі дифузійних процесів, що передують хімічній взаємодії реагентів. Тому різні технологічні прийоми, які використовуються при забезпеченні взаємодії реагентів, можуть відігравати вирішальну роль у створенні систем з заданими властивостями. Основними такими технологічними прийомами є перемішування та диспергування РСК перед початком їх спучення.

Для успішної поризації РСК повинні мати здатність незворотньо деформуватися без порушення безперервності. Пористість матеріалу та структура пор, що утворюються при спученні залежить від кількості газової фази, що утримується масою. В цьому процесі необхідно контролювати основний реологічний показник для даних систем, а саме їх в`язкість. Необхідність контролю реологічних властивостей силікатних композицій при виробництві гранульованих матеріалів шляхом рідинної їх грануляції у середовищі хлориду кальцію за допомогою розпилювача для текстурованого фарбування пояснюється тим, що вони повинні мати міцну коагуляційную структуру, а також зберігати стабільність в процесі грануляції.

Динамічну в’язкість зразків визначали відповідно до ГОСТ 1929-87 за допомогою віскозиметра ротаційного типу Brookfield DV-II+Pro у диапазоні завантаження шпінделей 25-85%. Вимірювання в`язкості здійснюється за допомогою перерахунку крутячого моменту, необхідного для обертання шпінделя приладу з постійною швидкістю при занурюванні його у досліджуване середовище.

Залежність в'язкості композицій від типу і кількості модифікуючої добавки та її витримки в часі представлена на рис. 3.1.



а) б)

Рисунок 3.1 Залежність в'язкості композицій від: а) типу і кількості модифікуючої добавки; б) її витримки в часі

Для якісного пропускання композиції крізь філь`єру її динамічна в'язкість повинна складати 0,5-0,7 Па*с, щоб відбувалось її каплепадіння при проходженні крізь філь`єру, а не вільне витікання суміші, це дозволяє сформувати гранули правильної круглої форми. При визначенні зміни в`язкості композиції в часі застосовувалась оптимальна за в`язкістю кількість модифікуючої добавки.

В`язкість РСК в найбільшій мірі залежить від адсорбційної і катіонобмінної здатності модифікуючої добавки та від розміру її часток. Як видно з рис. 3.1 найбільше значення в'язкості мають композиції з вмістом заліза (III) оксиду, який характеризується достатньо великим розміром часток 0,7 мкм і більше. Так, в'язкість такої композиції зростає від 0,55 до 1,58 Па*с (при 1,5 і 10 мас.ч добавки відповідно). Вимірювання в'язкості композиції з вмістом заліза (III) оксиду ускладнюється тим, що без інтенсивного перемішування така добавка миттєво випадає в осад з утворенням нерозчинних силікатів заліза. Вочевидь Fe_2O_3 локально змінює pH на контакті «розчин - зерно», в результаті відбувається утворення поверхневих

сполук. Така композиція нестабільна в часі, тому її застосування при гранулюванні РСК шляхом розпилювання неможливо.

Особливість застосування доломіту обумовлена перш за все найбільшим серед наведених добавок розміром часток - більше 1 мкм. Доломіт є грубодисперсним мінералом, тому для досягнення необхідної в'язкості рідинноскляної суміші необхідно ввести найбільшу кількість даної добавки. При вмісті доломіту менш ніж 15 мас.ч, готову РСК неможливо використовувати для грануляції через малу в'язкість і підвищену текучість. В'язкість такої композицій збільшується в оптимальному інтервалі від 0,5 до 0,7 Па*с при 15 - 23 мас.ч доломіту.

Дрібнодисперсні модифікуючі добавки, такі як каолін і кальцій вуглекислий, з розміром часток 0,2-0,4 мкм і 0,4-0,6 мкм відповідно вводяться в значно меншій кількості, тому що вони добре загущують композицію. Так для забезпечення оптимальної в`язкості від 0,5 до 0,7 Па*с, їх слід вводити у кількості 5-7 мас.ч.

Такі кальцій- і магнійвмісні сполуки, як кальцій вуглекислий і доломіт міцно утримують іони Ca^{2+} (Mg^{2+}) у своїй структурі, тому вони практично інертні по відношенню до РС, і їх суміші з рідинним склом можуть залишитися без видимих змін довгий час (близько доби). Каолін більш активний по відношенню до РС ніж доломіт та кальцій вуглекислий, оскільки він швидше утворює коагуляційні зв`язки у дисперсійному середовищі, завдяки наявності крім іонів Ca^{2+} ще і іонів Al^{3+} , який виявляє більшу катіонобмінну здатність. Однак перемішування композиції з каоліном ускладнюється його зниженою змочуваністю РС, оскільки каолін має малу адсорбційну здатність, і перед тим, як застосовувати дану композицію (в тому числі і вимірювати в'язкість) її слід витримати 10-15 хв для надання суміші однорідності, що не є технологічним. Композиції з каоліном, як і з зазначеними модифікуючими добавками стабільні в часі впродовж доби.

Найбільшу катіонобмінну здатність виявляють іони Zn^{2+} , оскільки для досягнення необхідної в`язкості його слід вводити у найменшій кількості 1,5-

2 мас.ч. Композиція з використанням оксиду цинку з розміром часток 0,4-0,6 мкм є нестабільною в часі, тому що даний наповнювач є найбільш активним по відношенню до РС і викликає його гелеутворення швидше ніж інші добавки. Максимальна кількість оксиду цинку в композиції, при якій її можна пропускати крізь філь`єру з діаметром отворів 1 мм, становить 5 мас.ч, причому таку композицію слід використовувати протягом 1-2 хв після приготування, так як в подальшому вона переходить в гелеподібний стан. Застосування невеликої кількості оксиду цинку (1,5-2 мас.ч) дозволяє отримати стабільну в часі композицію (впродовж 1-2 годин) та забезпечує оптимальну в`язкість РСК для подальшої її рідинної грануляції, яка складає 0,5-0,67 Па*с. Гелеутворення РСК обумовлено амфотерним характером оксиду цинку, який здатний проявляти кислотні властивості. Продукти взаємодії оксиду цинку з РС представляють собою суміш гідроксидів, силікатів і основних солей в аморфному стані. Взаємодія розчинів лужних силікатів із сполуками полівалентних металів, таких як цинк, легко викликає утворення осадів малорозчинних гідроксидів металів. Отриманий гідроксид цинку має вигляд студенистого осаду, оскільки у місцях контакту фаз pH різко змінюється, тому що іони гідроксиду поглинаються катіонами цинку, що сприяє полімеризації кремнезему. Поверхня студенистих осадів більш розвинена і схильність до адсорбції і співосадження різних іонів більше. Так оксид цинку осаджує кремнезем з розчинів рідинних стекол, а підвищення концентрації SiO_2 у розчині пришвидшує його полімерізацію [214].

Таким чином, ZnO виконоє роль модифікатора коагуляційно-кристалізаційних процесів та сприяє сповільненню гелеутворення, що збільшує час досягнення рівноважного стану і забезпечує оптимальну в’язкість суспензії для подальшої її поризації та дозволяє зберегти полімерну структуру РС, яка позитивним чином відбивається на фізико-механічних властивостях ТІМ.

3.1.2 Вплив мінеральних добавок на кількість води, що видаляється при спученні [246]

Відомо, що рідинне скло, яке випускається промисловістю за рахунок нанодисперсного аморфного кремнезему, що міститься в ньому, при температурній обробці здатне структуруватися з утворенням пор, розділених міжпоровими перегородками. Якість отриманої пористої структури гранули безпосередньо пов'язана зі способом видалення присутньої в РС в надмірній кількості (50-60 %) хімічно не зв'язаної води. Нерівномірне або з високою швидкістю її видалення призводить до утворення крупнопористої, часто з міжпоровими «дірками», структури. Ефективним способом стабілізації процесу є зміна вмісту твердої фази в РСК, яка досягається введенням різних мінеральних добавок. Ефект від їх застосування визначається контактною взаємодією мінеральної добавки зі зв'язуючим: чим питома поверхня першої більше, тим менша її кількість потрібна для рівномірного розподілу рідкої фази в суміші і стабілізації процесу видалення вільної води [243].

За уявною простотою цього процесу, ховаються вельми складні проблеми технологічного характеру, обумовлені, перш за все, високим вмістом води у самому рідинному склі. Наприклад, вихідне рідинне скло з густиною 1450 кг/м^3 і модулем 3 містить близько 55% (мас.) рідкої фази і 45% (мас.) твердої [72]. В зернистому матеріалі, виготовленому з чистого рідинного скла, вміст вільної не зв'язаної води становить не менше 25%. При додаванні мінеральної добавки, як було зазначено вище, кількість твердої фази у вихідній РСК зростає, отже, вміст вільної води падає. Але, так як ефективне пороутворення відбувається лише при видаленні зв'язаної молекулярної води, можна зробити висновок, що для отримання спученого гранульованого матеріалу кількість води, що видаляється при спученні, не повинна бути менше 25%.

Рідинне скло, внаслідок високої дисперсності його твердої фази, знаходиться в метастабільному, нестійкому стані і будь-які зовнішні енергетичні впливи викликають досить сильні зміни його складу і

властивостей, аж до повного руйнування і деградації. Мінеральні добавки або добавки хімічних речовин, що використовуються при приготуванні РСК, викликають індивідуальну реакцію рідинного скла на кожну добавку, що вводиться. Тонкодисперсні мінеральні добавки, що вводяться до складу РСК в кількості більше 8-10 % (мас.), адсорбуючи на своїй поверхні іони РС або пов'язуючи диполі вільної води, викликають або гелеутворення в РС, або розрідження суміші [244].

Кількість видаленої при спученні води і летких продуктів розкладання термореактивних добавок при отриманні гранульованого матеріалу наведена на рис. 3.2. При виготовленні зразків з термореактивною добавкою для забезпечення потрібної для гранулювання в`язкості РСК до її складу крім даної дабавки вводиться модифікуюча добавка - оксид цинку у кількості 1,5 мас.ч. Спучення гранул проводилось в НВЧ установці при потужності випромінювання 650 Вт.

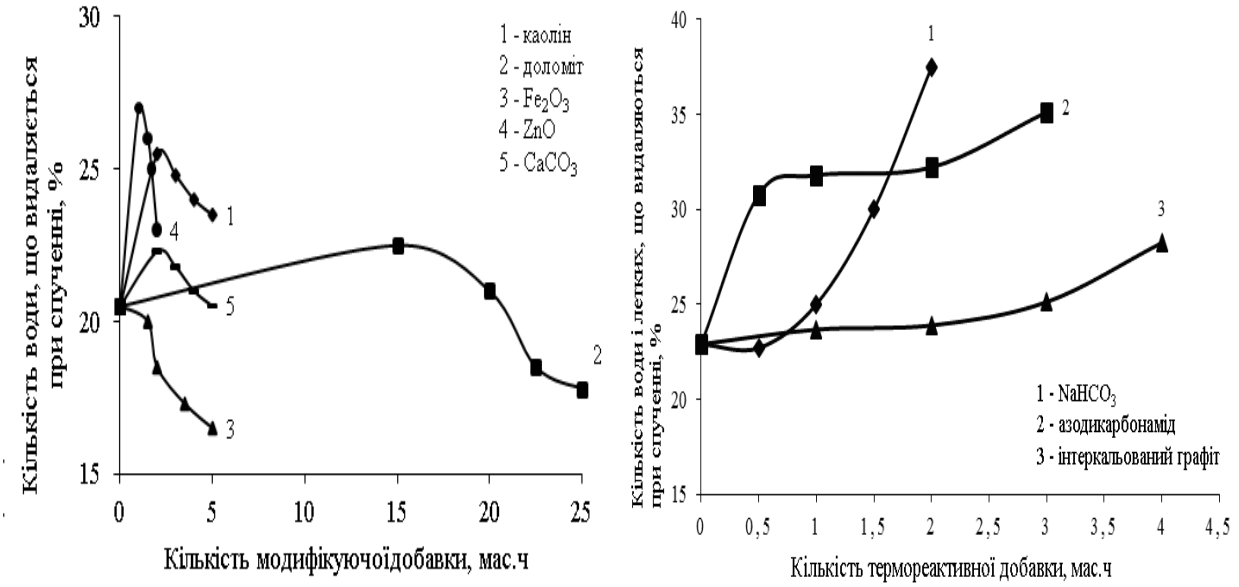


Рисунок 3.2 Залежність кількості видаленої при спученні води і летких від виду і кількості: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

З рис 3.2 (а) видно, що для всіх видів модифікуючої добавки зі збільшенням її кількості росте кількість води, що видаляється при спученні.

При малих кількостях добавки (1,5-2 мас. ч ZnO, 2-3 мас.ч каоліну та $CaCO_3$) відбувається зміцнення міжпорових стінок в структурі гранули – така добавка служить каркасоутворюючим елементом і видаленню адсорбційної води перешкоджають зміцнені стінки, в той час як вільна вода легко видаляється при кімнатній температурі, і у спученні бере участь тільки зв'язана, що позитивно впливає і на одержувану пористу структуру, і на тривалість процесу. Збільшена кількість мінеральної добавки надає разупорядковуючу дію на макроструктуру матеріалу, руйнуючи її, як наслідок, хімічно зв'язана вода переходить у вільний стан і може видалитися навіть при низьких температурах нагріву.

Найнижчими показниками кількості води, що перейшла в пар в процесі спучення, характеризуються гранули з вмістом заліза (III) оксиду, оскільки питома поверхня даної добавки мала (13,82 $м^2/г$) для рівномірного розполілу рідкої фази у РСК. Так при кількості добавки 1,5-5 мас.ч показник становить 17-20 %. Застосування заліза (III) оксиду сприяє зміцненню внутрішнього каркасу в гранулі настільки, що утворення пор практично неможливо. Кальцій вуглекислий є дрібнодисперсним, його питома поверхня дорівнює 20 $м^2/г$, і, як зазначено вище, для досягнення необхідних реологічних характеристик вихідної РСК, дана добавка застосовувався в малих кількостях. Однак, при зазначеному вище вмісті кальцію вуглекислого вихідна РСК зазнає такої модифікації, що кількість утвореної твердої фази перешкоджає вільному пороутворенню і при вмісті добавки 3-5 мас.ч кількість видаленої води становить 20,5-21,8 %. Доломіт є крупнодисперсним мінералом, тому його вміст у вихідній РСК найбільш високий, це призвело до руйнування колоїдної структури рідинного скла і переходу частини молекулярної води в вільну, внаслідок чого був отриманий високий показник виходу води з матеріалу, який складає 21-22,5% при 15-20 мас.ч добавки.

Досить високими показниками кількості води, що видаляється при спучені, характеризуються гранули з каоліном, при вмісті добавки 3-5 мас.ч кількість видаленої води складає 23,5-24,8 %, обумовлено це достатньо

великою питомою поверхнею каоліну, яка становить 29 $м^2/г$. Каолін сприяє утворенню не тільки міцної зовнішньої скоринки на поверхні гранул після сушки матеріалу, а й зміцненого внутрішнього каркасу, що перешкоджає утворенню великих пор і інтенсивному випаровуванню зв'язаної води.

Для гранульованого матеріалу, що містить оксид цинку показники кількості видаленої води найбільші, так при збільшенні вмісту модифікуючої добавки від 1 до 2 мас.ч показник незначно падає з 27 до 23 %, що свідчить про високу в'язкість вихідної РСК внаслідок коагуляції рідинного скла і утворення достатнього вмісту твердої фази, що призвело до найбільш повного виходу молекулярної води під час спучення. До того ж він характеризується найбільшою питомою поверхнею, яка дорівнює 35 $м^2/г$. Даний факт дозволяє зробити висновок, що оксид цинку в цілому є найбільш оптимальним модифікатором з точки зору здатності РСК до спучення, оскільки для збереження поризаційної здатності РСК необхідно, щоб перехід вихідної РСК у в`язкий стан досягався при максимальному збереженні вихідної структури РС. Для цього необхідно, щоб хімічна обмінна взаємодія на етапі формування РСК була мінімальною. Цій вимозі задовольняє ZnO, іони Zn^{2+} виявляють оптимальну катіонобмінну здатність та забезпечує оптимальну в'язкість суспензії для подальшої її поризації.

Відповідно до даних [73] у технологічному процесі виробництва гранул рідинне скло проходить стадію гелеутворення, для чого використовували спеціальні добавки (наприклад хлорид кальцію і натрію), які сприяють виділенню кремнегелю, різко зменшують життєздатність РС, руйнуючи його полімерну структуру, тому вказані добавки змішують з інертним мінеральним наповнювачем та вміст обох достатньо великий (2-5 мас.ч). Тому для збереження життєздатності і поризаційної здатності композиції гелеутворюючі добавки слід вводити у вигляді сухих тонкодисперсних порошків, що сповільнює дифузійні процеси іонного обміну між реагуючими компонентами суміші і збільшує час досягнення рівноважного стану.

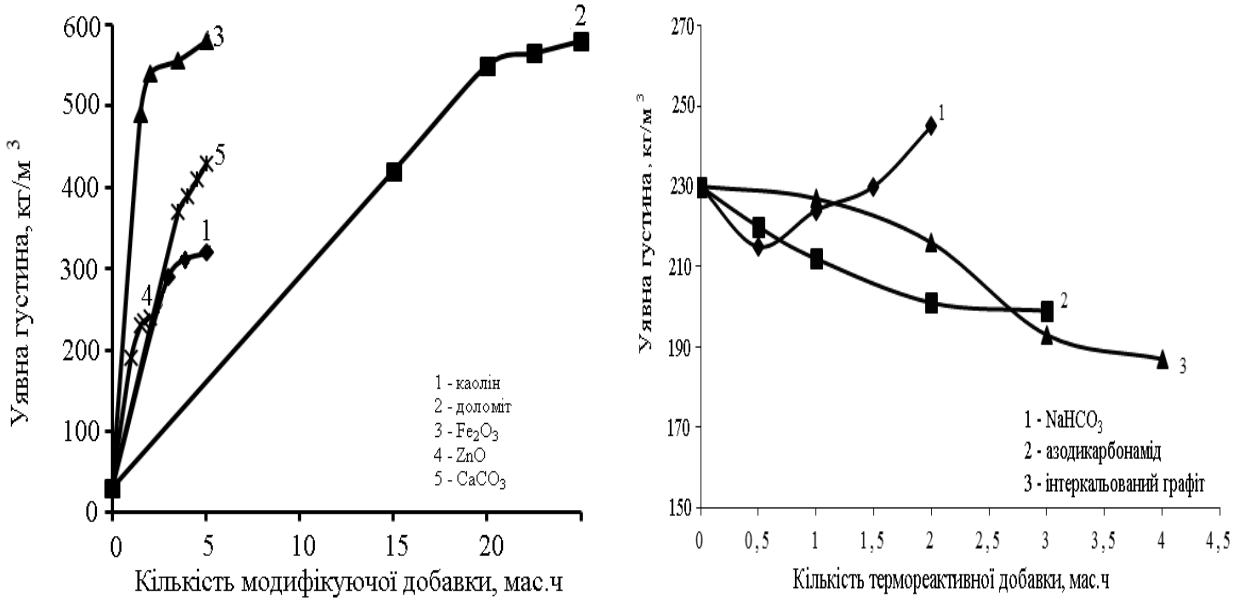
Виходячи з даних рисунку 3.2 (б) видно, що кількість води і летких, що видаляються при спученні, прямопропорційно залежить від вмісту термореактивної добавки. Оскільки в даному випадку видаляється не лише вільна і зв'язана вода, а і леткі продукти розкладання газоутворювачів, то високий вміст термореактивної добавки провокує інтенсивне утворення відкритих пор, що поєднуються, в структурі гранул і, як наслідок, високі показники видаленої води і летких. Так, зразки з гідрокарбонатом натрію мають найбільший показник видаленої води і летких, який збільшується від 22,7 % до 37,5 %, при введенні в композицію 0,5-2 мас.ч добавки, тобто застосування цього газоутворювача призводить до інтенсивного утворення відкритих пор і їх з'єднання між собою. Найменший показник кількості видаленої води і летких мають зразки з інтеркальованим графітом, який коливається в межах 23,67 - 28,24 % при введенні в композицію 1 - 4 мас.ч такої добавки. Такий низький показник обумовлений механізмом спучення інтеркальованого графіту, який описаний далі. Так, інтеркальовані з'єднання графіту дуже нестійкі, тому легко розкладаються під дією води, причому реакція протікає з великою швидкістю і призводить до утворення аддукту, що називається окисленим графітом (ОГ). В процесі термообробки ОГ в міжкристалітній області, за рахунок утворення газоподібних продуктів при розкладанні впроваджених речовин, виникає внутрішньошаровий диспергуючий тиск. При цьому продукти розкладання у вигляді газової фази виходять з графітової матриці як уздовж графітового шару, так і перпендикулярно до нього. В результаті відбувається розрив і зрушення графітових шарів зі значним збільшенням об'єму аж до утворення піноподібної структури [241].

3.1.3 Вплив мінеральних добавок на основні фізико-механічні характеристики гранульованих матеріалів [232-237, 246-249, 254]

Розрізняють два види густини пористих матеріалів - дійсну і уявну. На відміну від дійсної густини, при вимірюванні якої обсяг відкритих пор виключається із загального об`єму зразка, уявна густина - це маса зразка,

поділена на його об`єм, що включає пори. Для непористих матеріалів ці дві густини збігаються, а для пористих - розрізняються.

Залежність уявної густини від кількості і типу мінеральної добавки приведена на рис. 3.3.



а) б)

Рисунок 3.3 Залежність уявної густини від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

Виходячи з даних рисунка 3.3 (а), можна зробити висновок, що найменша уявна густина спостерігається у гранульованого матеріалу, для виготовлення якого використовували каолін і оксид цинку. Уявна густина матеріалу з каоліном зростає від 290 до 320 кг/м^3, при введенні від 3 до 5 мас.ч добавки, оскільки сам каолін має найменшу питому вагу 2,58 г/см^3. Уявна густина гранульованого матеріалу з оксидом цинку має найменше значення не дивлячись на його найбільшу серед наведених добавок питому вагу (5,61 г/см^3), оскільки оксид цинку вводиться у найменшій кількості для запобігання різкого зростання в'язкості композиції. Так, при введенні його від 1 до 2 мас.ч уявна густина збільшується від 190 до 240 кг/м^3. Дані

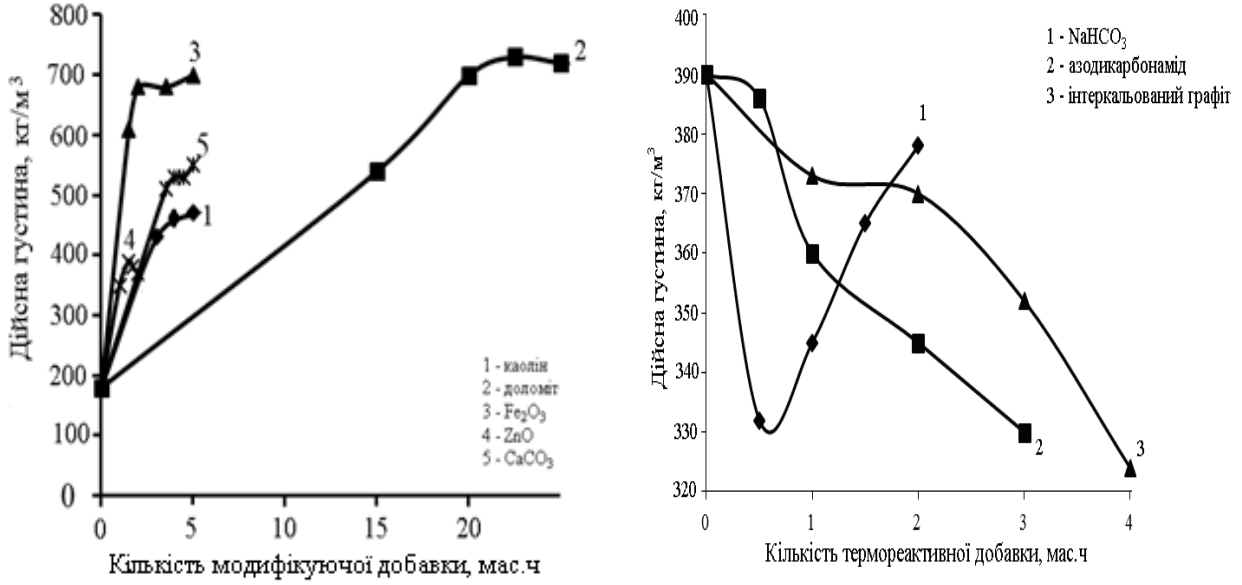
модифікатори сприяють інтенсивній поризації матеріалу при збереженні достатньо високої міцності.

Найбільші показники уявної густини мають гранули з використанням заліза (III) оксиду, який характеризується високою питомою вагою 5,24 г/см^3 і доломіту, не дивлячись на те, що питома вага його майже вдвічі менша 2,85 г/см^3, але вміст доломіту у РСК занадто високий. Їх уявна густина варіюється в межах від 490 до 580 кг/м^3 при 2-5 мас. ч заліза (III) оксиду і 18-25 мас.ч доломіту. Проміжне положення займають гранули з кальцієм вуглекислим, питома вага якого невисока - 2,72 г/см^3, їх уявна густина складає 370 - 440 кг/м^3 при вмісті 3-5 мас. ч добавки. Дані модифікатори викликають надмірне зміцнення міжпорових стінок усередині гранули, що перешкоджає утворенню нових осередків і збільшенню вже існуючих. Як наслідок, спучена гранула буде мати високі показники міцності, але при цьому високу густину і малу пористість.

Виходячи з даних, зображених на рис. 3.3 (б) видно, що зі збільшенням вмісту термореактивної добавки у РСК уявна густина гранул, що містять інтеркальований графіт і азодикарбонамід різко зменшується при збільшенні кількості даних добавок, оскільки вони сприяють підвищенню пористості зразків. Найменшу уявну густину мають зразки з вмістом інтеркальованого графіту, вона змінюється від 227 кг/м^3 при вмісті в гранулах 1 мас.ч добавки до 187 кг/м^3 при вмісті графіту 4 мас.ч. Також низькою уявною густиною характеризується матеріал з вмістом азодикарбонаміду, її значення складають 220-200 кг/м^3 при кількості газоутворювача 0,5-3 мас.ч, а дійсної 386 - 330 кг/м^3. Але застосування такої добавки має істотний недолік: вже на третій хвилині спучення в мікрохвильовому полі зразки запалюються. Такий ефект є наслідком того, що в процесі розкладання азодикарбонаміду в довкілля виділяється близько 30 % монооксиду вуглецю, при цьому граничний його вміст, при якому починається займання, складає близько 12 %.

У випадку гідрокарбонату натрію уявна густина гранул зменшується до вмісту добавки порядка 0,5 мас.ч. Далі при підвищенні вмісту гідрокарбонату натрію від 0,5 до 2 мас.ч, спостерігається різке збільшення значення уявної густини від 215 до 245 кг/м^3, що обумовлено значним зростанням в'язкості РСК при збільшенні кількості термореактивної добавки. Гідрокарбонат натрію в цьому випадку діє також і як отверджувач для РС, тобто він не лише взаємодіє з лугом, знижуючи його вміст, але сприяє виділенню кремнекислоти з РС, яка в тверднучій системі помітно ущільнює її, підвищуючи в'язкість суміші і знижуючи пористість гранул.

Залежність дійсної густини від кількості і типу мінеральної добавки приведена на рис. 3.4.



а) б)

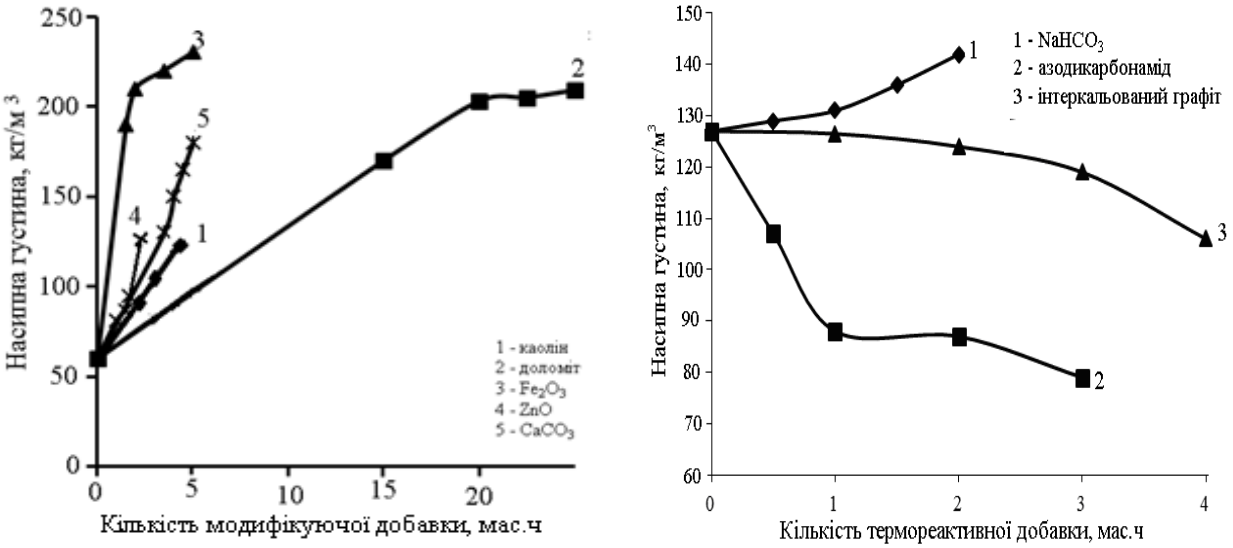
Рисунок 3.4 Залежність дійсної густини від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

З даних рисунка видно, що характер кривих залежності дійсної густини від вмісту добавки аналогічний. Найвищі показники дійсної густини також має матеріал на основі доломіту і заліза (III) оксиду. Їх значення зростають від 600 до 700 кг/м^3 для 17-25 мас. ч доломіту і 2-5 мас. ч заліза (III) оксиду. Це можна пояснити високим вмістом добавки у РСК при використанні

доломіту і високою питомою вагою при використанні заліза (III) оксиду, що в свою чергу призвело до утворення важкорозчинних силікатів і зменшення кількості і розміру пор. Найнижчі показники дійсної густини у гранул з вмістом каоліну (430-480 кг/м^3) і оксиду цинку (350-390 кг/м^3). Отримані результати пояснюються тим фактом, що каолін і оксид цинку надають вихідній РСК рівноважну в'язкість і підвищену здатність до поризації, при якій у спученому матеріалі утворюється дрібно- та закритопориста структура.

У разі застосування термореактивних добавок значення дійсної густини складають 320-280 кг/м^3 для інтеркальованого графіту і азодикорбонаміду. При вмісті в композиції 0,5 мас.ч гідрокарбонату натрію, дійсна густина отриманих зразків спочатку падає в порівнянні з густиною гранул без вмісту такої добавки і складає 332 кг/м^3. Потім, при зростанні вмісту гідрокарбонату натрію до 2 мас.ч збільшується в'язкість суміші, і як наслідок дійсна густина спучених гранул до 378 кг/м^3.

Насипна густина є характеристикою ущільнення гранульованих, порошкоподібних матеріалів. Залежність насипної густини від кількості і типу мінеральної добавки показана на рис. 3.5.



а) б)

Рисунок 3.5 Залежність насипної густини від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

Найменшими показниками насипної густини характеризуються зразки гранул з вмістом каоліну і оксиду цинку, зі збільшенням вмісту модифікуючої добавки в композиції даний показник зростає від 80 до 127 кг/м^3 у випадку 3-5 мас. ч каоліну і 1-2 мас.ч оксиду цинку. Такі низькі показники насипної густини свідчать про досить великий об`єм спучених гранул, а, значить, і високу порізаційну здатність даних РСК. При застосуванні інших добавок, значення насипної густини перевищує 150 кг/м^3, що говорить про складність процесу спучення гранульованих РСК у даному випадку.

Що стосується термореактивних добавок, то значення насипної густини збільшується лише у випадку застосування гідрокарбонату натрію, і складає 130 - 142 кг/м^3 при 0,5 - 2 мас. ч дабавки, що обумовлено швидким гелеутворенням РСК, яке обмежує спучуваність гранул. Насипна густина зразків із застосуванням інтеркальованого графіту змінювалася не значно, і зі збільшенням кількості добавки від 1 до 4 мас. ч складала 129 - 106 кг/м^3. Це свідчить про те, що при збільшенні кількості графіту зберігається постійність фракційного складу і об'єму часток матеріалу, а процеси перебудови структури відбуваються переважно усередині гранули. Найнижчим значенням насипної густини характеризуються гранули з азодикарбонамідом, воно дорівнює 107 - 79 кг/м^3, але такі зразки занадто крихкі.

Залежність діаметру спучених гранул від кількості і типу мінеральних добавок показана на рис. 3.6.

Як видно з рисунка, значення діаметру гранул узгоджуються з показниками їх насипної густини. Діаметр гранул зменшується при надмірній кількості модифікуючої добавки; у разі використання оксиду цинку, це пов'язано з гелеутворенням РС, але його вміст в композиції настільки малий, що ефект гелеутворення не значно помітний. Середній діаметр гранул з оксидом цинку складає 6-7 мм. Найбільший діаметр ~8 мм, мають гранули з вмістом каоліну, він практично не чинить гелеутворюючої дії на РСК та не перешкоджає її поризації. Малі діаметри гранул з вмістом заліза (III) оксиду,

3-5 мм, можна пояснити низькою здатністю такої РСК до спучення. Так, в'язкість вихідних сумішей з різною кількістю заліза (III) оксиду є найвищою серед інших рецептур, тому утворення пор в структурі матеріалу практично не спостерігається.

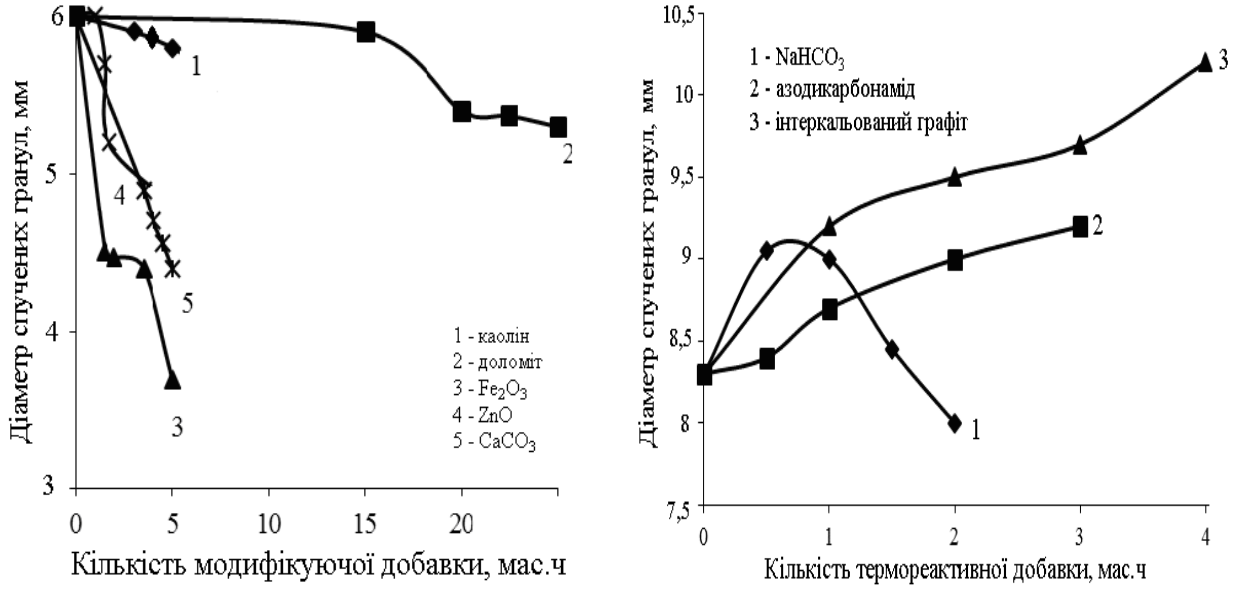
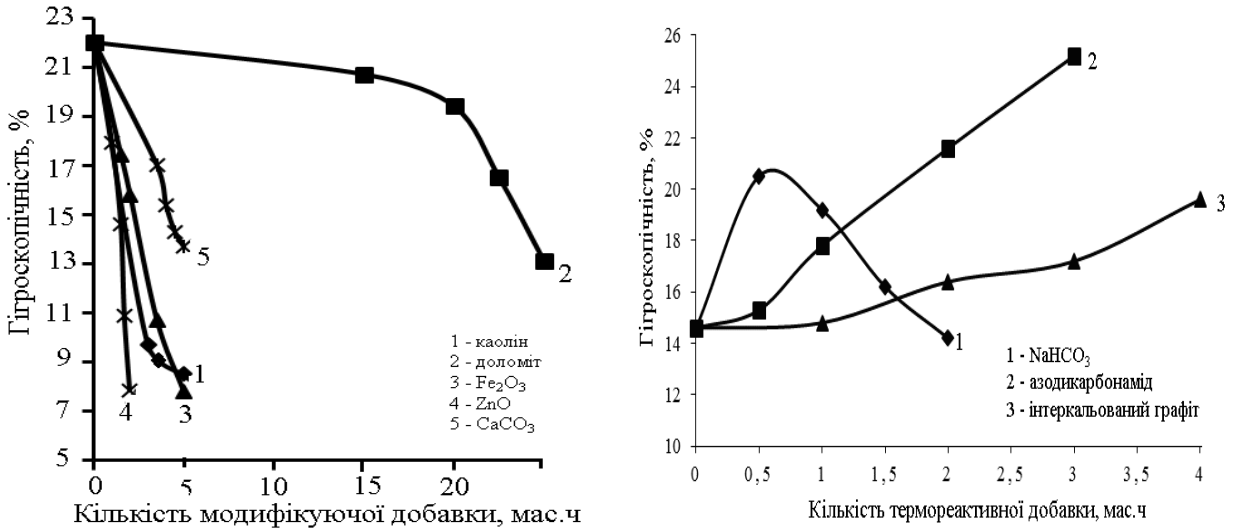


Рисунок 3.6 Залежність діаметру гранул від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

Залежність діаметру гранул від кількості термореактивної добавки має практично прямопропорційний характер для матеріалу з вмістом інтеральованого графіту і азодикарбонаміду. Середній діаметр гранул складає 8,7-9,7 мм при використанні інтеральованого графіту і 8,4 - 9,2 мм при використанні азодикарбонаміду. Слід зауважити, що в результаті спучення зразків з гідрокарбонатом натрію, виділяється велика кількість газу, що ускладнює його диспергування у РСК через її високу в'язкість, і оскільки швидкість отвердження РСК перевищує швидкість виділення газу, діаметр спучених гранул є найнижчим, так при вмісті добавки 0,5-2 мас.ч діаметр гранул зменшується від 9 до 8 мм.

Далі приведені дані, які характеризують відношення спучених гранул до впливу води та її пари (рис. 3.7-3.8).



а) б)

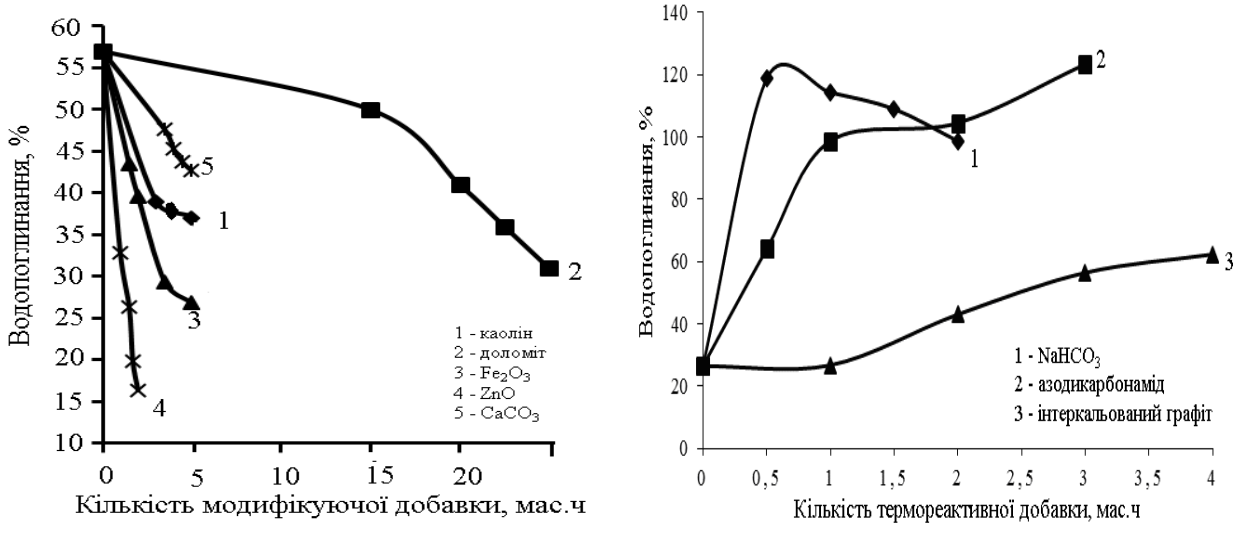
Рисунок 3.7. Залежність гігроскопічності від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

Як видно з даних рис. 3.7 (а), найменшими показниками гігроскопічності володіють гранули з каоліном і оксидом цинку. Для матеріалу, що містить каолін, при збільшенні його кількості в композиції гігроскопічність спучених гранул падає з 9,7 до 8,5 %. Каолін є глинистим матеріалом, і його фактична гігроскопічність становить всього 2 - 4 %, при цьому він додає досить високу міцність спученому матеріалу. Сорбційна активність глинистих матеріалів, перш за все визначається будовою структурних пакетів глин, їх пористістю, питомою поверхнею. Так, структура каоліну може бути представлена у вигляді двох шарів - кисневого тетраедричного з катіоном кремнію в центрі і киснево-гідроксильного октаедричного з катіоном алюмінію в центрі. Обидва шари утворюють пакет, в якому гідроксильні групи розміщені з одного боку. Обидва пакети примикають один до одного шарами з атомів кисню і гідроксильних груп за рахунок утворення водневих зв'язків. Тому каолін майже не набухає і має малу адсорбційну здатність [255]. Невисока гігроскопічність гранульованого матеріалу з вмістом оксиду цинку - 11-14,5 %, обумолена утворенням переважно закритопористої структури гранул, що пов`язано з активною дією цього модифікатора по відношенню до РС, який сприяє його гелеутворенню.

Для матеріалів на основі доломіту гігроскопічність зразків є найвищою – 13-20 % при вмісті наповнювача 20-25 мас.ч, що свідчить про утворення відкритопористої структури гранул, через високий вміст добавки, яка сприяє переходу частини зв`язаної води у вільну, видалення якої і призводить до утворення відкритих пор. Невисокі значення гігроскопічності для гранул з застосуванням заліза (III) оксиду і кальцію вуглекислого обумовлена зниженою пористістю зразків.

Що стосується впливу на гігроскопічність термореактивних добавок, то з рис. 3.7 (б) видно, що вони провокують підвищення даного показника, що свідчить про утворення переважно відкритопористої структури зразків. Так при використанні гідрокарбонату натрію і інтеркальованого графіту спучені гранули мають гігроскопічність - 14,2-20,5 % та 14,8-19,6 % відповідно. Найбільш високий показник гігроскопічності відповідає зразкам з вмістом азодикарбонаміду, він складає від 15,3-25,2 % при збільшенні вмісту цієї добавки в композиції від 0,5 мас.ч до 3 мас.ч. Оскільки цей тип гранул характеризується найбільш нерівномірною пористою структурою з наявністю великих наскрізних пор, поглинання матеріалом пари води найбільш високе.

Аналогічні залежності простежуються і у випадку дослідження водопоглинання гранульованого матеріалу, що видно з даних рис. 3.8.



а) б)

Рисунок 3.8. Залежність водопоглинання від кількості і типу: а) модифікуючої добавки; б) термореактивної добавки

Виходячи з даних рис. 3.8 (а), можна зробити висновок, що як і у випадку гігроскопічності, найнижчі показники водопоглинання мають гранули з вмістом каоліну і оксиду цинку. Однак не дивлячись на майже однакові показники гігроскопічності, водопоглинання зразків з каоліном майже в 1,5 разів вище ніж у зразків з оксидом цинку. Так значення даного показника складає відповідно 33-37 % і 20-26 %, що вказує на переважання закритопористої структури в гранулах з вмістом оксиду цинку, оскільки від володіє більш активною дією по відношенню до РС, сприяючи його гелеутворенню на стадії формування гранул. До того ж з наукової літератури відомо, що оксид цинку застосовується як водозміцнююча добавка у виробництві лужносилікатних піноматеріалів. Дана властивість оксиду цинку пов'язана зі здатністю атома Zn заміщати атоми кремнію в кремнієкисневих тетраедрах, що складають основу структури рідинного скла. При цьому утворюються кислотні центри з приєднаними двома катіонами натрію. Комплекси «кислотний центр - катіон натрію» поводяться подібно до нерозчинної у воді натрієвої солі сильної кислоти, на відміну від силікатного такий натрій не здатний до гідролітичного вилуговування водою, що різко підвищує водостійкість матеріалу [214]. Найбільш високе водопоглинання 43-48 % мають гранули з вмістом заліза (III) оксиду і кальцію вуглекислого не дивлячись на їх меншу пористість, що говорить про переважання відкритопористої структури в таких матеріалах, тому вони найменш придатні для використання у вологих середовищах, що є великим недоліком.

Зразки ж із застосуванням термореактивних добавок характеризуються занадто високим водопоглинанням. Так у випадку азодикарбонаміду даний показник має найбільше значення і збільшується від 64 до 123,4 % при кількості азодикарбонаміду 1-3 мас.ч, очевидно, що такий матеріал має відкритопористу структуру. Не дивлячись на високу в'язкість початкової РСК із застосуванням гідрокарбонату натрію і її низьку поризаційну здатність, водопоглинання таких зразків вище 100 %, що також свідчить по їх відкритопористу структуру. Порівняно з зазначеними матеріалами зразки із

застосуванням інтеркальованого графіту мають дещо нижчі значення водопоглинання, які складають 22% - 62,3 % при вмісті графіту 1-4 мас.ч. Вочевидь, цей компонент надає спученим гранулам більш високу стійкість до дії води та її пари, оскільки їх пориста структура характеризується дрібним розміром пор та більшим вмістом замкнутих пор.

По значенню водопоглинання визначалась доля закритих пор в гранульованому ТІМ, результати розрахунків наведені в табл. 3.2.

З наведених даних видно, що загальна пористість гранул коливається в межах від 58 % до 84 %. Найбільшою пористістю (83-84 %) володіють гранули з застосуванням 1,5 мас. ч оксиду цинку, в них же переважає і доля закритих пор, яка складає 57-58 % від загальної пористості. Максимальна ж доля закритих пор 60-61 % спостерігається при 2 мас.ч оксиду цинку, однак загальна пористість таких зазків дещо нижча 76-77 %, через те що оксид цинку, як вже відмічалось, сприяє гелеутворенню рідинного скла, а при надлишковій його кількості, швидкість гелеутворення перевищує швидкість пороутворення. Достатньо високі показники пористості (75-77 %) з переважанням закритопористої структури (40-53 %) також мають гранули з коаліном. Застосування 1,5-2 мас.ч заліза (III) оксиду дозволяє отримати достатньо високопоризовані зразки, загальна пористість в них 64-66%, однак доля закритих пор всього 21-22%. Застосування заліза (III) оксиду сприяє зміцненню внутрішнього каркаса в гранулі настільки, що утворення пор практично неможливо. Найменша загальна пористість (58-59 %) спостерігається у гранулах з 25 мас.ч доломіту через високий вміст добавки і її крупнодисперсність, що призводить до руйнування колоїдної структури рідинного скла, а отже і переважання відкритопористої структури, так доля закритих пор в них всього 27-28 %.

На підставі проведених досліджень була обрана оптимальна кількість кожної модифікуючої добавки (на 100 мас.ч рідинного скла), їх властивості наведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Властивості гранульованого матеріалу з оптимальним вмістом модифікуючої добавки

Модифікуюча добавка	Кількість добавки, мас.ч.	$\rho_{уяв}$, кг/м^3	$\rho_{дій}$, кг/м^3	$\rho_{нас}$, кг/м^3	Гігроскопічність, %	Водопоглинання, %	Загальна пористість, %	Вміст закритих пор, %
Каолін	4-5	300-320	470-480	80-130	8,5-10	33-37	75-77	40-53
Доломіт	20-25	550-580	690-720	200-210	13-20	31-42	58-59	58-59
Заліза (III) оксид	1,5-2	490-530	600-620	190-210	17-18	40-46	64-66	21-22
Оксид цинку	1,5-2	220-240	380-400	110-130	11-14	20-26	76-84	57-61
Кальцій вуглекислий	3,5-5	370-440	510-550	130-170	14-17	43-48	73-75	25-27

З проведеник досліджень можна зробити висновок, що найбільш оптимальним комплексом технічних характеристик характеризується матеріал з вмістом ZnO (у кількості 1,5-2 мас.ч), його властивості повністю задовольняють вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013.

Зразки із застосуванням термореактивних добавок характеризуються більш високою загальною пористістю 82-87 %, але доля закритих пор, яка складає всього 25-33 %, має місце лише у випадку інтеркальованого графіту. При використанні азодикарбонаміду і гідрокарбонату натрію всі пори відкриті. Тобто в порівнянні з іншими термореактивними добавками гранули з використанням інтеркальованого графіту мають більш високі експлуатаційні характеристики. Найбільш прийнятним вмістом такої добавки є 3 мас.ч, оскільки в цьому випадку середня густина гранул менше, ніж у випадку застосування тільки модифікуючої добавки. Характеристика такого матеріалу в порівнянні з матеріалом без термореакивної добавки, а тільки з оксидом цинку (1,5-2 мас.ч) наведена в таблиці 3.2.

З наведених даних видно, що застосування термореактивної добавки хоча і призводить до зниження уявної густини матеріалу в 1,2 рази, але водопоглинання при цьому збільшується більш ніж вдвічі, тобто утворюється

переважно відкритопориста структура гранул, що негативним чином буде відбиватися на теплоізоляційних властивостях матеріалу.

Таблиця 3.2 - Властивості гранульованого матеріалу з вмістом термореактивної добавки і без

№ з/п	Найменування показника	Показник	
		З термореактивною добавкою (3 мас.ч інтеркалірованого графіту)	Без термореактивної добавки
1	Густина уявна, кг/м^3	190-210	230-240
2	Густина дійсна, кг/м^3	350-360	370-390
3	Густина насипна, кг/м^3	110-120	110-130
4	Водопоглинання, %	55-56	20-26
5	Гігроскопічність, %	17-18	11-14
6	Діаметр гранул, мм	8,5-9,5	6-7
7	Загальна пористість, %	85-87	76-84
8	Вміст закритих пор, %	30-32	57-61

Таким чином при отриманні гранульованих ТІМ доцільніше обмежитися лише застосуванням оксида цинку - як модифікатора коагуляційно-кристалізаційних процесів у кількості 1,5-2 мас.ч.

3.2 Дослідження процесів формування структури дисперсних матеріалів в залежності від типу модифікуючої добавки [254]

Процес трансформації структур є основою технології отримання різних матеріалів і виробів на основі дисперсних систем. Для управління технологічним процесом перебудови структур на кожній технологічній стадії необхідно знати склад і властивості структур, а також мати такі параметри, які дозволяють оцінювати перебудову цих структур незалежно від їх складу і властивостей. Таким вимогам задовольняють об'ємні фазові характеристики структур і, в першу чергу, об'ємний вміст твердої фази. Основною перевагою використання об'ємних фазових характеристик є те, що сума об'ємних часток твердої, рідкої і газоподібної фаз дисперсної системи або структури дорівнює

одиниці незалежно від виду структури та виду зовнішнього енергетичного впливу на систему (закон постійності об`ємного фазового складу дисперсної системи).

Ці характеристики тісно взаємопов'язані з іншими характеристиками, які використовуються для оцінки складу і властивостей дисперсних систем, наприклад, такі як вологість, гранулометричний склад, дисперсність, середня густина і т.п. [256].

Для визначення об`ємного фазового складу матеріалу, тобто об'ємного вмісту твердої, рідкої і газоподібної фаз, виражених у відносних одиницях, необхідно знати вологість, уявну (насипну) і дійсну густину матеріалу. При розрахунку об`ємного фазового складу виходять з положення, що сума об'ємних часток твердої ($К_Т$), рідкої ($К_р$) і газоподібної ($К_Г$) фаз дорівнює 1:

$$K_m + K_p + K_г = 1 \qquad (3.3)$$

Якщо використовується вологий матеріал, то спочатку визначається уявна густина вологого матеріалу $\rho_{вол} = m_{вол}/V$, а потім розраховують уявну густину сухого матеріалу:

$$\rho_c = \rho_{вол}/(1 + W_a), \text{ кг/м}^3 \qquad (3.4)$$

де W_a - абсолютна вологість матеріалу, відн. од.

Об'ємна частка твердої фази визначається з відношення уявної густини зразка до його дійсної густини:

$$K_m = \rho_c/\rho_u, \text{ відн.од.} \qquad (3.5)$$

Об'ємна вологість $W_{об}$ або об'ємна частка рідкої фази визначається за формулою:

$$W_{об} = K_p = W_a \cdot \rho_c, \text{ відн.од.} \quad (3.6)$$

Об'ємний вміст газової фази або пористість зразка визначається по різниці:

$$K_г = 1 - (K_т + K_р), \text{ відн.од.} \quad (3.7)$$

Для сухого, сипучого, двофазного матеріалу баланс об'ємних часток має вигляд: $K_Т+K_Г=1$ і з цього виразу визначається об'ємна частка газової фази $K_Г$ при відомому значенні $K_Т$.

У математичному вигляді, для процесу поризації РСК, закон записується таким чином:

$$K_{т_н} + K_{р_н} = K_{т_i} + K_{р_i} + K_{г_i} = \ldots = K_{т_к} + K_{г_к} \quad (3.8)$$

де $К_т$, $К_р$, $К_г$ - об'ємний вміст твердої, рідкої і газоподібної фаз в системі на відповідній технологічній стадії. Для матеріалу, що аналізується можна записати:

$$K_{т_н} + K_{р_н} = K_{т_к} + K_{г_к} = 1 \quad (3.9)$$

На підставі цього закону можна отримати параметр (n), що характеризує інтенсивність процесів структуроутворення в динамічних системах. Він показує відносну зміну співвідношення об'ємної концентрації твердої фази і вільного порового простору, при переході дисперсної системи з одного стану в інший, під дією зовнішнього енергетичного впливу (хімічного, механічного або теплового.) Величину n можна визначити з співвідношення:

$$K_{m_2}/(1-K_{m_2}) = n \cdot K_{m_1}/(1-K_{m_1}) \qquad (3.10)$$

де $К_{Т1}$, $К_{Т2}$ - об'ємна частка твердої фази на початку і в кінці поризації системи відповідно.

Якщо в системі не відбувається ніяких змін, то n=1. Зменшення об'єму системи характеризується n>1, а при її збільшенні (поризація) n<1. Якщо нормувати зміну параметра n в межах (0-1), то при поризації ступінь перебудови структури (α_n) матеріалу можна визначити за співвідношенням:

$$\alpha_n = (1/n_i - 1)/(1/n_i) \qquad (3.11)$$

де $1/n_i$ - спучуваність матеріалу в процесі або в кінці впливу на дисперсну систему; $1/n_i=V_2/V_1$; де V_2 і V_1 - об'єм системи в кінцевому і початковому станах відповідно, см^3.

З останньої залежності видно, що чим більшим значенням параметра α_n характеризується перехід системи з початкового стану в кінцевий, тим інтенсивніше протікають процеси поризації даної системи і перебудови структури матеріалу. Крім того, з цих формул випливає важливий технологічний висновок: чим вище об'ємна концентрація твердої фази в вихідному матеріалі, тим інтенсивніше відбувається процес поризації [256].

З метою визначення інтенсивності перебудови структури матеріалів, що досліджуються в процесі спучення і визначення характеристик, які вказують на технологічність тієї чи іншої РСК, були досліджені об`ємні фазові характеристики гранульованого матеріалу для кожної із зазначених в таблиці 3.1 рецептур. Розглянемо розрахунок на прикладі гранул з використанням каоліну у кількості - 5 мас.ч.

Об`ємні фазові характеристики не спученого гранульованого матеріалу (вологого):

$К_{Т1} = \rho_{1уяв}^{вол} / \rho_{1дій}^{вол}$,

де $\rho_{1дій}^{вол}$ - дійсна густина не спученного матеріалу, $\rho_{1дій}^{вол}$ = 1620 кг/м^3.

$\rho_{1уяв}^{вол}$ - уявна густина вологого неспученого матеріалу, розраховується за формулою:

$\rho_{1уяв}^{вол} = \rho_{1дій}^{вол} / (1 + W_a) = 1620 / (1 + 0,281) = 1260$ кг/м^3,

$К_{Т1} = \rho_{1уяв}^{вол} / \rho_{1дій}^{вол} = 1260 / 1620 = 0,78$ відн.од.

$К_{Р1} = 1-К_{Т1} = 1 - 0,78 = 0,22$ відн.од.

Величина n розраховується з формули:

$К_{Т2} / (1-К_{Т2}) = n * К_{Т1} / (1-К_{Т1})$,

Величину $К_{Т1}$ (для вологого, вихідного матеріалу) знайшли вище.

Величину $К_{Т2}$ (для спученого, сухого матеріалу) можна знайти, виходячи з формули:

$К_{Т2} = \rho_{2уяв}^{сух} / \rho_{2дій}^{сух}$,

де $\rho_{2дій}^{сух}$ - дійсна густина спученого сухого матеріалу, $\rho_{2дій}^{сух}$ = 460 кг/м^3.

$\rho_{2уяв}^{сух}$ - уявна густина сухого спученого матеріалу, кг/м^3, розраховується за формулою (так як при сушці вже спучених гранул втрата маси не спостерігається, то вологість приймаємо рівною нулю):

$\rho_{2уяв}^{сух} = m / V = 0,033 / 0,102 = 0,32$ г/см^3 = 320 кг/м^3,

де m - маса спученої гранули, г;

V - об'єм спученої гранули, см^3.

$К_{Т2} = \rho_{2уяв}^{сух} / \rho_{2дій}^{сух} = 320 / 460 = 0,7$ відн.од.

$К_г = 1 - 0,7 = 0,3$ відн.од.

Звідси: $0,7 / (1-0,7) = n * 0,78 /(1-0,78)$;

звідси $n = 0,65$.

Визначаємо ступінь перебудови структури:

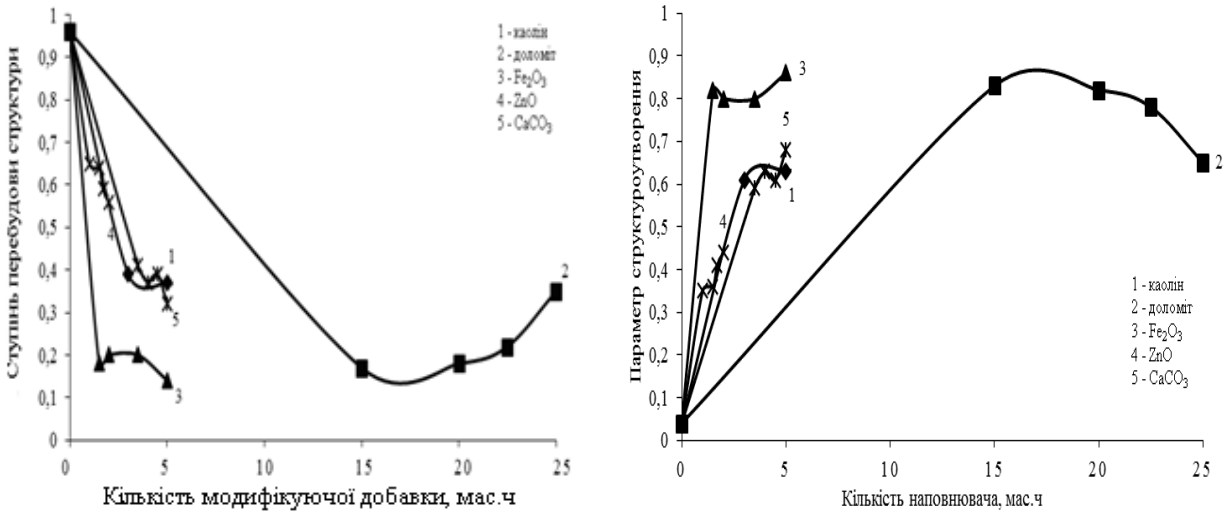
$\alpha_n = (1 / n_i-1) / (1 / n_i)$, $\alpha_n = 0,35$.

Аналогічні розрахунки були проведені для кожної рецептури, усереднені результати наведені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Об`ємні фазові характеристики гранульованого матеріалу в залежності від виду і кількості модифікуючої добавки (усереднені значення)

Модифікуюча добавка		Вологий матеріал					Спучений матеріал				α_n	n
		$W_{абс\ (після\ сушки)}$, відн.од	$\rho_{1уяв}^{вол}$, кг/м^3	$\rho_{1дій}^{вол}$, кг/м^3	$К_{Т1}$, відн.од	$К_{р)}$ відн.од	$\rho_{2уяв}^{сух}$, кг/м^3	$\rho_{2дій}^{сух}$, кг/м^3	$К_{Т2}$, відн.од	$К_{Г}$, відн.од		
Без добавки		0,207	2020	2440	0,83	0,17	30	180	0,17	0,83	0,96	0,04
Каолін	3 мас.ч	0,287	1170	1510	0,77	0,23	290	430	0,67	0,33	0,4	0,6
	5 мас.ч	0,281	1260	1620	0,78	0,22	320	460	0,7	0,3	0,35	0,65
	6 мас.ч	0,267	1400	1780	0,79	0,21	340	480	0,71	0,28	0,34	0,66
	7 мас.ч	0,252	1440	1800	0,8	0,2	360	490	0,73	0,27	0,31	0,69
Доломіт	15 мас.ч.	0,235	1410	1740	0,81	0,19	420	540	0,78	0,22	0,18	0,82
	20 мас.ч.	0,224	1460	1790	0,82	0,18	550	700	0,79	0,21	0,17	0,83
	22,5 мас.ч	0,212	1530	1860	0,82	0,18	565	730	0,77	0,23	0,26	0,74
	25 мас.ч	0,207	2220	2680	0,83	0,17	550	720	0,76	0,24	0,33	0,67
Заліза (III) оксид	1,5 мас.ч.	0,202	950	1140	0,83	0,17	490	610	0,8	0,2	0,18	0,82
	2 мас.ч.	0,187	1330	1580	0,84	0,16	540	670	0,81	0,29	0,22	0,78
	3,5 мас.ч	0,175	1410	1660	0,85	0,15	556	680	0,82	0,18	0,2	0,8
	5 мас.ч	0,169	1460	1710	0,85	0,15	580	700	0,83	0,17	0,17	0,83
Оксид цинку	1 мас.ч.	0,269	970	1230	0,79	0,21	190	350	0,54	0,46	0,68	0,32
	1,5 мас.ч.	0,253	1100	1370	0,8	0,2	230	390	0,59	0,41	0,65	0,35
	1,7 мас.ч	0,247	1220	1520	0,8	0,2	236	380	0,62	0,38	0,6	0,4
	2 мас.ч	0,229	1360	1670	0,81	0,19	240	370	0,65	0,35	0,58	0,42
Кальцій вуглекислий	3,5 мас.ч.	0,219	1470	1790	0,82	0,18	370	510	0,73	0,27	0,42	0,58
	4 мас.ч.	0,215	1560	1890	0,82	0,18	390	530	0,74	0,26	0,41	0,59
	4,5 мас.ч	0,207	1630	1970	0,83	0,17	400	530	0,75	0,25	0,36	0,64
	5 мас.ч	0,196	1740	2080	0,84	0,16	430	550	0,78	0,22	0,3	0,7

Залежність ступеня перебудови структури α_n і параметра структуроутворення *n* від кількості і виду модифікуючої добавки наведена на рис. 3.9, що дозволяє більш детально встановити їх вплив на здатність РСК до спучення.



а) б)

Рисунок 3.9 Вплив типу і кількості модифікуючої добавки на: а) ступінь перебудови структури; б) параметр структуроутворення

З даних рис. 3.9 видно, що введення модифікуючої добавки зменшує поризаційну здатність РСК в порівнянні з чистим РС. Але використання гранул без добавки неможливо через їх дуже низьку міцність. Найвище значення параметра ступеня перебудови структури α_n характеризує матеріал, для виготовлення якого була застосована така оптимальна кількість модифікуючої добавки, при якій РСК має в'язкість, достатню для максимального збільшення об`єму. Надлишкове збільшення кількості добавки надає вихідній суміші настільки високу в'язкість, що утворення великої кількості пор неможливо. Малий вміст добавки не надає композиції достатньої стабільності, при якій пори, що утворилися зберігають міцність.

На підставі отриманих даних встановлено, що:

1) Для отримання гранульованого матеріалу застосування заліза (III) оксиду недоцільно, оскільки значення параметра структуроутворення *n* не

опускаються нижче 0,8; що говорить про низьку здатність вихідної РСК до поризації (α_n=0,17-0,15). Використання заліза (III) оксиду призвело до утворення міцного внутрішнього каркасу гранули, який в процесі спучення перешкоджав вільному утворенню пор, тобто тиску водяної пари всередині гранули, не вистачило для подолання сил поверхневого натягу.

2) Застосування доломіту викликало наступний ефект в процесі спучення: на відміну від процесів пороутворення із застосуванням інших добавок, збільшення кількості доломіту викликало зниження показника *n*. Так, доломіт є грубодисперсним матеріалом, і для досягнення необхідних реологічних характеристик вихідною РСК його використовували у великих кількостях. Даний факт викликав зв'язування диполів вільної води на поверхні частинок доломіту, що призвело до розрідження рідинного скла і руйнування його колоїдної структури. В результаті зі збільшенням кількості доломіту збільшилась здатність РСК до спучення але за рахунок випаровування вільної води, при цьому спостерігається зменшення параметра структуроутворення від 0,82 до 0,67.

3) Матеріал з вмістом кальцію вуглекислого характеризується досить високою здатністю до спучення, так, ступінь перебудови структури становить 0,41-0,32. Однак, отриманий матеріал має високу середню густину (370-430 кг/м^3), так як кальцій вуглекислий викликає збільшення кількості твердої фази в процесі приготування РСК, і готовий матеріал характеризується низьким вмістом газової фази (0,27-0,22 від.од.).

4) При використанні каоліну був отриманий матеріал із середніми показниками параметра структуроутворення, які складають 0,61-0,69, а значення α_n вдвічі менше, ніж у разі ZnO. Так як каолін практично повністю інертний до рідинного скла, в процесі приготування РСК він викликає збільшення вмісту твердої фази тільки за рахунок своєї дрібнодисперсності. При цьому більш інтенсивному спученню перешкоджають зміцнені міжпорові стінки.

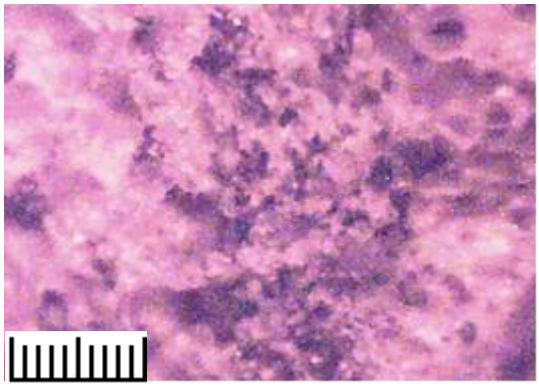
5) Найбільш високим значенням ступеня перебудови структури (0,68-0,58) в поєднанні з низькою середньою густиною (190-240 кг/м^3) володіє матеріал, виготовлений з використанням ZnO, який сприяє утворенню в структурі сирої гранули достатньої кількості твердої фази без руйнування структури молекули і переходом зв`язаної води у вільну, та забезпечує інтенсивне спучення РСК.

На підставі проведених досліджень було визначено, що за рахунок зменшення у РСК вмісту модифікуючої добавки можна знизити середню густину гранул та підвищити поризацію РСК. Так застосування модифікатора оксиду цинку у невеликій кількості, всього 1,5-2 мас.ч на 100 мас.ч РС, сприяє повільній коагуляції РСК, підвищуючи її в`язкість та надає високу здатність до спучення РСК, про що говорить високе значення ступеня перебудови структури, і як наслідок низький показник середньої густини.

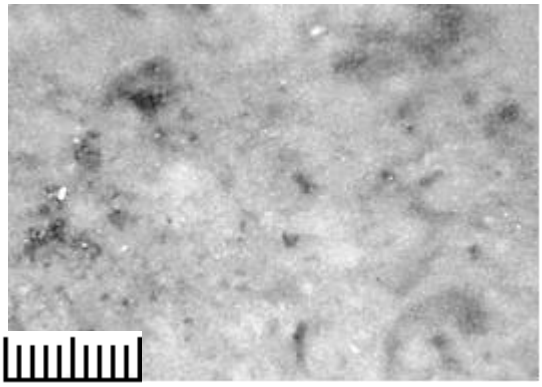
Зазначені висновки простежуються і на фотографіях макроструктури гранульованого матеріалу. Так на рис. 3.10 наведені фото структури гранульованого матеріалу при оптимальному вмісті модифікуючої добавки.

З наведених фото видно, що хоча найбільш впорядкована структура спостерігається у зразків з вмістом заліза (III) оксиду (а) і кальцію вуглекислого (б), однак вони мають низьку загальну пористість, а отже і велику середню густину. Більш високопоризовані зразки з вмістом доломіту (в) та каоліну (г). В них присутня невелика частка наскрізних крупних пор (більш темні ділянки на фотографіях), але взагалі структура достатньо однорідна. Структура зразків без наскрізної пористості спостерігається у випадку оксиду цинку (д), дані матеріали характеризуються рівномірною дрібнопористою структурою. Найбільш неоднорідна структура - у зразків, що містять у своєму складі термореактивну добавку - інтеркальований графіт (е), оскільки збільшується відстань між шарами у вуглецевій матриці, і це сприяє максимальному видаленню летких продуктів деструкції і з поверхні, і з

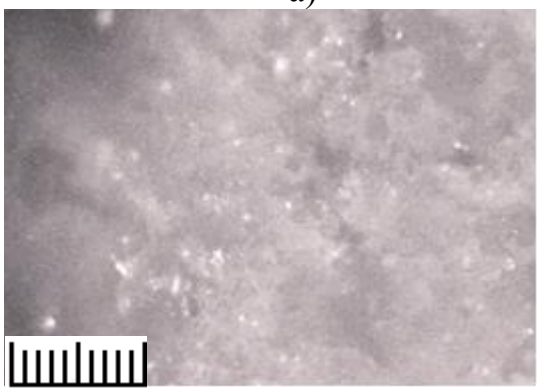
глибинних шарів РСК, як наслідок, утворюється структура з великою кількістю крупних пор.



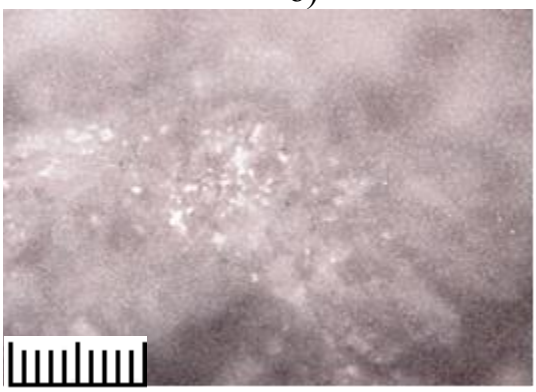
а)



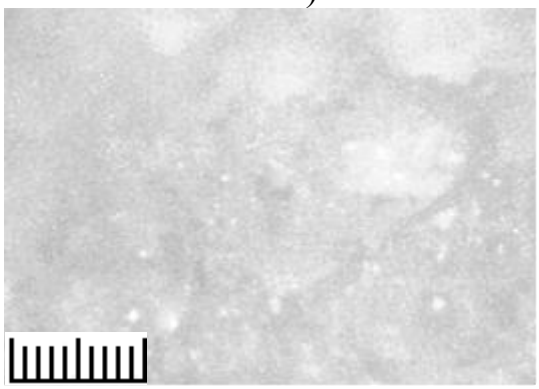
б)



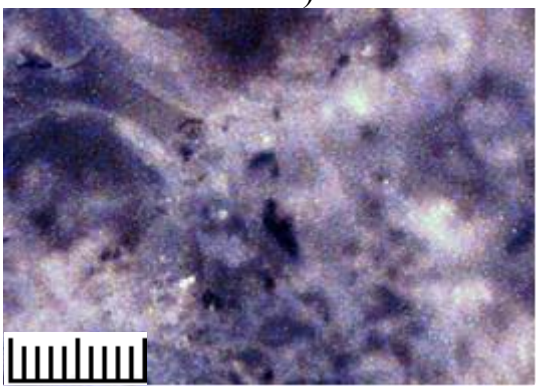
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.10 Пориста структура гранул з різними модифікуючими добавками: а) заліза (III) оксид (1,5 мас. ч); б) кальцій вуглекислий (3,5 мас. ч); в) доломіт (25 мас. ч); г) каолін (25 мас. ч); д) оксид цинку (1,5 мас. ч); е) оксид цинку (1,5 мас. ч) + інтеркальований графіт (3 мас.ч)

Виходячи з проведених експериментальних досліджень можна підтвердити висновок про недоцільність застосування термореактивних добавок при виготовленні гранульованих ТІМ.

3.3 Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованого матеріалу [257-258]

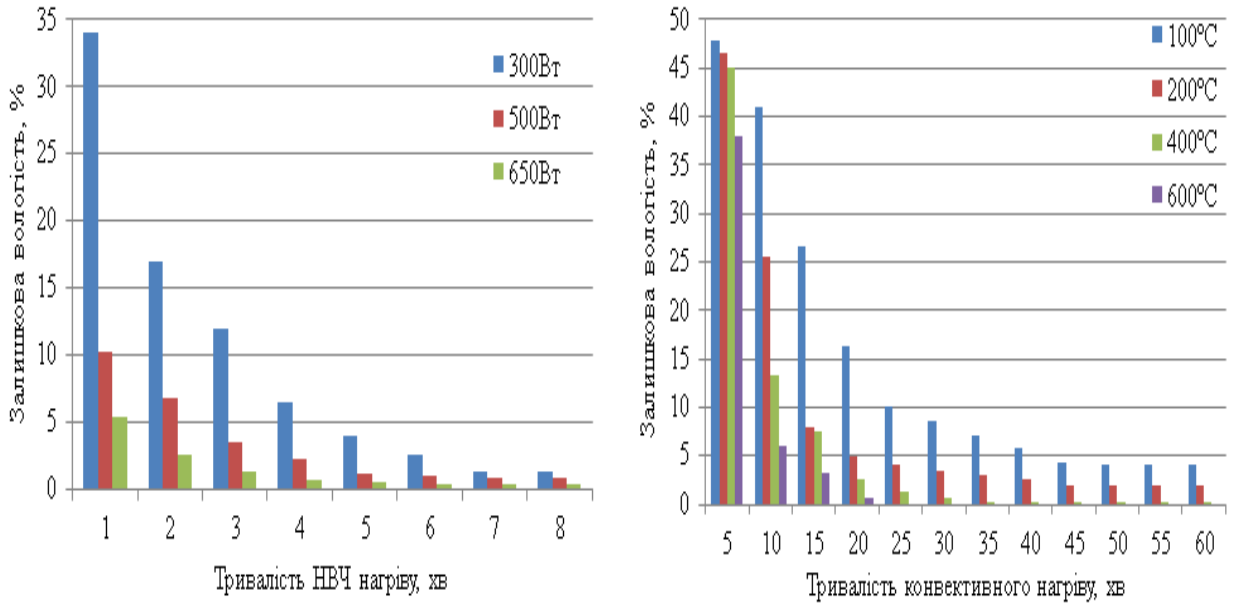
Одним з перспективних методів зміни фізичного стану речовин під дією електромагнітного поля є нетеплова обробка матеріалу НВЧ випромінюванням. Як відомо, завдяки об`ємному нагріву і механізму нетеплової дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об`єкти значно знижується тривалість їх нагріву. Крім того при дослідженні нетеплової дії НВЧ випромінювання на властивості полімерних матеріалів відзначається його позитивний вплив на міцнісні властивості більшості полярних полімерів. Тому представляється можливим поліпшення експлуатаційних властивостей ТІМ на основі рідинного скла при дії НВЧ випромінювання.

У даному розділі проводиться порівняльна оцінка основних властивостей гранульованих ТІМ, виготовленних під дією НВЧ випромінювання і при традиційному конвективном нагріві.

При термічному спученні РСК основним пороутворювачем є вода. Класифікують вологовміст у сировинних сумішах наступним чином: капілярна вода (вільна), яка утримується капілярними силами; адсорбційно зв`язана вода, яка утримується силами Ван-дер-Вальса у кількості двох – трьох молекулярних шарів, видаляється при температурі понад 100 $^0$C; хімічно зв`язана вода, входить у гідратні новоутворення. Якщо така вода пов`язана основними валентностями, то вона випаровується при температурі 300-500$^0$C. У кристалогідратах вона може бути зв`язана у вигляді іонів або молекул і утримується у решітці координаційними зв`язками, видаляється при температурі 200-300 ^{0}C [259].

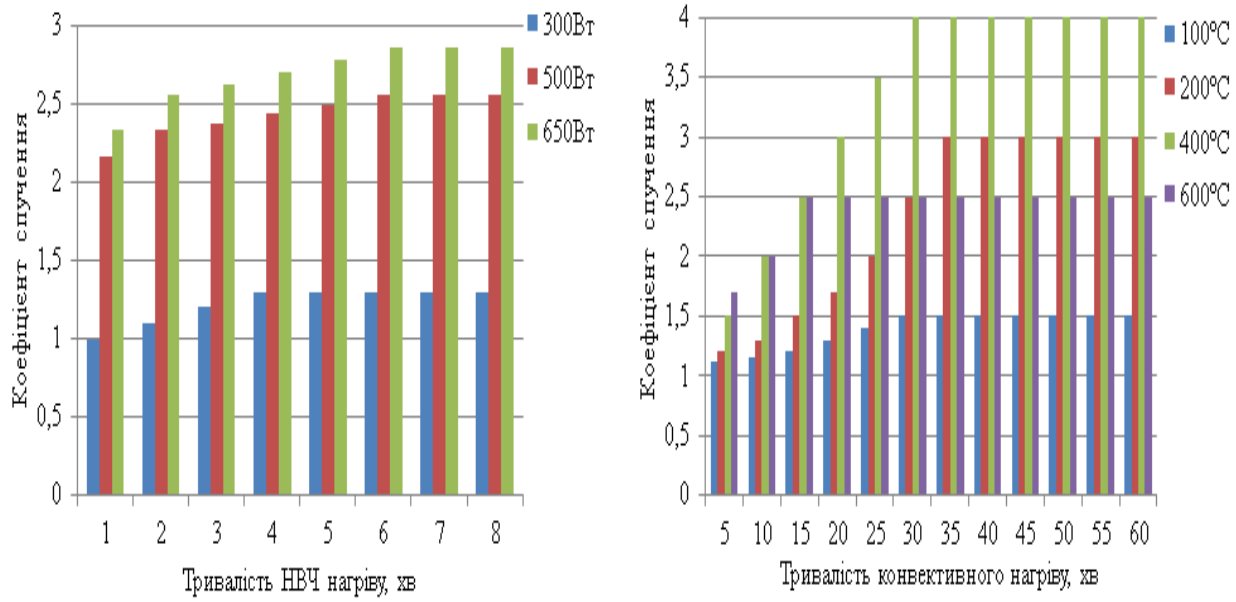
З метою дослідження видалення усих типів води при спученні гранульованого матеріалу була визначена залежність зміни його залишкової вологості від параметрів НВЧ і конвективного нагріву, а також коефіцієнт спучення гранул. Проведення досліджень відбувалось в НВЧ установці із стандартною робочої частотою, яка становить 2,45 ГГц, при вихідній потужності 300, 500, 650 Вт, яким відповідають температури зразків 55-60,

100-110, 115-120 ^{0}C та у муфельній печі при температурах 100, 200, 400, 600 ^{0}C. Рецептура для виготовлення гранул складається з 100 мас.ч рідинного скла і 1,5 мас.ч оксида цинку.



а) б)

Рисунок 3.11 Залежність залишкової вологості від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву



а) б)

Рисунок 3.12 Залежність коефіцієнту спучення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

З наведених даних видно, що при потужності випромінювання 300 Вт гранули практично не спучились, а зниження залишкової вологості відбувається незначно при поступовом випаровуванні вільної води, оскільки дана потужність замала для інтенсифікації процесу спучення (температура в НВЧ установці сягає значення лише 55-60 ^{0}С). Аналогічні закономірності характерні для процесу спучення гранул при конвективному нагріві при температурі 100 ^{0}С. Якщо порівнювати процес спучення гранул за однакових температур (100 ^{0}С відповідає потужності установки 500 Вт), то видно, що під дією НВЧ випромінювання при даній температурі процес спучення відбувається достатньо інтенсивно, оскільки гранульована РСК сама поглинає енергію МХ поля і необхідне для її спучення тепло, виділяється у самому матеріалі. Коефіцієнт спучення гранул при НВЧ нагріві дорівнює 2,56, тоді як при конвективному - максимум 1,5, а залишкова вологість складає 0,8 і 4 % відповідно.

Зі збільшенням потужності НВЧ випромінювання і температури конвективного нагріву швидше відбувається видалення води і збільшення об`єму гранул, однак за деяким виключенням. Так при температурі 600 $^0$С починається зменшення об`єму спученої структури, в порівнянні з температурами 200 ^{0}С і 400 ^{0}С, що пояснюється кристалізацією силікату натрію. Під дією НВЧ випромінювання набагато швидше відбувається видалення води при спученні гранул. Так початкова вологість гранул складає ~ 50% і при максимальній потужності випромінювання 650 Вт (яка відповідає температурі 115-120 ^{0}С) вже на першій хвилині процесу відбувається інтенсивне спучення гранул до коефіцієнту 2,33 і через 1 хв спучення залишкова вологість знижується до 5,4%. Постійне значення залишкової вологості досягається на 6 хв, а коефіцієнт спучення при цьому сягає свого максимального значення 2,86. При конвективному нагріві зниження залишкової вологості до 5-6 % спостерігається при температурі 200 ^{0}С через 20 хв спучення, при 400 ^{0}С - через 16 хв і при 600 ^{0}С - через 10 хв Постійного ж значення залишкова вологість при даних температурах

досягає через 50, 40 і 30 хв нагріву відповідно, та дорівнює 2, 0,2 і 0 %. Якщо порівнюванти значення коефіцієту спучення гранул, то можна відзначити що при температурах конвективного нагріву 200 ^{0}C і 400 ^{0}C він сягає свого максимального значення 3 і 4 відповідно, але при даних температурах значно різниться гранулометричний склад спученого матеріалу, так діаметри спучених при 200 ^{0}C гранул знаходяться в межах від 10 до 15 мм, а при 400 ^{0}C від 10 до 20 мм. До того ж такий великий діаметр гранул призводить до зниження їх міцності. Гранулометричний склад гранул спучених під дією НВЧ випромінювання більш однорідний, діаметр гранул дорівнює 6-8 мм, які характеризуються достатньо високою міцністю.

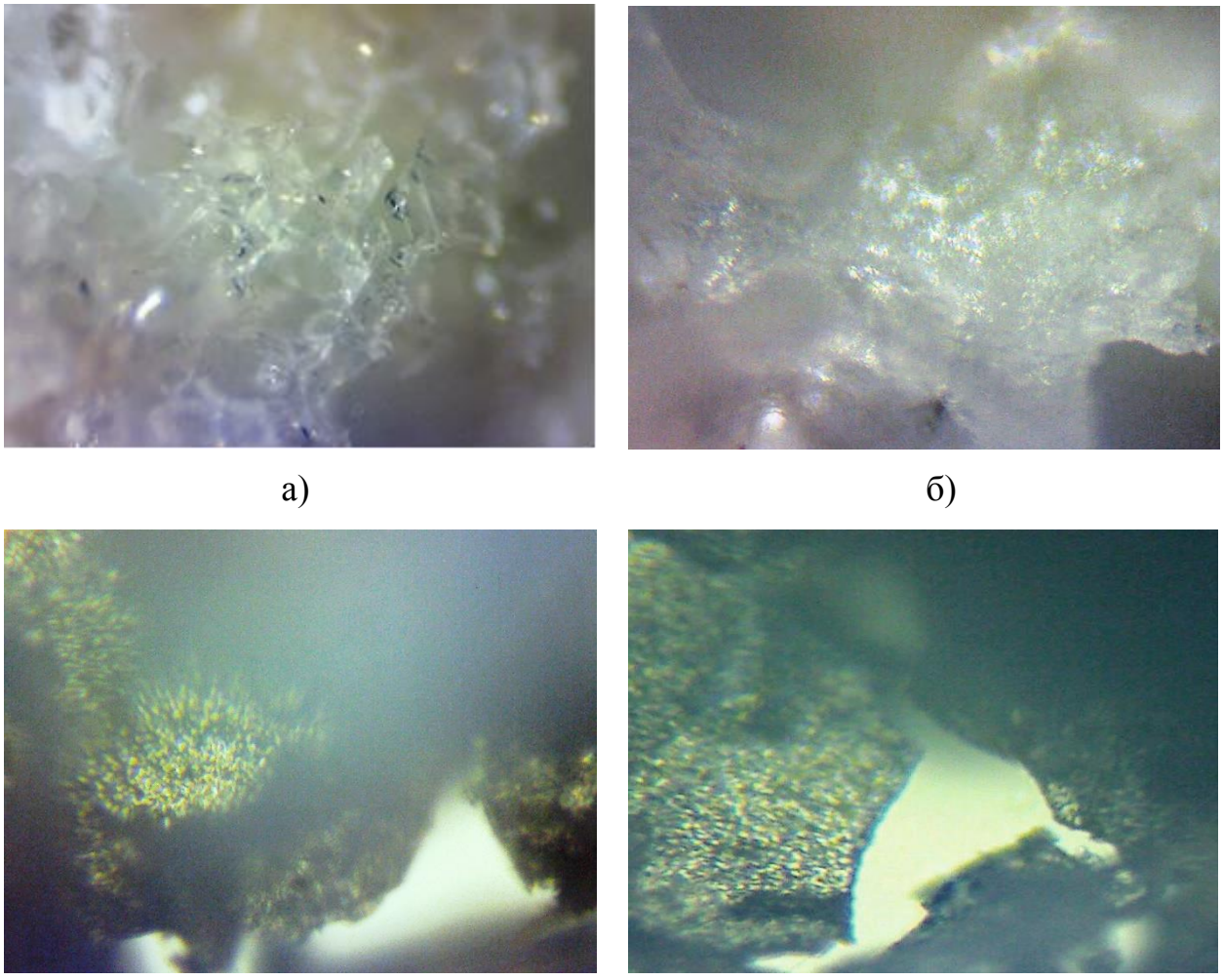
Таким чином можна відзначити, що використання НВЧ нагріву в порівнянні з традиційним конвективним способом дозволяє зменшити тривалість процесу термічної обробки і знизити температуру процесу, що в свою чергу призводить до значного зниження енергоємності отримання матеріалу.

Змінюючи параметри НВЧ нагріву можна не тільки управляти процесом спучення гранул, але і впливати на формування їх пористої структури і, як наслідок, на властивості спучених матеріалів.

а) б)

Рисунок 3.13 Зовнішній вигляд гранульованого матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт); б) конвективному нагріві (Т = 400 ^{0}C); збільшення х 10

За допомогою метода растрової мікроскопії (ПЕМ) проведені дослідження структури зразків, мікрофотографії яких наведені на рис. 3.14.



а) б)

в) г)

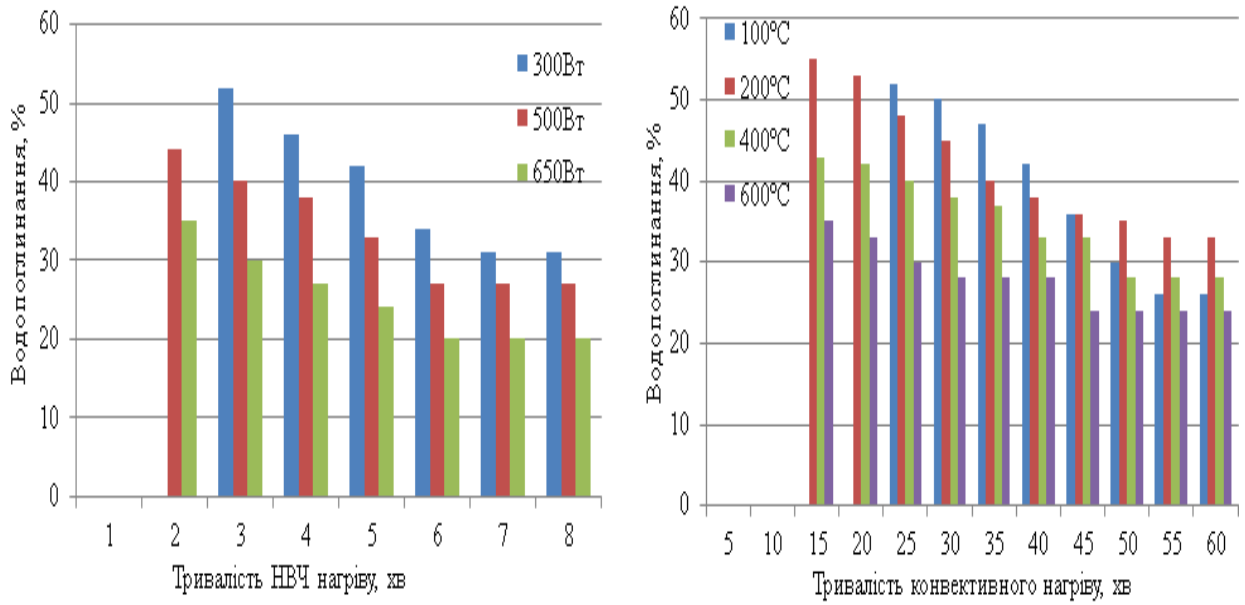
Рисунок 3.14 Пориста структура гранульованого матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт), збільшення х 100; б) конвективному нагріві (Т = 400 ^{0}С), збільшення х 100; в) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт), збільшення х 400; г) конвективному нагріві (Т = 400 ^{0}С), збільшення х 400.

З наведених на рис. 3.13 фотографій видно, що гранули, отримані під дією НВЧ випромінювання мають гладку оплавлену малопористу поверхню, що забеспечує їх більший супротив воді та більш високу міцність, тоді як поверхня гранул, отриманих при конвективному нагріві високопоризована та

не має ущільненої поверхневої оболонки. Особливість впливу НВЧ випромінювання пов`язана з інтенсифікацією процесів кристалізації, що призводить до переважання процесів ущільнення, за рахунок зменшення відкритої пористості, над процесами росту пор. Фотографії пористої структури гранульованого матеріалу, наведені на рис. 3.14 показують більш однорідну дрібнопористу структуру гранул, отриманих під дією НВЧ випромінювання, в яких перегородки між крупними порами також поризовані, мають закритопористу структуру у вигляді скляних кульок, вони гладкі та оплавлені, що вказує на швидку кристалізацію РСК під впливом НВЧ випромінювання. Перегородки між порами у гранулах, отриманих при конвективному нагріві суцільні та тонкі, а пори мають переважно відкриту структуру. В них має місце велика кількість наскрізних порожнеч, що негативним чином відбивається на фізико-механічних характеристиках гранул. З рисунків (в) і (г) видно, що в обох випадках характерна наявність крупних структурних утворень, мікрочастки яких мають пластинчастий характер.

Формування такої пористої структури гранул відбивається і на їх властивостях. Основні властивості гранульовагого ТІМ залежно від параметрів НВЧ і конвективного нагріву наведені на рис 3.15-3.18.

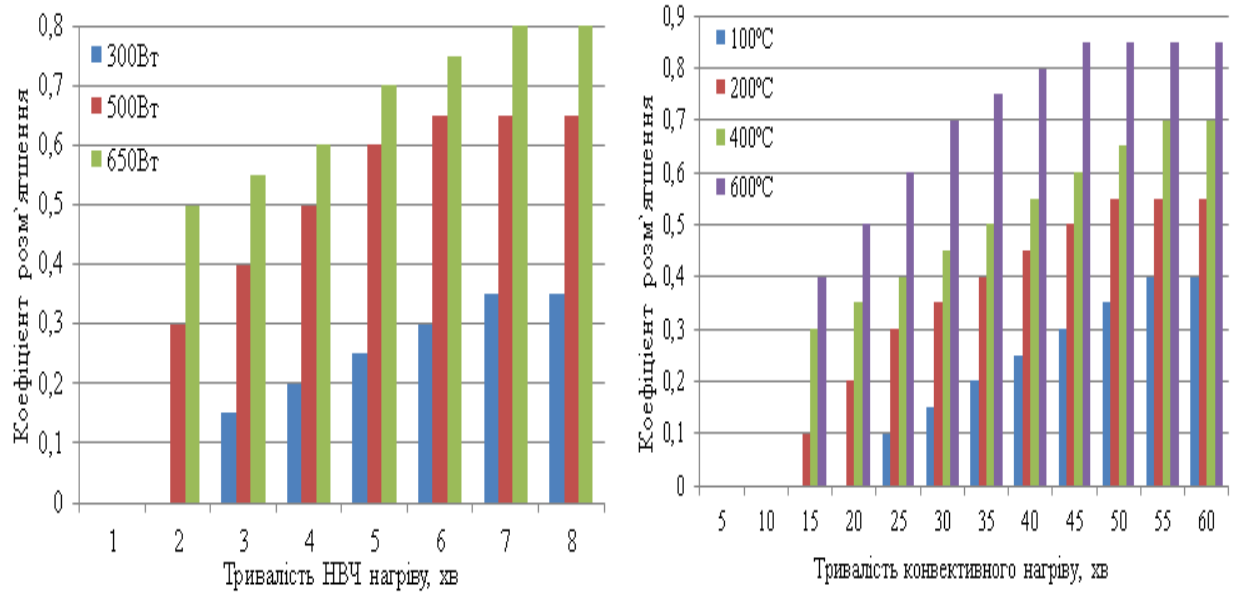
Випробування на водопоглинання, водостійкість і міцність проводилось на зразках, які спучились та мають достатньо міцну поверхневу оболонку, тому для даних досліджень не були використані зразки, спучення і отвердження яких відбувалось впродовж 1 хв під дією НВЧ випромінювання та 5-10 хв при конвективному нагріві.



а) б)

Рисунок 3.15 Залежність водопоглинання від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Водостійкість гранульованих матеріалів оцінювалась за коефіцієнтом розм'якшення при водопоглинанні, тобто по відношенню міцності матеріалу, насиченого водою до його міцності в сухому стані.

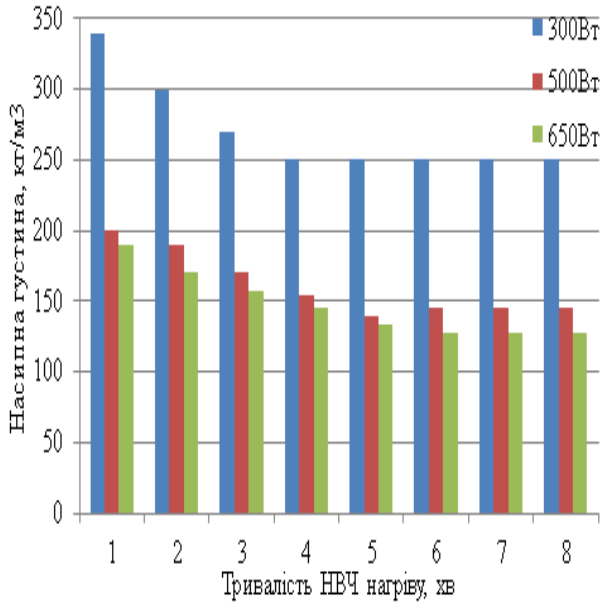


а) б)

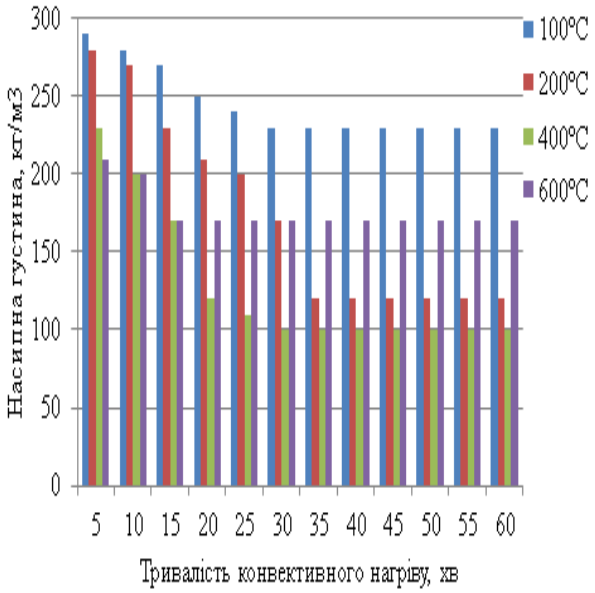
Рисунок 3.16 Залежність коефіцієнту розм`якшення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Завдяки утворенню закритопористої структури гранул під дією НВЧ випромінювання показники водопоглинання таких зразків мають майже вдвічі менші значення ніж у випадку конвективного нагріву. Поглинанню води перешкоджає оплавлений і більш щільний поверхневий шар гранул, що утворюється під дією НВЧ випромінювання. Навіть при найбільшій температурі 600 ^{0}С водопоглинання через 45-60 хв нагріву складає 24 %, тоді як при дії НВЧ випромінювання на зразки впродовж 6-8 хв водопоглинання складає 20 %. При підвищенні температури до 400-600 ^{0}С у спученні бере участь зв'язана вода, що позитивно впливає на пористу структуру гранул, в якій переважає доля закритих пор і відбувається зменшення водопоглинання зразків.

Аналогічні закономірності простежуються і у випадку дослідження водостійкості матеріалів. Найбільш водостійкими є гранули спучення і отвердження яких проводилось при 600 ^{0}С впродовж щонайменше 50 хв, що в 10 разів перевищує тривалість процесу в НВЧ установці. Також водостійкими є гранульовані матеріали отримані під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, оскільки значення коефіцієнта розм’якшення дорівнює 0,8, та при 400 ^{0}С, $К_р$=0,75. Решта матеріалів не є водостійкими, оскільки коефіцієнт їх розм’якшення менше 0,7, такі теплоізоляційні матеріали не рекомендується застосовувати у конструкціях і спорудах, які працюють в умовах підвищеної вологості.



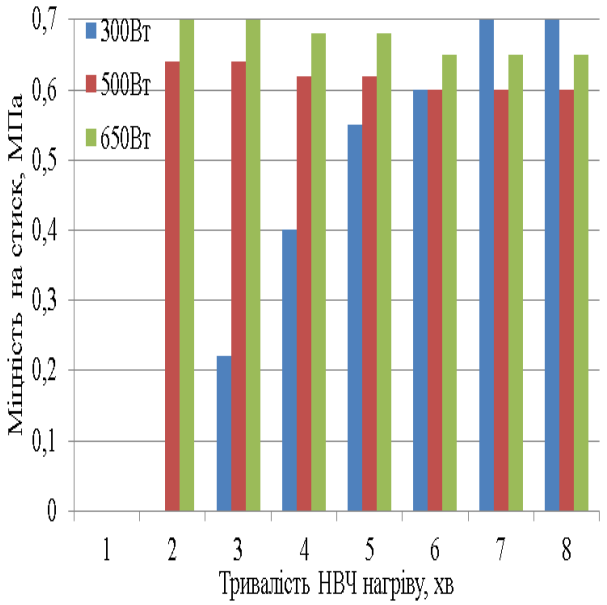
а)



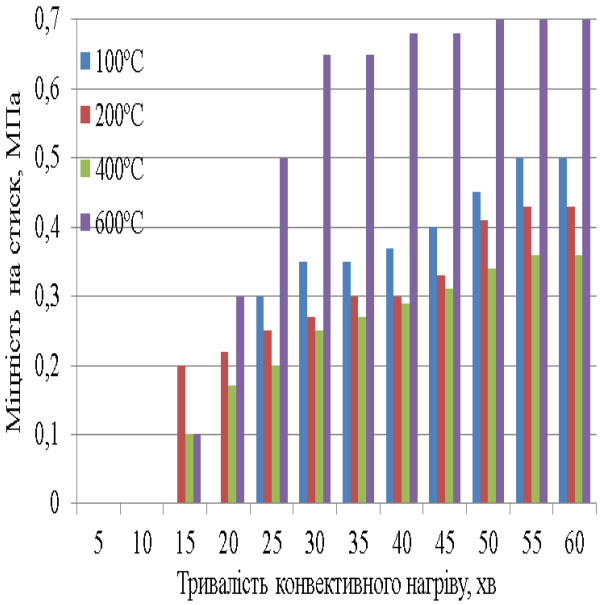
б)

Рисунок 3.17 Залежність насипної густини від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Визначення міцності гранульованого матеріалу відбувалось при стискуванні його в циліндрі до 20 % деформації.



а)



б)

Рисунок 3.18 Залежність міцності на стиск від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

З даних рис. 3.17 видно, що зі збільшенням температури і тривалості термообробки, як у разі НВЧ, так і у разі конвективного нагріву спостерігається зниження насипної густини гранульованого матеріалу внаслідок підвищення коефіцієнту його спучення, обумовлене видаленням хімічно зв`язаної води при підвищенні температури. Виняток складає процес спучення гранул при температурі 600 ^{0}С, оскільки, як було зазначено вище, відбувається кристалізація силікату натрію, яка значно активізує процес отвердження РСК, що ускладнює її поризацію, внаслідок чого коефіцієнт спучення має майже в два рази менше значення ніж при температурі 400 ^{0}С, а насипна густина таких зразвів складає 170 кг/м^3, тоді як при температурі 400 ^{0}С – всього 100 кг/м^3. Однак зі зниженням насипної густини відбувається зниження і міцності гранул. Слід відзначити, що міцність гранул зростає впродовж тривалості термообробки, і не зважаючи на те, що об`єм гранул після 30 хвилинної термообробки вже майже не змінюється, наростання міцності відбувається і далі, і свого постійного значення міцність в більшості випадків сягає після годинної термообробки, що пояснюється процесами структуроутворення.

Насипна густина гранульованого матеріалу отриманого під дією НВЧ випромінювання має більше значення, що обумовлено меншим коефіцієнтом спучення, мінімальне її значення складає 127 кг/м^3 і досягається воно при потужності НВЧ випромінювання 650 Вт. Але якщо порівнювати міцність зразків з однаковою насипною густиною, які отримані при НВЧ і конвективному нагріві, можна відзначити, що міцність зразків у випадку НВЧ випромінювання має в 1,5 рази більше значення до того ж тривалість термообробки більше майже вдесятеро. Так, якщо міцність гранул отриманих під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт має значення 0,65 МПа після 6 хвилинної термообробки, то міцність гранул, отриманих при 200 ^{0}С при конвективному нагріві має значення всього 0,43 МПа і досягається воно після майже годинної термообробки. Найбільш близькими за показниками міцності – 0,65 МПа, є гранули отримані при температурі

600 ^{0}С впродовж 30 хвилинної термообробки, але насипна густина таких гранул в 1,3 рази вищє і дорівнює 170 кг/м^3.

З проведених досліджень можно зробити висновок, що найкращим комплексом експлуатаційних властивостей характеризуються гранульовані матеріали, отримані під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт. Необхідна тривалість такої термообробки складає 6-7 хв. Найбільш близькими до них за коефіцієнтом спучення є матеріали, отримані при конвективному нагріві при температурі 200 ^{0}С впродовж 1 год. Порівняльні властивості таких матеріалів наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 - Властивості гранульованого матеріалу, отриманого при НВЧ і конвективному нагріві

№ з/п	Найменування показника	Значення показника	
		Конвективний нагрів	НВЧ нагрів
1	Густина уявна, кг/м^3	200-210	220-230
2	Густина дійсна, кг/м^3	350-360	380-390
3	Густина насипна, кг/м^3	110-120	120-130
4	Діаметр гранул, мм	10-15	7-8
5	Гігроскопічність, %	12-15	13-14
6	Водопоглинання, %	33-35	20-22
7	Загальна пористість, %	85-88	80-84
8	Вміст закритих пор, %	35-38	56-58
9	Коефіцієнт розм`якшення	0,52-0,55	0,78-0,8
10	Міцність на стиск, МПа	0,4-0,43	0,63-0,65
11	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,055-0,06	0,06-0,065

З наведених даних видно, що з застосуванням НВЧ випромінювання вдається отримати гранульовані ТІМ з кращим комплексом експлуатаційних властивостей при більш низьких енергетичних витратах на їх виробництво.

Таким чином можна відзначити, що особливістю НВЧ нагріву РСК є те, що частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, яка сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням

рідинноскляної композиції, а інша її частина направлена на структурні зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов`язано з ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання. Механізм нетеплової дії НВЧ електромагнітних коливань на структуру РСК можна пояснити наступним: НВЧ електромагнітне поле підвищує енергію хаотичного теплового руху молекул, при цьому молекули води безперервно міняють орієнтацію, утворюючи електричне поле, збільшуються теплові коливання і зростає інтенсивність крутильних коливань, що створює додаткові енергетичні можливості для утворення нових міжмолекулярних взаємодій, а саме інтенсивній полімерізації РС і встановленню додаткових поперечних зшивань, що підвищує міцність матеріалу.

3.4 Кінетика поризації рідинноскляних композицій при виготовленні гранульованих ТІМ [260]

Для раціонального проведення процесу поризації гранульованого матеріалу необхідно вміти управляти ним, знати залежності швидкості від різних параметрів процесу. Вивчити кінетику - значить показати, як реально протікає досліджувана реакція, її механізм, отримати залежність, що зв'язує швидкість реакції з факторами, що впливають на неї.

Найбільш поширеним рівнянням для матерматчного опису кінетичних залежностей термічного розкладання речовин є рівняння запропоноване Б.В. Єрофєєвим:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k\cdot\tau^m} \qquad (3.12)$$

де m – кінетичний параметр, за величиною якого розрізняють процеси, які протікають у кінетичній області ($m \geq 1$) або у дифузійній ($m < 1$).

Показник ступеня m у рівнянні знаходять графічним методом, для чого рівняння двічі логарифмують і перетворюють на вираз:

$$ln[-ln(1-\alpha_n)] = ln\,\kappa + m\cdot ln\,\tau, \qquad (3.13)$$

тобто у координатах $\ln[-\ln(1-\alpha_n)]$ - $\ln\tau$ ця залежність має вигляд прямої, з угловим коефіцієнтом m.

Як залежна змінна в кінетичних дослідженнях процесу поризації використовувався параметр α_n [256], який визначають за співвідношенням (3.11). Обробку даних проводять за допомогою рівняння:

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \cdot ln\,\tau} \cdot e^{m} \quad \text{або} \quad ln(1-\alpha_n) = -k \cdot ln\,\tau + m \qquad (3.14)$$

де τ – тривалість процесу перебудови структури, с;

k – константа швидкості поризації, $с^{-1}$;

m – постійний коефіцієнт (за даної швидкості нагріву).

Звідси константа швидкості поризації розраховується за формулою:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau}), c^{-1} \qquad (3.15)$$

Уявну енергію активації процесу поризації РСК визначають за формулою:

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \text{,кДж/моль} \qquad (3.16)$$

де $Е_п$ – уявна енергія активації процесу, кДж/моль;

R – універсальна газова постійна, R=8,314 кДж/(моль·К);

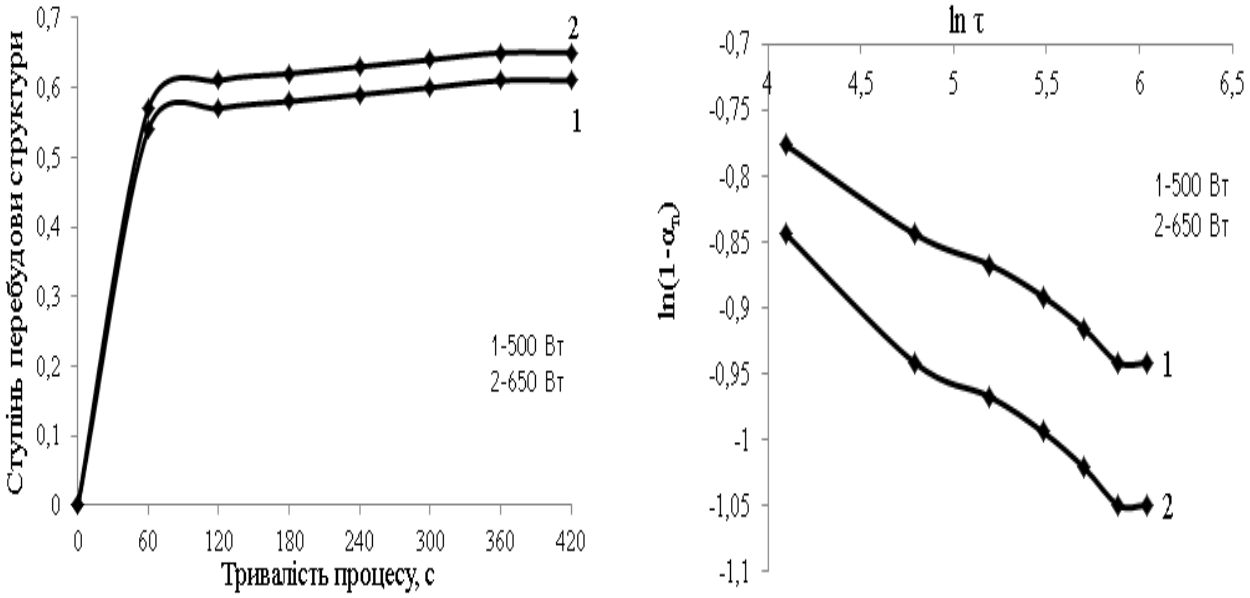
τ_1,τ_2 – час досягнення параметра α_{ni} при температурах $Т_1$, $Т_2$, с [256].

У даному розділі порівнюється кінетика поризації гранульованого матеріалу в різних умовах його отримання - при мікрохвильовому нагріві і традиційному конвективном нагріві. Отримані кінетичні дані дозволяють визначити ефективність обох видів нагріву. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури α_n під дією НВЧ випромінювання

Трива-лість процесу, с	Потужність випромінювання і температура процесу			
	500 Вт, 105-110 °С		650 Вт, 115-120°С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
60	2,17	0,54	2,33	0,57
120	2,33	0,57	2,56	0,61
180	2,38	0,58	2,63	0,62
240	2,44	0,59	2,7	0,63
300	2,5	0,6	2,78	0,64
360	2,56	0,61	2,86	0,65
420	2,56	0,61	2,86	0,65

Графічна залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (б) наведена на рис. 3.19.



а) б)

Рисунок 3.19 Залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (б)

З графіка залежності видно, що чим більшим значенням параметра α_n характеризується перехід системи з початкового стану в кінцевий, тим інтенсивніше протікають процеси поризації даної системи і перебудови структури матеріалу. Найбільше значення параметра ступеня перебудови структури має гранульований матеріал, отриманий під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, максимальний показник становить 0,73. При потужності 500 Вт (відповідає T≈108 ^oC) α_n досягає свого постійного значення 0,61 на 6-й хв (360 с) спучення. За даний час при потужності 650 Вт (T≈118 ^oC) α_n досягає значення 0,65, а значення 0,61 досягається через 120 с.

Швидкість поризації оцінювалася за ступенем перебудови структури α_n в часі на двох ділянках. Параметр ступеня перебудови структури α_n вибирається в точці, в якій досягається постійне значення маси, об'єму і коефіцієнта спучення зразка. Перша ділянка на рис. 3.19 (а) відповідає процесу спучення від початку нагріву до досягнення матеріалом першого показника ступеня перебудови структури. Друга ділянка - від першого показника α_n до його виходу на постійне значення (завершення перебудови структури матеріалу).

На першому етапі відбувається видалення вільної і адсорбційної води. На графіку спостерігається швидке збільшення ступеня перебудови структури, α_n = 0,54 - відповідає максимальній швидкості протікання процесу спучення. При 500 Вт параметр ступеня перебудови структури α_n досягає даного значення через 60 с, а при 650 Вт - через 54 с.

T_1 = 108 + 273 = 381 К – середнє значення температури, яке відповідає потужності 500 Вт.

T_2 = 118 + 273 = 391 К - середнє значення температури, яке відповідає потужності 650 Вт.

τ_1, = 60 с, τ_2 = 54 с.

Енергія активації процесу поризації $E_п$ розраховувалась при двох значеннях параметра ступеня перебудови структури. Вибір двох значень α_n

обумовлений наявністю двох прямих ділянок з різними механізмами поризації, а відповідно і різними значеннями $E_п$.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,60 - ln\,54)}{\frac{1}{381} - \frac{1}{391}} = 13{,}05 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання потужністю 500 Вт на першій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}12 - ln(1-0{,}54)}{ln\,60} = 0{,}219\text{с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання потужністю 650 Вт на першій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}158 - ln(1-0{,}54)}{ln\,54} = 0{,}234\text{с}^{-1}$$

Виходячи з отриманих результатів розрахунку константи швидкості поризації, на початковому етапі процесу спучення реакційна здатність РСК при двох різних потужностях незначно відрізняється, про що говорить також і швидкість досягнення першого значення показника ступеня перебудови структури, оскільки значення відповідних температур при потужності 650 і 500 Вт близькі.

Другу ділянку вибираємо, коли параметр ступеня перебудови структури виходить на постійне значення, при потужності 500 Вт α_n = 0,61. Досягає свого постійного значення α_n через 360 с спучення, а при 650 Вт дане значення α_n досягається через 120 с.

T_1 = 381 К, T_2 = 391 К.

τ_1, = 360 с, τ_2 = 120 с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,360 - ln\,120)}{\frac{1}{381} - \frac{1}{391}} = 136{,}07 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання потужністю 500 Вт на другій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}118 - ln(1-0{,}61)}{ln\,360} = 0{,}18\text{с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання потужністю 650 Вт на другій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}18 - ln(1-0{,}61)}{ln\,120}) = 0{,}221\text{с}^{-1}$$

Процес на другому етапі характеризується дещо нижчими значеннями константи швидкості, ніж на першому, оскільки тут видаляються залишки зв'язаної води.

Результати кінетичних розрахунків зведені в таблицю 3.6.

Таблиця 3.6 - Кінетичні параметри спучення гранульованого ТІМ під дією НВЧ випромінювання

Потужність випромінювання, Вт (кДж/м^3)	Відповідна температура, ^{o}С	$\alpha_п$		τ, с		$E_п$, кДж/моль		k, с$^{-1}$	
		1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
500 (12 - 14)	105-110	0,54	0,61	60	360	13,05	136,07	0,219	0,18
650 (15,5-18)	115-120			54	120			0,234	0,221

Менше значення $E_п$ на першій ділянці обумовлено участю в процесі спучення гранульованого матеріалу значної кількості газової фази, отриманої внаслідок випару вільної і адсорбційної води. У чистому рідинному склі вода входить в його полімерну структуру, і вся вода системи виділяється більш рівномірно, тоді як введення модифікатора ZnO до складу РСК призводить до часткової коагуляції РС з виділенням кремнегелю і переходом води з хемосорбційного стану в адсорбційний, малозв`язаний стан. Цим явищем можна пояснити наявність двох ділянок з різними значеннями $E_п$. Високе значення $E_п$ на другій стадії поризації говорить про високу інтенсивність пороутворення за рахунок випаровування зв'язаної води, проте на це потрібно більше часу, оскільки випаровування адсорбційної води відбувається інтенсивніше, ніж конституційної. Значення $E_п$=13,05 кДж/моль на першій ділянці характеризує процес, який супроводжується розривом

водневих зв'язків у РС, на порядок вище значення енергії активації на другій ділянці 136,07 кДж/моль вказує на переваги механізму в`язкої течії при поризації системи.

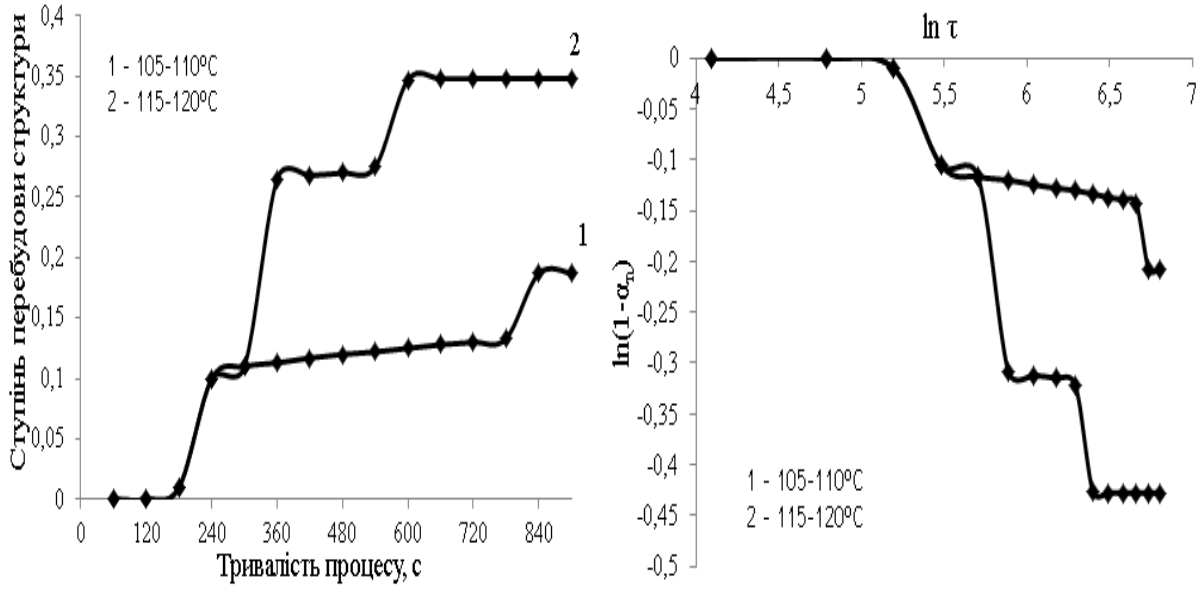
Якщо порівнювати кінетику спучення при різних потужностях, на обох етапах процесу для потужності установки 650 Вт константа швидкості поризації дещо вище, ніж для потужності 500 Вт, через більш швидке досягнення матеріалом заданого показника α_n, завдяки більшій питомій потужності НВЧ випромінювання, яка інтенсифікує процес перебудови структури. Так питома потужність при 650 та 500 Вт складає відповідно 15,5-18,1 кДж/м^3 та 12 - 14 кДж/м^3 при 300-420 с НВЧ обробки.

Результати розрахунків коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури α_n при конвективному нагріві наведені в таблиці 3.7.

Таблиця 3.7 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури α_n при конвективному нагріві

Тривалість процесу, с	Температура			
	105-110 °С		115-120°С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
60	1	0	1	0
120	1	0	1	0
180	1,01	0,01	1,01	0,01
240	1,11	0,1	1,11	0,1
300	1,124	0,11	1,124	0,11
360	1,127	0,13	1,361	0,265
420	1,132	0,17	1,366	0,268
480	1,136	0,12	1,37	0,27
540	1,139	0,122	1,379	0,275
600	1,143	0,125	1,531	0,347
660	1,147	0,128	1,534	0,348
720	1,149	0,13	1,534	0,348
780	1,153	0,133	1,534	0,348
840	1,23	0,187	1,534	0,348
900	1,23	0,187	1,534	0,348

На основі кінетичних даних побудовано графічну залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (б) - рис. 3.20.



а) б)

Рисунок 3.20 Залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (б)

З рис. 3.20 видно, що у разі спучення гранульованих зразків при конвективному нагріві за середніх температур, як і у разі МХ нагріву, ~108°С і ~118°С, постійне значення параметра α_n досягається на 14-й і 11-й хв спучення відповідно. Найвище значення параметра ступеня перебудови структури - 0,348, має гранульований матеріал, який спучувався при Т = 118 °С протягом 660 с, тоді як при температурі 108 °С через 840 с α_n. сягая значення лише 0,187.

Як і у разі спучення гранул під дією НВЧ випромінювання, швидкість поризації оцінювалася за ступенем перебудови структури α_n в часі на двох ділянках. Уявну енергію активації процесу поризації гранульованих матеріалів визначали при двох значеннях α_n.

Перша ділянка: α_n = 0,1 - і при Т ≈ 108 ^oC і при Т ≈ 118 ^oC параметр ступеня перебудови структури α_n досягає свого першого значення через 240с.

T_1 = 108 + 273 = 381 К, T_2 = 118 + 273 = 391 К

τ_1 = 240 с, τ_2 = 240 с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,240 - ln\,240)}{\frac{1}{381} - \frac{1}{391}} = 0 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу при конвективному нагріві при Т = 108 ^oC на першій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}45 - ln(1-0{,}1)}{ln\,240} = 0{,}101 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу при конвективному нагріві при Т ≈ 118 ^oC на першій ділянці:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}45 - ln(1-0{,}1)}{ln\,240}) = 0{,}101 \text{ с}^{-1}$$

Другу ділянку вибираємо, коли параметр ступеня перебудови структури виходить на постійне значення (α_n = 0,187) при температурі ~108 ^0C. При Т ≈ 108 ^oC параметр ступеня перебудови структури α_n досягає постійного значення через 840 с спучення, а при Т ≈ 118 ^oC значення α_n = 0,187 досягається вже через 330 с.

T_1 = 108 + 273 = 381 К, T_2 = 118 + 273 = 391 К

τ_1, = 840 с, τ_2 = 330 с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,840 - ln\,330)}{\frac{1}{381} - \frac{1}{391}} = 115{,}72 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу при конвективному нагріві при Т ≈ 108 ^oC:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{2{,}6 - ln(1-0{,}187)}{ln\,840} = 0{,}417 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення гранульованого матеріалу при конвективному нагріві при Т ≈ 118 ^oC:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{2{,}65 - ln(1-0{,}187)}{ln\,330} = 0{,}816 \text{с}^{-1}$$

Результати кінетичних розрахунків сведені в таблицю 3.8.

Таблиця 3.8 - Кінетичні параметри спучення гранульованого ТІМ при конвективному нагріві

Температура, °С	$\alpha_п$		τ, с		$E_п$, кДж/моль		k, $с^{-1}$	
	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
105-110	0,1	0,187	240	840	0	115,72	0,101	0,417
115-120			240	330			0,101	0,816

Як видно з отриманих даних, на першому етапі для обох показників температур швидкість протікання поризації однакова. Нульове значення енергії активації говорить про відсутність процесів розм'якшення РСК для досягнення піропластичного стану, і, як наслідок, спучення не відбувається, при цьому відбувається тільки сушка матеріалу з втратою як вільної, так і молекулярно зв'язаної води. Для другої ділянки константи швидкості процесу поризації гранул при Т≈118 °С і Т≈108 °С різняться вдвічі, оскільки на цьому етапі при більшій температурі інтенсивніше відбувається перебудова структури матеріалу. Але через значні втрати води на першому етапі, на другому - значення ступеня перебудови структури підвищується несуттєво, що свідчить про протікання конкуруючих процесів газовиділення та дегідратації.

Характер кінетичних кривих спучення гранульованого матеріалу в умовах НВЧ випромінювання і конвективного нагріву значно відрізняється. При конвективному нагріві процес має три послідовних періоди, коли на початку процесу його швидкість мала (індукційний період), потім різко зростає, проходить крізь максимум і далі знижується до нуля (крива виходить на плато). У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку йде з великою швидкістю, а потім затухає у міру зменшення концентрації газоутворюючих речовин.

Порівнюючи процеси спучення під дією НВЧ випромінювання і при конвективному нагріві, можна зробити наступний висновок: значення енергії

активації процесу спучення під дією НВЧ випромінювання на обох етапах вище значення енергії активації процесу спучення при конвективному нагріві. Процес спучення набагато інтенсивніше протікає під дією НВЧ випромінювання, так як ступінь перебудови структури має при максимальній температурі (120 ^{0}C) майже вдвічі більше значення.

Слід згадати, що гранульований матеріал на основі рідинного скла отримують в печах киплячого шару при температурі 300-500 °С, тому спучення при конвективному нагріві за температур, відповідних температурам процесу в мікрохвильовій установці, буде малоефективним, що і було доведено в результаті кінетичних розрахунків.

Зіставлення експериментальних кінетичних даних отриманих при конвективному та НВЧ нагріві дозволяє висунути припущення, що вплив МХ обробки на процеси поризації сильніший, оскільки РС володіє іонною провідністю, а у речовин з іонною провідністю, за рахунок збудження МХ полем іонних токів, дифузійні процеси значно інтенсифікуються, на відміну речовин діелектриків.

3.5 Визначення енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок при отриманні гранульованих ТІМ

1) сушильна установка

Ступінь досконалості будь-якої теплової установки, зокрема і сушильної, оцінюється її енергетичним ККД, який являє собою відношення корисно використаної енергії (теплоти) до всієї витраченої [260].

ККД сушильної шафи розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{q_{кор}}{q_{витр}} \qquad (3.17)$$

Для будь-якої сушильної установки корисно використаною теплотою потрібно вважати тільки ту теплоту, яка витрачена на випаровування вологи

з матеріалу. Ця теплота, віднесена до 1 кг сухого газу (повітря), записується у вигляді:

$$q_{кор} = r(x_2 - x_1), \tag{3.18}$$

де r - питома теплота пароутворення води;

x_2 – маса матеріалу до спучення;

x_1 – маса матеріалу після спучення.

Що стосується витраченої теплоти, то для конвективних сушарок вона являє собою теплоту, сприйняту 1 кг газу в калорифері:

$$q_{витр} = c_p(t_1 - t_0), \tag{3.19}$$

де c_p – теплоємність суміші [261].

2) НВЧ-установка

Загальну витрату енергії на проведення процесу спучення розраховують за формулою [262]:

$$Q_{input} = П \cdot \tau, \tag{3.20}$$

де Q_{input} – енергія, що вводиться в систему, Дж;

$П$ – потужність установки;

τ – тривалість процесу.

Ефективність використання енергії розраховують за формулою:

$$\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{input}}, \tag{3.21}$$

де Q_{abs} – теплота, яку необхідно повідомити системі для здійснення тих чи інших процесів:

$$Q_{abs} = Q_{heat} + Q_{vap}, \quad (3.22)$$

де Q_{vap} – теплота випаровування води;

Q_{heat} – кількість тепла, що витрачається на нагрів суміші до необхідної температури:

$$Q_{heat} = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (3.23)$$

де m – маса реакційної суміші;

c – теплоємність суміші, кДж/кг·°С.

ΔT – різниця між кінцевою і початковою температурами реакційної суміші, °С.

Для наочного порівняння ефективності роботи мікрохвильової і сушильної установки були проведені розрахунки їх енергоспоживання при тривалості їх роботи 5 хв.

1) Сушильна установка

Номінальна потужність сушильної шафи становить 1100 Вт.

Корисно використана теплота становить:

$$q_{кор} = r(x_2 - x_1) = 2204(1 - 0{,}92) = 176{,}32 \text{ кДж},$$

x_2 – маса матеріалу до спучення, приймаємо 1 кг;

x_1 – маса матеріалу після спучення. Так як при спученні в сушильній шафі протягом 5 хв матеріал втрачає близько 8% маси, то цей показник має значення 0,92 кг.

r – питома теплота пароутворення. Для води при температурі 118 ^{0}С значення r складає 2204 кДж/кг (знайдено шляхом екстраполяції за даними [263]).

Витрачена теплота становить:

$$q_{витр} = c_p(t_1 - t_0) = 4{,}12(118 - 20) = 403{,}76 \text{кДж}.$$

де c_p – теплоємність рідинноскляної суміші, розраховуємо як суму теплоємностей компонентів з урахуванням їх питомого вмісту - теплоємність рідинного скла розрахована і становить 4,186 кДж/ кг·°С [264], теплоємність оксиду цинку - 0,0495 кДж/кг·°С [265].

Звідси c_p = 4,186·0,985 + 0,0495·0,015=4,12 кДж/кг·^{o}C.

t_0 – температура навколишнього середовища, 20 ± 2 ^{0}C;

t_1 – температура всередині сушильної шафи, 118 ^{0}C.

Тоді, $\eta = \frac{q_{кор}}{q_{витр}} = \frac{176,32}{403,76} = 0,44$

2) НВЧ-установка (потужність НВЧ випромінювання 650 Вт).

Енергія, що вводиться в систему:

$Q_{input} = П \cdot \tau = 650 \cdot 5 = 3250$ *кДж*.

Кількість тепла, яка витрачається на нагрівання суміші до необхідної температури:

$Q_{heat} = m \cdot c \cdot \Delta T = 1 \cdot 4,12 \cdot 98 = 403,8$*кДж*.

m – маса суміші – 1 кг.

c – теплоємність рідинноскляної суміші, знайдена вище і складає c_p = 4,12 кДж/кг·^{o}C.

ΔT = 118 - 20 = 98 ^{0}C.

Теплота, яку необхідно витратити системі для здійснення процесу:

$Q_{abs} = Q_{heat} + Q_{vap} = 403,8 + 2204 = 2607,8$*кДж*.

Q_{vap} – теплота випаровування води. При потужності установки 650 Вт температура матеріалу склала 118 ^{o}C. Теплота випаровування води при даній температурі становить 2204 кДж/кг [263].

Звідси

$\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{input}} = \frac{2607,8}{3250} = 0,8.$

Як видно з проведених розрахунків, при інших рівних умовах, ККД НВЧ-установки перевищує ККД сушильної установки майже вдвічі, отже, спучення гранульованого матеріалу доцільно проводити під дією НВЧ випромінювання.

Висновки до розділу 3.

1. Встановлено, що для досягнення оптимальних реологічних характеристик РСК для можливості її рідинної грануляції шляхом розпилювання слід використовувати як модифікатори коагуляційно-кристалізаційних процесів добавки помірно активної та активної дії по відношенню до РС, які повільно переводять його у гелеподібний стан та забезпечують міцну коагуляційную структуру РСК. Необхідна кількість модифікатора залежить від його катіонобмінної здатності та дисперсності.

2. Для забезпечення якісного процесу гранулювання РСК її динамічна в'язкість повинна складати 0,5-0,7 Па*с, щоб відбувалось каплепадіння при проходженні крізь філь`єру при розпилюванні, а не вільне витікання суміші, що дозволяє сформувати гранули правильної круглої форми та зберегти стабільність РСК в процесі грануляції.

3. Для збереження поризаційної здатності РСК необхідно, щоб перехід вихідної РСК у в`язкий стан досягався при максимальному збереженні вихідної структури РС. Для цього необхідно, щоб хімічна обмінна взаємодія на етапі формування РСК була мінімальною. Цій вимозі задовольняє ZnO, іони Zn^{2+} виявляють оптимальну катіонобмінну здатність. Застосування невеликої кількості оксиду цинку (1,5-2 мас.ч) дозволяє отримати стабільну в часі композицію та забезпечує її оптимальну в`язкість (0,5-0,67 Па*с) для подальшої рідинної грануляції.

4. Для забезпечення оптимальної в`язкості і поризаційної здатності гранульованих РСК необхідним є процес повільного гелеутворення РС з використанням ZnO, який сприяє сповільненню дифузійних процесів іонного обміну між реагуючими компонентами та збільшенню часу досягнення рівноважного стану й, відповідно, дозволяє зберегти полімерну структуру РС, що позитивним чином відбивається на міцнісних властивостях ТІМ.

5. Застосування термореактивних добавок при отриманні гранульованих ТІМ не є доцільним, оскільки вони хоча і сприяють отриманню матеріалів з більш високим коефіцієнтом спучення, але більш ніж

вдвічі підвищують їх водопоглинання, що призводить до підвищення теплопровідності матеріалу та зниженню його міцності. Тому доцільніше обмежитися лише застосуванням модифікуючої добавки, а спучення проводити тільки за рахунок видалення води з структури РС за підвищених температур.

6. Визначено, що частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, яка сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням рідинноскляної композиції, а інша - направлена на структурні зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов`язано з ефектом нетеплової дії НВЧ випромінювання. Завдяки цьому з застосуванням НВЧ випромінювання вдається отримати гранульовані ТІМ з кращим комплексом експлуатаційних властивостей при більш низьких енергетичних витратах на їх виробництво.

7. Встановлено, що під дією НВЧ випромінювання за однакових температур з конвективним нагрівом вдвічі інтенсивніше відбувається перебудова структури гранульованого матеріалу при його спученні. Так при потужності 650 Вт (Т=115-120 ^{o}С) $\alpha_{п}$ досягає свого постійного значення 0,65 вже на 6-й хв процесу, тоді як при спученні гранул при конвективному нагріві, за тієї ж температури, найвище значення параметра ступеня перебудови структури становить 0,348, і досягається воно через 11 хв.

8. Невисокий показник уявної енергії активації процесу поризації РСК під дією НВЧ випромінювання, який дорівнює 13,05 кДж/моль на першій стадії процесу та на порядок вищій показник – да другій стадії (136,07 кДж/моль) говорить про високу здатність мікрохвильового випромінювання перетворювати воду в пар навіть в її зв'язаному стані, на відміну від конвективного нагріву, де на першій стадії енергія активації взагалі дорівнює нулю, а на другій має високе значення (115,72 кДж/моль), що говорить про складність спучення гранул за даних умов, через протікання конкуруючих процесів поризації та дегідратації.

9. Визначення енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок доводять, що отримання гранульованих ТІМ під дією НВЧ випромінювання набагато ефективніше ніж при традиційному конвективному нагріві. Так ККД НВЧ-установки майже в два рази перевищує ККД сушильної установки, і дорівнюють вони відповідно 0,8 і 0,44.

10. При порівнянні досліджуваного матеріалу з теплоізоляційними матеріалами, які виробляються промисловістю, можна зробити висновки, що він має низку переваг:

- в порівнянні з існуючими рецептурами, які використовуються для отримання зернистих ТІМ на основі рідинного скла [266-270], використовується більш спрощена рецептура вихідної РСК з мінімумом компонентів при збереженні аналогічних властивостей (середня густина, міцність, водостійкість та ін.);

- значне зниження температури спучення матеріалу в порівнянні з існуючими розробками [271-280] за рахунок застосування НВЧ енергії (з 300-500 °С при конвективному нагріві до 115-120 °С при нагріві надвисокочастотними струмами);

- скорочення тривалості спучення (в 5-6 разів) в порівнянні з розглянутими способами отримання зернистих матеріалів [281-293] за рахунок миттєвого прогріву об’єму матеріалу під дією НВЧ випромінювання.

РОЗДІЛ 4
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДИННОСКЛЯНОГО ГРАНУЛЯТУ

На основі гранульованих продуктів за допомогою різних зв`язуючих отримують композиційні матеріали у вигляді різних теплоізоляційних виробів (рис. 4.1).

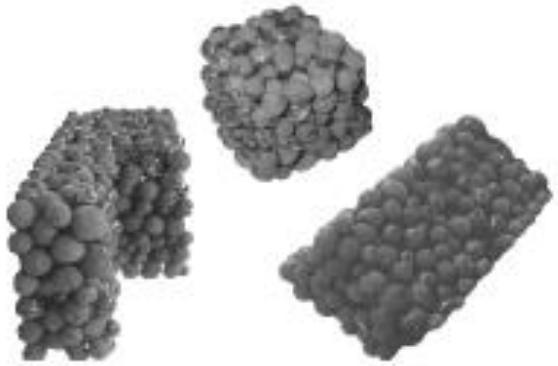


Рис. 4.1. Теплоізоляційні вироби на основі гранульованого продукту [41]

Такі матеріали виготовляють шляхом контактного омонолічування спучених гранул зв’язуючим. Таким чином отримують, наприклад, склосилікат. Зв'язуючим при виготовленні склосиліката є рідинне скло або його суміш із спеціальними добавками. Об'ємна маса крупнопористого склосиліката знаходиться в межах 80-140 кг/м^3, міцність при стиску - 0,15-0,4 МПа, теплопровідність - 0,05-0,07 Вт/(м·°С) [63-64]. Однак міцність склеювання гранул зв’язуючим недостатньо висока, через що такі матеріали ламаються в місцях контакту гранул навідь при невеликих прикладених зусиллях. Вказану проблему можна розв'язати шляхом отримання об`ємно омонолічених матеріалів, застосувавши технологію додаткової поризації

зв`язуючого. Таким чином формується монолітна структура виробів, в якій простір між гранулами заповнено спученим зв'язуючим.

Процес отримання композиційних матеріалів може здійснюватись як при температурі навколишнього середовища (за допомогою пороутворювача, що штучно вводиться у сировинну композицію), так і за підвищених температур (де пороутворювачем виступає силанольная або воднево-пов'язана молекулярна вода, що виділяється при нагріванні до 300-500°C).

Технології отримання матеріалів при температурі навколишнього середовища мають такі важливі переваги перед технологіями високотемпературного спучення, як мала енергоємність і простота процесу виробництва. Однак таким чином не вдається отримати міцні і безусадкові матеріали через великі залишкові деформації, які протікають при сушці, оскільки після затвердіння матеріал містить ще деяку кількість вологи, яка повільно вивільняється та сприяє протіканню усадкових процесів, що призводить до розтріскування матеріалу. Крім того такі матеріали мають низьку водостійкість, велике водопоглинання та гігроскопічність.

Багато вчених займалось дослідженнями з підвищення водостійкості і міцності таких матеріалів. Найбільш відомими є роботи Малявського М.І. із співробітниками. Так роботи [26, 204] присвячені методам модифікації лужносилікатної матриці алюмінієм і цинком за допомогою золь-гель методу. При цьому як поризатор використовувалась алюмінієва пудра, яка одночасно виконує роль водозміцнюючого отверджувача, так як продукти її взаємодії з рідинним склом додатково модифікували лужно-силікатну матрицю, підвищуючи її водостійкість. Такий підхід, ймовірно, дозволяє досягти найкращого поєднання середньої густини і водостійкості, однак, з точки зору технології, має ряд недоліків. Головні з них: надзвичайно сильна залежність кінетики газовиділення від pH сировинної суміші і від стану поверхні поризатора, а також дефіцитність і дорожнеча модифікаторів (алюмінату натрію і особливо гідроксиду тетраамінцинку). Авторами також було запропоновано використання кальцій-силікатних отверджувачів

(воластоніт, ларніт, аліт, доменний шлак) з метою водозміцнюючої їх дії [208], а також самотвердіючих сировинних сумішей натрієвого рідинного скла з недорогими і недефіцитними отверджувачами (портландцемент і його компоненти, гіпс, каустичний магнезит) [209]. Як поризатор був використаний водний розчин пероксиду водню. Але такі утеплювачі мають велику середню густину, щонайменше 250-350 кг/м^3 і теплопровідність 0,10-0,13 Вт/м·К.

В даній роботі для підвищення експлуатаційних властивостей ТІМ отриманих при температурі навколишнього середовища пропонується у рідинноскляну композицію вводити гранульований пористий заповнювач. Ефективність введення гранул полягає в зменшенні деформативності і усадкових явищ ТІМ та запобігання їх розтріскуванню завдяки зниженню внутрішньої напруги; підвищенні міцнісних показників, оскільки гранульований матеріал володіє певною пластичною деформацією; зменшенні гігроскопічності та водопоглинання матеріалу, оскільки на поверхні гранул при спученні утворюється ущільнена оболонка, яка уповільнює кінетику поглинання води та її пари.

Перевагами матеріалів високотемпературного спучення є їх більш висока міцність при більш низькій середній густині та гігроскопічності. Однак отримання матеріалів у вигляді плит та виробів іншої конфігурації ускладнюється низькою інтенсивністю прогріву внутрішніх шарів вихідної РСК. Оскільки конвективний нагрів не дозоляє здійснити рівномірний нагрів великорозмірних зразків та отримати якісний матеріал, то в цьому випадку значно знижуються теплофізичні характеристики виробів в порівнянні з гранульованим матеріалом. Тому пропонується замінити традиційні способи нагріву сировинної композиції на більш модернізовані технології (наприклад, використання НВЧ-струмів). Спучення при НВЧ нагріві гранульованого напівфабрикату разом із рідинноскляним зв`язуючим в замкнутому просторі дозволяє отримувати теплоізоляційні вироби із заданою геометричною формою і розмірами. При такому способі формується однорідна

дрібнопориста структура всередині виробів, в якій простір між гранулами заповнено спученим зв’язуючим, обмеженим більш щільним поверхневим шаром (рис. 4.2). Крім того процес можно проводити за більш низьких температур ніж при традиційному конвективному нагріві, а тривалість процесу значно скорочується, завдяки цілеспрямованим витратам енергії.

Рисунок 4.2. Зовнішній вигляд композиційних ТІМ, отриманих із застосуванням НВЧ випромінювання.

4.1 Композиційні матеріали отримані при температурі навколишнього середовища

Процес отримання композиційних матеріалів включає наступні стадії: отримання гранульованого заповнювача; змішування компонентів сировинної маси для приготування зв`язуючого; змішування зв`язуючого з гранульованим заповнювачем та формування виробу; спучення маси за допомогою газоутворювача; отвердження і сушка виробу при температурі навколишнього середовища.

4.1.1 Вивчення впливу отверджувачів на властивості композиційних матеріалів [284]

При виробництві даних матеріалів як отверджувачі були застосовані в`яжучі речовини портландцемент та напівводний гіпс, які підвищують в'язкість композиції та сприяють утворенню каменеподібних тіл при реакції з

водою, що міститься у РС, вони зв'язують її надмірну кількість у своїй кристалічній решітці, що дозволяє підвищити міцність ТІМ. Вибір даних отверджувачів був грунтований на аналізі літературний даних, зокрема роботах Малявського М.І. [208-209], який показав ефективність їх використання при отриманні водостійких утеплювачів холодного спінювання. Використання оксиду цинку не надало позитивних якостей матеріалу, оскільки він не володіє в`яжучими властивостями та не вбирає надлишок води з РС, а модифікація рідинного скла з його використанням при температурі навколишнього середовища не протікає, що було показано також у роботі Малявського М.І. [204].

Рецептури зв`язуючого для виробництва ТІМ наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом отверджувача

№ з/п	Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість отверджувача, мас.ч		Кількість алюмінієвої пудри, мас.ч	Кількість ПАР мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
		Портланд-цемент	Напівводний гіпс			
1	100	1-20	-	3	1	1:2,5
2	100	-	1-6	3	1	1:2,5
3	100	5	15	3	1	1:2,5

Основні властивості спученого матеріалу із застосуванням портландцементу і напівводного гіпсу представлені на рис. 4.3-4.5.

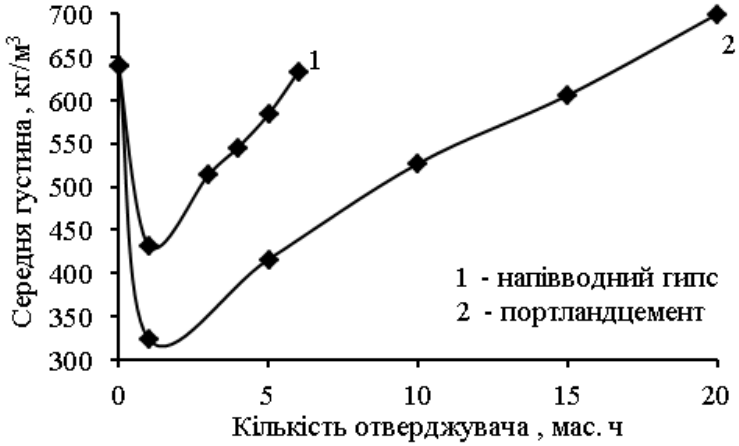


Рисунок 4.1 Вплив виду і кількості отверджувача на середню густину композиційного матеріалу

З даних рис. 4.1 видно, що зразки, отримані із застосуванням портландцементу мають у 1,5 рази більшу середню густину ніж у разі напівводного гіпсу. Надлишковий вміст портландцементу у складі зв`язуючого понад 15 мас. ч призводить до активної взаємодії його з водою, яка міститься в рідинному склі і до утворення каменеподібного тіла, внаслідок чого зменшується коефіцієнт спучення і істотно збільшується середня густина ТІМ до 700 кг/м^3 при 20 мас.ч портландцементу. Із застосуванням напівводного гіпсу середня густина зразків також достатньо висока 432 - 633 кг/м^3 при кількості 1 - 5 мас. ч, оскільки збільшується в'язкість системи і швидкість отвердження композиції значно перевищує швидкість спучення.

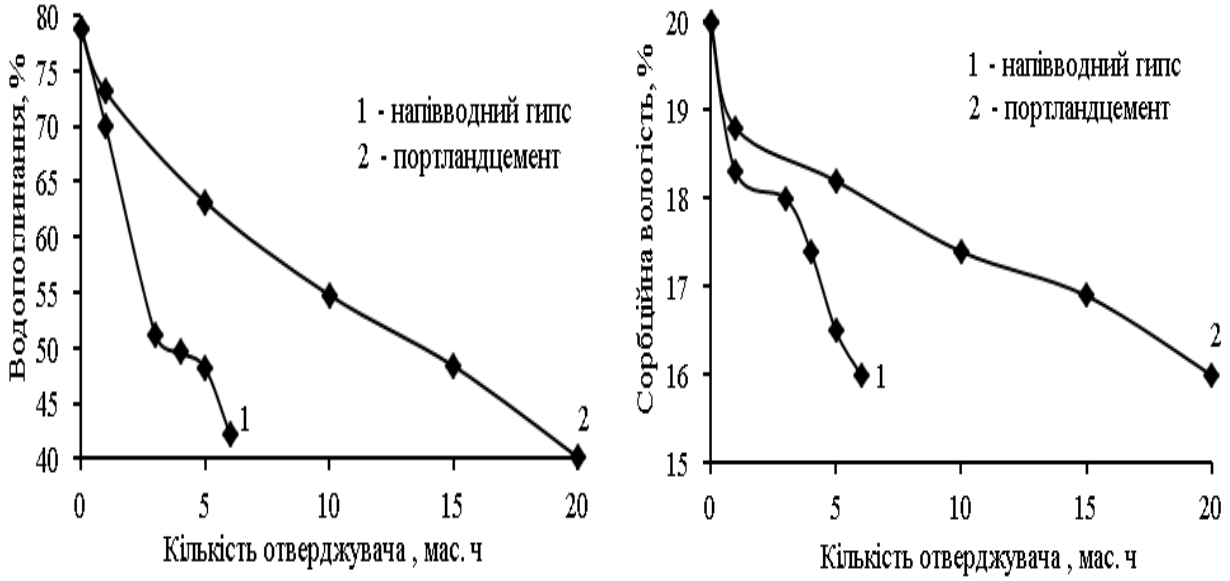
Таким чином застосування окремо портландцементу або напівводного гіпсу призводить до занадто інтенсивної реакції їх з рідинним склом. Напівводний гіпс діє занадто енергійно і композиція швидко твердне. Портландемент у малій кількості (5-10 мас.ч) повільно набирає в'язкість, а при надлишку (понад 20 мас.ч) сприяє швидкому утворенню каменеподібних тіл з високою середньою густиною зразків. Тому слід комбінувати ці отверджувачі. На підставі проведених експериментів було визначено оптимальне співвідношення напівводного гіпсу і портландцементу у РСК, яке складає 5 і 15 мас. ч відповідно, така кількість компонентів дозволяє розширити часовий інтервал отвердження композиції і отримати досить міцний матеріал.

Властивості такого матеріалу представлені в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 - Властивості композиційного матеріалу з застосуванням напівводного гіпсу і портландцементу у кількості 5 і 15 мас. ч відповідно

Найменування показника	Значення показника
Коефіцієнт спучення	4,5-4,7
Середня густина, кг/м^3	240-260
Вологість, %	18-19
Водопоглинання, %	45-46
Сорбційна вологість, %	12-13
Лінійна температурна усадка, %	4-5
Міцність на стиск, МПа	0,5-0,55
Міцність на згин, МПа	0,4-0,45
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,055-0,06

З даних таблиці видно, що використання комбінованого отверджувача у складі зв`язуючого дозволяє розширити часовий інтервал отвердження РСК і отримати ТІМ з більш низькою середньою густиною (240-260 кг/м^3), яка в 2-3 рази нижче за окреме застосування портландцементу і напівводного гіпсу при збереженні на високому рівні міцнісних показників.

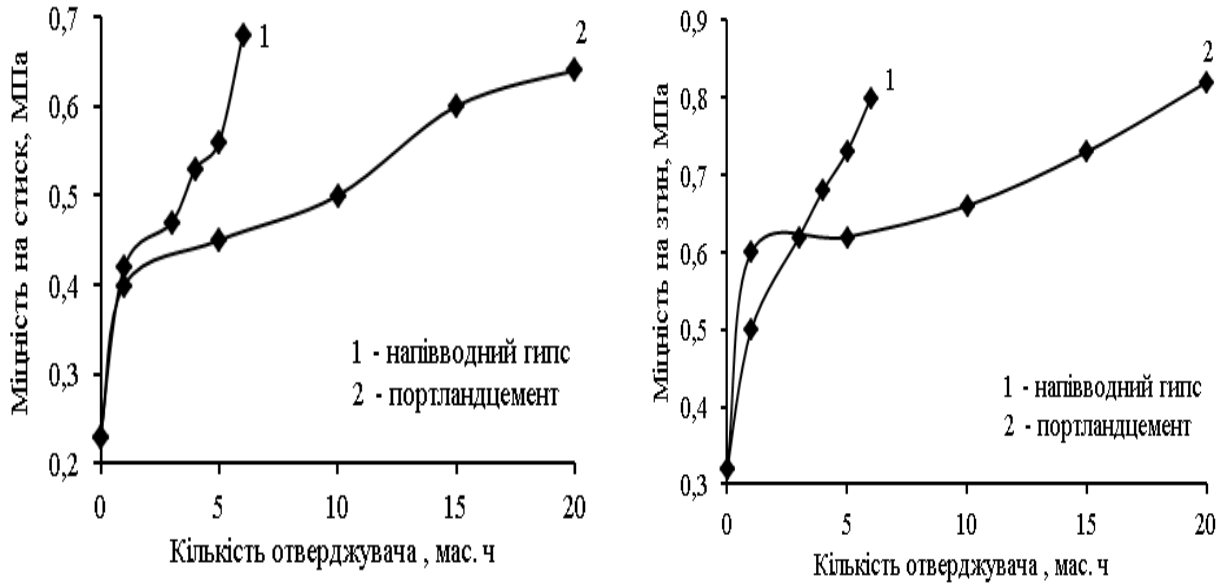


а) б)

Рисунок 4.4 Вплив виду і кількості отверджувача на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

Дані рис. 4.4 і табл. 4.2 свідчать, що найменшими показниками водопоглинання і сорбційної вологості характеризується матеріал з комбінуванням напівводного гіпсу з портландцементом і складають вони відповідно 45-46 % і 12-13 %. При застосуванні окремо напівводного гіпсу і портландцементу у максимальній кількості 6 і 20 мас. ч, відповідно, показники водопоглинання мають нижчі значення (42-43% і 40-41% відповідно), але досягається це через високу середню густину та зниження пористості зразків. При окремому застосуванні 5 мас.ч напівводного гіпсу і 15 мас. ч портландцементу водопоглинання складає порядка 48-50% при середній густині зразків 584 і 606 кг/м^3 відповідно.

Сорбційна ж вологість навіть при максимальній кількості напівводного гіпсу і портландцементу при окремому їх застосуванні, яка складає 16-17%, вище ніж у разі комбінування отверджувачів, коли вона дорівнює 12-13 %. Це свідчить про утворення найбільш впорядкованої структури ТІМ, яка запобігає проникненню пари води всередину матеріалу.



а) б)

Рисунок 4.5 Вплив виду і кількості отверджувача на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Міцність на стиск і на згин теплоізоляційних матеріалів зі збільшенням кількості портландцементу зростає, і при максимальній його кількості складає 0,62-0,67 МПа і 0,78-0,82 МПа, що пояснюється утворенням каменеподібного тіла внаслідок реакції портландцемента з водою та обумовлено процесом поліконденсації з утворенням тривимірних сіток. Показники міцності матеріалу зі збільшенням кількості напівводного гіпсу також зростають внаслідок збільшення середньої густини і зменшення пористості зразків та складають відповідно 0,68-0,7 МПа і 0,78-0,82 МПа на стиск і згин при 6 мас. ч отверджувача. При недостатній кількості отверджувача (менше 1 мас. ч) спучена РКС є дуже крихкою, і її без ушкодження неможливо витягнути з форми. Комбінуванням напівводного гіпсу з портландцементом вдається досягти достатньо високих міцнісних показників, які складають на стиск і на згин відповідно 0,5-0,55 МПа і 0,4-0,45 МПа, при середній густині зразків втричі меншій ніж з застосуванням напівводного гіпсу і портландцементу окремо. Передумовами до утворення міцного матеріалу з застосуванням комбінації отверджувачів є утворення мономерних і полімерних гідросилікатів кальцію (кристалічних і аморфних), які надають високу механічну міцність матеріалу, завдяки схильності до переважної орієнтації в одному напрямі, внаслідок присутності портландцементу, та утворення кристалічної решітки двоводного гіпсу, внаслідок введення напівводного гіпсу.

У разі виготовлення ТІМ при температурі навколишнього середовища отверджувач виконує ще і роль стабілізатора спученої системи, оскільки підвищує в`язкість РСК та не дає спученій масі осісти до моменту її повного отвердження. Для отримання якісного матеріалу необхідно, щоб швидкість гелеутворення РСК була дещо вище швидкості виділення газу. Комбінування напівводного гіпсу і портландцементу задовольняє цій вимозі і дозволяє розширити часовий інтервал отвердження композиції і отримати матеріал з низькою середньою густиною, яка в 2-3 рази нижче за окреме застосування напівводного гіпсу і портландцементу при збереженні на високому рівні

міцнісних показників, а також знизити водопоглинання та сорбційну вологість ТІМ.

4.1.2 Вивчення впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційних матеріалів [285-287]

Як газоутворюючі агенти при виробництві даних матеріалів були використані пероксид водню і алюмінієва пудра. Такий вибір був зроблений в результаті аналізу хімічних і технологічних характеристик газоутворюючих агентів, що використовуються для спінювання рідинного скла (таблиця 1.1), а також робіт Малявського М.І. [204, 208-209]. З даних таблиці видно, що H_2O_2 і алюмінієва пудра перевершують диоксид вуглецю, карбід кальцію і дихлорметан за легкістю диспергування у РС і мають такі важливі переваги, як невелика вартість та недефіцитність. А для пероксиду водню ще - незалежність швидкості газоутворення від pH середовища. Крім того H_2O_2 і алюмінієва пудра при розкладанні виділяють кисень і водень відповідно - гази абсолютно нетоксичні. Гідрокарбонат натрію не використовувався в даному випадку, оскільки сприяє утворенню крупно- та відкритопористої структури та занадто низької міцності ТІМ. З метою дослідження впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу були підібрані рецептури, які представлені в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом газоутворюючого агента

№ з/п	Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість газоутворюючого агента, мас.ч		Кількість портландцементу, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість ПАР, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
		Пероксид водню	Алюмінієва пудра				
1	100	2-15	-	15	5	1	1:2,5
2	100	-	1-3,5	15	5	1	1:2,5

Основні властивості спученого матеріалу із застосуванням пероксиду водню і алюмінієвої пудри, як газоутворювачів представлені на рис. 4.6-4.8.

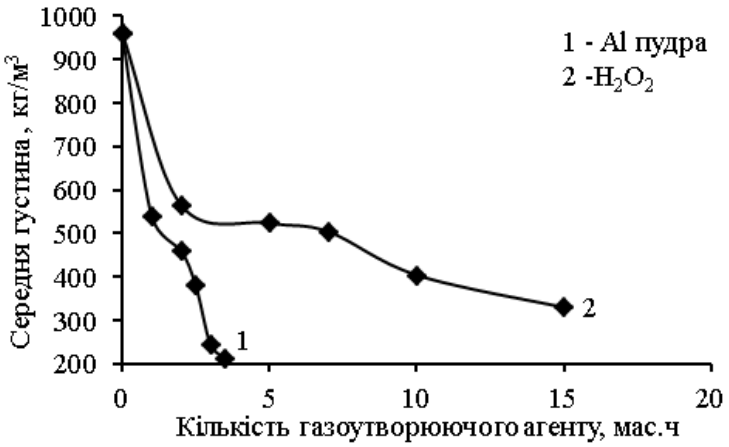
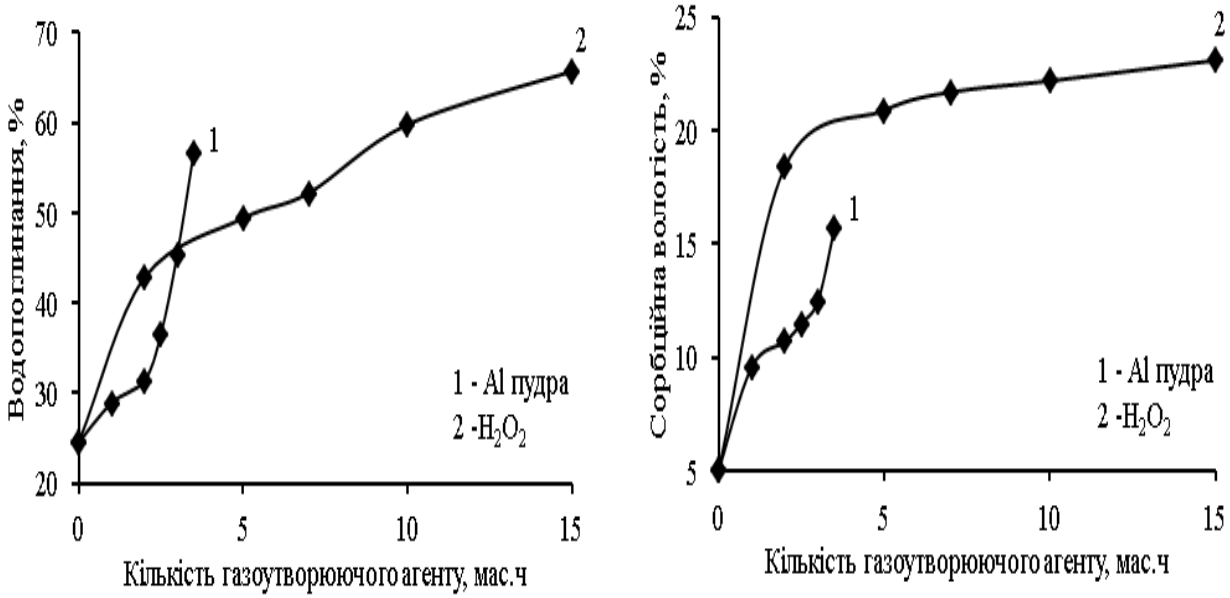


Рисунок 4.6 Вплив виду і кількості газоутворювача на середню густину композиційного матеріалу

З рис. 4.6 видно, що найменша середня густина спостерігається при використанні алюмінієвої пудри у кількості 3,3-3,5 мас. ч і складає 230-210 кг/м^3. Отриманий показник говорить про велику кількість пор в структурі матеріалу при невисокому вмісті твердої фази, що призводить до низьких міцнісних показників таких зразків. При надмірній кількості газоутворюючого агенту (понад 3,5 мас.ч) виділення газу відбувається з високою швидкістю, що призводить до часткового руйнування стінок пор і до значного падіння міцності зразків. При використанні пероксиду водню у кількості 2 - 5 мас.ч, газоутворюючого агента недостатньо для спучення суміші, гранули не повністю покриті отвердженим зв`язуючим і виступають, через що поверхня матеріалу горбиста, а середня густина таких зразків складає 565 - 505 кг/м^3. При збільшенні кількості газоутворюючого агента до 15 мас.ч виділяється велика кількість газу, який погано диспергується у РСК, і, відповідно, росте розмір пор та утворюється нерегулярна пориста структура, яка не встигає стабілізуватися через велику швидкість виділення газу та осідає. Опримальним поєднанням невисокої середньої густина (240-260 кг/м^3) і достатньо високих міцнісних показників володіють зразки з 3-

3,2 мас. ч алюмінієвої пудри. Крім того зразки з використанням даного виду газоутворювача мають більший індукційний період спучення (2-4 хв), що дає змогу досягти ретельної гомогенізації РСК та залити її у форму до початку спучення, тоді як при використанні пероксиду водню процес спучення занадто інтенсивний (індукційний період складає близько 1 хв), що не дозволяє помістити масу в форму до початку спучення.

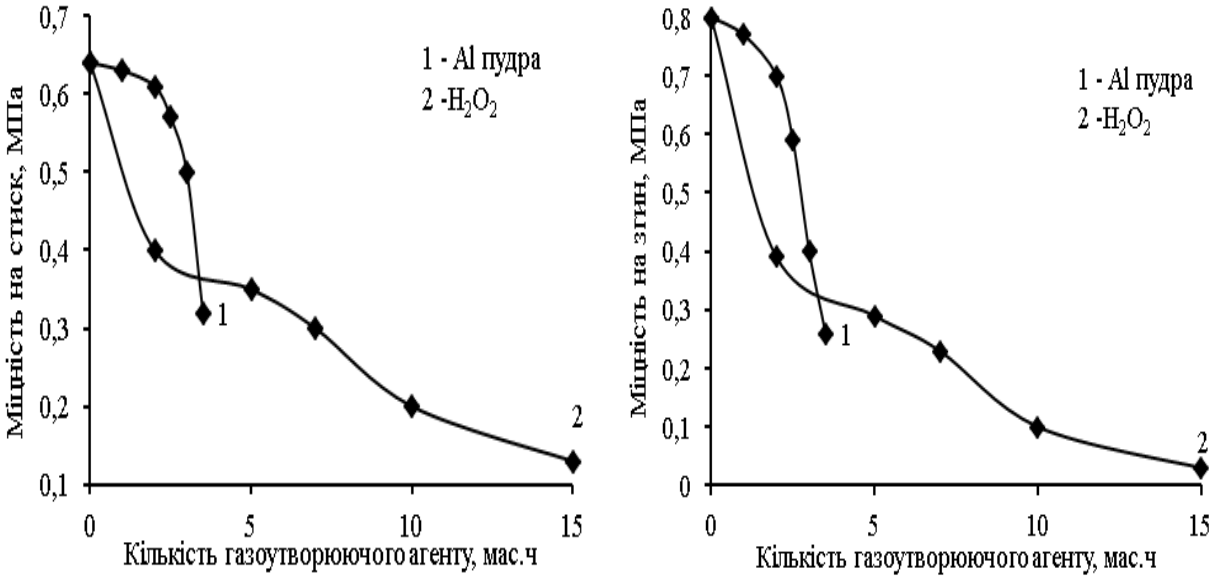


а) б)

Рисунок 4.7 Вплив виду і кількості газоутворювача на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

З рис. 4.7 видно, що збільшення газоутворюючого агента (як пероксиду водню так і алюмінієвої пудри) у складі зв`язуючого призводить до збільшення показників водопоглинання і гігроскопічності, оскільки сприяє підвищенню пористості зразків. Нижчі показники водопоглинання і гігроскопічності мають зразки із застосуванням алюмінієвої пудри (28,9-56,7 % - водопоглинання і 9,6-15,7 % - гігроскопічність), оскільки алюмінієва пудра має гідрофобні властивості, що перешкоджає проникненню вологи в зразок. У разі використання пероксиду водню ці показники в 1,5-2 рази вищі, так при мінімальному вмісті H_2O_2 (2 мас. ч) водопоглинання складає 42-43%,

а сорбційна вологість 18-19 %, хоча середня густина цього матеріалу є найвищою – 560-570 кг/м^3, а отже пористість - низькою. При подальшому збільшенні вмісту H_2O_2 до 15 мас. ч зменшується середня густина зразків до 320-330 кг/м^3, збільшується їх пористість, а отже, водопоглинання і гігроскопічність ще підвищуються до 65-66 % і 23-24 % відповідно. При вмісті алюмінієвої пудри 3-3,2 мас. ч у складі зв`язуючого показники водопоглинання і сорбційної вологості не надто високі і складають 36-45 % і 12-13 % відповідно, хоча середня густина таких зразків достатньо низька – 240-250 кг/м^3. Меньшу середню густину мають тільки зразки з застосуванням 3,3-3,5 мас.ч алюмінієвої пудри, але водопоглинання і гігроскопічність в них значно вищі 56-57 % і 15-16 % відповідно.



а) б)

Рисунок 4.8 Вплив виду і кількості газоутворювача на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Дані рис. 4.8 свідчать, що із застосуванням пероксиду водню найбільшою міцністю на стиск, яка складає 0,4-0,45 МПа, характеризується матеріал, для виготовлення якого використовувалася кількість 1,5-2 мас.ч, але такий матеріал має високу середню густину, що дорівнює 560-570 кг/м^3.

Оскільки при збільшенні кількості газоутворюючого агента знижується середня густина зразків і збільшується розмір пор, це призводить до зниження міцності матеріалу (для 10-15 мас.ч пероксиду водню міцність складає: на згин – 0,1-0,03 МПа, на стиск – 0,2-0,13 МПа, у разі алюмінієвої пудри для найбільшого її вмісту – 3,3-3,5 мас.ч – міцність на згин і стиск дорівнюють відповідно 0,25-0,35 і 0,32-0,4 МПа). Найбільшою міцністю на стиск, яка складає 0,63-0,64 МПа, характеризується матеріал, для виготовлення якого використовувалася алюмінієва пудра у кількості 1 мас.ч, проте середня густина такого матеріалу занадто висока ~ 520 кг/м^3.

Оптимальною кількістю алюмінієвої пудри у складі зв`язуючого є 3-3,2 мас.ч. В даному випадку зразки мають середню густину – 240-260 кг/м^3, а міцність складає: 0,4-0,45 МПа - на згин, і 0,5-0,55 МПа - на стиск, водопоглинання – 45-46 %, гігроскопічність – 12-13 %. Менша кількість газоутворювача недостатня для спучення РСК, в результаті чого гранули не повністю покриті отвердженим зв`язуючим і виступають, а середня густина таких зразків в 2 рази вища. При збільшенні кількості алюмінієвої пудри виділяється велика кількість газу, який погано диспергується у РСК та утворюється нерегулярна пориста структура, в результаті на 10 % підвищуються показники водопоглинання, а міцнісні показники знижуються. Зразки з застосуванням пероксиду водню спучуються краще, але через велику швидкість виділення газу спучена система не встигає стабілізуватися до моменту її отвердження та осідає, в результаті чого середня густина таких маріалів в 2 рази вища, а міцність в 2-3 рази нижча ніж у разі використання алюмінієвої пудри.

Регулюючи кількість газоутворювача, можна отримувати ТІМ з різною середньою густиною, але необхідно враховувати той факт, що зменшення даного показника призводить до зниження міцності матеріалу. Тому, при виборі кількості газоутворювача, необхідно керуватися умовами експлуатації ТІМ.

4.1.3 Вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості композиційних матеріалів [288]

Утворення стійкої піни в чистій рідині неможливе. Стійкі піни виходять тільки у присутності відповідної ПАР. Введення ПАР в рідину істотно змінює властивості газових дисперсій і рідких плівок: знижується поверхневий натяг на поверхні розділу рідина - газ, полегшується диспергування газу і зменшується розмір бульбашок, змінюється режим і швидкість їх спінювання [289].

У дуже текучих системах і в тих випадках, коли стінки пор дуже тонкі, розміри пор визначаються поверхневим натягом. У цих випадках зменшення надмірного тиску, що виникає за рахунок поверхневого натягу, призведе до розширення пор і до подальшого їх з'єднання між собою. Щоб сприяти росту і стабілізації пор, використовують поверхнево-активні речовини, які знижують поверхневий натяг в стінках пор.

При виробництві композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища як піностабілізатори були вибрані: неіоногенна ПАР із середньою піноутворюючою здатністю ОП - 10 і полівінілацетатна дисперсія (ПВАД), що мають хорошу сумісність з РС, а також вони екологічні і не токсичні. Для оцінки впливу ПАР на властивості композиційних ТІМ були підібрані рецептури, які представлені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом ПАР

№ з/п	Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість ПАР, мас.ч		Кількість портландцементу, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість алюміні-євої пудри, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв’язуючого
		ОП-10	ПВАД				
1	100	0-2	-	15	5	3	1:2,5
2	100	-	0-2	15	5	3	1:2,5

Основні физико - механічні показники теплоізоляційного матеріалу із застосуванням ОП-10 і ПВАД представлені на рис. 4.9-4.11.

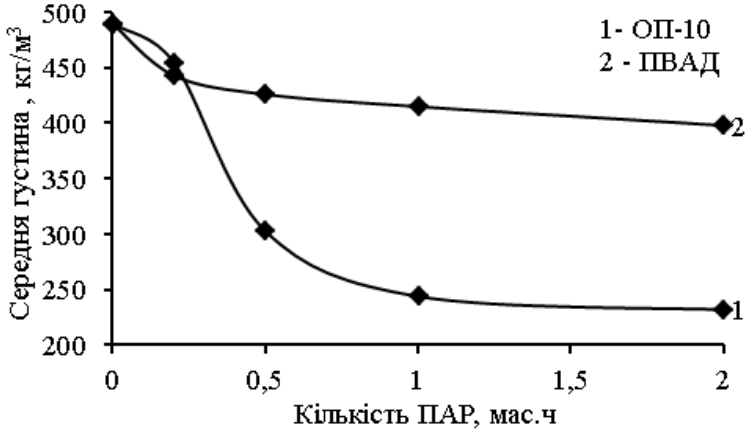
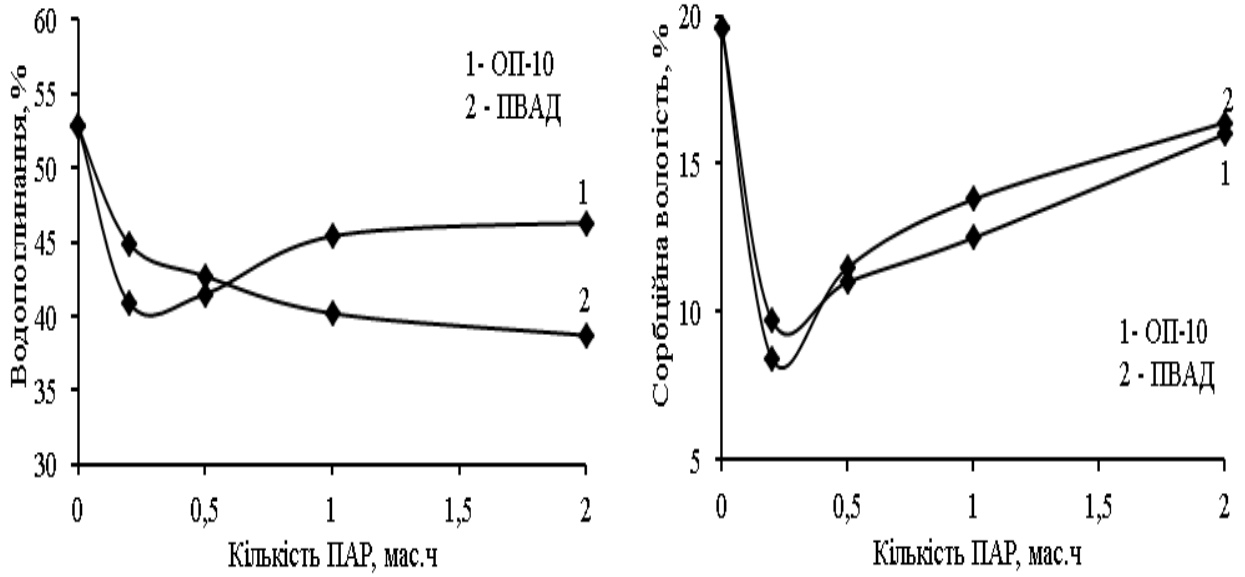


Рисунок 4.9 Вплив виду і кількості ПАР на середню густину композиційного матеріалу

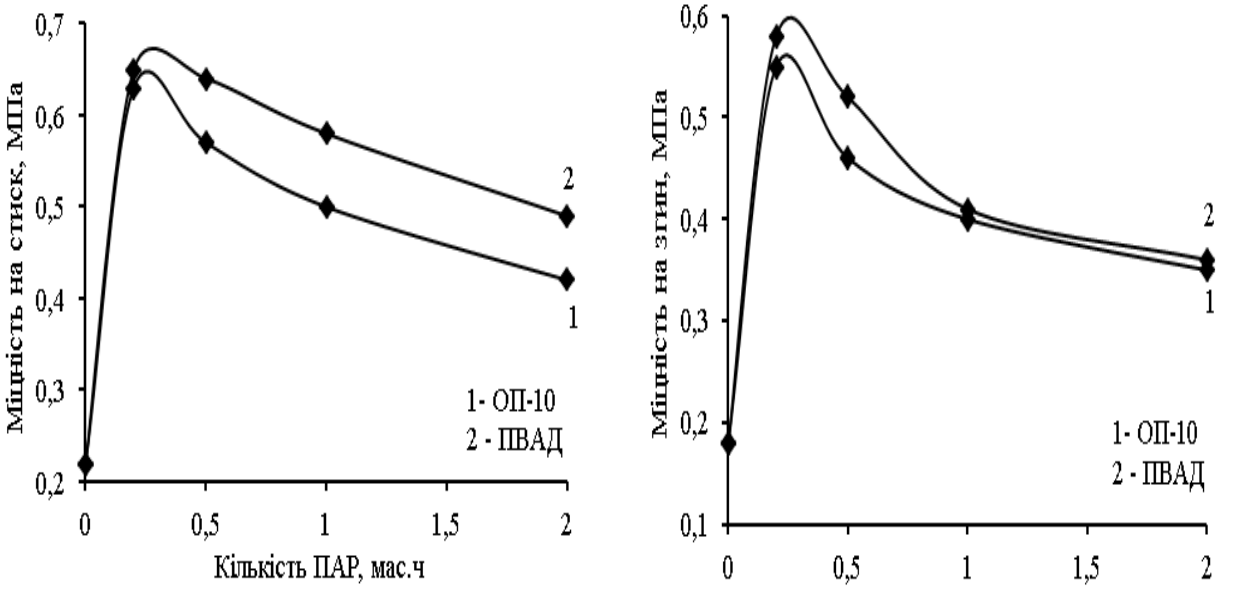
На підставі даних рис. 4.9 можна зробити висновок, що оптимальною кількістю ПАР є 1-1,2 мас. ч ОП-10 і і 1,8-2,2 мас. ч ПВАД, оскільки в цьому випадку спостерігається найменша середня густина ТІМ, яка складає відповідно 240-260 кг/м^3 і 390-400 кг/м^3. Ця кількість ПАР чинить найбільш ефективну стабілізуючу дію, утворюючи бар'єр між порами, що, у свою чергу, запобігає їх руйнуванню. Але, все ж таки, середня густина зразків у разі використання ПВАД занадто висока. Високомолекулярні ПАР стабілізують емульсії, утворюючи тривимірну сітку, що розташована завжди у безперервній фазі і міцно утримується на поверхні розділу фаз, яка не сприяє підвищенню кратності спінювання. Найкраща стабілізуюча здатність 1 мас.ч ОП-10 обумовлена тим, що при оптимальній її концентрації молекули поверхневого шару утворюють мономолекулярний шар правильно орієнтованих молекул, який запобігає руйнуванню піни. Подальше збільшення кількості ПАР призводить до пластифікації композиції, внаслідок чого погіршуються міцнісні показники матеріалу.



а) б)

Рисунок 4.10 Вплив виду і кількості ПАР на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

З рис. 4.10 видно, що введення ПАР дозволяє понизити показники водопоглинання і сорбційної вологості, оскільки відбувається утворення механічного бар'єру, який перешкоджає руйнуванню міжпорових стінок, внаслідок чого утворюється дрібнопориста структура матеріалу. Так при 0,5-1 мас.ч ОП-10 показники водопоглинання і сорбційної вологості складають відповідно 41-45 % і 11-13 %. Далі зі збільшенням кількості ОП - 10 до 2 мас. ч, оскільки зменьшується середня густина зразків, показники водопоглинання і гігроскопічності збільшуються до 46-47 % і 16-17 % відповідно. При використанні ПВАД показники водопоглинання і гігроскопічності хоча і дещо нижчі, але середня густина таких зразків майже вдвічі вище, що говорить при недостатню стабілізуючу здатність даної речовини.



а) б)

Рисунок 4.11 Вплив виду і кількості ПАР на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Як видно з наведених на рис. 4.11 даних, при введенні ПАР у мінімальній кількості (0,2-0,5 мас. ч) міцність досить висока і складає на стиск і на згин з використанням ОП - 10 – 0,57-0,63 МПа і 0,55-0,45 МПа, а з використанням ПВАД - 0,64-0,65 МПа і 0,52-0,58 МПа відповідно. Але така висока міцність досягається лише за рахунок високої середньої густини (при використанні ОП - 10 – 400-450 кг/м^3 і 430-450 кг/м^3 з ПВАД) і малої пористості зразків. Збільшення ПАР до 2 мас. ч призводить до зниження міцності матеріалу внаслідок зниження його середньої густини. Оптимальна кількість ПАР сприяє утворенню високов'язких адсорбційних шарів на поверхні плівки рідкої піни, які уповільнюють стікання рідини і надають піні високу в'язкість і механічну міцність.

Порівнюючи обидва типи ПАР можна зробити висновок, що оптимальним для отримання композиційного ТІМ є ПАР ОП - 10 у кількості 1-1,2 мас. ч. Такі зразки мають низьку середню густину, яка складає 240-250 кг/м^3 (в порівнянні з ПВАД, де у кількості 1-1,5 мас. ч, середня густина

400-420 кг/м^3), а міцність на згин і на стиск досить високі і складають відповідно 0,4-0,45 і 0,5-0,55 МПа.

Висока стабілізуюча здатність ОП-10 пов'язана з великою довжиною оксиетиленового ланцюга (кількість ланок дорівнює 10-12), здатного до утворення структурно-механічного бар'єру, а також невеликою рухливістю його молекул на межі розділу фаз через наявність бензолового кільця. Крім того більш висока стабілізуюча здатність цього з'єднання, обумовлена тим, що гідрофобна частина його у вигляді клубка, спіралі або змійки концентрується поблизу межі розділу фаз і розпрямляється при збільшенні поверхні, зберігаючи взаємодію з сусідніми молекулами. Молекули ж ПВАД дифундують з полярної фази РСК з низькою швидкістю через високу в'язкість речовини, а поверхня при спученні збільшується досить швидко, тому частина молекули ПАР, яка знаходиться поблизу межі розділу фаз в початковій емульсії не встигає повністю розпрямитися та стабілізувати осередки.

4.1.4 Вивчення впливу гранульованого заповнювача на властивості композиційних матеріалів [290]

З метою поліпшення основних експлуатаційних властивостей композиційного ТІМ вони виготовлялись на основі рідинноскляного гранульованого заповнювача.

Дослідити властивості ТІМ при змінному співвідношенні кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого є доцільним, оскільки надлишковий вміст зв`язуючого може призвести до утворення роз'єднаної структури в якій гранули не будуть контактувати між собою внаслідок нерівномірного розподілу гранульованого заповнювача в елементах комірчастої структури. Такі матеріали матимуть низькі міцнісні показники. Нестача зв`язуючого призводить до нерівномірного та недостатнього омонолічування гранул, які погано склеюються між собою, і такі зразки будуть ломатися у місцях контакту гранул.

Для оцінки фізико - механічних показників теплоізоляційного матеріалу залежно від співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого на підставі проведених досліджень була визначена оптимальна рецептура зв`язуючого, яка наведена в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 - Рецептура зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним співвідношенням кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого

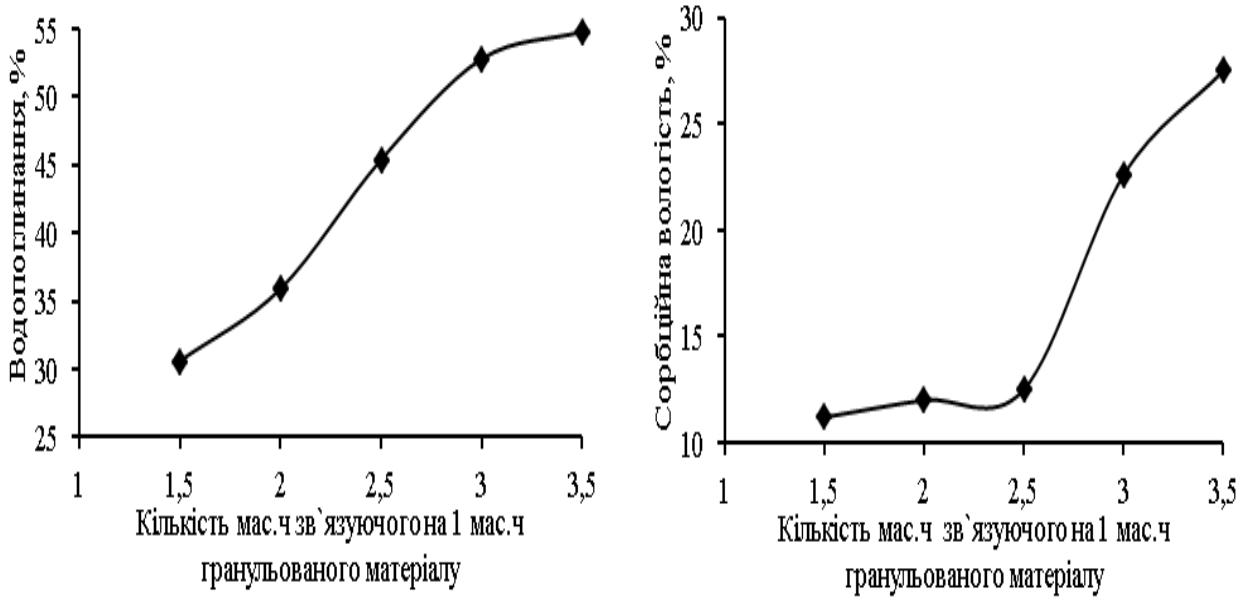
Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість алюмінієвої пудри, мас.ч.	Кількість портланд-цементу, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість ОП-10, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
100	3	15	5	1	1 : 1,5 - 1 : 3,5

Основні властивості ТІМ із застосуванням різного співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого та газоутворювачем алюмінієвою пудрою представлені на рис. 4.12-4.14.

Рисунок 4.12 Вплив співвідношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого на середню густину композиційного матеріалу

Як видно з рис. 4.12, зі збільшенням кількості зв`язуючого у складі композиції середня густина зразків знижується, така залежність пояснюється

тим, що збільшується вміст активних компонентів газоутворюючого агенту, внаслідок чого відбувається спучення системи до кратності 5,6. Найменшою середньою густиною (~180 кг/м^3) характеризується матеріал з відношенням гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1:3,5, проте зі зменшенням середньої густини до такої величини істотно зменшуються показники міцності. Таким чином краще обмежитись співвідношенням гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1:2,5, такі зразки поєднують низьку середню густину і високі міцнісні показники, оскільки зберігається достатній вміст гранул, які володіють певною пластичною деформацією. Менша ж кількість зв`язуючого (1,5-2 мас.ч) призводить до високого значення середньої густини зразків (380-309 кг/м^3), через нестачу газоутворюючого агенту.

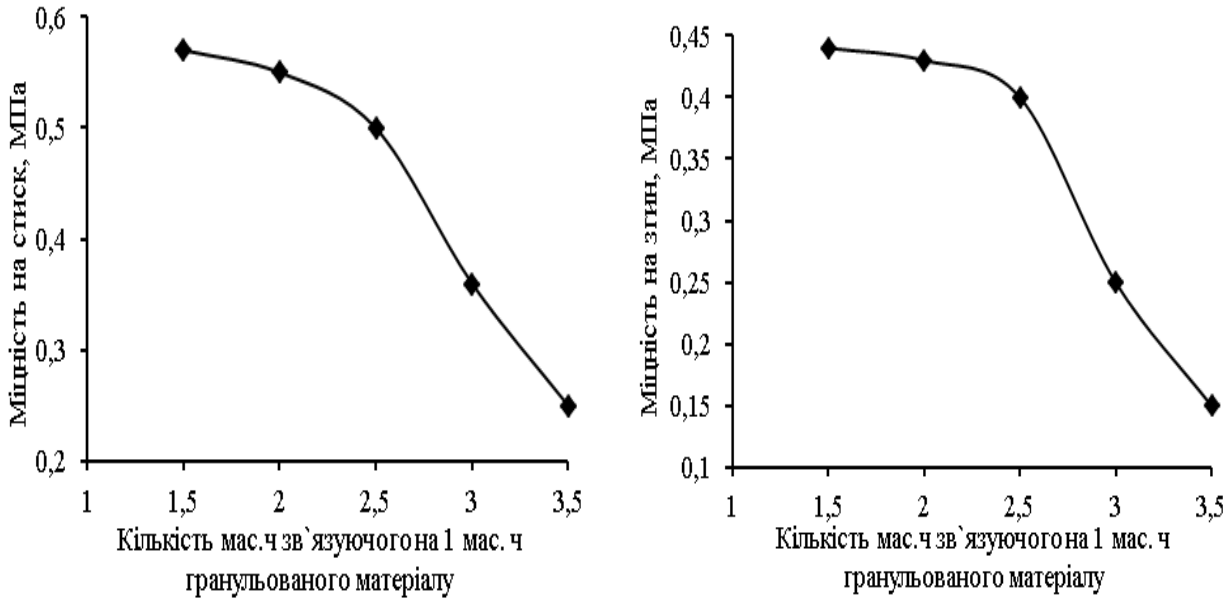


а) б)

Рисунок 4.13 Вплив співвідношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

З даних рис. 4.13 можно побачити, що збільшення зв`язуючого у складі композиції до 3,5 мас. ч призводить до збільшення показників водопоглинання і сорбційної вологості до 54-55 % і 27-28 % відповідно,

оскільки зменшується кількість гранул, які мають низькі показники гігроскопічності завдяки щільній оболонці поверхневого шару; утворюється крупнопориста структура (кількість відкритих і закритих пор складає відповідно 20-21% і 32-33%), яка обумовлюється присутністю в структурі капілярів Плато-Гіббса, утворених при зростанні, зіткненні і подальший деформації бульбашок піни, що впливає на збільшення насичення зразка вологою. При співвідношенні гранульованого заповнювача до зв`язуючого від 1:1,5 до 1:2,5 спостерігається незначне збільнення сорбційної вологості зразків (11,2-12,5%), подальше ж збільшення зв`язуючого у складі композиції призводить до різкого підвищення цього паказника майже вдвічі через утворення переважно відкритопористої структури. Тому доцільно обмежитись 2,5 мас. ч зв`язуючого на 1 мас. ч гранул.



а) б)

Рисунок 4.14 Вплив співвідношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Дані рис. 4.14 свідчать, що матеріали з найменшими показниками середньої густини характеризуються дуже низькими показниками міцності і на стиск, і на згин, а саме 0,25-0,26 МПа і 0,14-0,15 МПа відповідно.

Найбільші значення міцності отримані при використанні відношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1 : 1,5 і складають вони 0,55-0,6 МПа на стиск і 0,4-0,45 МПа на згин. Проте такі високі показники зразків досягаються тільки за рахунок їх великої середньої густини.

Оптимального значення середньої густини і міцності, які поєднуються з гарним зовнішнім виглядом і досить впорядкованою структурою, що позитивним чином відбивається на теплозахисних характеристиках матеріалу, можна досягти при відношенні кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1:2,5 з використанням як газоутворюючого агенту алюмінієвої пудри. Міцність на згин таких матеріалів складає 0,4-0,45 МПа, а на стиск – 0,5-0,55 МПа. Порівняння властивостей таких зразків із зразками, отриманими без застосування гранульованого заповнювача, а отриманими тільки спученням зв`язуючого, наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 - Властивості композиційного матеріалу з гранульованим заповнювачем і без

Найменування показника	Значення показника	
	ТІМ з гранульованим заповнювачем	ТІМ без гранульованого заповнювача
Середня густина, кг/м^3	240-250	210-220
Вологість, %	18-19	21-22
Водопоглинання, %	45-46	74-76
Сорбційна вологість, %	12-13	30-32
Лінійна температурна усадка, %	5-6	10-11
Міцність на стиск, МПа	0,5-0,55	0,25-0,3
Міцність на згин, МПа	0,4-0,45	0,2-0,25
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,055-0,06	0,06-0,065

Проведені дослідження свідчать про ефективність введення гранульованого заповнювача в рідинноскляне зв`язуюче для поліпшення

фізико - механічних характеристик ТІМ отриманих при температурі навколишнього середовища. Якщо порівнювати даний матеріал з матеріалом без гранул, то видно значні відмінності у їх властивостях. Так при майже однаковій середній густині при застосуванні рідинноскляних гранул вдається вдвічі знизити водопоглинання, гігроскопічність, лінійну температурну усадку, та вдвічі підвищити міцнісні показники ТІМ.

Наведені властивості даних композиційних теплоізоляційних матеріалів відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013, які дозволяють їх використовувати для теплової ізоляції будівель та споруд різного призначення.

4.1.5 Дослідження процесів формування структури композиційних матеріалів [291-292]

В даному розділі досліджуються закономірності впливу компонентів РСК на формування пористої структури спученого матеріалу.

Визначення середніх розмірів осередків в ТІМ проводилося відповідно до технічних умов СТБ 1338, 2002 - "Пенопласты жесткие полиуретановые и полиизоциануратные". Метод призначається для швидкої оцінки середніх розмірів і коефіцієнту форми пор в пінопластах і полягає в підрахунку кількості пор на певній геометричній площі зрізу пінопласту. Шляхом подальшого розрахунку середньої площі, займаною однією порою, визначаються її лінійні розміри. Поперечний діаметр пор є розрахунковою величиною, що характеризує поперечний розмір усереднених пор еліпсоїдної або круглої форми, ідеально однорідного за структурою ячеїстого матеріалу, що найбільш близько відповідає реальному пінопласту за структурою і густиною. Коефіцієнт форми пор − параметр, що відбиває ступінь витягнутості пор і визначається як відношення граничного розміру усередненої пори до її поперечного розміру.

Для визначення поперечного діаметру пор зріз робиться в напрямі, перпендикулярному напряму спучення. При оцінці витягнутості осередків

робиться додатковий зріз в напрямі, паралельному спученню. Поперечний діаметр пор у см розраховується за формулою:

$$D = 2 \cdot \sqrt{\frac{S}{n \cdot \pi} \cdot (1 - \frac{\rho_к}{\rho_м})}, , \quad (4.1)$$

де: D - поперечний діаметр пор, см;

S - площа зрізу на якій проводиться підрахунок пор, см^2;

n - число пор на площі S;

$\rho_М$ – густина РСК, кг/м^3;

$\rho_К$ – середня густина ТІМ, кг/м^3.

За остаточний результат $D_{ср}$ приймається середнє арифметичне значень діаметру пор D, отриманих в різних місцях блоку. Коефіцієнт форми пор α після додаткового підрахунку кількості пор на деякій площі зрізу, паралельній площі спучення, обчислюють за формулою:

$$a = \frac{S_1 \cdot n}{n_1 \cdot S} \quad (4.2)$$

де: α - коефіцієнт форми пор;

S_1- площа зрізу, паралельного спученню, на якій проводиться підрахунок пор, см^2;

n_1 - кількість пор на площі S_1;

S и n - відповідно площа і кількість пор для зрізу, перпендикулярного спученню.

Оцінка ступеня неоднорідності структури ТІМ робиться по відносній зміні діаметру пор в різних місцях блоку і може бути виражена як:

$$K = \frac{\Delta D_{cp}}{D_i} \cdot 100 \quad (4.3)$$

де: $\Delta D_i = D_i - D_{ср}$

$\Delta D_{ср}$ - усереднене значення ΔD_i;

D_i - індивідуальне значення D в різних місцях блоку.

Визначення об'ємного вмісту закритих пор визначають за формулою:

$$П_З = П_П - П_В, \ \% \tag{4.4}$$

де $П_В$ − загальний об'єм відкритих пор в зразку, %, приймається рівним об'єму водопоглинання, %;

$П_П$ − повний об'єм пор в зразку, %, обчислюють за формулою:

$$П_п = (1 - \frac{\rho_к}{\rho_м}) \cdot 100 \ , \% \tag{4.5}$$

Основні показники макроструктури композиційного ТІМ представлені в табл. 4.7. Також в розділі наведені фотографії макроструктури ТІМ (рис. 4.15-4.17).

Таблиця 4.7 -Основні показники макроструктури композиційного матеріалу (усереднені значення)

Компонент		Кількість пор на 1 см^2 в перпендикулярному зрізі	Кількість пор на 1 см^2 в паралельному зрізі	Поперечний діаметр пор в перпендикулярному зрізі, мм	Діаметр пор в паралельному зрізі, мм	Коефіцієнт форми пор	Ступінь неоднорідності структури, %	Загальна пористість, %	Вміст закритих пор, %
Портланд-цемент	5 мас.ч	38	47	0,77	0,69	0,81	12,8	70,3	7,1
	10 мас.ч	32	41	0,79	0,7	0,78	13,3	62,4	7,6
	15 мас.ч	29	33	0,79	0,74	0,88	15,6	56,7	8,3
	20 мас.ч	22	25	0,85	0,8	0,88	20,1	49,9	9,7
Напівводний гіпс	3 мас.ч	42	58	0,69	0,59	0,72	12,6	63,3	12,1
	4 мас.ч	37	55	0,72	0,59	0,67	12,9	61	13,4
	5 мас.ч	32	52	0,76	0,6	0,62	13,4	58,3	14,1
	6 мас.ч	20	48	0,93	0,6	0,42	14	54,8	12,5
Гіпс+цем.	**5+15мас.ч**	**66**	**83**	**0,63**	**0,56**	**0,8**	**10,1**	**82,6**	**37,2**
Пероксид водню	5 мас.ч	28	38	0,84	0,72	0,74	15,3	62,6	13,2
	7 мас.ч	24	36	0,92	0,75	0,67	16,7	64	11,8
	10 мас.ч	21	33	1,04	0,83	0,64	17,2	71,1	11,3
	15 мас.ч	17	32	1,2	0,87	0,53	19,4	76,4	10,7
Алюмінієва пудра	2 мас.ч	90	107	0,48	0,44	0,84	8,8	65	33,6
	2,5 мас.ч	84	103	0,52	0,47	0,82	9,5	70,7	34,2
	3 мас.ч	**66**	**83**	**0,63**	**0,56**	**0,8**	**10,1**	**82,6**	**37,2**
	3,5 мас.ч	46	79	0,77	0,58	0,58	14,5	84,8	38,1
ОП-10	0 мас.ч	21	32	0,99	0,8	0,66	29,2	65	12,2
	0,2 мас.ч	66	142	0,57	0,39	0,46	9,5	67,5	27,3
	0,5 мас.ч	64	120	0,62	0,46	0,53	9,8	78,4	36,9
	1 мас.ч	**66**	**83**	**0,63**	**0,56**	**0,8**	**10,1**	**82,6**	**37,2**
	2 мас.ч	30	42	0,94	0,8	0,71	24,1	83,4	37,1
ПВАД	0,2 мас.ч	38	123	0,76	0,42	0,31	10,7	69	24,1
	0,5 мас.ч	34	111	0,81	0,45	0,31	14,8	69,6	26,9
	1 мас.ч	26	82	0,93	0,52	0,32	22,4	70,4	30,2
	2 мас.ч	18	41	1,13	0,75	0,44	25,7	71,6	32,9

Найбільший вплив на пористу структуру ТІМ мають газоутворюючі агенти. З даних таблиці 4.7 видно, що зі збільшенням кількості газоутворюючого агента зменшується кількість пор і, отже, росте їх поперечний діаметр. Це пояснюється тим, що відбувається розрив великого числа пор і їх об`єднання між собою та утворення наскрізних порожнеч. Найменший діаметр пор спостерігається при використанні як газоутворюючого агента алюмінієвої пудри у кількості 2 мас. ч і складає 0,4-0,5 мм, а ступінь неоднорідності структури при цьому - 8,5-9,0 %. Дрібнопориста однорідна структура таких матеріалів обумовлена малою кількістю газу, що виділяється, який добре диспергує у РСК, і високою швидкістю гелеутворення РС, а, отже, невеликим періодом росту пор. При збільшенні кількості газоутворювача до 3,5 мас.ч, виділяється велика кількість газу, що ускладнює його диспергування у РСК, внаслідок чого структура таких зразків більш неоднорідна і складає 14-15%.

Найбільший діаметр пор – у зразках з використанням пероксиду водню у кількості 15 мас. ч, він складає 1,0-1,5 мм, тобто збільшується пористість зразків до 76-77 %, причому доля закритих пор складає всього 10-11 % з них. Такі матеріали мають неоднорідну великопористу структуру і як наслідок низьку міцність, оскільки стінки великих пор більш тонкі, та велике водопоглинання і гігроскопічність, через переважання відкритопористої структури.

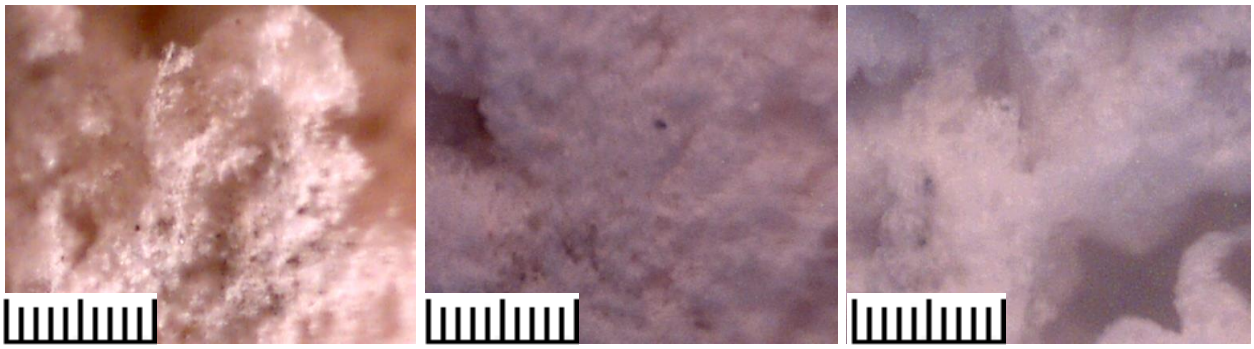
Для утворення ТІМ з дрібними закритими порами важливо, щоб виникнення активних центрів відбувалося тоді, коли диспергування газу в матриці РСК досягає межі (насичення). Це досягається використанням оптимальної кількості газоутворювача, в даному випадку це алюмінієва пудра у кількості 3 мас.ч, оскільки такі зразки мають впорядковану дрібнопористу структуру з діаметром пор 0,6-0,65 мм та ступенем неоднорідності всього 9,5-10,5%, а отже і міцність таких зразків буде достатньо високою, оскільки стінки пор з меншим діаметром більш міцні.

Пористість зразків складає 82-83 % з переважанням долі закритих пор, яка дорівнює 37-38 %.

У зразках без використання газоутворюючого агента параметри пористої струкрури не досліджувались, тому що такі зразки не спучуються і простір між гранулами в них заповнений не спученим рідинноскляним зв`язуючим.

Коефіцієнт форми пор показує напрям їх витягнутості, якщо його значення менше одиниці, то, пори витягнуті в напрямі, паралельному спученню, і мають форму еліпса. Чим ближче значення коефіцієнта форми осередків до одиниці, тим ближче форма пор наближається до круглої, які відрізняються більш високою міцністю. Зменшення коефіцієнта форми пор показує перехід до овальної і потім до поліедричної форми, яка характеризується найменшою міцністю [293]. Оскільки при збільшенні кількості газоутворюючого агента відбувається зміна форми осередків від круглої до поліедричної, то і міцність таких матеріалів зменшуватиметься, оскільки тільки за відсутності поліедричної структури на усіх рівнях макроструктури формуються матеріали з найбільш високою руйнівною напругою при стискуванні.

Фото структури ТІМ з різною кількістю газоутворювача наведені на рис 4.15.



а) б) в)

Рисунок 4.13 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу різною кількістю газоутворювача: а - 15 мас.ч H_2O_2; б - 3 мас.ч алюмінієвої пудри; в - 3,5 мас.ч алюмінієвої пудри

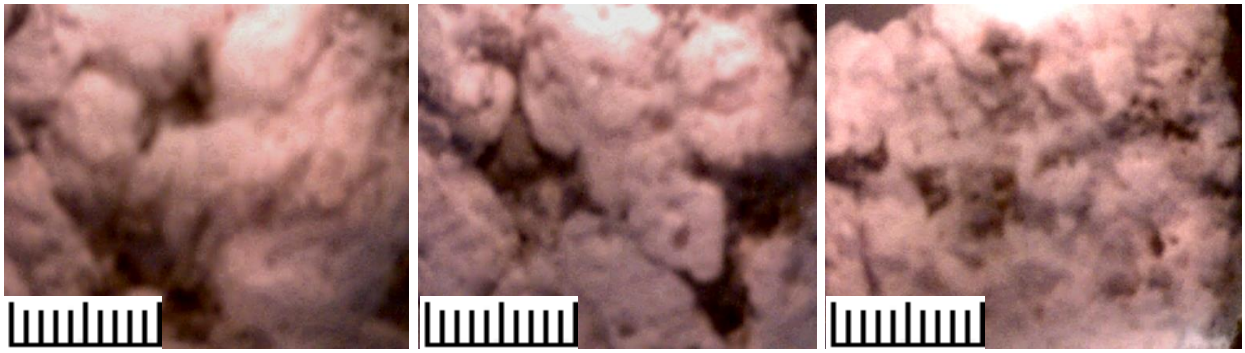
З наведених фотографій видно, що надмірна кількість газоутворювача (рис. а і в) призводить до утворення наскрізних порожнеч всередині матеріалу і для таких зразків характерна неоднорідна великопориста структура. При використанні оптимальної кількості газоутворювача – 3 мас.ч алюмінієвої пудри (рис. б), утворюється однорідна дрібнопориста структура зразків.

На пористу структуру ТІМ впливають також і отверджувачі, оскільки сприяють підвищенню в`язкості РСК в результаті її коагуляції. Для отримання однорідної дрібнопористої структури матеріалів необхідно щоб швидкість коагуляції РСК була порівняна зі швидкістю виділення газу, тому кількість отверджувача необхідно визначати з урахуванням цієї вимоги.

З даних таблиці 4.7 видно, що максимальна кількість отверджувача у складі зв`язуючого призводить до утворення крупнопористої неоднорідної структури матеріалу, величини поперечного діаметру пор і ступеня неоднорідності структури складають 0,9-0,95 мм і 14-14,5 % відповідно з використанням напівводного гіпсу та 0,85-0,9 мм і 20-21 % з портландцементом. Усі значення коефіцієнта форми осередків менше одиниці, отже, пори витягнуті в напрямі, паралельному спученню. У разі використання портландцементу форма пор переважно овальна, оскільки значення коефіцієнту ближче до 1 (0,8-0,88), а із напівводним гіпсом – поліедрична (К=0,6-0,7), а це говорить про меншу міцність таких зразків.

Найменші показники поперечного діаметру пор і ступеня неоднорідності структури має матеріал з комбінуванням напівводного гіпсу з портландцементом і складають вони відповідно 0,6-0,65 мм і 9,5-10,5 %. Такий матеріал має рівномірну дрібнопористу структуру з переважанням закритої пористості та осередків овальної форми (К=0,8-0,85), які відрізняються достатньо високою міцністю.

Фото структури ТІМ з різною кількістю отверджувача наведені на рис. 4.16.



а) б) в)

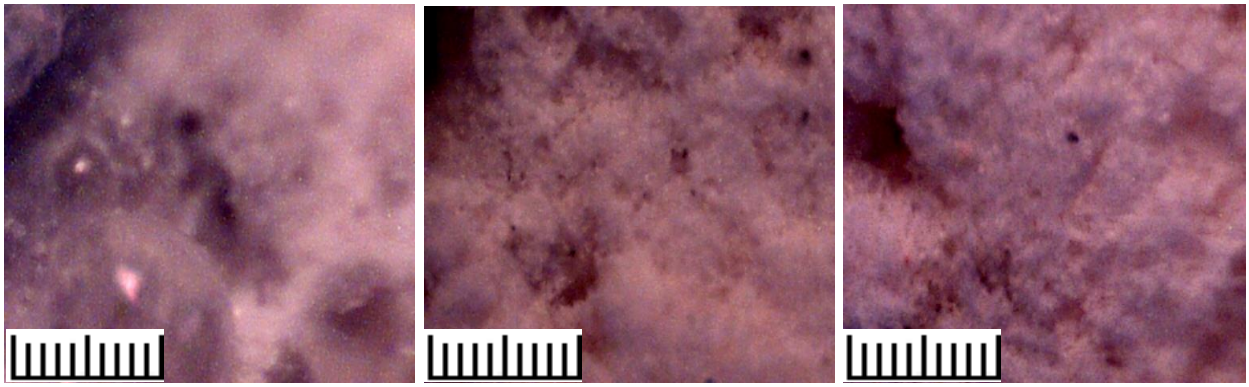
Рисунок 4.16 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю отверджувача: а - 20 мас.ч портландцементу; б - 5 мас.ч портландцементу; в - 5 мас. ч напівводного гіпсу + 15 мас. ч портландцементу

При надмірній кількості отверджувача, в`язкість РСК істотно зростає, і швидкість коагуляції буде вища за швидкість виділення газу, внаслідок чого композиція, що спучується недостатньо збільшиться в об'ємі, при цьому структура матеріалу буде неоднорідною та матиме включення суцільного не спученого зв`язуючого (рис. а). При недостатній кількості отверджувача до моменту досягнення межі насичення швидкість виділення газу дуже велика, а в`язкість РСК низька і спучений матеріал обпадає в результаті розриву стінок пор, а структура матеріалу буде мати наскрізні порожнечі (рис. б). Комбінування напівводного гіпсу з портландцементом призводить до встановлення необхідної в`язкості РСК до того, як швидкість виділення газу стане незначною. За цих умов в порах встановлюється тиск, що попереджує їх обпадання, і в той же час деформованість рідинноскляної матриці знижується в достатній мірі, щоб забезпечувати стабільність пор (рис. в).

Значний вплив на пористу структуру ТІМ мають і ПАР , які знижують поверхневий натяг в стінках пор, що сприяє їх росту і стабілізації до моменту отвердження системи. Для кожного виду композиції існує оптимальна концентрація ПАР, нижче якої вплив ПАР незначний, а вище - призводить до

появи пластифікуючого ефекту, внаслідок чого порушується синхронність швидкостей спучення і отвердження РСК.

Фото структури ТІМ з різною кількістю ПАР наведені на рис 4.17.



а) б) в)

Рисунок 4.17 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю ПАР: а – 2 мас. ч ОП-10; б - 2 мас.ч ПВАД; в - 1 мас. ч ОП-10

Як видно з даних табл 4.7 найбільший діаметр пор спостерігається як при відсутності ПАР (~1 мм) так і при надлишку ПАР, наприклад з 2 мас.ч ПВАД він складає 1,1-1,2 мм. Такі матеріали характеризується неоднорідною великопористою структурою (ступінь неоднорідності складає 29-30 і 25-26 % відповідно), це видно і на фото структури матеріалу (рис. а). Введення ПАР у кількості 0,5 мас. ч дозволяє зменшити поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури, тобто сприяє утворенню однорідної дрібнопористої структури за рахунок рівномірного росту осередків.

Кращим піностабілізатором є ОП-10 у кількості 1-1,2 мас. ч. Отриманий в його присутності ТІМ має більш рівномірну дрібнопористу структуру (поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури складають відповідно 0,6-0,65 мм і 9,5-10,5 %), ніж зразки з використанням ПВАД (при 1-1,2 мас. ч поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури складають відповідно 0,9-0,95 мм і 22-23 %). Уразі використання ОП-10 форма пор переважно овальна тільки при використанні великої

кількості ПАР (понад 1,2 мас.ч), оскільки значення коефіцієнту форми пор тільки в цьому випадку наближається до 1 (К=0,8-0,85), при використанні меншої кількості ОП-10 (К=0,4-0,6) форма пор буде поліедричною. Також поліедричну форму будуть мати осередки у матеріалі з використанням ПВАД, оскільки значення коефіцієнту форми пор знаходиться в межах 0,3-0,4, що говорить про меншу стабілізуючу здатність ПВАД.

Висока стабілізуюча здатність ОП-10 обумовлена тим, що його молекули у вигляді спіралей поліетиленоксиду із зануреними в полярну фазу кінцевими поліетиленоксидними фрагментами розташовуються на межі розділу фаз. При збільшенні поверхні спіралі розпрямляються, причому, зберігається міжмолекулярна взаємодія, що забезпечує достатню міцність поверхневого шару. Необхідна міцність поверхневого шару досягається в присутності на межі розділу фаз взаємозв'язаних оксіетиленових фрагментів, причому, цей ефект посилюється зі збільшенням вмісту в композиції ОП-10. Це підтверджується впорядкуванням структури матеріалу при збільшенні кількості ОП-10 (рис. в). ПВАД є гіршим піностабілізатором, оскільки вона не забезпечує збереження міжмолекулярної взаємодії при збільшенні поверхні, внаслідок чого різко підвищується вірогідність розриву стінок пор і утворення дефектів структури при спученні композиції. Тільки при збільшенні вмісту до 2 мас.ч ПВАД спостерігається упорядкування структури матеріалу (рис. б).

4.1.6 Визначення об`ємних фазових характеристик композиційних матеріалів та кінетики процесу їх спучення [294]

Для визначення оптимальних параметрів технологічного процесу отримання ТІМ і вибору кращого газоутворювача проводилось дослідження об`ємних фазових характеристик матеріалу і кінетики процесу спучення. Оскільки найбільший вплив на параметри перебудови структури матеріалу надає газоутворювач, то в таблиці 4.8 представлені фазові характеристики матеріалу в залежності від його виду та кількості. Результати дослідження представлені для температури 25^0С.

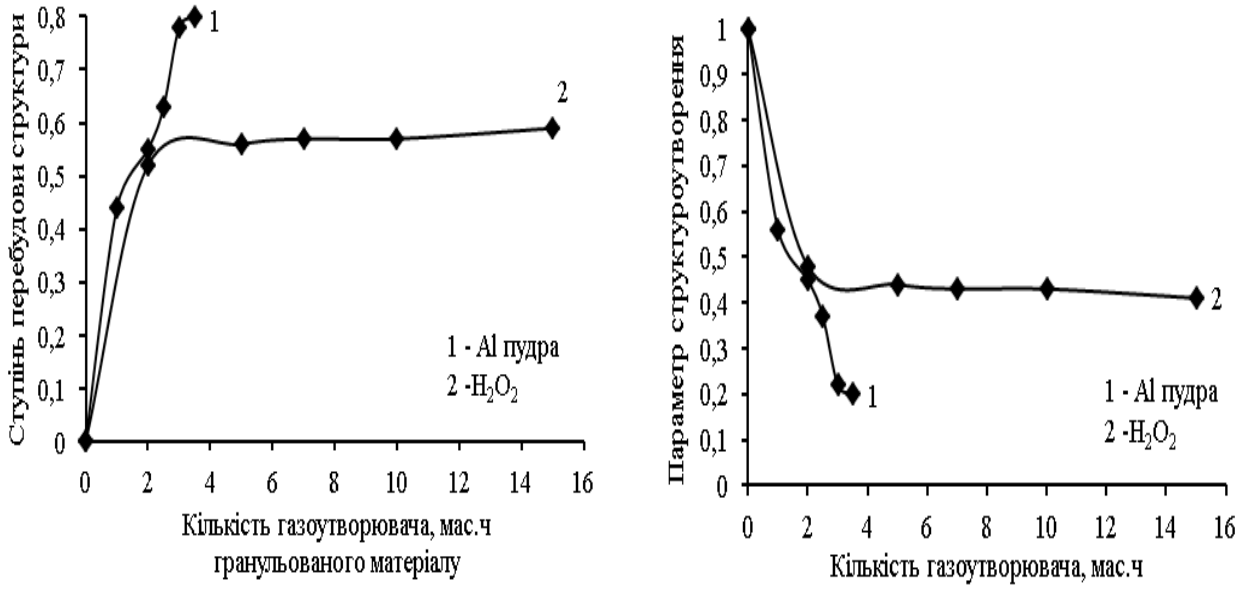
Таблиця 4.8 – Об`ємні фазові характеристики композиційного теплоізоляційного матеріалу (усереднені значення)

Газоутво-рюючий агент, мас. ч		W_a, від. од.	$Р_{уяв.}$, кг/м^3	$Р_{дій.}$, кг/м^3	$К_т$, від. од.	$К_р$, від. од.	$К_г$, від. од.	n	α_n
Пероксид водню	2	0,15	565	820	0,689	0,227	0,085	0,48	0,52
	5	0,17	524	782	0,677	0,241	0,089	0,44	0,56
	7	0,2	504	785	0,643	0,257	0,101	0,43	0,57
	10	0,23	404	667	0,607	0,301	0,093	0,43	0,57
	15	0,26	330	584	0,565	0,349	0,086	0,41	0,59
Алюмінієва пудра	1	0,14	520	783	0,664	0,264	0,073	0,56	0,44
	2	0,14	490	754	0,657	0,282	0,069	0,45	0,55
	2,5	0,14	410	685	0,599	0,344	0,057	0,37	0,63
	3	0,14	244	525	0,465	0,501	0,034	0,22	0,78
	3,5	0,14	213	455	0,468	0,502	0,03	0,2	0,8

Як видно з даних табл. 4.8, зі збільшенням кількості газоутворювача об'ємна доля газової фази $К_г$ росте, а об'ємна доля твердої фази $К_т$, навпаки, знижується. Максимальне значення показник $К_г$ для алюмінієвої пудри має при вмісті 3 - 3,5 мас. ч і складає він ~0,5 від. од., а для пероксиду водню – лише 0,3-0,35 від. од. при кількості 10-15 мас. ч. Однак така кількість пероксиду водню призводить до занадто інтенсивного виділення газу при спученні і утворення великих наскрізних порожнеч, що призводить до осідання спученої маси тому значення ступеня перебудови структури піднімається лише до 0,57-0,59. Порожнечі через невелику товщину міжпорових стінок зхлопуються, тим самим знижуючи пористість зразків і збільшуючи їх середню густину. Так, в порівнянні з алюмінієвою пудрою середня густина таких зразків у півтори рази вища. Вміст алюмінієвої пудри у кількості 3 мас. ч дозволяє отримати теплоізоляційний матеріал з високим показником ступеня перебудови структури (0,75-0,8) і низьким значенням параметра структуроутворення (0,2-0,25), оскільки вказана кількість газоутворюючого агенту сприяє інтенсивному утворенню пор з міцним

міжпоровим каркасом в процесі спучення. При підвищенні кількості алюмінієвої пудри до 3,5 мас. ч хоча перебудова структура і відбувається дещо інтенсивніше, однак стінки пор є більш тонкими, що негативно позначається на міцнісних властивостях матеріалів.

Простежити зміни в структурі матеріалу дозволяють параметри структуроутворення n і ступеня перебудови структури α_n, залежності яких представлені на рис. 4.18.



а) б)

Рисунок 4.18 Залежність ступеня перебудови структури (а) і параметра структуроутворення (б) композиційного матеріалу від типу і кількості газоутворювача

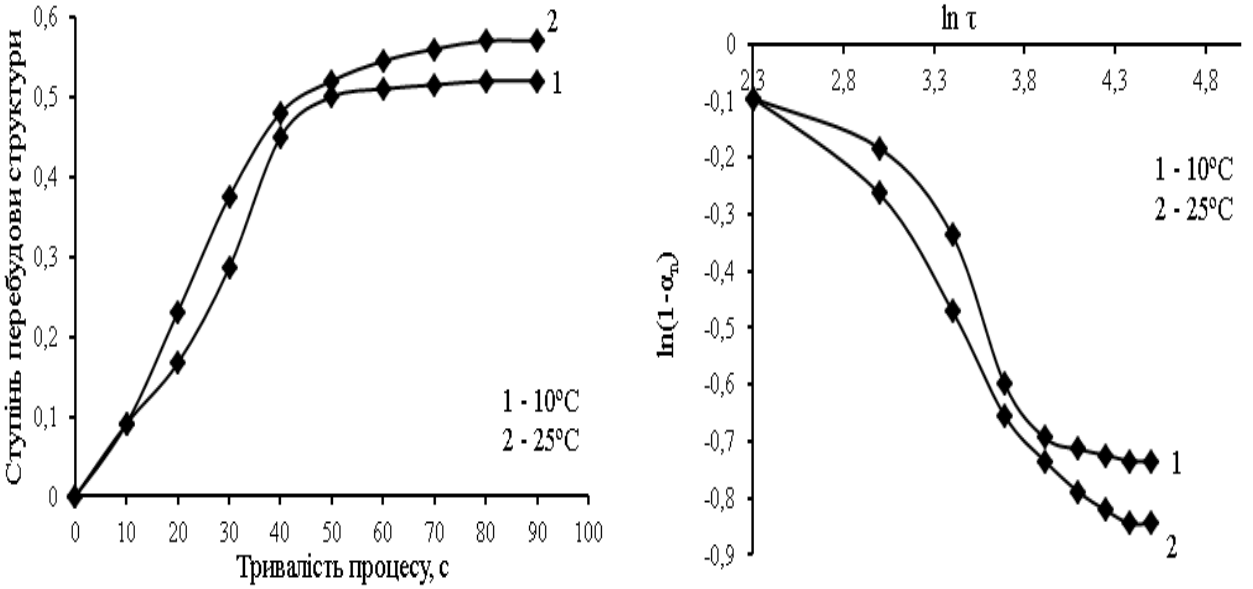
З рис. 4.18 видно, що найменше значення параметра структуроутворення мають зразки з 3-3,5 мас.ч алюмінієвої пудри - 0,2-0,22, а з пероксидом водню - 0,41-0,48, що вдвічі більше. Це відбувається через осідання спученої системи при отвердженні. Аналогічно ступінь перебудови структури α_n з алюмінієвою пудрою має у 1,5 рази більше значення. Це підтверджується і даними кінетичних розрахунків, які наведено нижче.

Оскільки процес спучення РСК відбувається за рахунок розкладання газоутворювачів, то кінетичні дослідження проводились в залежності від виду та кількості даних речовин. Оптимальна кількість газоутворювачів склала: 7 мас. ч пероксиду водню та 3 мас. ч алюмінієвої пудри Для розрахунку кінетичних даних спучення рідинноскляної композиції дослідження проводили при двох температурах (взимку і влітку): при 10ºС і при 25ºС. З урахуванням того, що при спученні відбувається розігрів РСК, оскільки реакції газоутворення є екзотермічними, то температура в процесі спучення склала 33ºС і 37ºС відповідно з використанням пероксиду водню і 27ºС і 33ºС з алюмінієвою пудрою (табл. 4.9).

Таблиця 4.9 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури α_n при отриманні композиційних ТІМ з використанням пероксиду водню

Трива-лість процесу, с	Температура			
	10 °С		25 °С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
10	1,1	0,091	1,1	0,091
20	1,2	0,167	1,3	0,231
30	1,4	0,286	1,6	0,375
40	1,82	0,45	1,92	0,48
50	2,0	0,5	2,08	0,52
60	2,04	0,51	2,2	0,545
70	2,06	0,515	2,28	0,56
80	2,08	0,52	2,33	0,57
90	2,08	0,52	2,33	0,57

На підставі отриманих експериментальних даних були побудовані графіки залежності параметра ступеня перебудови структури α_n від тривалості процесу і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (рис. 4.19).



а) б)

Рисунок 4.19 Залежність ступеня перебудови структури від тривалості процесу спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$ (б) з використанням пероксиду водню при різних температурах

На кінетичній кривій спостерігається наявність двох характерних ділянок: 1 – відповідає інтенсивному спученню та швидкій перебудові структури РСК, 2 – виходу параметр α_n на постійне значення та закінченню перебудови структури. Максимальне зростання показника α_n спостерігається до 50-ої секунди спучення, і при температурі 10 ºС він сягає значення 0,5, а при температурі 25 ºС - 0,52, значення ж α_n = 0,5, при данній температурі, досягається на 45-ій секунді. Далі ступінь перебудови структур змінюється не суттєво до 0,52 при 10 ^{0}С і до 0,57 – при 25 ^{0}С (значення α_n = 0,52, при температурі 25 ^{0}С досягається на 50-ій секунді, а при температурі 10 ^{0}С - на 80-ій). Таким чином перша ділянка на графіку - це ділянка з 1 по 50 секунду, друга – з 50 по 80 секунду.

За допомогою рис. 4.19 проводимо розрахунки уявної енергії активації (E_n) і константи швидкості процесу спучення (k).

$T_1 = 33 + 273 = 306$ К; $T_2 = 37 + 273 = 310$ К.

Для першої ділянки: $\tau_1 = 50$ с;$\tau_2 = 1$ с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,50 - ln\,1)}{\frac{1}{306} - \frac{1}{310}} = 771{,}32 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості процесу спучення на першій ділянці:

- при температурі 10ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{1{,}32 - ln(1-0{,}5)}{ln\,50} = 0{,}516 \text{ с}^{-1}$$

- при температурі 25ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{1{,}39 - ln(1-0{,}5)}{ln\,45} = 0{,}547\text{с}^{-1}$$

Для другої ділянки: $\tau_1 = 80$ с; $\tau_2 = 50$ с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,80 - ln\,50)}{\frac{1}{306} - \frac{1}{310}} = 92{,}67 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості процесу спучення на другій ділянці:

- при температурі 10ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}097 - ln(1-0{,}52)}{ln\,80} = 0{,}19 \text{ с}^{-1}$$

- при температурі 25ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}24 - ln(1-0{,}52)}{ln\,50} = 0{,}228\text{с}^{-1}$$

З наведених даних видно, що матеріал, який спучується при температурі 25ºС має дещо більше значення параметра ступня перебудови структури і коефіцієнта спучення, значення константи швидкості також дещо більше, але суттєвої різниці в цих показниках немає. Таким чином можна зробити висновик, що виготовлення ТІМ шляхом їх спучення з використанням пероксиду водню можна проводити і взимку і влітку, але процес їх сушки за температури 10 ^{0}С триватиме вдвічі довше.

Таблиця 4.10 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури α_n при отриманні композиційних ТІМ з використанням алюмінієвої пудри

Трива-лість процесу, с	Температура			
	10 °С		25 °С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
30	1,1	0,091	1,1	0,091
60	1,7	0,412	2,35	0,574
90	2,43	0,588	3,21	0,688
120	3,1	0,678	4,0	0,75
150	4,0	0,75	4,22	0,763
180	4,08	0,755	4,35	0,77
210	4,17	0,76	4,55	0,78
240	4,17	0,76	4,55	0,78

На підставі отриманих експериментальних даних були побудовані графіки залежності параметра ступеня перебудови структури α_n від тривалості процесу і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (рис. 4.20).

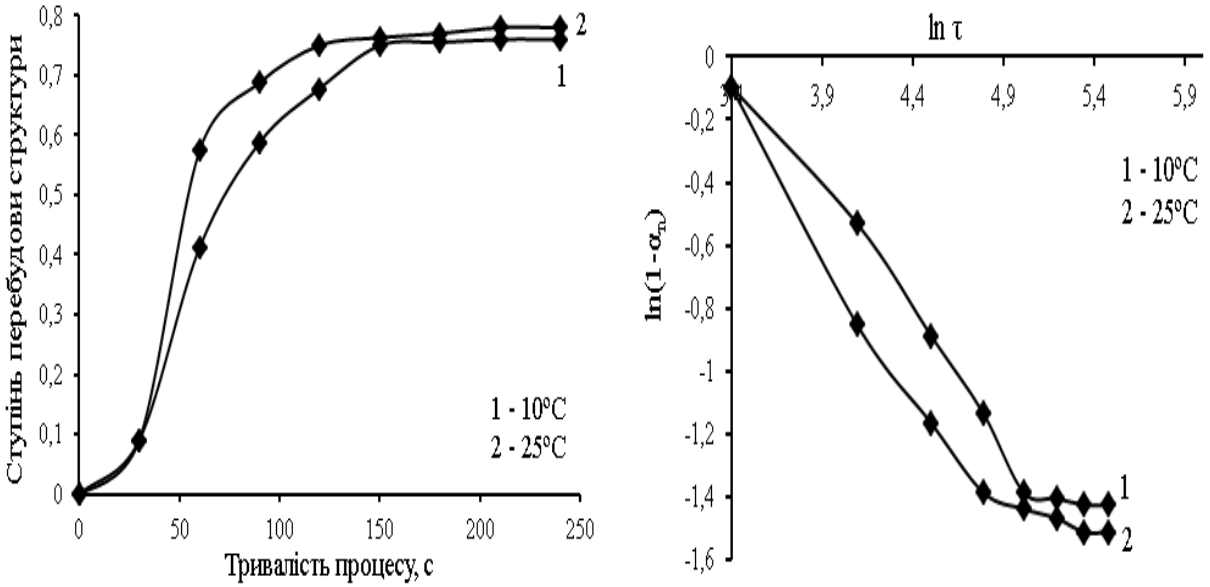


Рис. 4.20 Залежність ступеня перебудови структури від тривалості процесу спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$ (б) з використанням алюмінієвої пудри при різних температурах

Ступінь перебудови структури α_n досягає свого максимального значення на першій ділянці на 150 - ій секунді спучення і складає 0,75 і 0,773 при температурі 10ºС і 25ºС відповідно, а значення α_n = 0,75, при температурі 25ºС досягається на 120-ій секунді. Далі, до 240 с процесу, відбувається вихід α_n на постійне значення. Постійне значення α_n при температурі 10 ^{0}С складає 0,76 і досягається воно на 210 с процесу, а при 25 ^{0}С – на 140-ій.

За допомогою рис. 4.20 проводимо розрахунки уявної енергії активації (E_n) і константи швидкості процесу спучення (k).

T_1 = 27+ 273 = 300 К; T_2 = 33 + 273 = 306 К.

Для першої ділянки: τ_1 = 150 с; τ_2 = 1 с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,150 - ln\,1)}{\frac{1}{300} - \frac{1}{306}} = 637{,}37 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості процесу спучення на першій ділянці:

- при температурі 10ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{1{,}785 - ln(1-0{,}75)}{ln\,150} = 0{,}633 \text{ с}^{-1}$$

- при температурі 25ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{1{,}93 - ln(1-0{,}75)}{ln\,120} = 0{,}693\text{с}^{-1}$$

Для другої ділянки: τ_1 = 210 с; τ_2 = 150 с.

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,210 - ln\,150)}{\frac{1}{300} - \frac{1}{306}} = 42{,}8 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості процесу спучення на другій ділянці:

- при температурі 10ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}062 - ln(1-0{,}76)}{ln\,210} = 0{,}278 \text{ с}^{-1}$$

- при температурі 25ºС:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}107 - ln(1-0{,}76)}{ln\,140} = 0{,}311 \text{ с}^{-1}$$

Результати розрахунків кінетичних даних сведені в таблицю 4.11.

Більш високі значення параметра ступеня перебудови структури мають матеріали, які спучуються при температурі 25ºС і у разі використання алюмінієвої пудри, оскільки за більш високої температури дещо

інтенсивніше відбувається розкладання газоутворювача. Але ця різниця несуттєва, тому дані ТІМ можна отримувати і взимку, і влітку при температурі в приміщенні відповідно $\sim 10\ ^0$C та $\sim 25\ ^0$C. Але у зимовий період сушка матеріалу, до досягнення їм максимальної міцності триватиме довше.

Таблиця 4.11 - Кінетичні параметри процесу спучення композиційних ТІМ

Газоутворювач	Температура, °С	$\alpha_п$		τ, с		$E_п$, кДж/моль		k, $с^{-1}$	
		1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
Пероксид водню	10	0,5	0,52	50	90	771,32	92,67	0,516	0,19
	25			40	50			0,547	0,228
Алюмінієва пудра	10	0,75	0,76	150	210	637,37	42,8	0,633	0,278
	25			120	140			0,693	0,311

З результатів розрахунків видно, що процес спучення на першій ділянці протікає енергійніше (уявна енергія активації із застосуванням пероксиду водню і алюмінієвої пудри складає відповідно до 771,32 кДж/моль і 637,37 кДж/моль). На другій ділянці процес сповільнюється через гелеутворення композиції і отвердження матеріалу, уявна енергія активації при цьому майже на порядок зменшується і складає відповідно 92,67 і 42,8 кДж/моль із застосуванням пероксиду водню і алюмінієвої пудри.

Процес спучення при застосуванні пероксиду водню протікає занадто швидко і РСК не встигає набрати в`язкість необхідну для стабілізації структури, оскільки швидкість газовиділення перевищує швидкість гелеутворення. Попри те, що показники уявної енергії активації з використанням пероксиду водню вище, ніж з використанням алюмінієвої пудри і процеси перебудови структури протікають інтенсивніше, середня густина таких зразків вища, оскільки спучена система осідає через

недостатню в`язкість РСК, а ТІМ мають великопористу неоднорідну структуру.

Отже виробництво композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища доцільніше проводити з застосуванням як газоутворюючого агента алюмінієвої пудри. Такі матеріали характеризуються рівномірною поризацією системи та її перебудовою завдяки чому досягається їх рівномірна дрібнопориста структура і високі фізико-механічні властивості.

На підставі розгляду результатів дослідження закономірностей впливу введення гранульованого заповнювача у рідинноскляну композицію на усадкові явища, показники водопоглинання і гігроскопічності, міцнісні властивості ТІМ була підібрана рецептура зв`язуючого для омонолічування грануляту (табл. 4.12), компоненти якої забезпечують утворення однорідної дрібнопористої структури та високі експлуатаційні властивості даних матеріалів.

Таблиця 4.12 - Оптимальна рецептура зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища

Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість алюмініє-вої пудри, мас. ч	Кількість портланд-цементу, мас.ч	Кількість напівод-ного гіпсу, мас.ч	Кількість ОП-10, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв’язуючого
100	3-3,2	15-16	5-5,5	1-1,2	1 : 2,5

Таким чином оптимальним газоутворюючим агентом є алюмінієва пудра у кількості 3-3,2 мас. ч, яка дозволяє отримувати ТІМ із ступенем перебудови структури 0,75-0,8, що запеспечує досить низьку середню густину 240-260 кг/м^3. Оптимальним отверджувачем є комбінування напівводного гіпсу з портландцементом у кількості 5 і 15 мас. ч відповідно. Така кількість компонентів дозволяє розширити часовий інтервал отвердження РСК і отримати досить міцний теплоізоляційний матеріал

(руйнівна напруга на стиск і на згин складає відповідно 0,5-0,55 МПа і 0,4-0,45 МПа). Оптимальним піностабілізатором є ПАР ОП-10 у кількості 1-1,2 мас. ч. Введення такої кількості ПАР чинить стабілізуючу дію на спучену композицію, що не дозволяє їй осідати до моменту отвердження і отримувати матеріал з однорідною дрібнопористою структурою (пористість складає 82-83 %, а поперечний діаметр пор - 0,6-0,65 мм). Оптимальне поєднання значень середньої густини, міцності, водопоглинання і гігроскопичности з гарним зовнішнім виглядом і дрібнопористою структурою досягається при відношенні кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1 : 2,5. Застосування такої кількості рідкоскляних гранул дозволяє майже вдвічі знизити водопоглинання, гігроскопічність, лінійну температурну усадку, та вдвічі підвищити міцнісні показники ТІМ.

4.2 Композиційні матеріали отримані в умовах НВЧ випромінювання

Процес отримання композиційних матеріалів в умовах НВЧ випромінювання включає наступні стадії: отримання гранульованого напівфабрикату (виключаючи стадію спучення гранул); змішування компонентів сировинної маси для приготування зв`язуючого; змішування зв`язуючого з сирими не спученими гранулами та формування виробу; одночасне спучення гранул і зв`язуючого під дією НВЧ випромінювання.

В результаті одночасного спучення і гранул, і зв’язуючого відбувається склеювання гранул між собою, а простір між гранулами заповнюється спученим зв’язуючим, причому спучення зв’язуючого відбувається не тільки за рахунок видалення води зі структури рідинного скла, але і завдяки розкладанню газоутворювача, що призводить до рівномірного його розподілу у міжгранульному просторі, зниження середньої густини матеріалу, утворення більш однорідної структури, і як наслідок підвищення його міцнісних характеристик.

4.2.1 Вивчення впливу отверджувачів на властивості композиційних матеріалів [295]

В даному розділі досліджуються композиційні ТІМ, виготовлені на основі рідинного скла і мінеральних отверджувачів - портландцементу і оксиду цинку. Додатково у РСК вводився напівводний гіпс у кількості 5 мас. ч, який запобігає осіданню спученої системи при її охолодженні. Вибір отверджувачів був зроблений на основі літературних даних і обумовлений такою їх властивістю, як взаємодія з рідинним склом, про що докладно було сказано у розділі 2.1.1.

Рецептури зв`язуючого для омонолічування гранульованого заповнювача наведені в таблиці 4.13.

Таблиця 4.13 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом отверджувача

Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість отверджувача, мас.ч.		Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість пероксиду водню, мас.ч	Кількість ПАР, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
	Портланд-цемент	Оксид цинку				
100	10-25	-	5	10	2	1:1
100	-	5-15	5	10	2	1:1

На підставі попередньо проведених експериментів було підібрано оптимальне співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого, яке становить 1:1. Слід зазначити, що при збільшенні відношення гранульованого заповнювача до зв'язуючого до 2:1 кількості зв'язуючого недостатньо, щоб покрити всі гранули спученим шаром. При зменшенні співвідношення гранульованого заповнювача до зв'язуючого до 0,5:1 гранул недостатньо, щоб вийшла рівномірна омонолічена структура матеріалу, крім того надмірно спучене зв'язуюче осідає.

При додаванні портлцементу в РСК в кількості, що перевищує 25 мас.ч, знижується здатність матеріалу до спучення внаслідок утворення

каменеподібного тіла високої густини ще в процесі змішування інгредієнтів. У разі оксиду цинку, при його вмісті в РСК вище 15 мас.ч, відбувається швидке гелеутворення суміші, що перешкоджає вільному перемішуванню зв'язуючого з гранульованим заповнювачем.

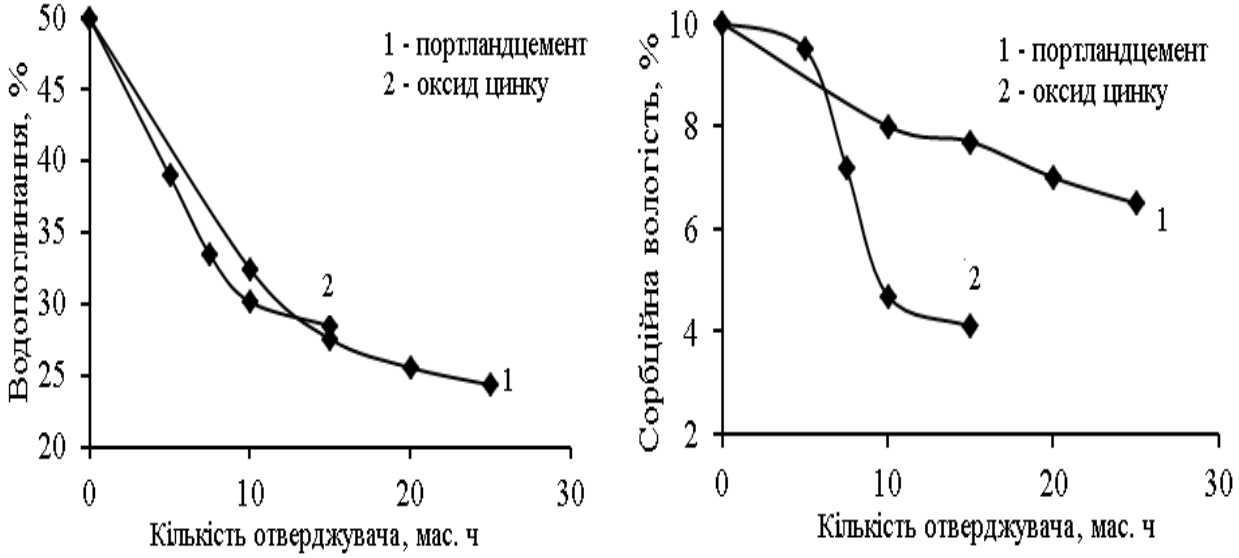
На рис.4.21-4.24 наведені графіки, які дозволяють більш наглядно показати вплив кількості отверджувача на властивості композиційного ТІМ.

Рисунок 4.21 Вплив виду і кількості отверджувача на середню густину композиційного матеріалу

Як видно з рис. 4.21, найменша середня густина зразків спостерігається при використанні портландцементу в кількості 10-15 мас.ч, вона становить 210-230 кг/м^3. При кількості портландцементу до 10 мас.ч, зв'язуюче має низьку в'язкість і невисокий вміст твердої фази, що призводить до осідання спученої системи. Подальше збільшення кількості цементу до 25 мас.ч призводить до значного збільшення середньої густини зразків до 300-320 кг/м^3. Очевидно, така кількість отверджувача призводить до активної взаємодії його з водою, що міститься у рідинному склі з утворенням каменеподібного тіла, при цьому здатність матеріалу до спучення значно зменшується. У разі оксида цинку найменший показник середньої густини 220-240 кг/м^3 спостерігається при його вмісті 9-10 мас.ч. Подальше збільшення вмісту даного отверджувача до 15 мас.ч призводить до зростання

середньої густини ТІМ до 280-290 кг/м^3. Даний факт говорить про підвищення в'язкості РСК в процесі формування матеріалу внаслідок гелеутворення під впливом оксида цинку, і швидкість отвердження композиції перевищує швидкість спучення.

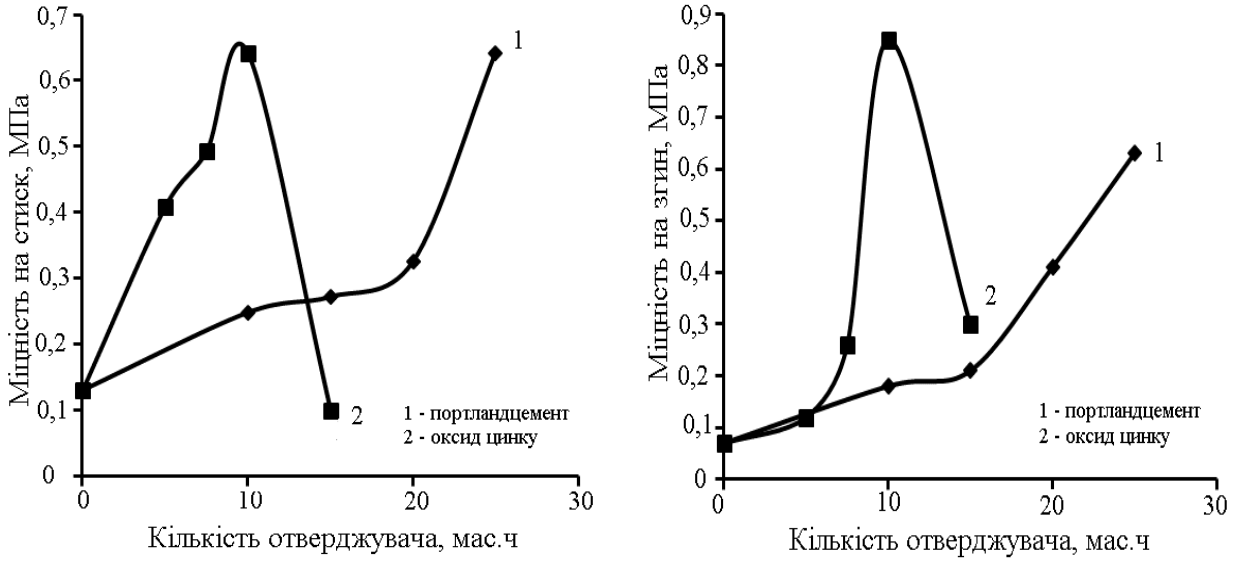
Різниця у значеннях середньої густини ТІМ при використанні портландцементу і оксиду цинку пояснюється питомою вагою наповнювачів, їх дисперсністю і характером взаємодії з рідинним склом. Для портландцементу показник питомої ваги складає 1400 кг/м^3, для оксиду цинку 560 кг/м^3. Як згадувалося раніше, більш грубодисперсні добавки, до яких відноситься цемент, вимагають більш високого їх вмісту в початковій РСК, що може привести до підвищеної середньої густини виробів. Оскільки оксид цинку є дрібнодисперсним матеріалом, поверхня, що змочується, у нього більша, ніж у цементу, отже, отощення РСК менш інтенсивно і вплив вільної води падає при використанні оксиду цинку. У результаті спучення відбувається за рахунок випару молекулярно зв'язаної води, і отримані зразки мають низьку середню густину і рівномірну дрібнопористу структуру.



а) б)

Рисунок 4.22 Вплив виду і кількості отверджувача на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

Матеріал, отриманий на основі РСК, яка не містить отверджувач, має малий опір воді і вологі навколишнього середовища. Низька міцність міжпорового каркасу в такому матеріалі призводить до розриву стінок пор і до об'єднання їх між собою, що збільшує можливість проникнення води всередину матеріалу, насичення його вологою і руйнування. Зі збільшенням кількості отверджувача показники водопоглинання і сорбційної вологості зменшуються, оскільки зростає доля закритих пор внаслідок більш швидкого гелеутворення РСК. Однак для зразків, що містять оксид цинку, водопоглинання вище, ніж у зразків з вмістом портландцементу. Так, для оксиду цинку мінімальний показник водопоглинання становить 28-29 %, для портландцементу 24-25 %, оскільки зразки, що містять оксид цинку, характеризуються більш низькою середньою густиною, вони мають більшу кількість пустот, які швидко насичуються водою при зануренні в неї зразків. Але при цьому мінімальна сорбційна вологість становить 6-7 % і 4-4,5 % для портландцементу і оксиду цинку відповідно. При використанні оксиду цинку на поверхні зразка утворюється захисне покриття, що перешкоджає насиченню матеріалу вологою.



а) б)

Рисунок 4.23 Вплив виду і кількості наповнювача на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Зі збільшенням пористості і зменшенням середньої густини матеріалу, міцність його різко знижується. Лише в досить вузькому інтервалі значень залежність міцності від пористості близька до лінійної. Зниження міцності зі збільшенням пористості пояснюється ефектом зменшення «робочого» перетину пористого тіла і поверхні контактів зерен пористих матеріалів та концентрацій напруги в слабких місцях. Тобто при зменшенні середньої густини міцність матеріалу може знижуватися. Як видно з рис. 4.23, при однаковій кількості і портландцементу, і оксиду цинку - 10 мас.ч, показники міцності значно відрізняються, що обумовлено процесами гітротаційного твердіння портландцементу, які при видаленні за підвищених температур води, не можуть протікати в повній мірі. В результаті міцність матеріалу знижується.

Характер руйнування спучених матеріалів на основі рідинноскляних гранул під різним навантаженням значно відрізняється. Так при стискуванні зруйнованими виявляються лише верхні шари матеріалу, що стикаються з рухомим пуансоном випробувальної машини і при 20%-вій деформації зруйнованим виявляється шар, що не перевищує 5-7 % стисненого об’єму, в той час як внутрішні шари залишалися цілісними. Це вказує на те, що матеріали зі спученого рідинного скла (зокрема, гранульовані) володіють певною пластичною деформацією. При згині ж зразок елементарно «ламається» в місцях контакту гранул.

Як видно з даних рис. 4.23, міцність на згин і стиск композиційного ТІМ при введенні 10-15 мас.ч портландцементу складає 0,2-0,25 МПа і 0,25-0,3 МПа відповідно. Подальше різке зростання міцності спостерігається при збільшенні кількості портландцементу від 20 до 25 мас.ч і при максимальному його вмісті - 25 мас.ч становить 0,6-0,65 МПа для обох видів навантаження, що свідчить про такий вміст наповнювача, при якому утворюється каменеподібне тіло і призводить до збільшення середньої густини матеріалу до 300-320 кг/м^3.

Для зразків з вмістом оксиду цинку зі збільшенням його кількості зростає міцність і на згин і на стиск до тих пір, поки вміст оксиду цинку не є достатньо високим (~ 15 мас.ч) для переходу зв'язаної води у вільну. В результаті поризаційна здатність РСК знижується, і пориста структура спученого матеріалу виходить нерівномірною з великою кількістю великих пор, які легко руйнуються. Найвищі показники міцності на згин і стиск спостерігаються при кількості 9-10 мас.ч оксиду цинку в РСК і складають 0,8-0,9 і 0,6-0,7 МПа відповідно. При цьому міцність на зигин перевищує показник на стиск, що свідчить про хорошу склеюваність сирих гранул між собою за допомогою зв`язуючого та утворення монолітного блоку.

Рисунок 4.24 Вплив виду і кількості отверджувача на теплопровідність композиційного матеріалу

Виходячи з отриманих даних випробувань матеріалу на теплопровідність, для зразків з вмістом оксиду цинку цей показник менший, ніж для зразків з вмістом портландцементу. Так використання оксиду цинку дозволяє отримати матеріал з дрібно- і закритопористою високогазонаповненною структурою завдяки гелеутворюючим властивостям, звідси і отримані результати - при кількості оксиду цинку 5-15 мас.ч теплопровідність збільшується від 0,0353 до 0,0592 Вт/м·К відповідно.

Високий вміст портландцементу - 10-25 мас.ч (в порівнянні з оксидом цинку) передбачає отримання матеріалу більшої середньої густини з високою

часткою твердої фази, що призводить до збільшення ролі мінеральної складової, опір якої конвективним потокам повітря є нижчим, ніж опір повітря всередині великої кількості дрібних осередків. Саме тому показники теплопровідності для зразків з вмістом портландцементу є у 1,5 рази вищими в порівнянні з оксидом цинку.

На підставі проведених досліджень встановили, що оптимальним отверджувачем є оксид цинку, в кількості 9-10 мас.ч, який надає матеріалу однорідну дрібнопористу структуру і високі фізико-механічні показники, при достатньо низькій середній густині. ZnO виконоє роль модифікатора коагуляційно-кристалізаційних процесів та забезпечує оптимальну в'язкість і поризаційну здатність зв`язуючого.

4.2.2 Вивчення впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційних матеріалів [295-296]

Сутність процесу виготовлення більшості спучених рідинноскляних матеріалів полягає в отриманні гранульованого напівфабрикату та подальшого його спучення при температурі 300 – 500 ^{0}C, змішуванні із непоризованим зв'язуючим, формуванні виробу і його сушці.

В даній роботі з метою отримання теплоізоляційного матеріалу з низькою середньою густиною і теплопровідністю, високим ступенем пористості, досліджувані зразки одночасно спучували за рахунок випаровування води, що міститься в рідинному склі, під дією НВЧ випромінювання, та за допомогою газоутворюючих агентів. Введення до складу зв'язуючого газоутворювача сприяє рівномірному розподілу його у міжгранульному просторі та забезпечує однорідну дрібнопористу структуру композиційного ТІМ.

Через свої металеві властивості алюмінієва пудра не може застосовуватися для спучення РСК в мікрохвильовій установці, оскільки гладка поверхня металу повністю відбиває МХ випромінювання.

Як газоутворюючі агенти при виробництві ТІМ під дією НВЧ випромінювання використовували концентрований водний розчин пероксиду

водню (35%-вий) і гідрокарбонат натрію. Такий вибір був зроблений в результаті аналізу найважливіших хімічних, технологічних і техніко-економічних характеристик газоутворюючих агентів (таблиця 1.1).

Для дослідження впливу газоутворюючих агентів на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу були підібрані рецептури, які представлені в таблиці 4.14.

Таблиця 4.14 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом газоутворюючого агента

№ з/п	Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість газоутворювача, мас.ч.		Кількість оксиду цинку, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість ПАР, мас.ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
		Пероксид водню	Гідрокарбонат натрію				
1	100	5-15	-	10	5	2	1:1
2	100	-	0,5-6	10	5	2	1:1

При вмісті пероксиду водню понад 15 мас.ч спучений матеріал має високу кількість крупних відкритих пор, що призводить до їх об`єднання між собою та руйнування отриманої спученої структури. При перевищенні кількості гідрокарбонату натрію більше 6 мас.ч в першу чергу ускладнюється перемішування РСК з зернистим заповнювачем. По-друге, в'язкість РСК настільки висока, що тиску газів, що утворюються в процесі спучення недостатньо, щоб подолати цю в'язкість навіть в піропластичному стані, і спучення практично не відбувається.

Вплив виду та кількості газоутворюючих агентів на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу наведені на рис. 4.25-4.27.

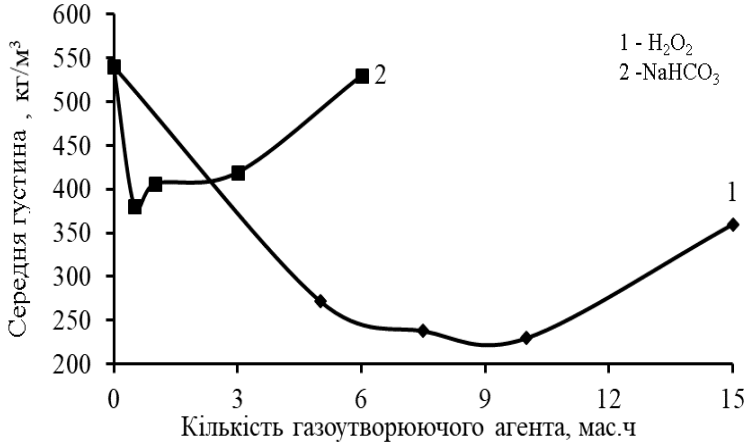
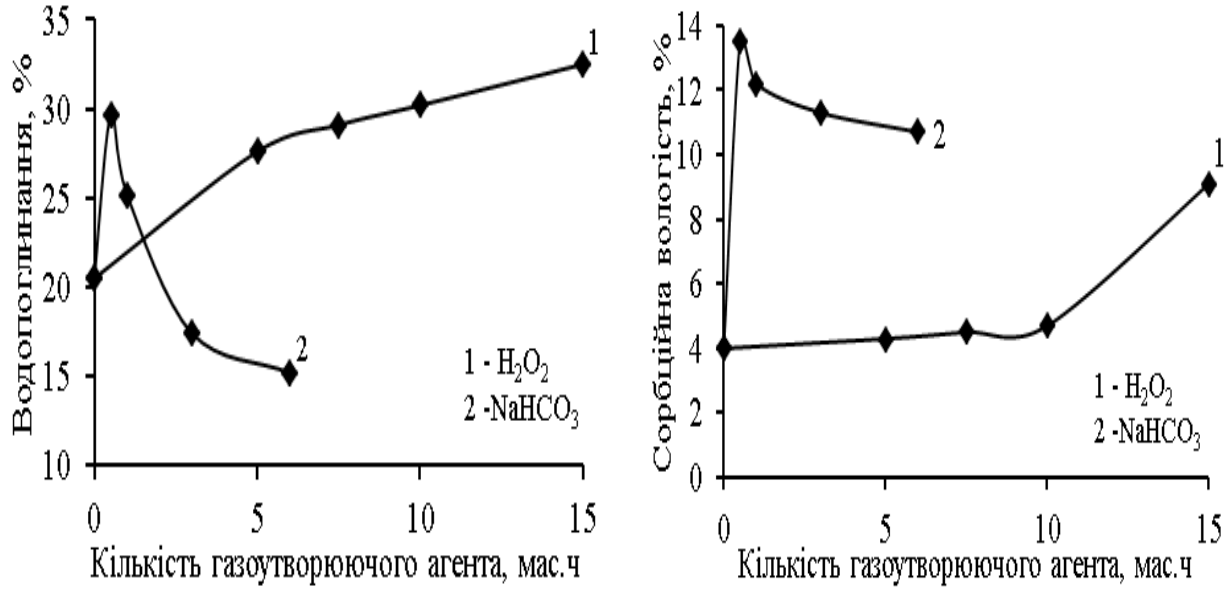


Рисунок 4.23 Вплив виду і кількості газоутворюючого агента на середню густину композиційного матеріалу

Згідно з графіком, зображеним на рис. 4.25, найменша середня густина зразків спостерігається при використанні пероксиду водню в кількості 9-10 мас. ч і становить 220-240 кг/м^3, для гідрокарбонату натрію цей показник становить 380-400 кг/м^3 при 0,5-1 мас.ч. Подальше збільшення пероксиду водню до 15 мас.ч призводить до занадто швидкого спучення і, як наслідок осідання композиції, що призводить до збільшення середньої густини ТІМ. При використанні пероксиду водню в кількості 5-7,5 мас.ч, газоутворюючого агента недостатньо для спучення рідкоскляної суміші, і середня густина таких зразків становить 250-270 кг/м^3. При використанні гідрокарбонату натрію в кількості до 0,5 мас.ч газоутворювача недостатньо для утворення пор і спучення відбувається за рахунок дегідратації гранульованого заповнювача і рідинного скла, внаслідок чого середня густина отриманого матеріалу досить висока ~ 380 кг/м^3. Кількість гідрокарбонату натрію 3-6 мас.ч також не є прийнятною, так як процес гелеутворення РСК проходить швидше, ніж починається процес пороутворення, і в підсумку середня густина матеріалу ще більш висока ~ 430 - 530 кг /м^3.



а) б)

Рисунок 4.26 Вплив виду і кількості газоутворюючого агента на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

Як видно з рис. 4.26, збільшення показників водопоглинання і сорбційної вологості має майже прямопропорційну залежність у разі застосування пероксиду водню. При малій кількості пероксиду водню 5-7,5 мас.ч, водопоглинання становить 27,5 - 29,0 %, а сорбційна вологість - 4,3 - 4,5 %. Подальше збільшення кількості пероксиду водню до 9-10 мас.ч призводить до незначного збільшення показників водопоглинання і сорбційної вологості (30-31% і 4-5 % відповідно). А при збільшенні даного газоутворювача до 15 мас.ч гігроскопічність підвищується вдвічі і складає 9-10 %, хоча водопоглинання росте несуттєво, всього до 32-33%. Для матеріалу з вмістом пероксиду водню ці показники залежать від середньої густини і ступеня пористості, чим нижче середня густина і вище ступінь пористості матеріалу, тим вище водопоглинання і сорбційна вологість.

Малий вміст гідрокарбонату натрію (до 0,5 мас.ч) в РСК призводить до отримання зразків з високою середньою густиною через низьку інтенсивність пороутворення в процесі спучення; подальше збільшення газоутворювача (до 1-3 мас.ч) сприяє зниженню середньої густини матеріалу, але тільки до тих

пір, поки кількість гідрокарбонату натрію не стає критичною і спучення не відбувається. Так, при вмісті гідрокарбонату натрію 0,5 мас.ч ступінь пористості матеріалу досить високий, і водопоглинання становить 29-30 %. Подальше збільшення кількості газоутворювача у зв'язуючому призводить до зниження водопоглинання через менший час росту пор внаслідок передчасного гелеутворення РСК, так при вмісті гідрокарбонату натрію 6 мас.ч водопоглинання і гігроскопічність різко падають до 15-16 % і 10-11 % відповідно, але при цьому середня густина матеріалу дуже висока (~ 530 кг/м^3).

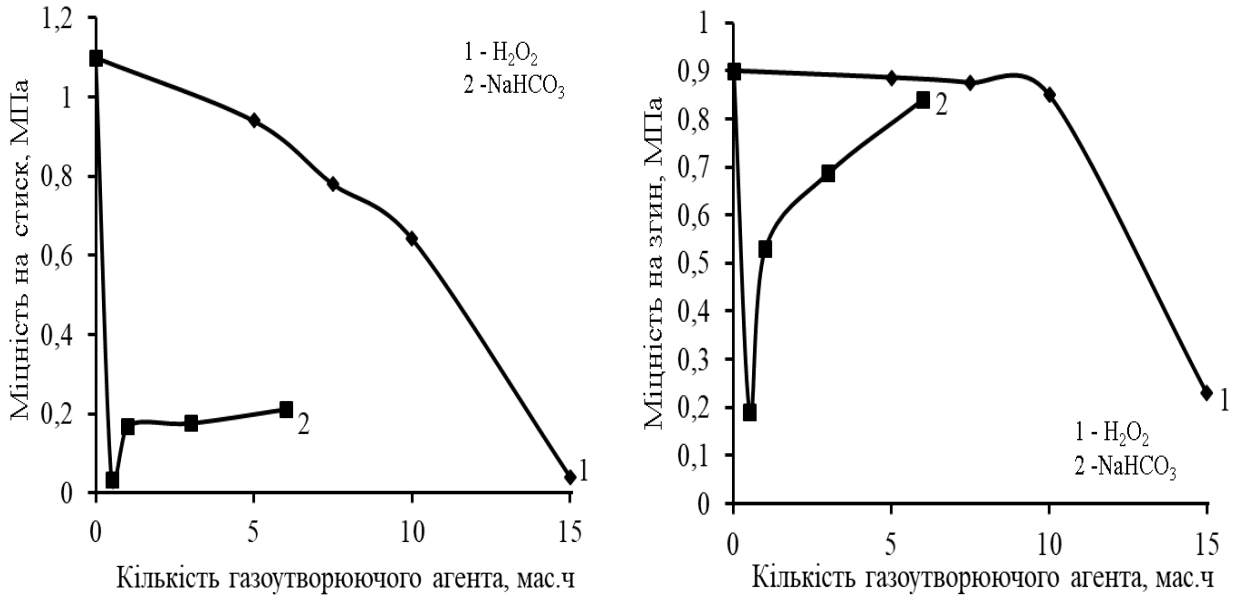


Рисунок 4.27 Вплив виду і кількості газоутворюючого агента на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

З наведених на рис 4.27 даних, можна зробити висновок, що при стиску і згині найбільшою міцністю, яка відповідно становить 0,6-0,7 МПа і 0,8-0,9 МПа, в поєднанні з низькою середньою густиною (220-230 кг/м^3), характеризується матеріал, для спучення якого використовувався пероксид водню в кількості 9-10 мас.ч. Дана кількість газоутворюючого агента у вихідній РСК сприяє утворенню рівномірної закритопористої структури матеріалу з міцними міжпоровими стінками і порами малого розміру.

Оскільки при збільшенні кількості пероксиду водню зменшується середня густина матеріалу і, як наслідок, росте його пористість і міжпорові стінки стають тонкішими, це призводить до зниження міцності спучених зразків. Це видно і за результатами випробувань – так при збільшенні кількості пероксиду водню до 15 мас.ч зростає пористість зразків і міцність на згин падає до 0,2-0,3 МПа, а на стиск - до 0,02-0,06 МПа, що говорить про підвищену крихкість матеріалу.

Використання гідрокарбонату натрію як газоутворюючого агента дозволяє отримати досить міцний матеріал: під час його випробування на згин - при кількості 6 мас.ч показник становить 0,8-0,9 МПа, однак досягається він лише за рахунок низької пористості зразків. Значення міцності на стиск набагато нижче, ніж у разі матеріалу з вмістом пероксиду водню, і при збільшенні вмісту гідрокарбонату натрію з 0,5 до 6 мас.ч складають 0,03 - 0,2 МПа відповідно, через підвищену крихкість матеріалу. Різке зниження показників міцності при додаванні 0,5 мас.ч гідрокарбонату натрію говорить про зменшення в'язкості РСК внаслідок її так званого розпушення, тобто утворення наскрізних порожнеч в структурі. Матеріал при спученні характеризується меншою міцністю, ніж матеріал без застосування гідрокарбонату натрію. Подальше збільшення вмісту гідрокарбонату натрію викликає збільшення в'язкості РСК через підвищення долі твердої фази.

На підставі проведених досліджень встановили, що оптимальним газоутворюючим агентом для отримання композиційних ТІМ гарячого спучення є пероксид водню в кількості 9-10 мас.ч. Цей газоутворювач забезпечує кращій комплекс експлуатаційних властивостей в порівнянні з матеріалом, при виготовленні якого застосовувався гідрокарбонат натрію. До того ж при спученні РСК за допомогою пероксиду водню виходить структурно-однорідний матеріал.

4.2.3 Вивчення впливу ПАР на властивості композиційних матеріалів [297]

Вплив температури на стійкість пін складний і пов'язаний з протіканням ряду конкуруючих процесів. Так, при підвищенні температури збільшується випар розчинника та пінотворної речовини і залежно від концентрації піноутворювача та його будови стійкість піни може зростати або знижуватися. При підвищенні температури: зменшується адсорбція ПАР, що може привести до зниження стабільності піни, і одночасно покращується розчинність піноутворювача, що сприяє збільшенню стійкості піни; посилюються теплові коливання адсорбованих молекул, внаслідок чого механічна міцність поверхневого шару, утвореного молекулами піноутворювача, ослабляється, причому в'язкість пінотворного розчину знижується і відповідно збільшується швидкість витікання рідини з піни, а також змінюються умови гідратації полярних груп піноутворювача; стійкість шарів гідратів знижується, що викликає зменшення стійкості піни [289]. Виходячи з наведених факторів, низькотемпературне спучення РС матеріалів під впливом МХ випромінювання може звести до мінімуму вплив конкуруючих процесів під час піноутворення, і при цьому є велика ймовірність отримати стабільно структурний матеріал.

Для отримання однорідної і відтворюваної структури до складу композицій при виготовленні спученого матеріалу вводили ПАР марки ОП-10, яка забезпечує рівномірний розподіл газоутворюючого агента і отверджувача і підвищує стійкість спученої системи. Висока стабілізуюча здатність ОП-10 пов'язана з великою довжиною оксіетиленового ланцюга, здатного до утворення структурно-механічного бар'єру, а також невеликою рухливістю його молекул на межі розділу фаз через наявність бензольного кільця.

Для оцінки впливу ПАР на властивості композиційних ТІМ були підібрані рецептури, які представлені в таблиці 4.15.

Таблиця 4.15 - Рецептури зв`язуючого для отримання композиційних ТІМ з різним вмістом поверхнево-активної речовини

Кількість рідинного скла	Кількість пероксиду водню, мас.ч	Кількість оксиду цинку, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість ОП-10, мас. ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв’язуючого
100	10	10	5	0 - 2	1 : 1

Вплив кількості ОП-10 на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу відображено на рис. 4.28-4.30.

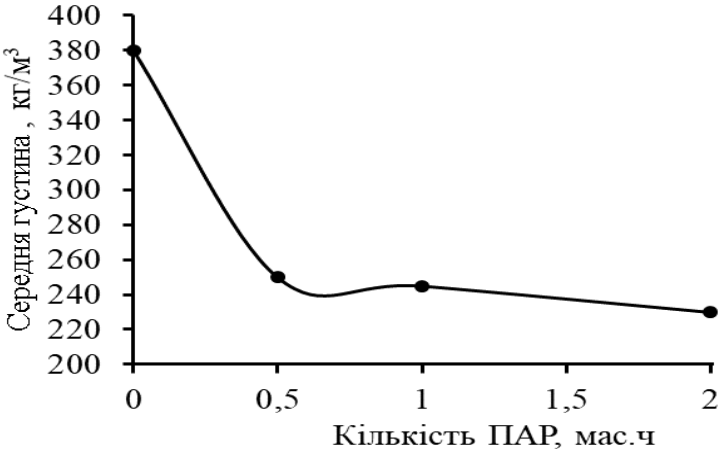
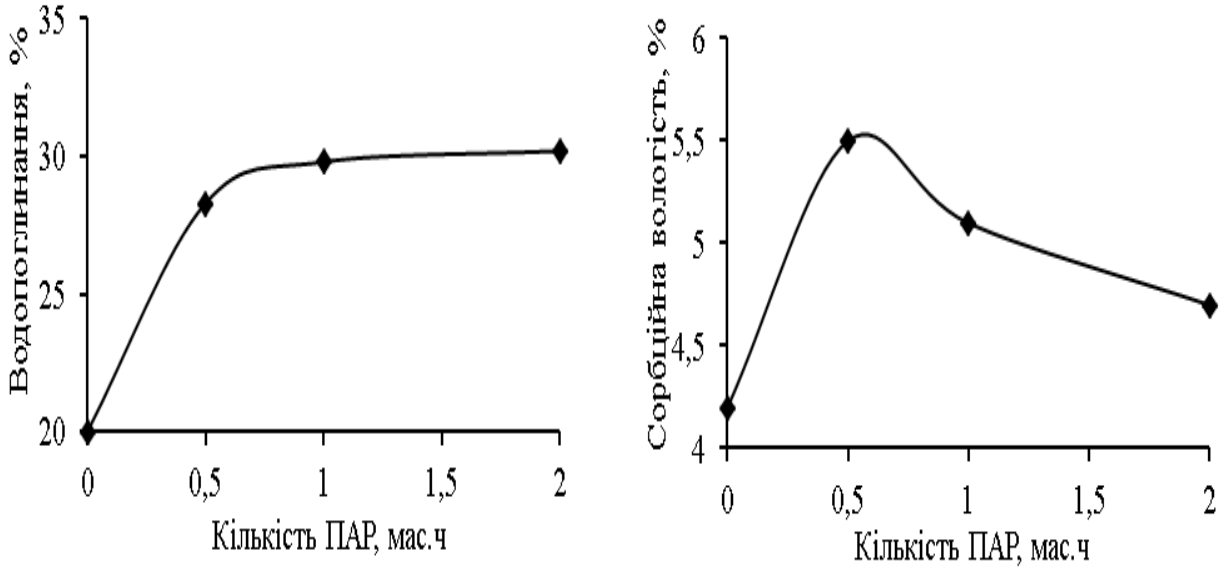


Рисунок 4.28 Вплив кількості ОП-10 на середню густину композиційного теплоізоляційного матеріалу

Як видно на рис. 4.28, оптимальною кількістю ОП-10 є 1,8-2 мас.ч, в цьому випадку середня густина становить 220-240 кг/м^3. Дана кількість ПАР надає стабілізуючу дію, утворюючи структурно-механічний бар'єр між порами, і, як наслідок, запобігає об'єднанню пор в більш крупні осередки. Подальше збільшення кількості ОП-10 в суміші понад 2 мас. ч призводить до пластифікації РСК і як наслідок зменьшується швидкість її отвердження, так що вона стає нижче за швидкість виділення газу, і отриманий матеріал поряд з низькою середньою густиною буде володіти незадовільними показниками міцності. Вплив твердої фази матеріалу на стійкість спученої РСК в більшій

мірі може проявлятися при низькій концентрації ПАР (менше 1,8 мас.ч) внаслідок адсорбції ПАР частинками твердої речовини, що призводить до підвищення поверхневого натягу композиції. При збільшенні концентрації ПАР в розчині стабільність пін, як правило, підвищується, досягаючи максимального значення при критичній концентрації міцелоутворення, потім стабільність знижується. Зростання стійкості пін зі збільшенням ПАР до певної межі відповідає насиченню адсорбційного шару. Це можна пояснити ефектом Марангоні - Гіббса, що полягає в тому, що при збільшенні концентрації ПАР вище певного бар'єру спостерігається витікання рідини з "трикутника Плато", що призводить до згортання бульбашок піни [277].

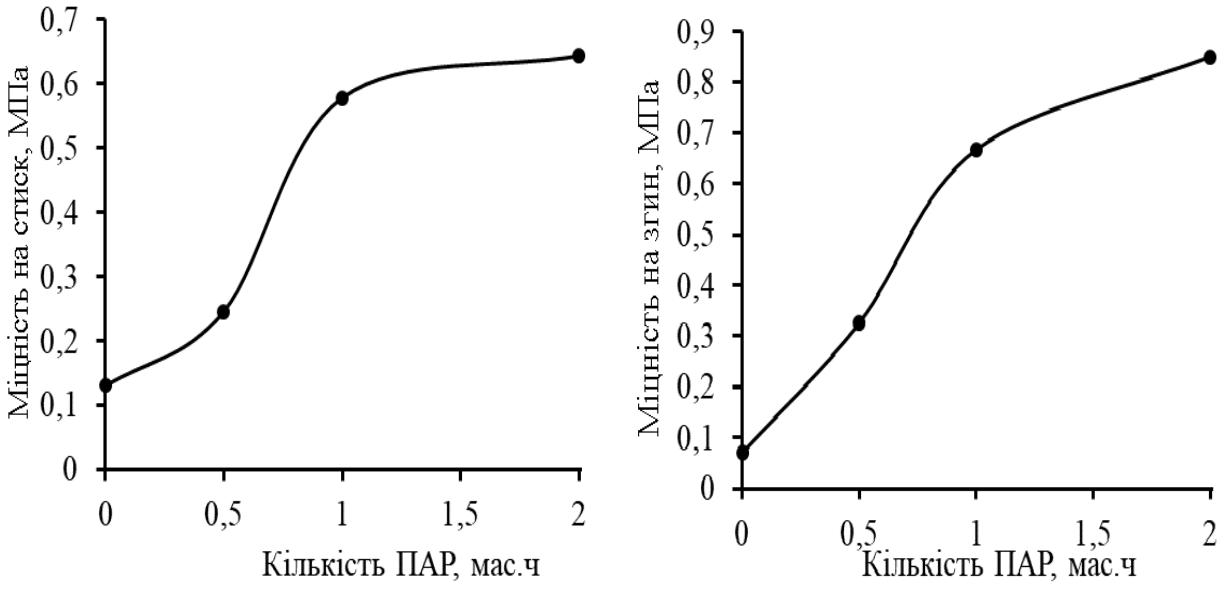


а) б)

Рисунок 4.29 Вплив кількості ОП-10 на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

Виходячи з рис. 4.29 можна зробити висновок, що зразки, в РСК яких відсутній ОП-10, мають більш низькі показники водопоглинання і сорбційної вологості і складають ~20 % і ~4,2 % відповідно, через нестійкість спученої системи, що призвело до її осідання і зменшення газової фази в матеріалі. Застосування ПАР перешкоджає руйнуванню міжпорових стінок і зниженню

кількості порожнеч в матеріалі, тому зі збільшенням вмісту ПАР спостерігається зниження сорбційної вологості матеріалу до значення 4-5% при 1,5-2 мас.ч ОП-10.



а) б)

Рисунок 4.30 Вплив кількості ОП-10 на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Як видно з даних рис. 4.30, при 0,5 мас.ч ПАР міцність на стиск становить 0,2-0,3 МПа, а на згин 0,3-0,4 МПа. Збільшення ПАР до 1,8-2 мас.ч призводить до підвищення міцності матеріалу на стиск до 0,6-0,65 МПа і на згин до 0,8-0,85 МПа, внаслідок утворення більш упорядкованої і дрібнопористої структури ТІМ.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що оптимальною кількістю ОП-10 є 1,8-2 мас.ч, оскільки такі важливі показники як сорбційна вологість і міцність, ще значно поліпшуються при підвищенні ПАР понад 1,5 мас.ч. При такому оптимальному вмісті ПАР у РСК отримані зразки мають задовільні міцнісні показники при низькій середній густині матеріалу.

4.2.4 Оцінка основних фізико-механічних показників композиційного матеріалу залежно від співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого

На підставі проведених досліджень була визначена оптимальна рецептура зв`язуючого для омонолічування гранульованого заповнювача, яка наведена в таблиці 4.16.

Таблиця 4.16 - Рецептура для отримання зв`язуючого з різним співвідношенням кількості гранульованого наповнювача до зв`язуючого

Кількість рідинного скла	Кількість пероксиду водню, мас.ч	Кількість оксиду цинку, мас.ч	Кількість напівводного гіпсу, мас.ч	Кількість ОП-10, мас. ч	Співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв'язуючого
100	10	10	5	2	1 : 0,8 - 1 : 1,1

Дослідити вплив різного співвідношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого на властивості композиційного матеріалу можна за допомогою рис. 4.31-4.33.

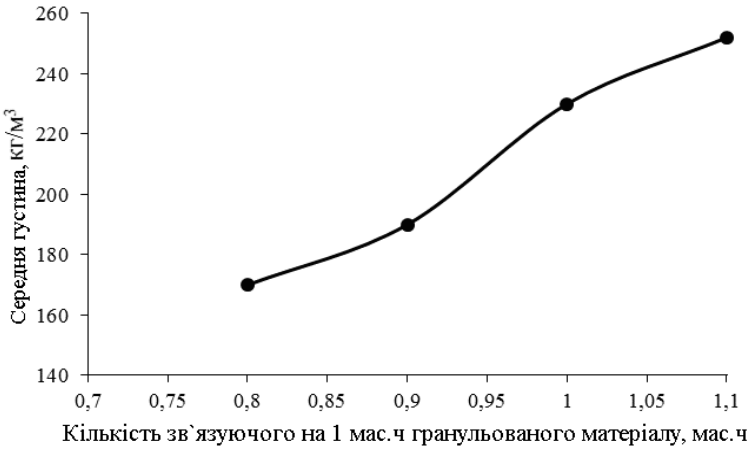
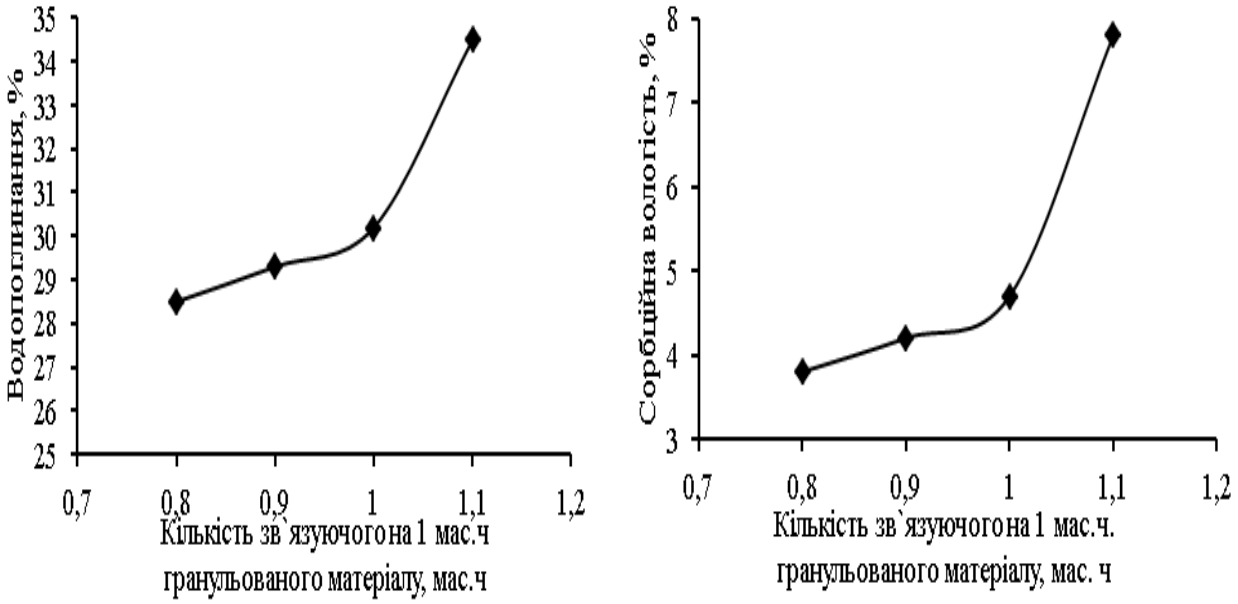


Рисунок 4.31 Вплив співвідношення зв`язуючого до гранульованого заповнювача на середню густину композиційного матеріалу

Як видно з наведених даних, найнижча середня густина композиційного матеріалу, а саме ~170 кг/м^3, спостерігається при

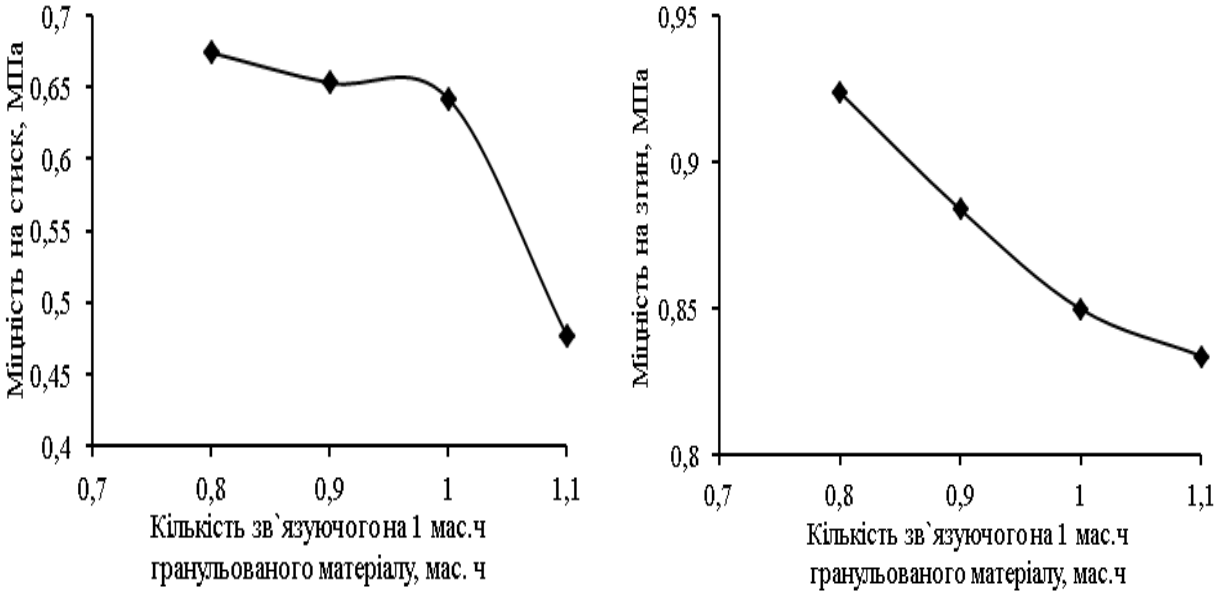
співвідношенні гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1 : 0,8. Проте така кількість зв`язуючого недостатня для отримання якісного блоку, оскільки не весь об'єм гранул покритий зв`язуючим і після закінчення спучення утворюється "хвиляста" поверхня зразка. При подальшому збільшенні співвідношення гранульованого заповнювача до зв`язуючого від 1:0,9 до 1 : 1,1 середня густина матеріалу збільшується від 190 кг/м^3 до 250 кг/м^3. При кількості зв`язуючого 1,1 мас.ч відносно 1 мас.ч гранульованого заповнювача не спостерігається склеювання гранул між собою в процесі спучення, оскільки зв`язуючого надто багато, і в міжгранульному просторі маються великі порожнечі. Оптимальним співвідношенням зв`язуючого до гранул є 1 : 1, оскільки в цьому випадку матеріал має прийнятний зовнішній вигляд і низьку середню густину ~ 230 кг/м^3.



а) б)

Рисунок 4.32 Вплив співвідношення зв`язуючого до гранульованого заповнювача на водопоглинання (а) і сорбційну вологість (б) композиційного матеріалу

Як видно з рис. 4.32, збільшення показників водопоглинання і сорбційної вологості мають майже прямопропорційну залежність від співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого. При збільшенні зв`язуючого на 1 мас.ч гранульованого матеріалу збільшується і водопоглинання, і гігроскопічність, оскільки зростає пористість матеріалу у міжгранульному просторі. Оптимальним є співвідношення кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1 : 1, в даному випадку водопоглинання складає 30-31 %, а сорбційна вологість – 4-5 %.



а) б)

Рисунок 4.33 Вплив співвідношення зв`язуючого до гранульованого заповнювача на міцність композиційного матеріалу: на стиск (а) і на згин (б)

Як видно з даних рис. 4.33, при співвідношенні кількості гранульованого заповнювача до зв`язуючого 1 : 0,8 міцність на згин і стиск композиційного матеріалу складає 0,9-0,95 МПа і 0,65-0,7 МПа відповідно. Низька кількість зв`язуючого по відношенню до кількості гранульованого заповнювача дозволила досягти щільної упаковки гранул і їх склеювання між собою впродовж процесу спучення. Звідси і отримані результати міцнісних характеристик. Проте зовнішній вигляд такого матеріалу не є задовільним,

оскільки, спучуючись, гранули створюють горбисту поверхню, виступаючи над шаром зв`язуючого. Зі збільшенням кількості зв`язуючого по відношенню до гранул 1,1 : 1, міцність на згин поступово зменьшується до 0,8-0,85 МПа, оскільки росте пористість зразків, і основна частина зернистого заповнювача не склеюється між собою, а омонолічується за допомогою зв`язуючого. Такий же ефект спостерігається і для показника міцності на стиск - зі збільшенням вмісту зв`язуючого даний показник зменьшується до 0,45-0,5 МПа. Оптимального значення міцнісних характеристик, що поєднуються із задовільним зовнішнім виглядом і структурою матеріалу вдається досягти при співвідношенні зв`язуючого до гранульованого заповнювача 1:1. Так, міцність на згин для такого співвідношення складає 0,8-0,9 МПа, а на стиск - 0,6-0,7 МПа, що є задовільним для даної середньої густини матеріалу 220-240 кг/м^3.

Виходячи з проведених досліджень, остаточний варіант рецептури для отримання композиційних ТІМ із співвідношенням гранульованого заповнювача до зв’язуючого 1:1 приведений в таблиці 4.17.

Таблиця 4.17 - Рецептура виготовлення композиційних теплоізоляційних матеріалів

№	Найменування компонента	Кількість компонента, мас.ч
1	Гранульований заповнювач	
1.1	Рідинне скло	100
1.2	Оксид цинку	1,5-2
2	Зв’язуюче	
2.1	Рідинне скло	100
2.2	Оксид цинку	9-10
2.3	ОП-10	1,8-2
2.4	Напівводний гіпс	5-5,5
2.5	Пероксид водню (35%-вий розчин)	9-10
2.6	Диоксид марганцю	0,02

Зазначений вище підбір компонентів надає готовим матеріалам високу поризаційну здатність, досить низьку середню густину, прийнятний

зовнішній вигляд, високу міцність і низьку теплопровідність. Дані показники наведені в таблиці 4.18.

Таблиця 4.18 – Основні фізико-механічні показники композиційних теплоізоляційних матеріалів

Найменування показника	Значення показника
Середня густина, кг/м^3	220-240
Водопоглинання, %	30-31
Сорбційна вологість, %	4,5-5
Вологість, %	1,4-1,5
Міцність на згин, МПа	0,8-0,9
Міцність на стиск, МПа	0,6-0,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,05-0,055
Оцінка горючості (втрата маси при горінні), %	1,2 – 1,5
Термостійкість (температура руйнування матеріалу), ^{o}C	600-610

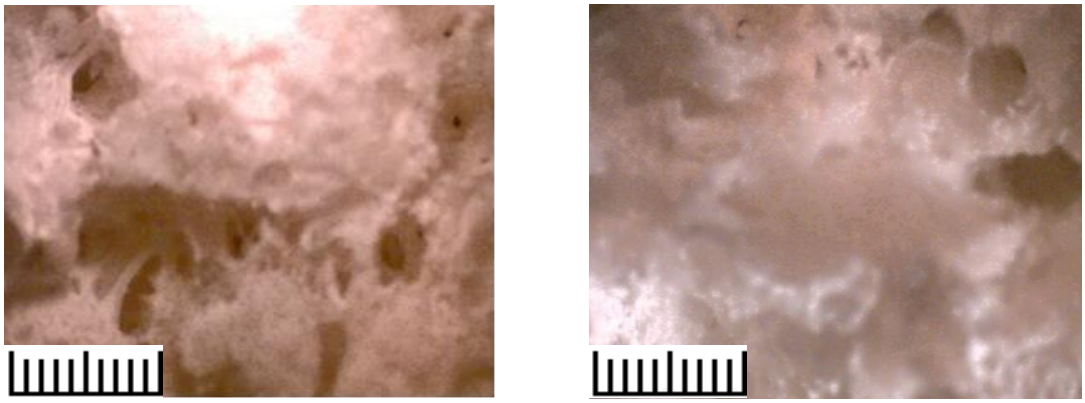
Наведені властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів отриманих в умовах НВЧ випромінювання повністю відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 і вимогам ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015, дані матеріали можуть бути використані для теплової ізоляції устаткування і трубопроводів.

4.2.5 Дослідження процесів формування структури композиційних матеріалів [298-300]

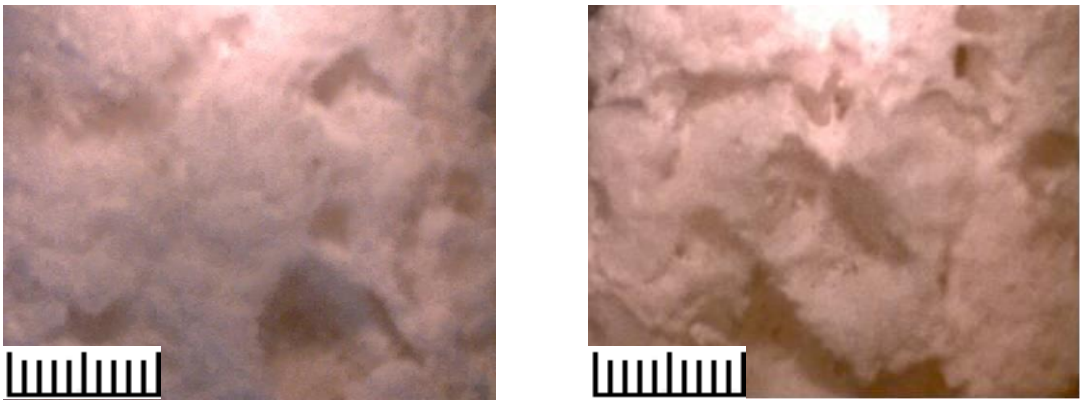
Метою проведення даного дослідження є визначення змін в структурі спученого матеріалу від типу і кількості застосовуємих інгредієнтів РСК. Основні показники макроструктури представлені в табл. 4.18. В розділі наведено також фотографії пористої структури композиційних ТІМ (рис. 4.34-4.38).

Таблиця 4.18 - Основні показники макроструктури композиційного теплоізоляційного матеріалу (усереднені значення)

Компонент		Кількість пор на 1 см^2 в перпендикулярному зрізі	Кількість пор на 1 см^2 в паралельному зрізі	Поперечний діаметр пор в перпендикуляр ному зрізі, мм	Діаметр пор в паралельному зрізі, мм	Коефіцієнт форми пор	Ступінь неоднорідності структури, %	Загальна пористість, %	Вміст закритих пор, %
Портланд-цемент	10 мас.ч	46	58	0,76	0,68	0,79	13,3	84,29	51,79
	15 мас.ч	52	65	0,72	0,64	0,8	12,9	84,29	56,69
	20 мас.ч	57	70	0,67	0,61	0,81	12,4	81,43	55,83
	25 мас.ч	60	73	0,64	0,58	0,82	12,8	77,86	53,46
Оксид цинку	5 мас.ч	48	58	0,73	0,67	0,83	11,9	80,71	41,71
	7,5 мас.ч	53	64	0,7	0,64	0,83	10,2	82,43	48,93
	10 мас.ч	**88**	**97**	**0,55**	**0,52**	**0,91**	**8,5**	**83,57**	**53,37**
	15 мас.ч	65	76	0,63	0,58	0,86	10,3	79,86	51,36
Пероксид водню	5 мас.ч.	94	111	0,52	0,48	0,85	7,9	80,57	52,97
	7,5 мас.ч	90	107	0,54	0,49	0,84	8,1	81,43	52,33
	10 мас.ч	**88**	**97**	**0,55**	**0,52**	**0,91**	**8,5**	**83,57**	**53,37**
	15 мас.ч	42	51	0,75	0,68	0,82	14,4	74,29	41,79
Гідрокарбонат натрію	0,5 мас.ч.	98	116	0,46	0,42	0,84	7,8	65,71	36,01
	1 мас.ч.	75	87	0,55	0,51	0,86	11,5	71	45,8
	3 мас.ч	56	72	0,63	0,56	0,78	13,3	70,07	52,67
	6 мас.ч	35	49	0,75	0,64	0,71	15,7	62,14	46,94
ОП-10	0 мас.ч.	27	42	0,99	0,79	0,64	21,8	82,29	62,29
	0,5 мас.ч.	34	52	0,88	0,71	0,65	18,4	81,79	53,49
	1 мас.ч	56	78	0,7	0,59	0,72	11,8	85,71	55,91
	2 мас.ч	**88**	**97**	**0,55**	**0,52**	**0,91**	**8,5**	**83,57**	**53,37**



а) б)



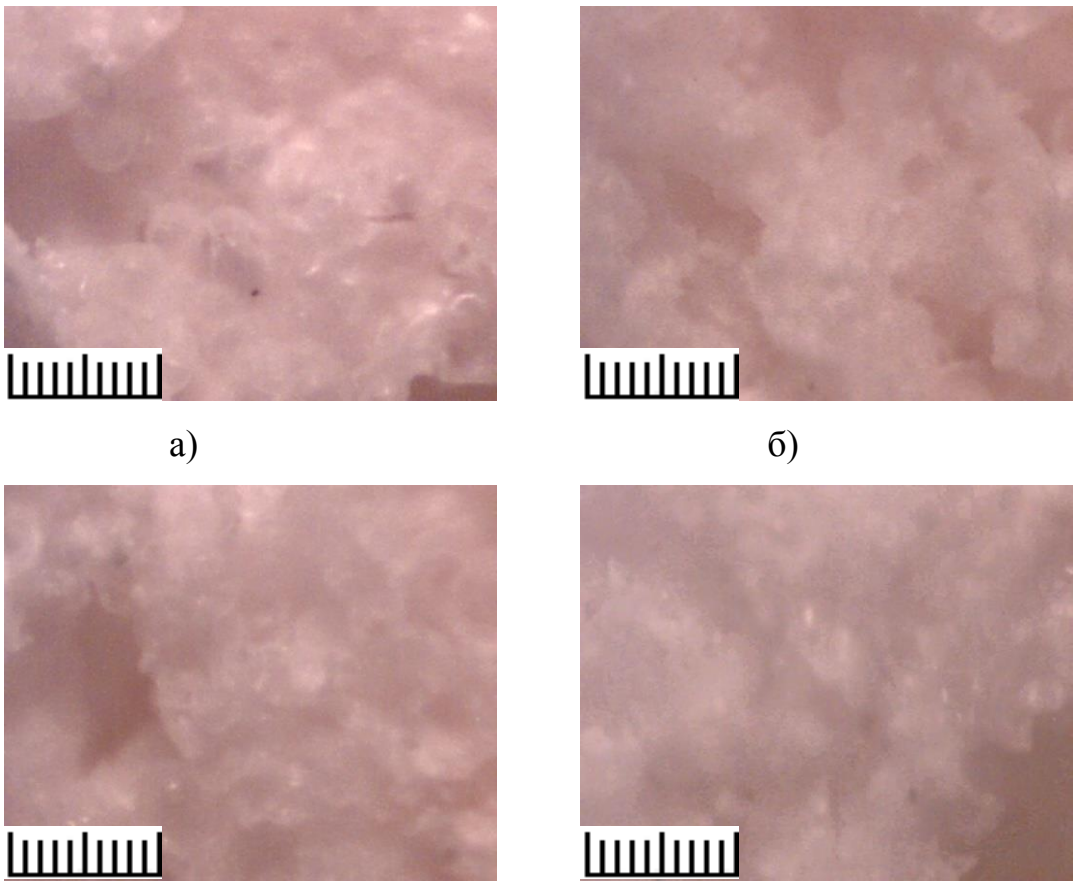
в) г)

Рисунок 4.34 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю портландцементу: а - 10 мас.ч; б - 15 мас.ч; в - 20 мас.ч; г - 25 мас.ч.

З даних таблиці 4.18 і рис.4.34 видно, що при вмісті в РСК портландцементу у кількості 10 мас.ч в'язкість композиції не є достатньою, щоб надати міцність міжпоровим стінкам спученого матеріалу, тому вони руйнуються, що призводить до об`єднання пор між собою і збільшення кількості порожнеч в матеріалі. Загальна пористість таких зразків 84-85% з них 51-52% приходиться на долю закритих пор. Поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури в цьому випадку дорівнюють 0,7-0,8 мм і 13-14 % відповідно.

Найбільш рівномірна структура, як видно з рисунка, спостерігається при вмісті цементу 20 мас.ч, показники поперечного діаметру пор і ступеня неоднорідності структури мають найменші значення і складають відповідно

0,6-0,7 мм і 12-13 %, такі зразки мають також і найбільш закритопористу структуру (54-56%). Надлишковий вміст портландцементу у зв`язуючому призводить до підвищення швидкості отвердження зв`язуючого і тиску пари виявляється недостатньо, щоб здолати затверділий каркас за усім об`ємом матеріалу, тому отримали неоднорідно спучений зразок (ступінь неоднорідності структури 12,5-13%) з меншою пористістю (76-78%), однак доля закритих пор в них достатньо висока 53-54%.



а) б)

в) г)

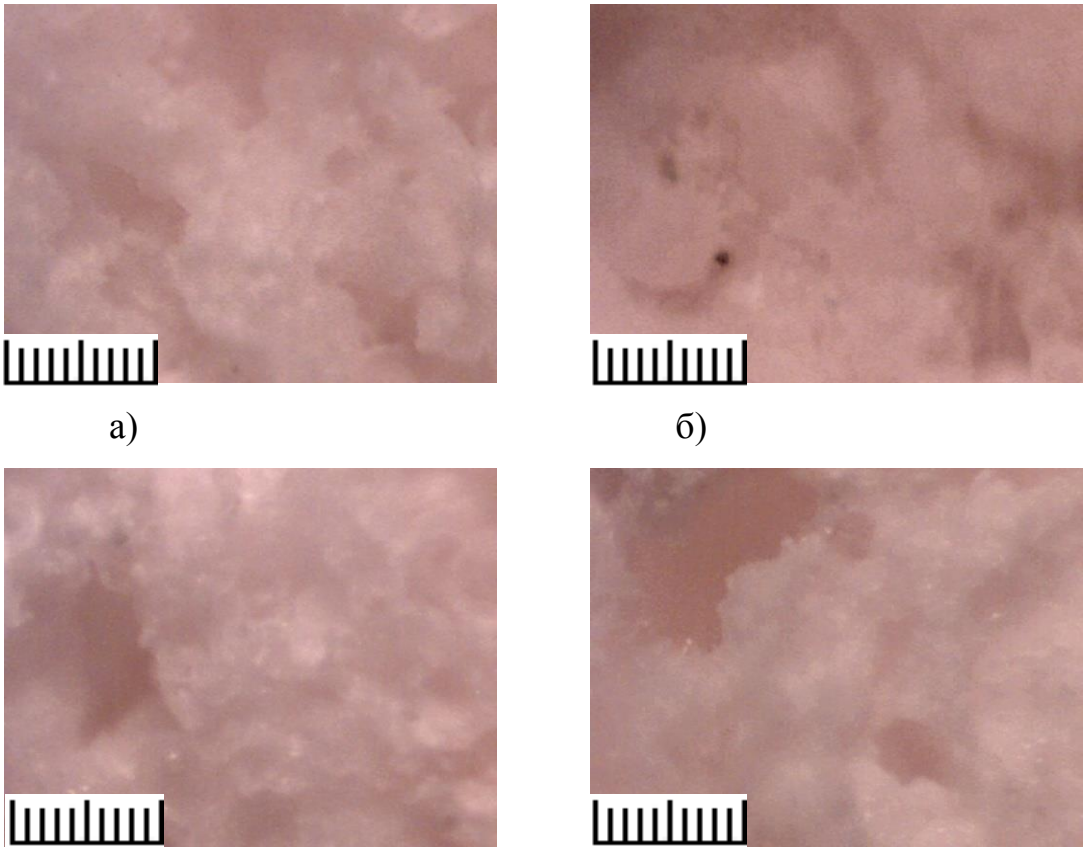
Рисунок 4.35 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю оксиду цинку: а - 5 мас.ч; б - 7,5 мас.ч; в - 10 мас.ч; г - 15 мас.ч.

У матеріалі з вмістом оксиду цинку 5 і 7,5 мас.ч (рис. а, б) спостерігається велика кількість крупних незамкнутих пор в структурі матеріалу (загальна пористість зразків 80-83% і лише 40-50% складає доля

закритих пор), що призводить до зниження водо- і паростійкості матеріалу, а отже, і падіння його теплофізичних властивостей. При вмісті оксиду цинку 15 мас.ч в зразку спостерігається зниження кількості пор (загальна пористість складає 79-80%), так як швидкість гелеутворення РСК перевищує швидкість пороутворення, тому вони переважно замкнуті (доля закритих пор 51-52%). Найбільш рівномірно пори розподілені в зразку, в якому вміст оксиду цинку становить 10 мас.ч. Це підтверджують і дані таблиці 4.18, з яких видно, що найменші показники поперечного діаметру пор і ступеня неоднорідності структури має матеріал з використанням 10 мас.ч оксиду цинку і складають вони відповідно 0,5-0,6 мм і 8-9 %. В таких зразках переважає закритопориста структура, їх загальна пористість 83-84% з них 53-54 % приходиться на долю закритих пор. Більша кількість оксиду цинку у складі зв`язуючого призводить до збільшення величини і поперечного діаметру пор, і ступеня неоднорідності структури, які складають 0,6-0,7 мм і 10-11 % відповідно з використанням 15 мас.ч отверджувача. При кількості оксиду цинку 5-7,5 мас.ч значення поперечного діаметру пор і ступня неоднорідності структури не значно відрізняються від зразків з 10 мас.ч даного отверджувача і скдадають відповідно 0,5-0,55 мм і 8-8,5 %, але середня густина таких зразків вища (240-250 кг/м^3). Це говорить про критичний вміст оксиду цинку у зв`язуючому (9-10 мас.ч), завдяки якому система набуває в'язкість достатню для її стабілізації до початку процесу отвердження, завдяки гелеутворюючим властивостям цього отверджувача і його рівномірному розподілу в зв`язуючому унаслідок дрібнодисперсності. Такий матеріал має найбільш рівномірну дрібнопористу і впорядковану структуру наряду з низькою середньою густиною. Усі значення коефіцієнту форми осередків менше одиниці, отже, пори в ТІМ витягнуті в напрямі, паралельному спученню. Причому, чим більше він наближений до одиниці тим більш круглу форму мають осередки, стінки яких відрізняються більшою міцністю. Так пори найбільш наближені до круглої форми мають зразки з 9-

10 мас.ч оксиду цинку (К-0,9-0,92). В інших випадках осередки мають переважно форму еліпса.

Далі простежимо зміни пористої структури ТІМ залежно від вмісту газоутворювача. При спученні РСК газоутворювач необхідно підібрати так, щоб швидкість виділення газу й росту центрів пор була порівнянна із процесом отвердження РС. Швидке розкладання газоутворювача в малов'язкій композиції призводить до руйнування центрів зародження пор і зникнення з них газу або ж до одержання матеріалу із крупнопористою структурою. Виділення газу після моменту утворення гелю уже не може привести до спучення, тому що така РСК не має плинності й не здатна до деформацій.



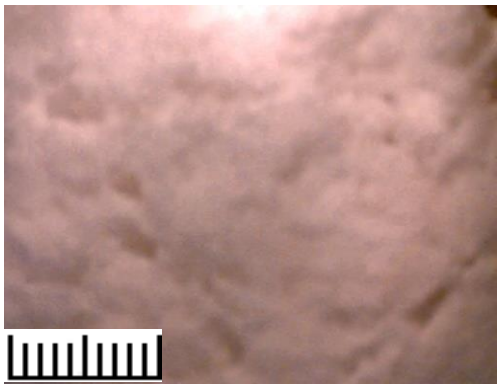
а) б)

в) г)

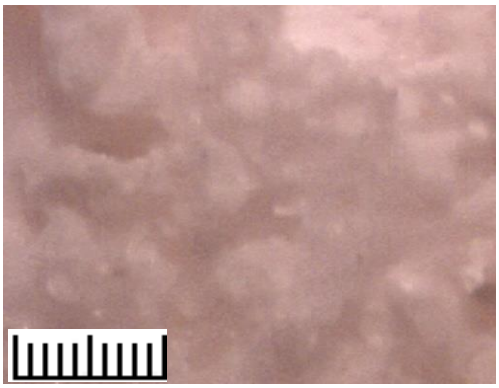
Рисунок 4.36 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю пероксиду водню: а – 5 мас.ч; б – 7,5 мас.ч; в – 10 мас.ч; г – 15 мас.ч.

Як видно з наведених в таблиці 4.18 даних і рис. 4.36, при кількості пероксиду водню до 10 мас.ч матеріал характеризується більш низькою пористістю (80-82%) і високою середньою густиною. Найменший діаметр пор спостерігається при використанні 5 мас. ч пероксиду водню і складає 0,5-0,55 мм, а ступінь неоднорідності структури – 7,5-8 %, структура таких зразків переважно закритопориста (доля закритих пор 52-54%). Однак зв`язуюче в цьому випадку нерівномірно розподіляється у міжгранульному просторі та його недостатньо щоб покрити всі гранули, через невелику кратність спучення. Надлишковий вміст пероксиду водню (понад 15 мас.ч) також не сприяє утворенню рівномінопористої структури, та призводить до утворення пор великого діаметру, доля закритих пор лише 41-42%. Це пояснюється тим, що відбувається розрив великого числа пор і їх об`єднання між собою. В даному випадку спостерігаються найбільший діаметр пор (0,7-0,8 мм) і найбільший ступінь неоднорідності структури (14-15%).

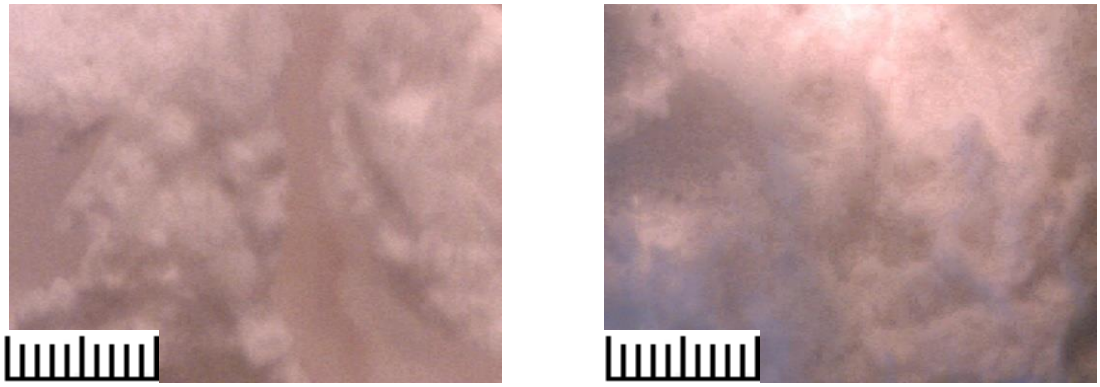
Оптимальним вмістом газоутворюючого агента є 9-10 мас.ч, такий вміст пероксиду водню дозволяє отримати матеріал в якому зв`язуюче рівномірно розподіляється у міжгранульному просторі (ступінь неоднорідності структури – 8-9%) та має невеликий розмір пор, який дорівнює 0,5-0,6 мм. Загальна пористість таких зразків достатньо висока – 83-84%, і переважна більшість пор замкнуті (доля закритих пор – 53-54%).



а)



б)



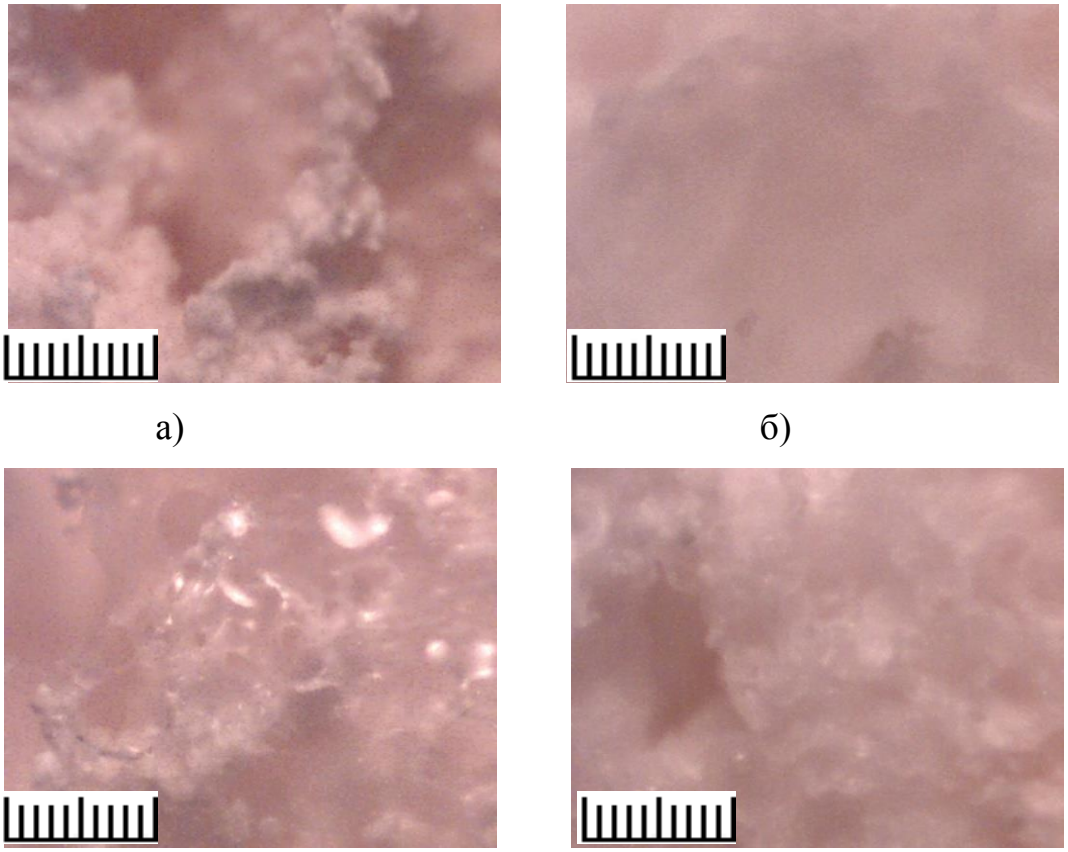
в) г)

Рисунок 4.37 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю гідрокарбонату натрію: а – 0,5 мас.ч; б – 1 мас.ч; в – 3 мас.ч; г – 6 мас.ч.

У випадку використання як газоутворюючого агенту гідрокарбонату натрію видно, що його кількості 0,5 мас.ч недостатньо, щоб ініціювати утворення пор, і їх число в матеріалі занадто мало (загальна пористість всього 65-67%), щоб надати ТІМ низькі показники середньої густини і теплопровідності. При вмісті 3 - 6 мас.ч гідрокарбонату натрію в матеріалі є присутніми нерівномірно розподілені великі пори. Поперечний діаметр пор дорівнює відповідно 0,6-0,8 мм, а ступінь неоднорідності структури 13-16 %. Такі зразки мають невелику загальну пористість 63-70%, через переважання швидкості гелеутворення, якому сприяє підвищений вміст гідрокарбонату натрію, над швидкістю пороутворення, та як наслідок велику долю замкнутих пор (46-53%). Матеріал з вмістом 1 мас.ч газоутворюючого агента характеризується найбільш рівномірною структурою (ступінь неоднорідності структури – 11-12%), в якій переважає велика кількість дрібних замкнутих пор (діаметр пор – 0,55-0,6 мм, доля закритих пор – 45-47%).

Коефіцієнт форми осередків говорить про переважну їх витягнутість в напрямі, паралельному спученню. Причому у разі пероксиду водню форма осередків наближається до круглої (К=0,8-0,9), а у разі гідрокарбонату натрію – до овальної (К=0,7-0,85), стінки таких осередків мають меншу міцність.

Вивчалась також структура матеріалів з різною кількістю ПАР, дані фотографії представлені на рис. 4.38.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.38 Пориста структура композиційного теплоізоляційного матеріалу з різною кількістю ОП-10: а – без ПАР; б –0,5 мас.ч; в – 1 мас.ч; г – 2 мас.ч

Як видно з даних таблиці 4.18 і рис. 4.38 найбільший діаметр пор спостерігається в матеріалі без використання ПАР і складає ~1 мм. Такий матеріал характеризується неоднорідною структурою (ступінь неоднорідності – 21-23 %). Загальна пористість таких зразків складає 72-74%, причому вони мають велику кількість наскрізних порожнеч, через нестабільність спученої системи, внаслідок якої спучена композиція осідає і матеріал має високу середню густину ~ 380 кг/м^3. Введення ПАР ОП-10 дозволяє стабілізувати спучену композицію, пористість зразків підвищується до 80-87%, а поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури

зменшуються. Однак кількості ОП-10 0,5 – 1 мас.ч недостатньо для утворення однорідної дрібнопористої структури. Оптимальною кількістю ОП -10 є 1,8-2 мас.ч, такий композиційний матеріал має більш рівномірну дрібнопористу структуру, за рахунок рівномірного росту пор, поперечний діаметр пор і ступінь неоднорідності структури складають в даному випадку 0,5-0,6 мм і 8-9 % відповідно. Якщо порівнювати зразки, зображені на рис. 4.38, при спученні яких використовували ОП-10, то очевидно, що більш рівномірною структурою володіє матеріал з вмістом 2 мас.ч даної ПАР. При кількості ОП-10 1 мас.ч енергія міжпорового бар'єру недостатньо висока, щоб створити міцний каркас, і відбувається дифузія парів і газів крізь міжпорові стінки, при цьому спучена маса руйнується. Вміст ПАР у кількості 2 мас.ч сприяє утворенню міцних адсорбційних шарів з мінімальною кількістю наскрізних порожнеч. Відсоток закритих пор у таких зразках складає 53-54 %, при загальній їх пористості 83-84 %. До того ж тільки при використанні 1,8-2 мас.ч ОП-10 коефіцієнт форми пор має високе значення ~ 0,9, в інших випадках К=0,6-0,7, тобто переважають осередки овальної і поліедричної форми, які найменш міцні.

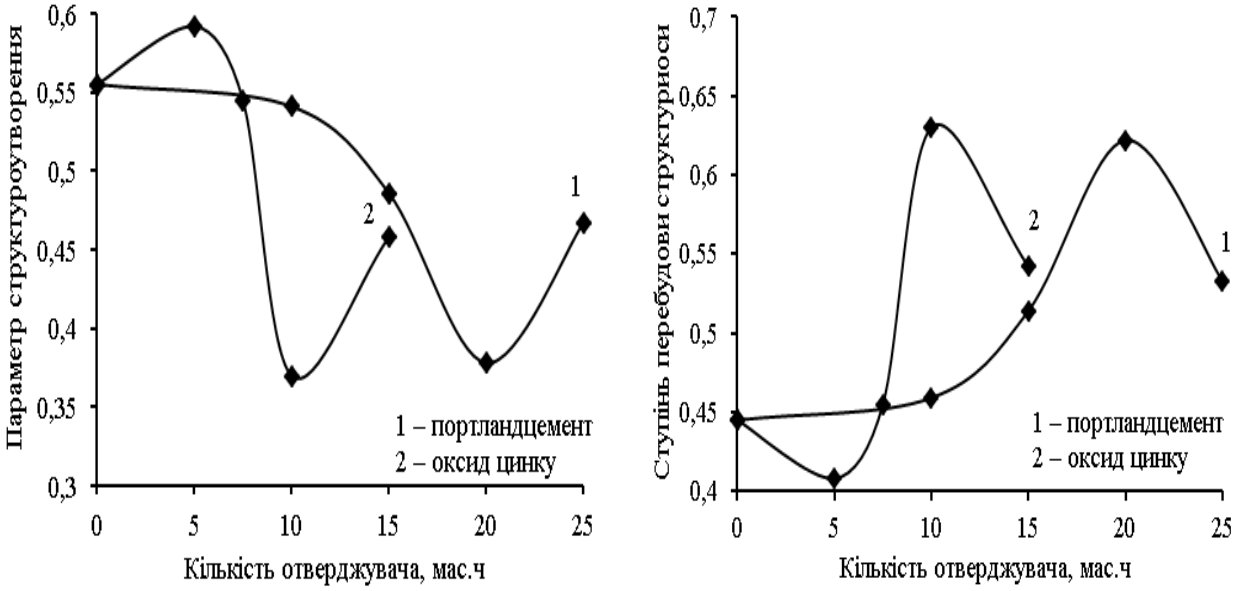
З метою дослідження трансформації структури композиційного матеріалу при його спученні були досліджені їх об`ємні фазові характеристики. Результати розрахунків наведені в таблиці 4.19.

Таблиця 4.19 - Об`ємні фазові характеристики композиційного теплоізоляційного матеріалу (усереднені значення)

Компонент		Вологий матеріал						Спучений матеріал						α_n	n
		$W_{абс}$ (після спуч.), від.од	$\rho_{1уяв}^{вол}$, кг/м^3	$\rho_{1дій}^{вол}$, кг/м^3	$К_{Т1}$, від.од	$К_р$, від.од	$К_г$, від.од	$W_{абс}^{сух}$, від.од	$\rho_{2уяв}^{сух}$, кг/м^3	$\rho_{2дій}^{сух}$, кг/м^3	$К_{Т2}$, від.од	$К_Г$, від.од	$К_р$, від.од		
Без отверджувача і газоутворювача		0,3	0,83	1,25	0,664	0,249	0,087	0,01	0,183	0,35	0,523	0,475	0,002	0,555	0,445
Портланд-цемент	10 мас.ч	0,25	1,21	1,76	0,688	0,303	0,009	0,04	0,22	0,405	0,543	0,448	0,009	0,539	0,461
	15 мас.ч	0,23	1,33	1,92	0,693	0,306	0,001	0,03	0,23	0,44	0,523	0,47	0,007	0,486	0,514
	20 мас.ч	0,12	1,46	1,99	0,734	0,175	0,091	0,02	0,26	0,51	0,51	0,485	0,005	0,377	0,623
	25 мас.ч	0,1	1,66	2,21	0,751	0,166	0,083	0,018	0,31	0,53	0,585	0,409	0,006	0,467	0,533
Оксид цинку	5 мас.ч	0,22	1,14	1,69	0,675	0,251	0,074	0,013	0,27	0,49	0,551	0,445	0,004	0,591	0,409
	7,5 мас.ч	0,25	1,16	1,71	0,678	0,29	0,032	0,015	0,246	0,46	0,535	0,461	0,004	0,546	0,454
	10 мас.ч	**0,267**	**1,18**	**1,73**	**0,682**	**0,315**	**0,003**	**0,016**	**0,23**	**0,52**	**0,442**	**0,554**	**0,004**	**0,631**	**0,369**
	15 мас.ч	0,255	1,2	1,8	0,667	0,306	0,027	0,02	0,282	0,59	0,478	0,516	0,006	0,457	0,543
Пероксид водню	5 мас.ч.	0,252	0,96	1,38	0,696	0,242	0,062	0,013	0,272	0,49	0,555	0,441	0,004	0,545	0,455
	7,5 мас.ч	0,26	1,02	1,44	0,708	0,265	0,027	0,014	0,24	0,471	0,51	0,487	0,003	0,429	0,571
	10 мас.ч	**0,267**	**1,18**	**1,73**	**0,682**	**0,315**	**0,003**	**0,016**	**0,23**	**0,52**	**0,442**	**0,554**	**0,004**	**0,631**	**0,369**
	15 мас.ч	0,28	1,26	1,95	0,646	0,353	0,001	0,02	0,36	0,77	0,468	0,525	0,007	0,482	0,518
Гідрокар-бонат натрію	0,5 мас.ч.	0,114	1,33	1,77	0,751	0,152	0,097	0,018	0,38	0,58	0,655	0,338	0,007	0,629	0,371
	1 мас.ч.	0,12	1,45	1,85	0,784	0,174	0,042	0,011	0,406	0,69	0,588	0,408	0,004	0,393	0,607
	3 мас.ч	0,07	2,02	2,58	0,783	0,141	0,076	0,009	0,419	0,6	0,698	0,298	0,004	0,641	0,359
	6 мас.ч	0,05	2,3	2,77	0,83	0,115	0,055	0,007	0,53	0,68	0,779	0,217	0,004	0,722	0,278
ОП-10	0 мас.ч.	0,15	1,22	1,78	0,685	0,183	0,132	0,017	0,38	0,63	0,603	0,391	0,006	0,698	0,302
	0,5 мас.ч.	0,16	1,2	1,77	0,678	0,192	0,13	0,014	0,255	0,48	0,531	0,465	0,004	0,538	0,462
	1 мас.ч	0,22	1,19	1,75	0,68	0,262	0,058	0,015	0,242	0,49	0,494	0,502	0,004	0,459	0,541
	2 мас.ч	**0,267**	**1,18**	**1,73**	**0,682**	**0,315**	**0,003**	**0,016**	**0,23**	**0,52**	**0,442**	**0,554**	**0,004**	**0,631**	**0,369**

Дані з об`ємного фазового складу для спучених теплоізоляційних матеріалів є визначальними, так як кількість рідкої фази на початку процесу спучення говорить про можливості вихідної РСК досягати піропластичного стану, а кількість газової фази після закінчення процесу спучення визначає теплоізоляційні властивості матеріалу.

Наочніше проаналізувати отримані дані можна за допомогою залежності параметрів n і α_n на прикладі різної кількості компонентів РСК. Дані залежності наведені на рис. 4.39-4.41.



а) б)

Рисунок 4.39 Залежність параметра структуроутворення (а) і ступеня перебудови структури (б) композиційного матеріалу від типу і кількості отверджувача

Як видно з характеру побудованих графіків, зменшення параметра структуроутворення на 0,1 ум. од. спричиняє за собою збільшення ступеня перебудови структури на 0,1 ум. од. Екстремуми на зображених вище кривих демонструють показники ступеня перебудови структури і параметра структуроутворення, які відповідають або оптимальній кількості того або іншого компонента РСК, що повідомляє системі найвищу поризаційну

здатність, або критичний вміст компонента, при якому утворюється нестабільна або монолітна система.

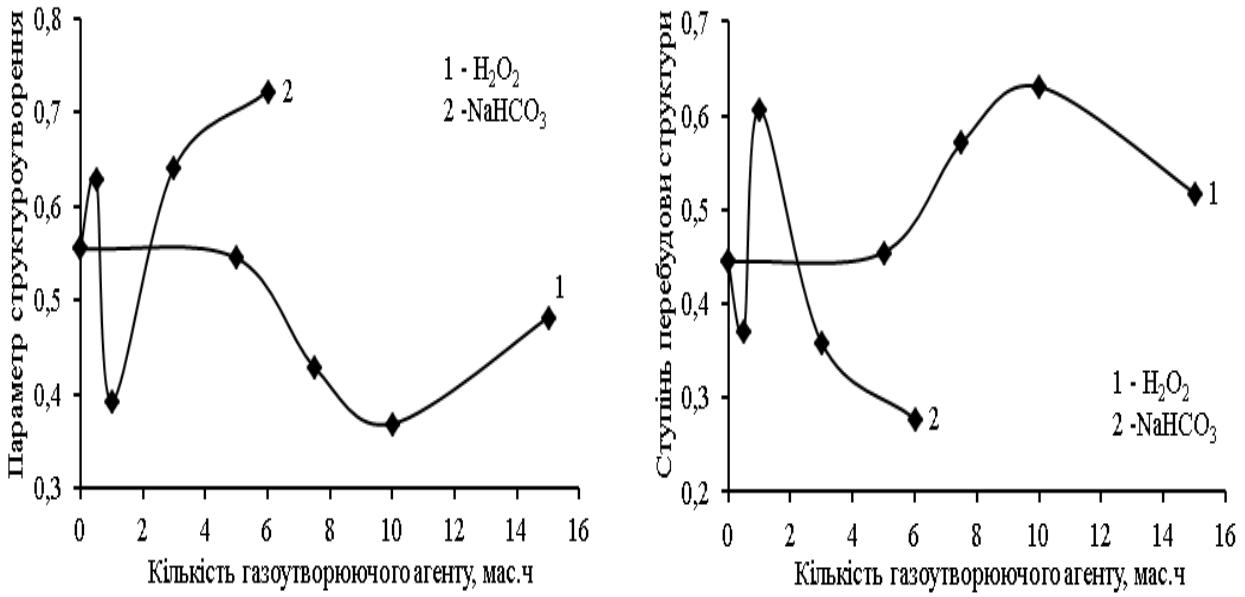
На підставі наведених даних можна зробити наступні висновки:

1. Застосування портландцементу в кількості 10-20 мас.ч дозволяє отримати матеріал з достатньо високим вмістом газової фази (0,45-0,5 від.од.), що обумовлено наявністю великих пустот в структурі матеріалу. Даний факт пояснюється нерівномірним вивільненням конституційної води в процесі спучення, про що говорить і наявність рідкої фази у спучених зразках в кількості 0,005-0,009 від.од. Так, під час спучення разом з процесами випару води і утворення пор, заповнених парою, відбувалося отвердження зв`язуючого, що містить портландцемент. Тиску пари виявилося недостатньо, щоб здолати затверділий каркас за усім об`ємом матеріалу, тому отримали неоднорідно спучений зразок. При використанні портландцементу вище 20 мас.ч структурні зміни в матеріалі відбуваються менш інтенсивно, тому що вміст твердих складових в РСК перевищує критичні значення (кількість газової фази падає з 0,5 від.од. при 20 мас.ч портландцементу до 0,4 від.од. при 25 мас.ч).

2. Застосування оксиду цинку дозволило отримати дрібнопористий однорідноструктурний матеріал, при цьому вміст отверджувача вище 5 мас.ч зумовив підвищення в'язкості початкової РСК до рівня, при якому сили взаємодії компонентів системи перешкоджають розриву міжпорового каркасу. При вмісті оксиду цинку менше 9-10 мас.ч його гелеутворюючі властивості проявляються в меншому ступені, і отриманий матеріал менш стабільно-однорідний, звідси й високі значення параметра структуроутворення (0,6-0,55 при 5-7,5 мас.ч отверджувача відповідно). Збільшення вмісту оксиду цинку до 15 мас.ч призвело до зменшення здатності до спучення вихідної РСК, так як цинк здатний осаджувати кремнезем з рідинного скла, що в свою чергу викликає прискорення його коагуляції і викликає утворення неспученого шару на дні форми.

3. Порівнюючи матеріали з вмістом портландцементу і оксиду цинку, можна зробити висновок, що в останньому випадку при 9-10 мас.ч ZnO отримали матеріал з високим вмістом газової фази (0,5-0,6 від.од.), з мінімальним показником присутності рідкої фази (~0,004 від.од.) і високим ступенем перебудови структури (α_n = 0,6-0,65). Також такі матеріали мають найбільш дрібнопористу, рівномірну та переважно закритопористу структуру (діаметр пор - 0,5-0,6 мм, ступінь неоднорідності структури – 8-9 %, загальна пористість – 83-84%, доля закритих пор – 53-54%).

Далі проаналізуємо фазові характеристики і структуру матеріалів, отриманих з різною кількістю газоутворюючих агентів - пероксиду водню і гідрокарбонату натрію. Параметри структуроутворення і ступеня перебудови структури для них наведені на рис 4.40.



а) б)

Рисунок 4.40 Залежність параметра структуроутворення (а) і ступеня перебудови структури (б) композиційного матеріалу від типу і кількості газоутворюючого агенту

На рис. 4.40 простежується екстремальна залежність параметра структуроутворення і ступеня перебудови структури композиційного

матеріалу у випадку гідрокарбонату натрію. Це пояснюється тим, що інтенсивне спучення зв`язуючого відбувається тільки при ~ 1 мас.ч гідрокарбонату натрію, при меншій його кількості газоутворюючого агенту недостатньо для інтенсифікації процесу пороутворення, а при більшій – спостерігаються великі швидкості і пороутворення і отвердження зв`язуючого, внаслідок взаємодіє гідрокарбонату натрію з рідинним склом, що призводить до руйнування спученої системи.

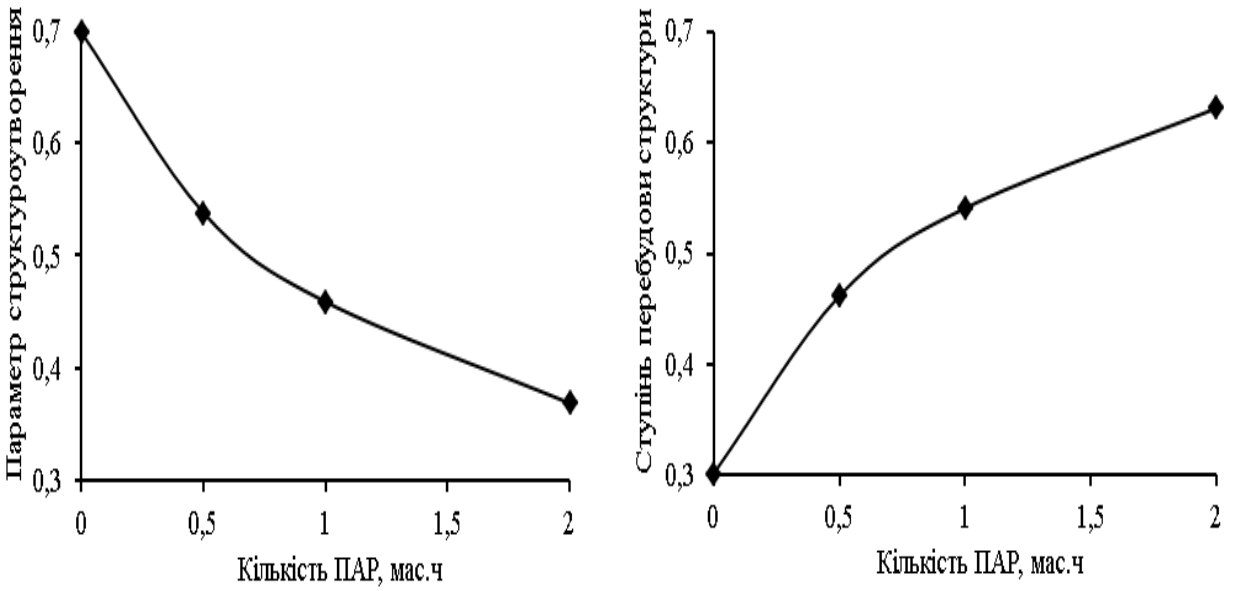
Виходячи з експериментальних даних можна зробити висновок, що:

1. Вміст пероксиду водню в кількості 9-10 мас.ч і гідрокарбонату натрію в кількості 1-1,5 мас.ч дозволяє отримати теплоізоляційні матеріали з високими показниками ступеня перебудови структури (0,6-0,65 і 0,55-0,6 для пероксиду водню і гідрокарбонату натрію відповідно) і низькими значеннями параметра структуроутворення (відповідно 0,4-0,35 і 0,45-0,4), так як вказана кількість газоутворюючих агентів сприяє інтенсивному утворенню пор з міцним міжпоровим каркасом в процесі спучення, що видно і на рис. 4.36. Кількість пероксиду водню нижче 9 мас.ч і гідрокарбонату натрію нижче 1 мас.ч обумовлює отримання матеріалу з низькими показниками пористості, а отже, і низьким вмістом газової фази (0,45-0,5 від.од. і 0,3-0,35 від.од. відповідно для даних газоутворювачів).

2. Збільшення кількості пероксиду водню до 15 мас.ч призводить до занадто інтенсивного виділення газів при спученні і утворення великих наскрізних порожнеч, що призводить до осідання спученої маси і зменшення значення ступеня перебудови структури до 0,5-0,55. Порожнечі через невисокі товщини міжпорових стінок зхлопуються, тим самим знижуючи пористість зразків і збільшуючи їх середню густину. При збільшенні кількості гідрокарбонату натрію до 3-6 мас.ч в'язкість рідинноскляної суміші настільки висока, що швидкість отвердження матеріалу перевищує швидкість випаровування води і утворення пор, і в підсумку вміст газової фази є найнижчим (0,2-0,3 від.од.), а пористість характеризується наявністю невеликої кількості великих пустот і каналів.

3. Зразки, отримані із застосуванням 8-10 мас. ч пероксиду водню, мають найбільш високий вміст газової фази (0,5-0,55 від.од.), ніж зразки з вмістом 1-1,5 мас.ч гідрокарбонату натрію (в цьому матеріалі міститься всього 0,35-0,4 від.од. газової фази). Загальна пористість і доля закритих пор у таких матеріалах також вища, так дані показники для пероксиду водню складають відповідно 83-84 і 53-54%, а для гідрокарбонату натрію 70-72 і 45-47 %. Діаметр пор в обох випадках дорівнює 0,5-0,6 мм, а ступінь неоднорідності структури для H_2O_2 в 1,3 рази нижчий. При цьому середня густина матеріалу з H_2O_2 майже вдічі нижче ніж з $NaHCO_3$.

Параметр структуроутворення, ступінь перебудови структури були досліджені також і на прикладі зразків з різним вмістом піностабілізатора ОП-10. Результати досліджень наведені на рис. 4.41.



а) б)

Рисунок 4.41 Залежність параметра структуроутворення (а) і ступеня перебудови структури (б) композиційного матеріалу від кількості ОП-10

Виходячи з результатів розрахунків об’ємних фазових характеристик матеріалів з різним вмістом ПАР ОП-10 видно, що без застосування ПАР спучена маса є нестабільною і ступінь перебудови структури сягає значення

лише ~ 0,3. Введення ПАР значно поліпшує цей показник, однак кількості ОП-10 до 1 мас.ч недостатньо, щоб надати адсорбційним шарам структури матеріалу достатню в'язкість, яка запобігає «зхлопуванню» бульбашок газу і пари, так як значення параметра структуроутворення (0,5-0,6) говорить про високу деформацію міжпорового простору і сполучення пор між собою. При цьому показники вмісту газової фази в кінцевому продукті (0,4-0,5 від.од.) свідчать про низькі теплоізоляційні властивості матеріалу. Оптимальна кількість ПАР – 1,8-2 мас.ч дозволяє отримати спучений матеріал з високим вмістом газової фази – 0,5-0,6 від.од. і максимальним значення ступеня перебудови структури – 0,6-0,65.

В ході проведених досліджень визначили, що застосовуючи як отверджувач оксид цинку в кількості 9-10 мас.ч, як газоутворювач пероксид водню в кількості 9-10 мас.ч, ПАР ОП-10 в кількості 1,8-2 мас.ч, можна отримати композиційний матеріал з наступними показниками: параметр структуроутворення n - 0,4-0,45; ступінь перебудови структури α_n - 0,6-0,65; вміст газової фази - 0,5-0,6 від.од., поперечний діаметр пор - 0,5-0,6 мм, ступінь неоднорідності структури – 8-9 %, загальна пористість 83-84 %, доля закритих пор 53-54 %.

Дані результати показали, що отримання композиційних ТІМ з високими показниками міцності і низькими середньою густиною і теплопровідністю, рівномірною дрібнопористою структурою можливо лише при ретельному підборі компонентів РСК, враховуючи їх властивості, сумісність та характер взаємодії з рідинним склом.

4.2.6 Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу [301-303]

Як вже відмічалось, на даний момент не налагоджено великомасштабного промислового виробництва композиційних матеріалів на основі рідинного скла шляхом термічого спучення. Обумовлено це нерівномірною тепловою обробкою зовнішніх і внутрішніх шарів РСК при застосуванні традиційного конвективного нагріву, а отримані таким чином

ТІМ мають незадовільні експлуатаційні властивості. Дану проблему пропонується вирішити застосувавши НВЧ технологію спучення РСК, перевагою якої є можливість об`ємного нагріву зсередини матеріалу. Завдяки швидкому і інтенсивному об`ємному розігріву можна застосувати технологію одночасного спучення гранульованого напівфабрикату та зв`язуючого, що дозволяє отримати однорідно структурний та об`ємно омонолічений матеріал, який представляє собою не окремо склеєні гранули, а монолітний блок.

У даному розділі проводиться порівняльна оцінка основних властивостей композиційних ТІМ, виготовлених під дією НВЧ випромінювання і при традиційному конвективному нагріві. Проведення досліджень відбувалось в НВЧ установці із стандартною робочої частотою, яка становить 2,45 ГГц, при вихідній потужності 300, 500, 650 Вт, яким відповідають температури зразків 55-60, 100-110, 115-120 ^{0}С та у муфельній печі при температурах 100, 200, 300, 500, 600 ^{0}С. Рецептура для виготовлення матеріалу наведена в табл. 4.17.

Необхідно зауважити, що при потужності НВЧ випромінювання 300 Вт і температурі конвективного нагріву 100 ^{0}С спучення РСК не відбувається, а відбувається лише сушка матеріалу з поступовою втратою вільної та зв`язаної води. Тому експериментальні дані для даних режимів процесу спучення не наводяться. Мінімальна температура конвективного нагріву при якій відбувається спучення РСК становить ~200 ^{0}С, тоді як при НВЧ випромінюванні ця температура ~ 100 ^{0}С (потужність випромінювання 500 Вт). Зовнішній вигляд таких матеріалів показаний на рис. 4.42

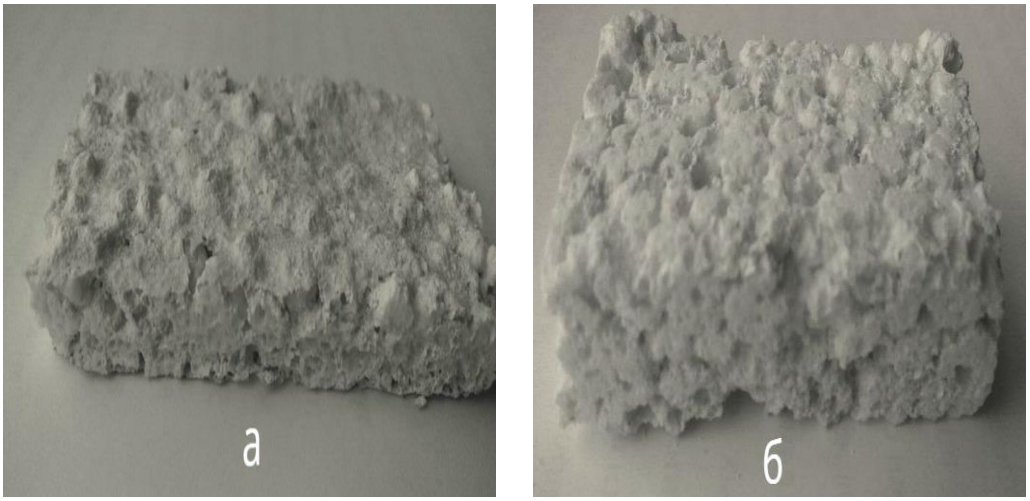
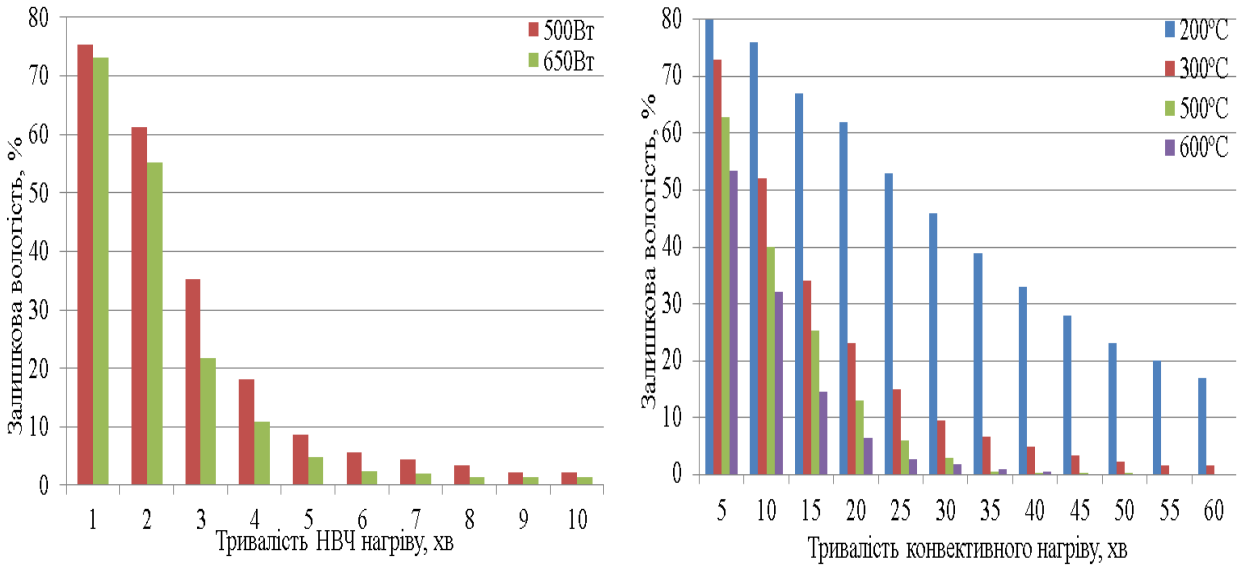


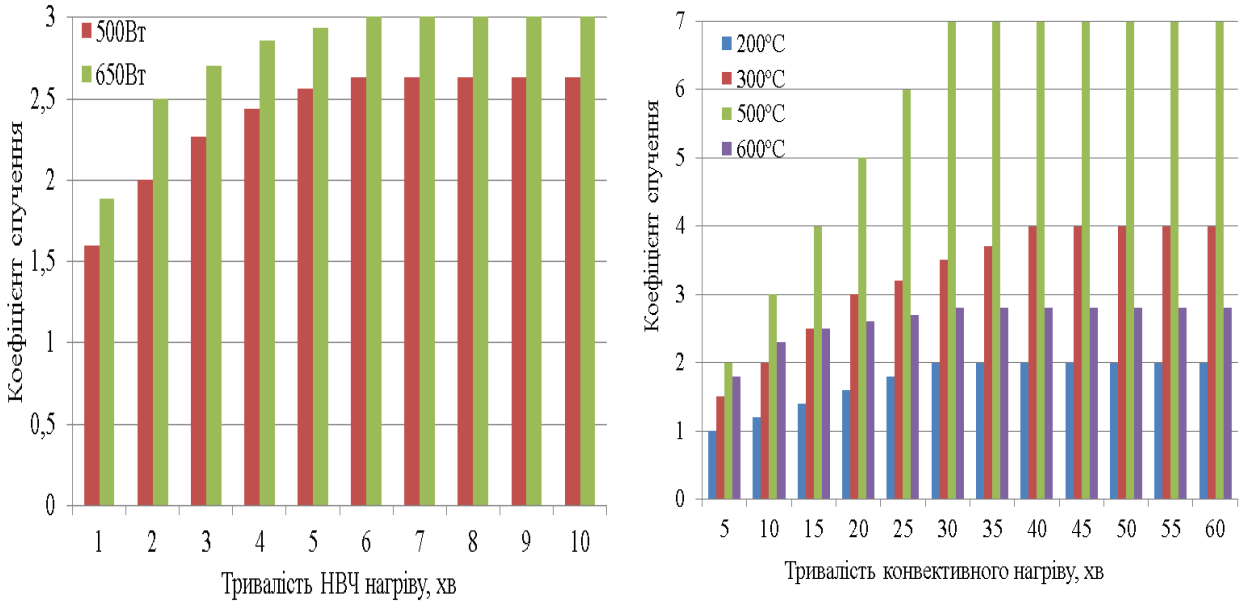
Рисунок 4.42 Зразки, отримані: а) при конвективному нагріві при температурі 200 ^{0}С; б) під дією НВЧ випромінювання потужністю 500 Вт

Оскільки завдяки об`ємному нагріву і механізму нетеплової дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об`єкти значно знижується тривалість їх нагріву представляється необхідним дослідити швидкість видалення води при спученні РСК. Для цього була визначена залежність зміни залишкової вологості та коефіцієнту спучення композиційного ТІМ від параметрів НВЧ і конвективного нагріву (рис. 4.43-4.44).



а) б)

Рисунок 4.43 Залежність залишкової вологості від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву



а) б)

Рисунок 4.44 Залежність коефіцієнту спучення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

З наведених даних видно, що при потужності НВЧ випромінювання 500 Вт, яка відповідає температурі 100-110 ^{0}С, процес спучення протікає достатньо інтенсивно на відміну від конвективного нагріву, де спучення практично взагалі не відбувається. Коефіцієнт спучення при цьому дорівнює 2,63, а залишкова вологість знижується до 2,15 %. При конвективному нагріві спучення РСК спостерігається лише при температурі 200 ^{0}С, але переважно за рахунок спучення зв`язуючого, спучення гранул практично не відбувається, оскільки тривалий прогрів викликає втрату молекулярно зв'язаної води, в результаті чого поризаційна здатність гранульованих РСК значно знижується.

Зі збільшенням потужності НВЧ випромінювання і температури конвективного нагріву швидше відбувається видалення води і збільшення коефіцієнту спучення, однак за виключенням процесу спучення при температурі 600 ^{0}С. Так, як і у випадку спучення гранул, при даній температурі кратність спучення композиційного матеріалу менше в порівнянні з температурами 200-500 ^{0}С, що пояснюється кристалізацією

силікату натрію. До того ж зовнішній вигляд такого матеріалу представляє собою відокремлені гранули склеєні зв`язуючим, а не монолітний блок. Під дією НВЧ випромінювання набагато швидше відбувається процес спучення і видалення води завдяки збільшенню швидкості коливання і тертя молекул води, що містяться у РСК, і постійне значення маси досягається швидше. Так при максимальній потужності випромінювання 650 Вт (яка відповідає температурі 115-120 ^{0}С) вже через 8 хв процес завершується, коефіцієнт спучення при цьому становить ~3, а залишкова вологість 1,42% (при початковій вологості РСК ~80%). Найбільш близьким за коефіцієнтом спучення і залишковою вологістю до даного матеріалу є матеріал, отриманий при конвективному нагріві при температурі 300 ^{0}С. Однак даної кратності спучення РСК досягає через 20-30 хв нагріву, максимальна ж кратність спучення сягає значення 4 через 40 хв. Але слід зауважити, що через виникнення термомеханічних напруг в процесі спучення відбувається розтріскування матеріалу, особливо верхніх шарів. Найбільш інтенсивно процес спучення протікає при температурі конвективного нагріву 500 ^{0}С. Коефіцієт спучення сягає значення 7, але в процесі спучення матеріал також розтріскується, що призводить до зниження його міцності. До того ж всі процеси, які протікають при конвективному нагріві, для досягнення матеріалом постійної маси слід проводити впродовж ~1 год.

Таким чином застосування НВЧ випромінювання при спученні композиційних матеріалів дозволяє не лише зменшити тривалість і температуру процесу спучення в порівнянні з традиційним конвективним нагрівом, але і отримати матеріали з більш однорідною структурою, і, як наслідок, більш високими експлуатаційними властивостями.

Пориста структура матеріалів (в розрізі), отриманих при різних параметрах НВЧ і конвективного нагріву наведена на рис. 4.45.

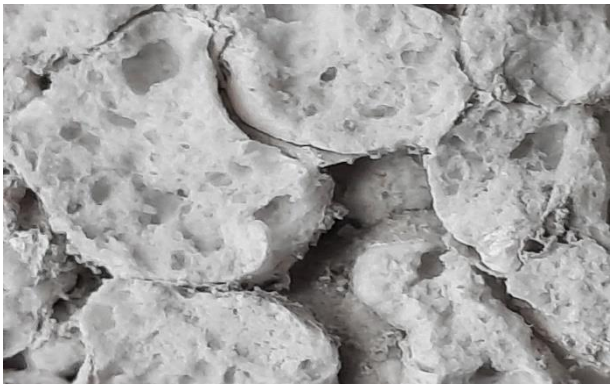
а)

б)

в)

г)

д)



е)

є)

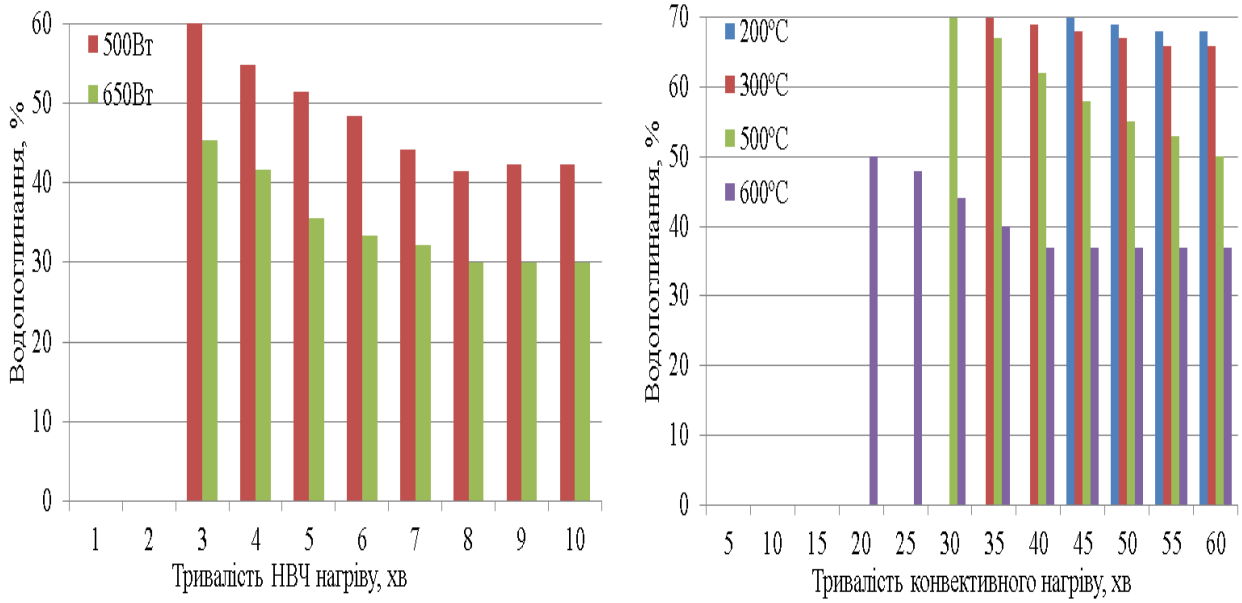
ж)

Рисунок 4.45 Пориста структура композиційного матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 500 Вт); б) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт); в) конвективному нагріві (Т=200 ^{0}С); г) конвективному нагріві (Т=300 ^{0}С); д) конвективному нагріві (Т=500 ^{0}С); е) конвективному нагріві (Т=600 ^{0}С); є) поверхня зразків, отриманих при НВЧ нагріві; ж) поверхня зразків, отриманих при конвективному нагріві при Т=300-500 ^{0}С (збільшення х 10)

З наведених фотографій (а) і (б) видно, що матеріали, отримані під дією НВЧ випромінювання мають більш однорідну дрібнопористу структуру, гранули не відокремнюються одна від одної, а зразок має монолітний вигляд, який складається з газонаповнених осередків розділених щонайтоншими перегородками, ці перегородки, не рихлі і пористі, на відміну від матеріалів отриманих при конвективному нагріві, а суцільні, гладкі і оплавлені. На поверхні зразка під дією НВЧ випромінювання утворюється ущільнений поверхевий шар (рис. є), завдяки якому знижуються показники водопоглинання та підвищуються міцнісні показники. Матеріали, отримані при конвективному нагріві при температурі 300-500 ^{0}С мають більш неоднорідну структуру (рис. г, д), особливо це стосується поверхневого шару (рис. ж), через що вони мають переважно відкритопористу структуру. В матеріалах, отриманих при температурі 600 ^{0}С має місце велика кількість наскрізних порожнеч (рис. е), однак їх міцність найбільша. Матеріали, отримані температурі 200 ^{0}С складаються з неспучених гранул та недостатньо спученого зв`язуючого (рис. в), що говорить про неможнивість проведення процесу спучення композиційних матеріалів при даній температурі.

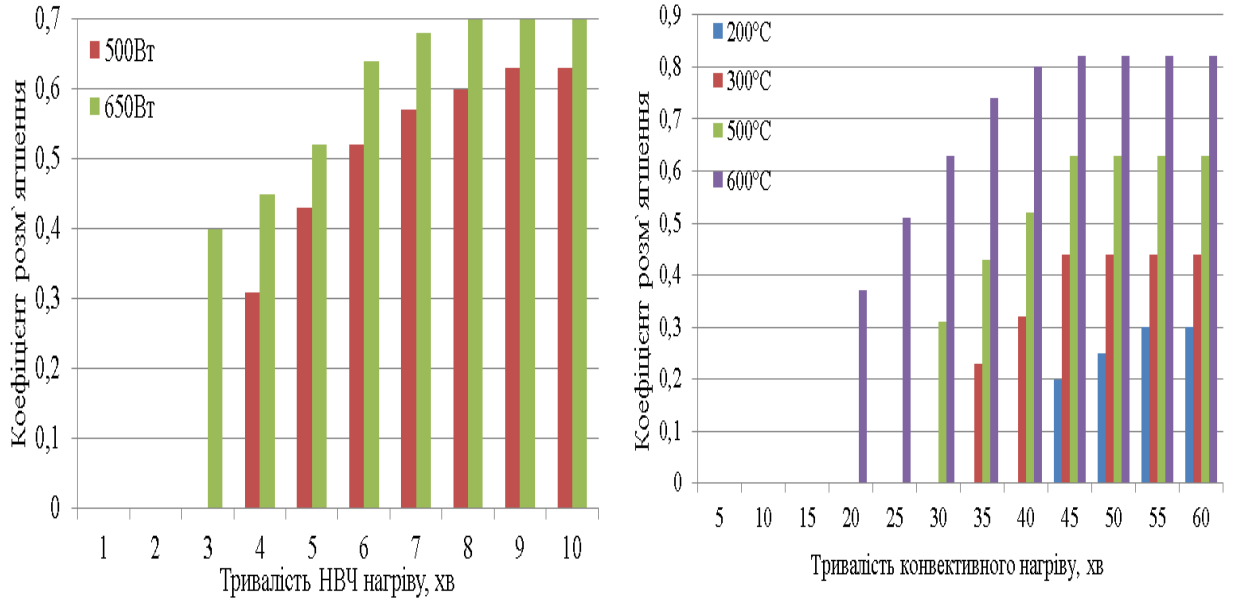
Формування такої пористої структури ТІМ відбивається на їх експлуатаційних властивостях. Основні властивості композиційних матеріалів залежно від параметрів НВЧ і конвективного нагріву наведені на рис 4.46-4.50.

Випробування на водостійкість і міцність проводилось на зразках, які мають достатню структурну міцність, тому для даних досліджень не були використані зразки, спучення і отвердження яких відбувалось впродовж 1-2 хв під дією НВЧ випромінювання та 5-15 хв при конвективному нагріві.



а) б)

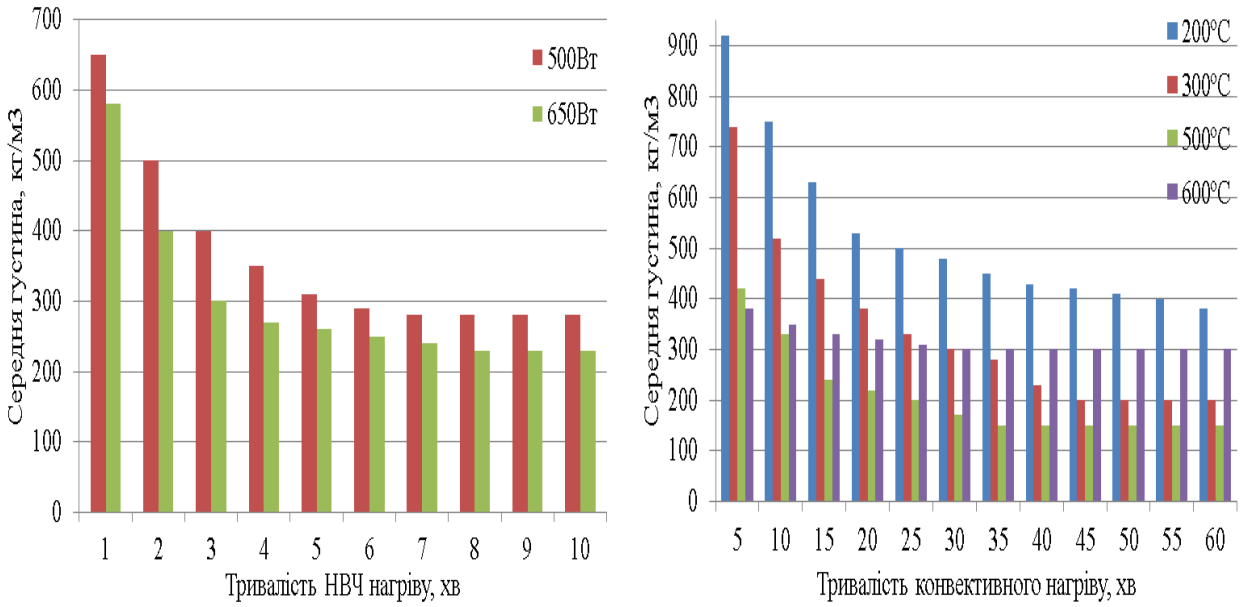
Рисунок 4.46 Залежність водопоглинання від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву



а) б)

Рисунок 4.47 Залежність коефіцієнту розм`ягшення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

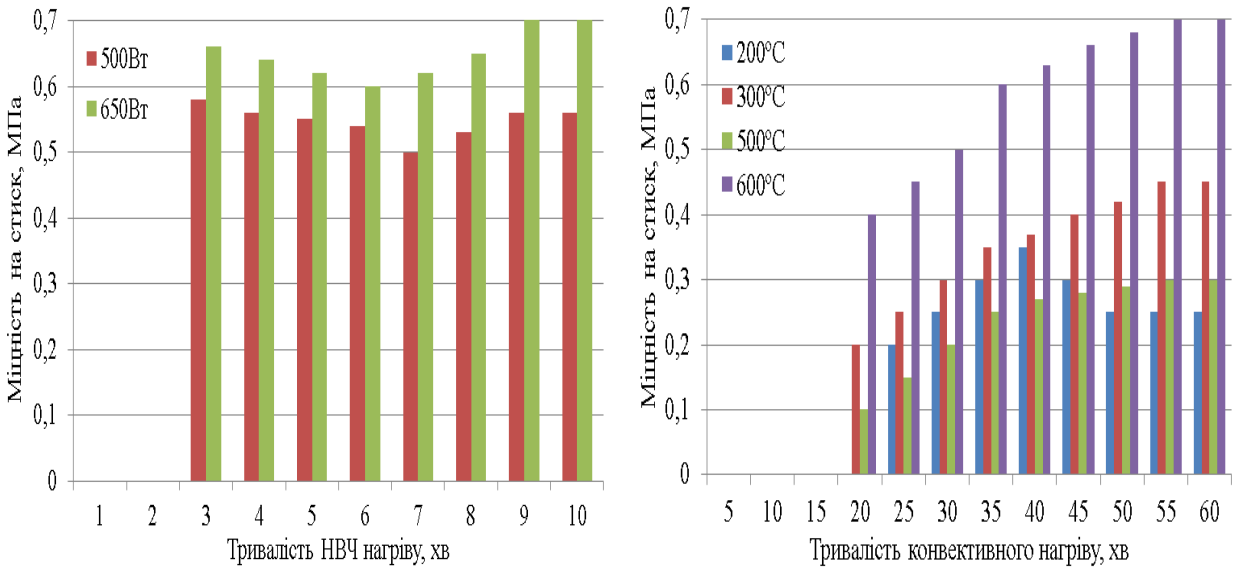
Завдяки утворенню під дією НВЧ випромінювання ущільненого поверхневого шару та переважно закритопористої структури ТІМ показники водопоглинання таких зразків мають у 1,5-2 рази менші значення ніж у випадку конвективного нагріву. Навіть при найбільшій температурі 600 ^{0}С водопоглинання через 45-60 хв нагріву складає 37 %, тоді як при дії НВЧ випромінювання на зразки впродовж 6-8 хв водопоглинання складає 30 %. Зразки, отримані при температурі 200-500 ^{0}С мають велике водопоглинання (50-70%) через утворення неоднорідної відкритопористої структури. Коефіцієнт розм`якшення в них також занадто низький, від дорівнює 0,3-0,6, тому такі матеріали не є водостійкими. Найбільш водостійкими є матеріали отримані при температурі 600 ^{0}С, значення коефіцієнта розм'якшення у них дорівнює 0,82. Матеріали отримані під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт є обмежено водостійкими оскільки коефіцієнт розм'якшення їх становить 0,7.



а) б)

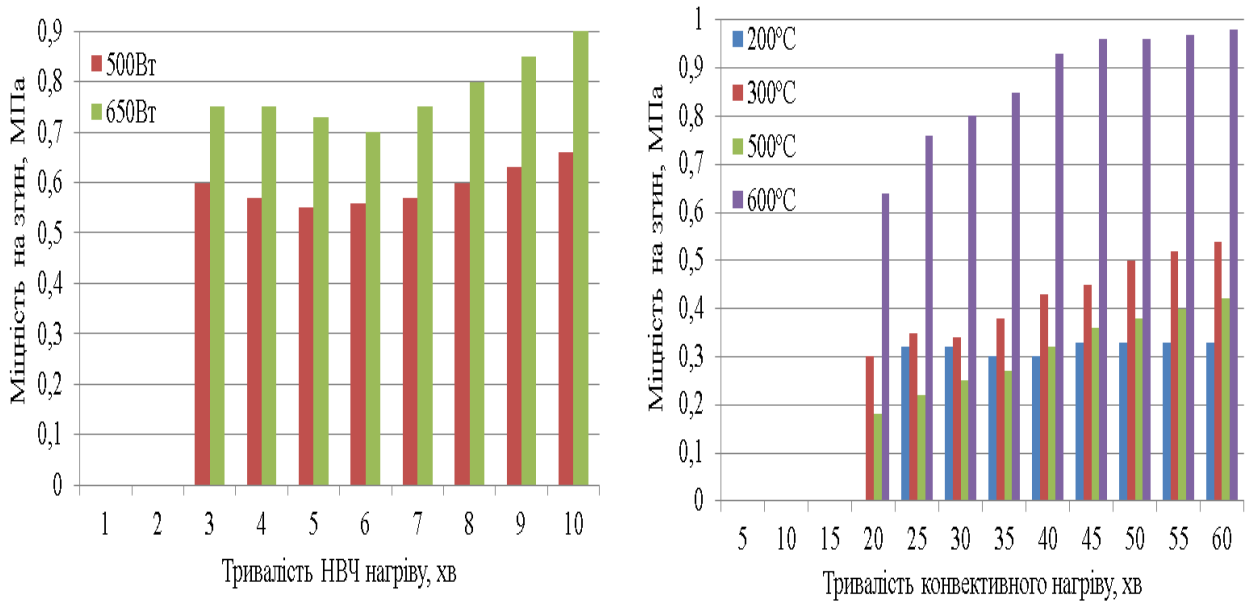
Рисунок 4.48 Залежність середньої густини від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

З даних рис. 4.48 видно, що зі збільшенням температури і тривалості термообробки, як у разі НВЧ, так і у разі конвективного нагріву спостерігається зниження середньої густини композиційного матеріалу, що узгоджується з показниками коефіцієнтів спучення, при цьому нагрів РСК під дією МХ випромінювання сприяє повнішому виходу хімічно зв'язаної води і утворенню високопористого матеріалу з низькою середньої густиною. Так середня густина композиційного ТІМ, отриманого під дією НВЧ випромінювання потужністю 650 Вт складає 230 кг/м^3. Близьке значення середньої густини (200 кг/м^3) мають зразки, отримані при 300 ^{0}С конвективного нагріву, однак їх фізико-механічні властивості значно нижчі. Якщо дослідити процес спучення при температурі 600 ^{0}С, то видно, що при даній температурі значно активується процес отвердження РСК, що ускладнює спучення матеріалу, оскільки, як було зазначено вище, відбувається кристалізація силікату натрію, внаслідок чого середня густина таких зразків має в 2 рази менше значення ніж при температурі 500 ^{0}С, та складає 300 кг/м^3, тоді як при температурі 500 ^{0}С – всього 150 кг/м^3, але зі зниженням середньої густини відбувається і зниження міцності ТІМ.



а) б)

Рисунок 4.49 Залежність міцності на стиск від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву



а) б)

Рисунок 4.50 Залежність міцності на згин від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

При конвективному нагріві, зі збільшенням тривалості термообробки міцність композиційних матеріалів зростає, і не зважаючи на те, що процес спучення в більшості випадків після 30 хвилинної термообробки вже закінчується, наростання міцності відбувається і далі, і свого постійного значення міцність досягає після годинної термообробки, що пояснюється процесами структуроутворення. При дії НВЧ випромінювання при збільшенні потужності випромінювання від 500 до 650 Вт міцність ТІМ змінюється незначно, але це пов`язано з більшою середньою густиною зразків на початку процесу спучення, оскільки процес спучення завершується після 8 хв нагріву. При конвективному ж нагріві, не зважаючи на високі значення середньої густини матеріалів на початку процесу, значення їх міцності не високі.

Якщо порівнювати міцність зразків з однаковою середньою густиною, які отримані при потужності НВЧ випромінювання 650 Вт і при температурі конвективного нагріву 300 ^{0}С, можна відзначити, що міцність на стиск у випадку НВЧ випромінювання в 1,5 рази більше, а на згин – в 1,7, оскільки

НВЧ випромінювання виключає руйнівний вплив термомеханічних напруг на обробнюваний матеріал, тому що градієнт температури в зразку істотно знижується, завдяки чому знижується внутрішня напруга. До того ж тривалість термообробки більше в 5-6 разів, а температура процесу – майже втричі. Найбільш високі показники міцності мають матеріали отримані при температурі 600 ^{0}С, але середня густина таких зразків в 1,3 рази більше. До того ж через свою неоднорідну структури такі зразки мають високу теплопровідність. Так їх коефіцієнт теплопровідності дорівнює 0,07-0,08 Вт/м·К, а для ТІМ, отриманих при НВЧ нагріві 0,05-0,055 Вт/м·К.

З проведених досліджень можна зробити висновок, що найкращим комплексом експлуатаційних властивостей володіють композиційні ТІМ, отримані під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт. Необхідна тривалість такої термообробки складає 8-10 хв. Найбільш близькими до них за коефіцієнтом спучення є матеріали, отримані при конвективному нагріві за температури 300 ^{0}С впродовж 1 год. Порівняльні властивості таких матеріалів наведені в таблиці 4.20.

Таблиця 4.20 - Властивості композиційого матеріалу, отриманого при НВЧ і конвективному нагріві

№ з/п	Найменування показника	Значення показника	
		Конвективний нагрів	НВЧ нагрів
1	Середня густина, кг/м^3	200-220	220-240
2	Вологість, %	1,6-1,7	1,4-1,5
3	Гігроскопічність, %	14-15	4,5-5
4	Водопоглинання, %	65-67	30-31
5	Загальна пористість, %	87-88	83-84
6	Вміст закритих пор, %	26-28	53-54
7	Коефіцієнт розм`ягшення	0,43-0,45	0,68-0,7
8	Міцність на стиск, МПа	0,4-0,5	0,6-0,7
9	Міцність на згин, МПа	0,5-0,6	0,8-0,9
10	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,07-0,08	0,05-0,055

З наведених даних видно, що з застосуванням НВЧ випромінювання, вдається отримати композиційні ТІМ з кращим комплексом експлуатаційних властивостей, що пов`язано з модифікацією рідинноскляної матриці, яка обумовлена ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання. Крім того, об`ємний мікровохвильовий прогрів всіх шарів РСК дозволяє рівномірно видалити воду без перегріву в локальних місцях, що попереджає утворення крупних пустот у структурі зразка, оскільки мікрохвильове випромінювання діє безпосередньо на воду, що міститься у вихідній РСК і гранулах, при цьому енергія не витрачається на нагрів форми і стінок установки. За рахунок миттєвого впливу МХ випромінювання на РСК, миттєвий випар зв'язаної води призводить відразу до пороутворення і отвердження РСК, причому ці швидкості добре корелюються між собою. Завдяки утворенню переважно закритопористої струкури ТІМ показники їх водопоглинання і гігроскопічності мають в 2 рази менщі значення. Міцнісні показники композиційних матеріалів отриманих при МХ нагріві в 1,5-1,7 разів вище ніж при конвективному нагріві, незважаючи на те що середня густина таких зразків є в 1,3 рази нижчою, що свідчить про утворення під дією МХ випромінювання тривимірної структури РС з меньш дефектною низькомолекулярною фракцією, тоді як при конвективному нагріві, отвердження РСК не відбулося повністю, і зв’язуюче було лише висушеним. Отже конвективний нагрів не дозволяє ефективно спучити одночасно і гранули і зв`язуюче та отримати якісний ТІМ.

4.2.7 Кінетика процесу поризації композиційного матеріалу [304]

При організації технологічних процесів важливо враховувати принцип технологічної відповідності швидкостей. Швидкість зміни динамічних характеристик дисперсної системи або швидкість формування структур (спучення) повинна відповідати швидкості протікання фізико-хімічних процесів, які супроводжують дану технологічну операцію (гелеутворення).

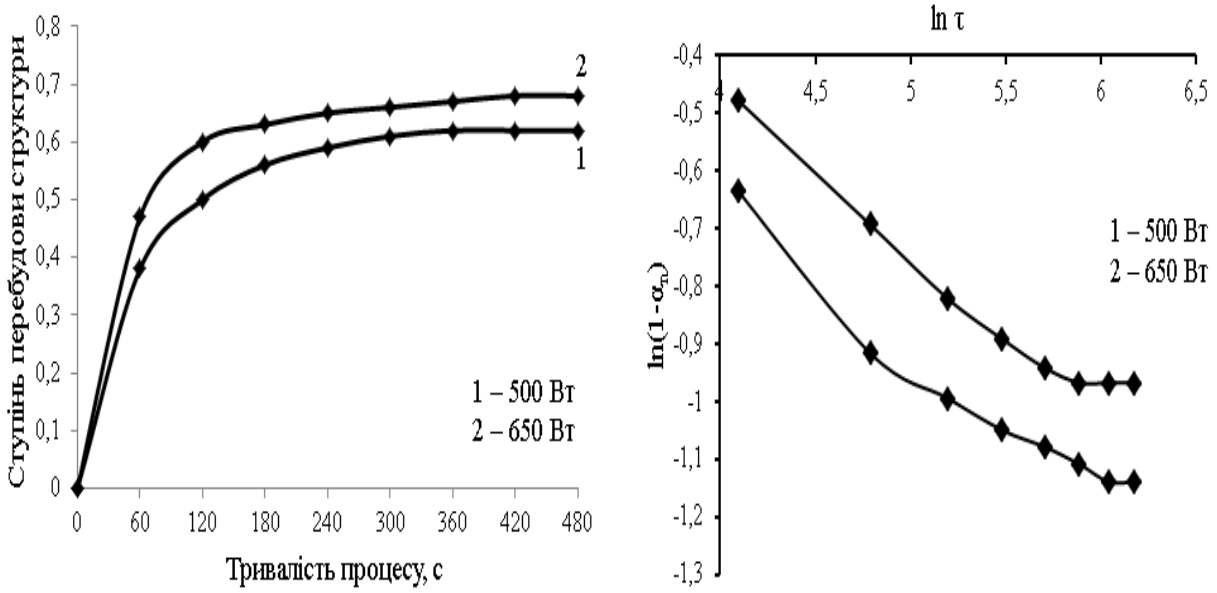
Для розрахунку кінетичних даних спучення композиційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання зразки отримували при двох потужностях -

500 і 650 Вт, тому що в цих випадках вдається досягти низьких значень температур процесу - нижче 200 °С. При потужності установки 300 Вт спучення зразків не відбувається, так як тривалий процес прогріву РСК в цьому випадку призводить до втрати зв'язаної води, пароутворення якої ініціює процес спучення. Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури матеріалу наведені в таблиці 4.21.

Таблиця 4.21 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури матеріалу α_n отриманого під дією НВЧ випромінювання

Трива-лість процесу, с	Потужність і температура			
	500 Вт, 100-105 °С		650 Вт, 115-120°С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
60	1,6	0,38	1,89	0,47
120	2	0,5	2,5	0,6
180	2,27	0,56	2,7	0,63
240	2,44	0,59	2,86	0,65
300	2,56	0,61	2,94	0,66
360	2,63	0,62	3,03	0,67
420	2,63	0,62	3,13	0,68
480	2,63	0,62	3,13	0,68

На підставі отриманих експериментальних даних був побудований графік залежності параметра ступеня перебудови структури α_n від тривалості процесу спучення і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (рис. 4.51).



а) б)

Рисунок 4.51 Залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості процесу спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$ (б)

Аналізуючи побудовані на рис. 4.51 графіки, можна встановити, що зі збільшенням потужності НВЧ випромінювання підвищується інтенсивність перебудови структури матеріалу і значення $\alpha_n = 0{,}5$ вже через 60 с спучення, а при потужності 500 Вт – тільки через 120 с. Більше і максимальне значення показника α_n, яке складає відповідно 0,68 і 0,62 для потужностей 650 і 500 Вт. Значення $\alpha_n = 0{,}62$ при потужності 500 Вт досягається через 360 с спучення, а при 650 Вт – вже через 140 с. Найбільша інтенсивність спучення спостерігається в першу хвилину процесу, і при потужності випромінювання 500 Вт α_n сягає значення 0,38; дане значення α_n при 650 Вт досягається на 48 с спучення. Більш швидке досягнення матеріалом заданого показника α_n пояснюється більшою питомою потужністю НВЧ випромінювання, яка інтенсифікує процес перебудови структури. Так питома потужність при 650 та 500 Вт складає відповідно 13,5-15,5 кДж/м^3 та 10,5 - 12 кДж/м^3 при 420-480 с НВЧ обробки.

Ерергія активації на першій ділянці:

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,60 - ln\,48)}{\frac{1}{381}-\frac{1}{391}} = 27{,}64 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення під дією НВЧ випромінювання потужністю 500 Вт:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}536 - ln(1-0{,}38)}{ln\,60} = 0{,}248 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення під дією НВЧ випромінювання потужністю 650 Вт:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}529 - ln(1-0{,}38)}{ln\,48} = 0{,}26 \text{ с}^{-1}$$

Ерергія активації на другій ділянці:

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,360 - ln\,140)}{\frac{1}{381} - \frac{1}{391}} = 116{,}98 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення під дією НВЧ випромінювання потужністю 500 Вт:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}237 - ln(1-0{,}62)}{ln\,360} = 0{,}205 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення під дією НВЧ випромінювання потужністю 650 Вт:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{0{,}161 - ln(1-0{,}62)}{ln\,140}) = 0{,}228 \text{ с}^{-1}$$

З отриманих результатів видно, що на обох етапах процесу спучення реакційна здатність РСК при двох різних потужностях незначно відрізняється, оскільки константи швидкості мають близькі значення при потужності 650 і 500 Вт. Дані кінетичних розрахунків наведені в таблиці 4.22.

Таблиця 4.22 - Кінетичні параметри спучення композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання

Потуж-ність випромінювання, Вт (кДж/м^3)	Температура, ^{o}C	α_n		τ, с		$E_п$, кДж/моль		k, с$^{-1}$	
		1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
500 (10,5 – 12)	100-105	0,38	0,62	60	360	27,64	116,98	0,248	0,205
650 (13,5 – 15,5)	115-120			48	140			0,26	0,228

Невисокі значення енергії активації на першому етапі процесу поризації свідчать про те, що спучення РСК у мікрохвильовому полі не вимагає високих значень енергії активації, тому що шар зразка прогрівається майже миттєво, а піропластичний стан суміші досягається за кілька секунд. До того ж на першій стадії відбувається швидке розкладання газоутворюючого агента (H_2O_2), який сприяє інтенсивній перебудові структури РСК. На порядок вищій показник E_n у другий період спучення пояснюється виділенням хімічно зв`язаної води у в`язкій РСК, яка видаляється найважче і володіє найбільшою енергією зв'язку з матеріалом.

Порівнюючи отримані в результаті розрахунків значення швидкості процесу спучення композиційних ТІМ видно, що при потужності 650 Вт це значення дещо більше, ніж при потужності 500 Вт і для першої і для другої ділянки. Ці розрахунки підтверджують температурні значення процесу спучення при різних потужностях, оскільки константа швидкості реакції значною мірою залежить від температури, але ніяк не від швидкості руху газу, його дифузії крізь шар матеріалу, і так далі. Тобто, чим вище потужність МХ випромінювання і температура матеріалу під час спучення, тим більше і константа швидкості реакції.

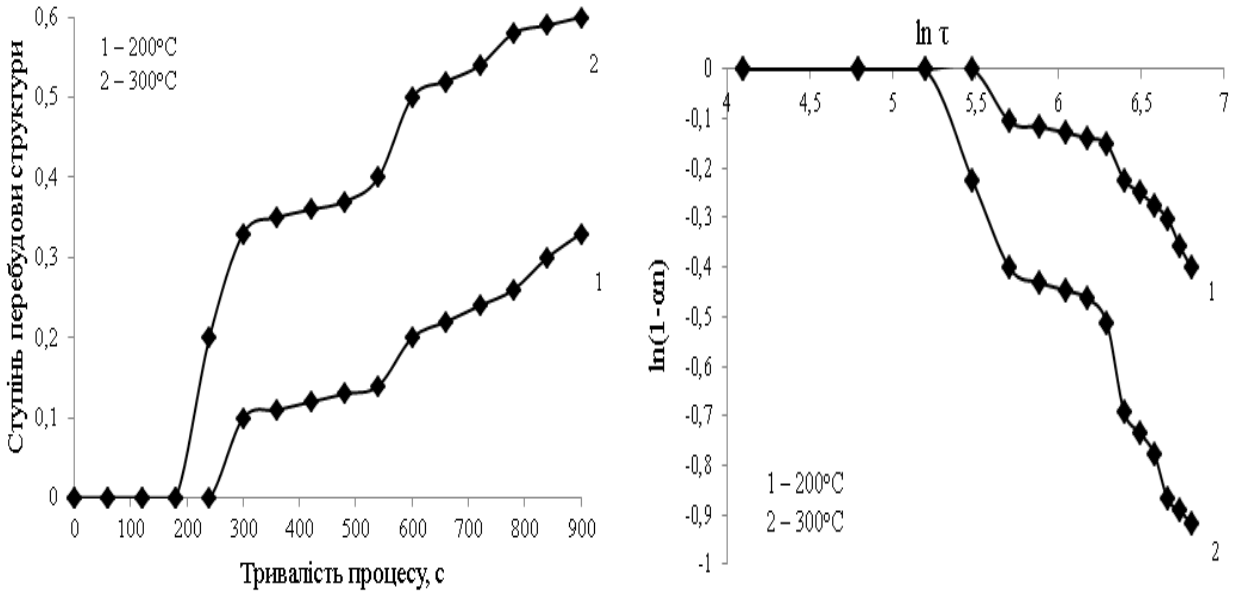
Для порівняння кінетичних даних в залежності від виду нагріву РСК були також проведені розрахунки кінетики процесу спучення при конвективному нагріві при двох температурах: 200 і 300 ^oC. Так як спучення при традиційному конвективному нагріві вимагає більше часу (тепло витрачається не тільки на нагрів РСК, а й на нагрів форми, стінок установки, об'ємного нагріву РСК), то для компенсації часу були обрані температури: 300 ^oC – при даній температурі коефіцієнт спучення близький до коефіцієнту спучення ТІМ, отриманих при НВЧ випромінюванні і 200 ^oC - найнижча температура, при якій можливо спучення композиційних матеріалів при конвективному нагріві. Отримання зразків при конвективному нагріві за температур 100-120 °С (як у випадку застосування НВЧ випромінювання) є неможливим, так як не відбувається спучення ні гранульованого

заповнювача, ні зв'язуючого, а відбувається лише сушка матеріалу. Тривалість процесу для розрахунку взяли 15 хв, оскільки перші хвилини процесу спучення не відбувається.

Таблиця 4.23 - Результати розрахунку коефіцієнта спучення і параметра ступеня перебудови структури матеріалу α_n отриманого при конвективному нагріві

Трива-лість процесу, с	Температура			
	200 °С		300 °С	
	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури	Коефіцієнт спучення	Ступінь перебудови структури
60	1	0	1	0
120	1	0	1	0
180	1	0	1	0
240	1	0	1,25	0,2
300	1,11	0,1	1,5	0,33
360	1,12	0,11	1,54	0,35
420	1,14	0,12	1,56	0,36
480	1,15	0,13	1,59	0,37
540	1,16	0,14	1,67	0,4
600	1,25	0,2	2	0,5
660	1,28	0,22	2,1	0,52
720	1,32	0,24	2,17	0,54
780	1,35	0,26	2,38	0,58
840	1,43	0,3	2,44	0,59
900	1,5	0,33	2,5	0,6

На підставі отриманих експериментальних даних були побудовані графік залежності параметра ступеня перебудови структури α_n від тривалості процесу і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (рис. 4.52).



а) б)

Рисунок 4.52 Залежність параметра ступеня перебудови структури від тривалості процесу спучення (а) і в координатах $\ln(1-\alpha_n)=f(\ln\tau)$ (б)

Як видно з рис. 4.52, перші 4-5 хв нагріву відповідають індукційному періоду, коли спучення не спостерігається, а відбувається розігрів матеріалу. Далі швидкість процесу спучення збільшується і на 5 хв ступінь перебудови структури сягає значень 0,1 і 0,33 при 200 і 300 ^{0}C відповідно. Низьке значення коефіцієнта спучення при 200 ^{o}C говорить про високий ступінь сушіння РСК, що призвело до випаровування конституційної води і зниження поризаційної здатності РСК. При 300 ^{o}C спочатку була видалена вільна вода, потім спостерігалося різке зростання інтенсивності процесу спучення, і через 15 хв процесу ступінь перебудови структури досяг значення лише 0,6, тоді як при 200 ^{0}C всього 0,33.

Перша ділянка: α_n = 0,1; при 200 ^{o}C дане значення досягається через 300 с процесу, а при 300 ^{o}C - через 200 с.

T_1 = 200 + 273 = 473 К, T_2 = 300 + 273 = 573 К

τ_1 = 200 с, τ_2 = 300 с.

Енергія активації на першій ділянці:

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,300 - ln\,200)}{\frac{1}{473}-\frac{1}{573}} = 9{,}14 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення при Т=200 ^{0}С:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{-2{,}5 - ln(1-0{,}1)}{300} = 0{,}58 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення при Т=300 ^{0}С:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{-5{,}8 - ln(1-0{,}1)}{ln\,200} = 1{,}12 \text{ с}^{-1}$$

Другу ділянку вибираємо, коли параметр ступеня перебудови структури виходить на максимальне значення при температурі 200 ^{0}С: α_n = 0,33. При Т ≈ 200 ^{o}С параметр ступеня перебудови структури α_n досягає даного значення через 900 с спучення, а при Т ≈ 300 ^{o}С значення α_n = 0,33 досягається вже через 300 с.

Енергія активації на другій ділянці:

$$E_n = \frac{R(ln\,\tau_1 - ln\,\tau_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314(ln\,900 - ln\,300)}{\frac{1}{473} - \frac{1}{573}} = 24{,}75 \text{ кДж / моль}$$

Константа швидкості спучення при Т=200 ^{0}С:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{-4{,}9 - ln(1-0{,}33)}{ln\,900} = 1{,}32 \text{ с}^{-1}$$

Константа швидкості спучення при Т=300 ^{0}С:

$$k = \frac{m - ln(1-\alpha_n)}{ln\,\tau} = \frac{-9{,}1 - ln(1-0{,}33)}{ln\,300}) = 1{,}7 \text{ с}^{-1}$$

З отриманих результатів видно, що константи швидкості на другому етапі спучення мають більші значення, що говорить про повільний розігрів РКС на першому етапі, а інтенсивне спучення відбувається на другому етапі.

Характер кінетичних кривих спучення композиційних матеріалів в умовах НВЧ випромінювання і конвективного нагріву також відрізняються, як і у разі спучення гранул. При конвектовному нагріві також має місце наявність індукційного періоду, але потім швидкість різко зростає і далі процес поступово затухає. У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку йде з великою швидкістю, а потім у міру зменшення концентрації газоутворюючих речовин сповільнюється.

Розрахункові дані кінетики спучення композиційних ТІМ при конвективному нагріві наведені в таблиці 4.24.

Таблиця 4.24 - Кінетичні параметри спучення композиційних ТІМ при конвективному нагріві

Температура, °С	$\alpha_п$		τ, с		$E_п$, кДж/моль		k, $с^{-1}$	
	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка	1 ділянка	2 ділянка
200	0,1	0,33	200	300	9,14	24,75	0,58	1,32
300			300	900			1,12	1,7

Порівнюючи проведений процес з даними [305], енергія активації на обох етапах процесу, яка досягає значення менше 30 кДж/моль, дозволяє судити лише про процеси розриву водневих зв'язків в структурі рідинного скла, тоді як в'язка течія, що характеризується значеннями енергії вище 70 кДж/моль, не була досягнута. Спучення матеріалу вдалося досягти лише за рахунок газовиділення при розкладанні газоутворюючого агента. Спучення зразків в НВЧ-установці характеризується більш високими показниками енергії активації на обох етапах процесу, що свідчить про переваги механізму в`язкої течії. При цьому на другому етапі утворюється стабільна і жорстка пориста структура матеріалу через отвердження РСК.

Менше значення $E_п$ на першій стадії спучення пояснюється інтенсивним виділенням великої кількості води, яка обумовлює повільний прогрів і низьку інтенсивність спучення. На відміну від процесу спучення під дією НВЧ випромінювання, при конвективному нагріві процес проходить рівномірно з поступовим виділенням води внаслідок чого відбувається переважно сушка матеріалу, а не його спучення.

Виходячи з проведених досліджень, можна зробити висновок, що спучення композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання більш ефективне, тому що інтенсивніше відбуваються процеси трансформації структури РСК. Так ступінь перебудови структури при потужності НВЧ випромінювання сягає значення 0,68, тоді як максимальне його значення у разі конвективного нагріву при 300 ^{0}С - 0,6 і досягаються дані значення у разі

НВЧ нагріву через 480 с спучення, а у разі конвективного – через 900 с. Тобто завдяки об'ємному прогріву всіх шарів РСК перебудова структури композиційного ТІМ відбувається вдвічі швидше до того ж при нижчій у 2,5 рази температурі процесу в порівнянні з традиційним конвективним нагрівом.

Значне прискорення процесу спучення при МХ опроміненні зразків відбувається не тільки через зростання температури, але і за рахунок посилення конвекційних потоків у РС. Збільшення швидкості процесу у мікрохвильовому полі пов`язано з ефектом Максвелла-Вангера, який полягає у тому, що у гетерогенних системах, які складаються з фаз з різними діелектиричними властивостями, при прикладенні електромагнітного поля можливо винекнення зарядів на межі розділу фаз, тобто винекнення поверхневої поляризації (при накладанні зовнішнього електромагнітного поля в речовині відбувається поляризація зарядів), яка сприяє швидкої трансформації речовиною МХ поля у теплову енергію, таким чином відбувається виділення теплоти внаслідок діелектричних втрат при поляризації.

4.2.8 Визначення енергоспоживання і ККД сушильної і НВЧ-установок при отриманні композиційних ТІМ

Для наочного порівняння ефективності роботи мікрохвильової і сушильної установки були проведені розрахунки ККД установок.

1) сушильна установка

Номінальна потужність сушильної шафи становить 1100 Вт.

Корисно використана теплота становить:

$q_{кор} = r(x_2 - x_1) = 1520(1 - 0{,}684) = 480{,}32$ кДж,

x_2 – маса матеріалу до спучення, приймаємо 1 кг;

x_1 – маса матеріалу після спучення. Так як протягом спучення в сушильній шафі матеріал втрачає 31,6% маси, то цей показник має значення 0,684 кг.

r – питома теплота пароутворення. Для води при температурі 300 ^{0}С значення r складає 1520 кДж/кг (знайдено шляхом екстраполяції за даними [251].

Витрачена теплота становить:

$q_{витр} = c_p(t_1 - t_0) = 3{,}74(300 - 20) = 1047{,}2$ Дж.

де c_p – теплоємність рідкоскляної композиції, розраховуємо як суму теплоємностей компонентів з урахуванням їх питомого вмісту - теплоємність рідинного скла розрахована і становить 4,186 кДж/ кг·^{o}С [264], теплоємність оксиду цинку становить 0,0495 кДж/кг·^{o}С [265], теплоємність напівводного гіпсу - 0,09967 кДж/кг·^{o}С [306], теплоємність 35% -го розчину пероксиду водню знайдена екстраполяцією – 3,523 кДж/кг·^{o}С [211]. При розрахунку враховувалось співвідношення кількості зв`язуючого до гранул – 1:1, тобто у суміші присутньо 50 % зв`язуючого і 50 % гранульованого заповнювача.

Звідси c_p = 0,5·(4,186·0,76+0,0403·0,0759+0,09967·0,038+3,523·0,0759) + 0,5·(0,96·4,186+0,04·0,0403) = 3,75 кДж/кг·^{o}С.

t_0 – температура навколишнього середовища, 20 ± 2 ^{0}С;

t_1 – температура всередині сушильної шафи, 300 ^{0}С.

Тоді, $\eta = \frac{q_{кор}}{q_{витр}} = \frac{480{,}32}{1047{,}2} = 0{,}46$

2) НВЧ-установка.

Потужність НВЧ-випромінювання 650 Вт.

Енергія, що вводиться в систему:

$Q_{input} = П \cdot \tau = 650 \cdot 5 = 3250$ *кДж*.

Кількість тепла, яка витрачається на нагрівання суміші до необхідної температури:

$Q_{heat} = m \cdot c \cdot \Delta T = 1 \cdot 3{,}75 \cdot 97 = 361{,}81$*кДж*.

m – маса суміші – 1 кг.

c – теплоємність рідинноскляної композиції, знайдена вище і складає c_p = 3,75 кДж/кг·^{o}С.

ΔT = 117 - 20 = 97 ^{0}С

Теплота, яку необхідно витратити системі для здійснення процесу:

$Q_{abs} = Q_{heat} + Q_{vap} = 361{,}81 + 2207 = 2568{,}81$*кДж*.

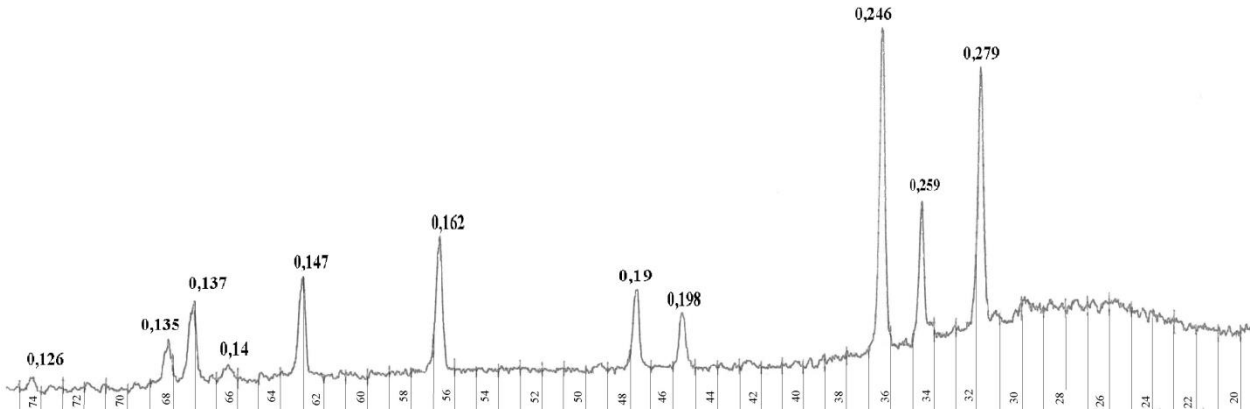
Q_{vap} – теплота випаровування води. При потужності установки 650 Вт температура матеріалу склала 117 °С. Теплота випаровування води при даній температурі становить 2207 кДж/кг [234].

Звідси $\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{input}} = \frac{2568{,}81}{3250} = 0{,}79$

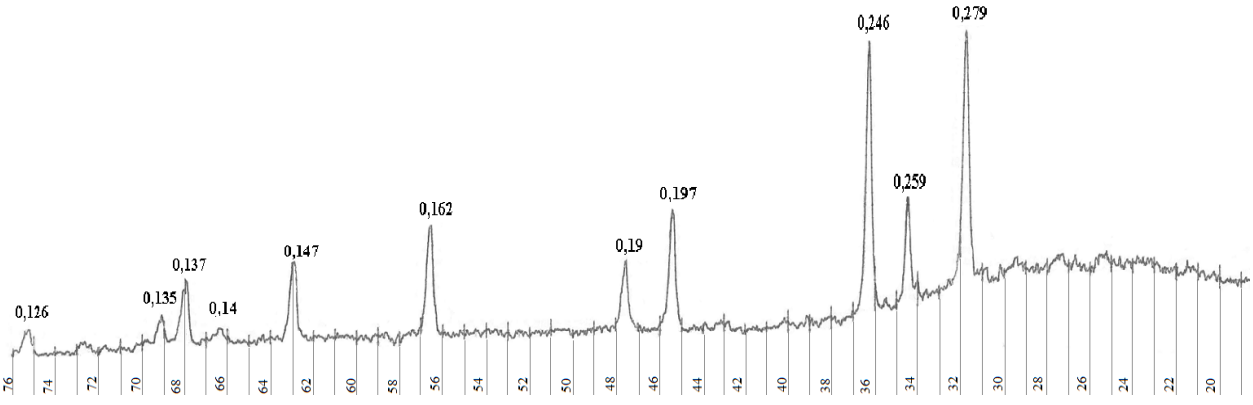
За результатами розрахунків ККД сушильної шафи становить 0,46; ККД НВЧ-установки становить 0,79. Остільки ККД НВЧ-установки майже вдвічі перевищує ККД сушильної шафи спучення композиційного матеріалу доцільніше проводити під дією НВЧ випромінювання.

4.2.9 Дослідження процесів структуроутворення у РСК

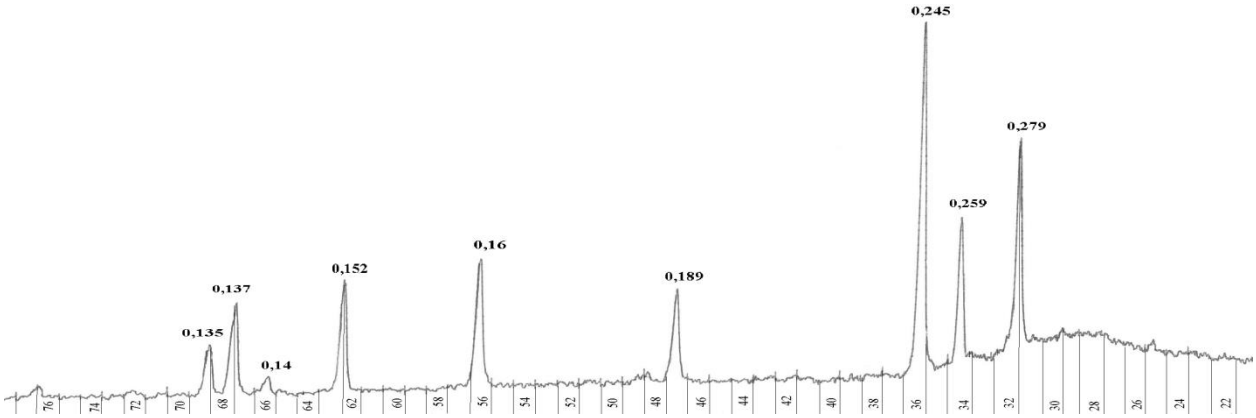
З метою вивчення процесів синтеза новоутворень і природи кристалічних фаз ТІМ досліджувались за допомогою рентгенофазового аналізу. Рентгенограми ТІМ отриманих при різній полужності НВЧ випромінювання і різних температурах конвективного нагріву в порівнянні з рентгенограмами вихідних речовин наведені на рис. 4.53. і 4.54.



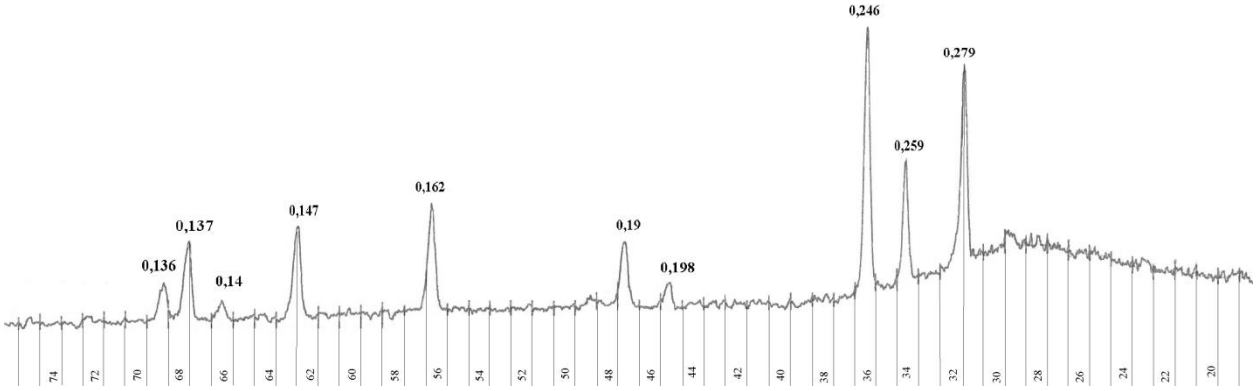
а)



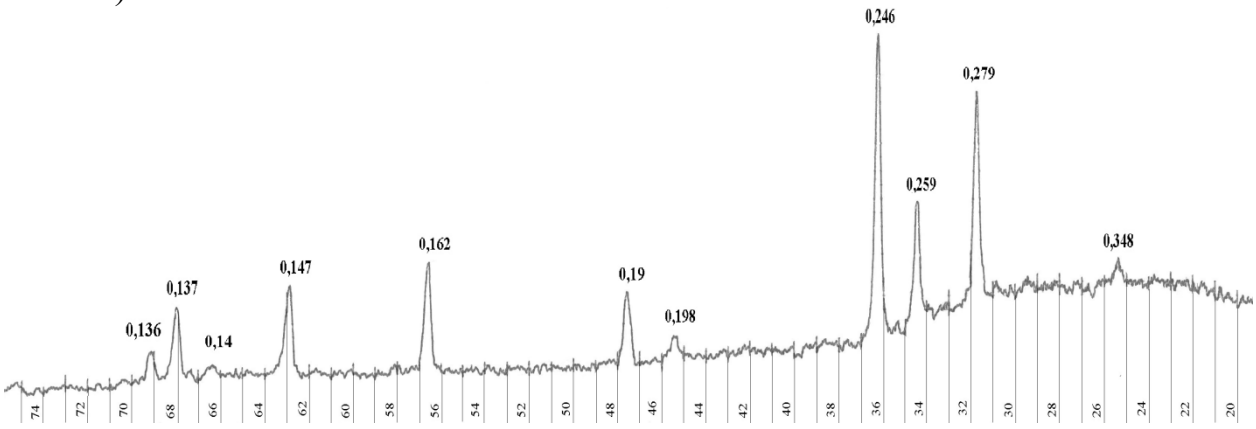
б)


0,245
0,279
0,259
0,16
0,152
0,137
0,135
0,14
0,189

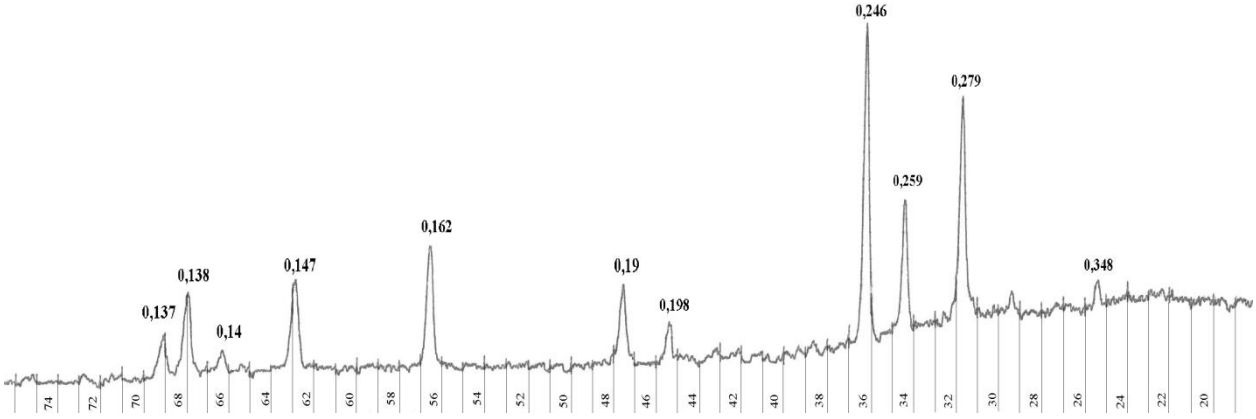
в)


0,246
0,279
0,259
0,162
0,147
0,137
0,136
0,14
0,19
0,198

г)

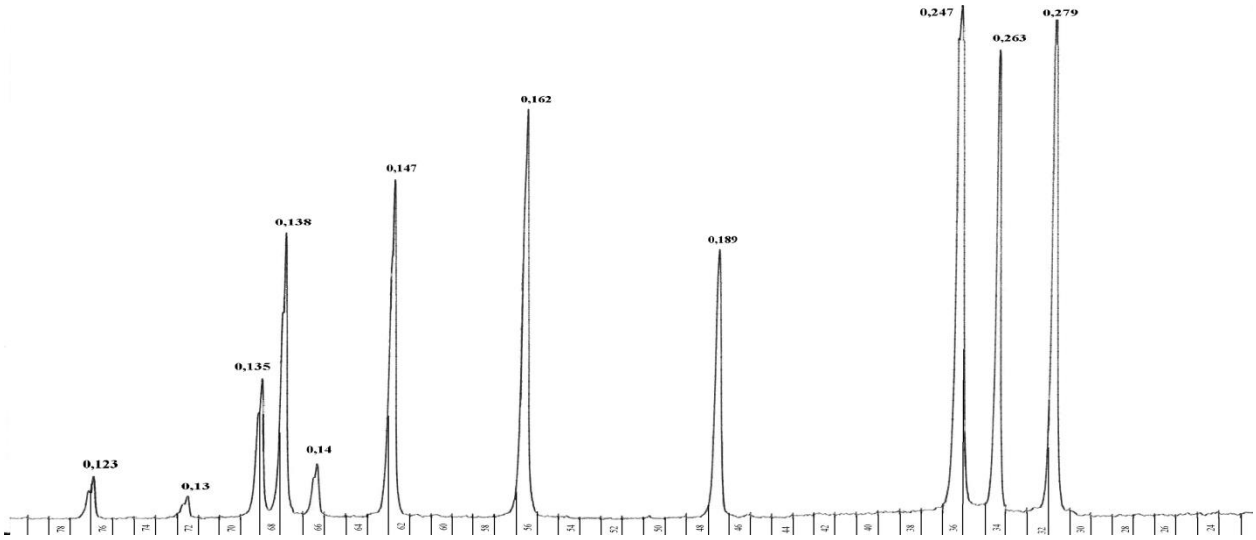

0,246
0,279
0,259
0,348
0,162
0,147
0,137
0,136
0,14
0,19
0,198

д)

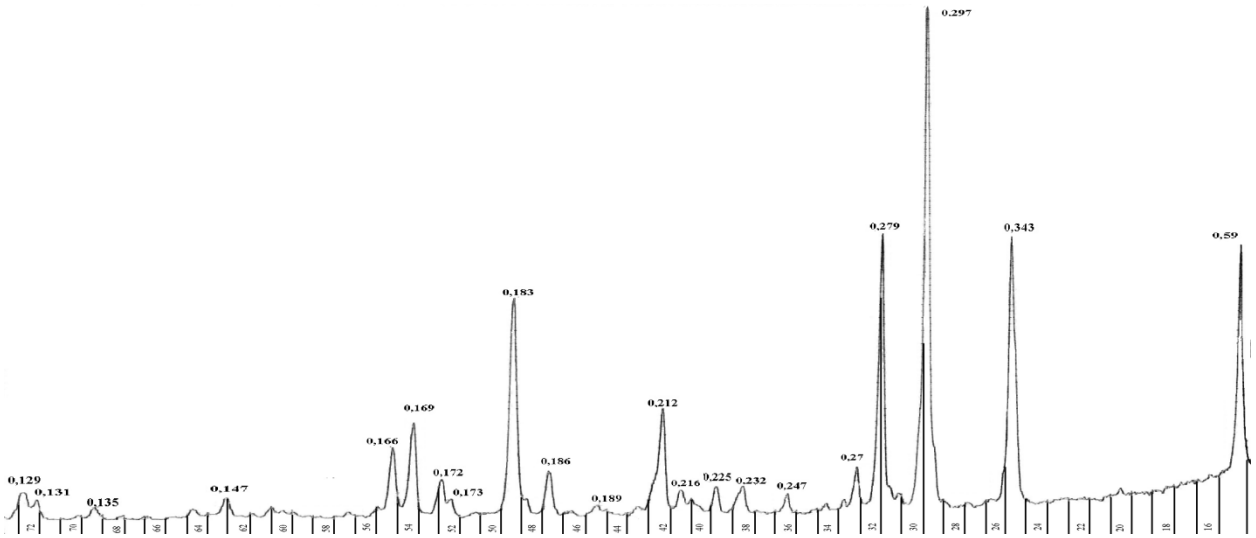

0,246
0,279
0,259
0,348
0,162
0,147
0,138
0,137
0,14
0,19
0,198

е)

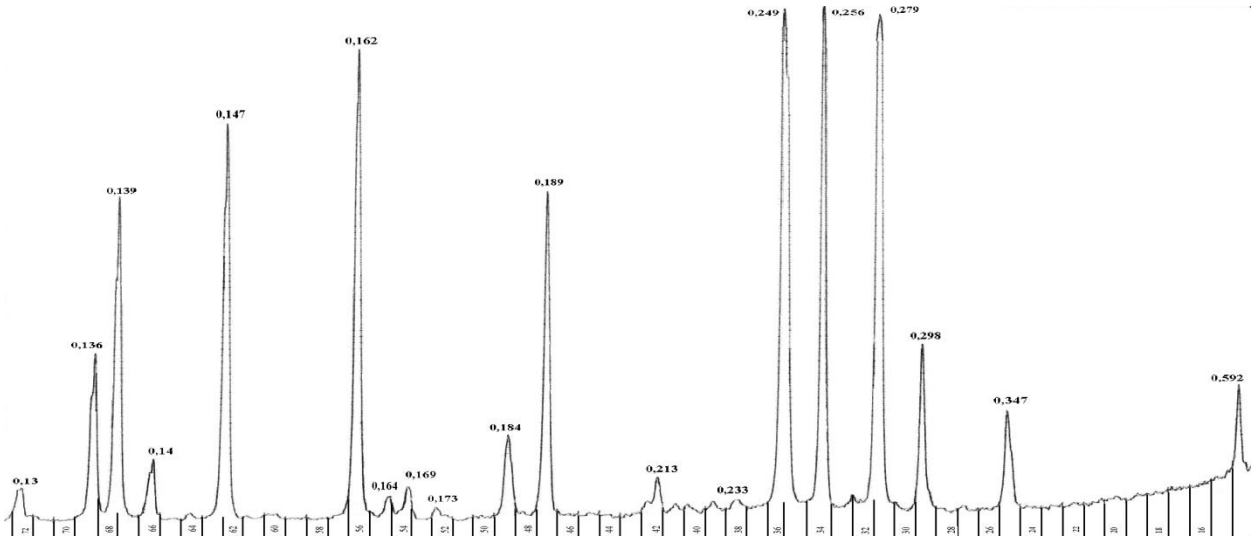
Рис. 4.53 Рентгенограми композиційних ТІМ отриманих при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 500 Вт); б) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт); в) конвективному нагріві (Т=100 ^{0}С); г) конвективному нагріві (Т=200 ^{0}С); д) конвективному нагріві (Т=400 ^{0}С); е) конвективному нагріві (Т=600 ^{0}С)



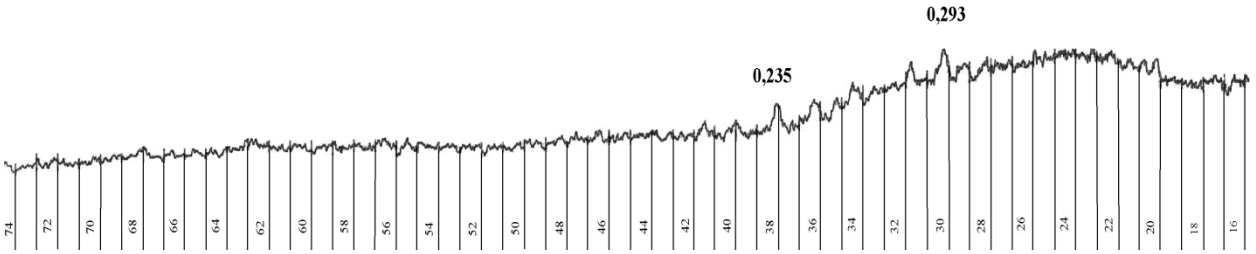
а)



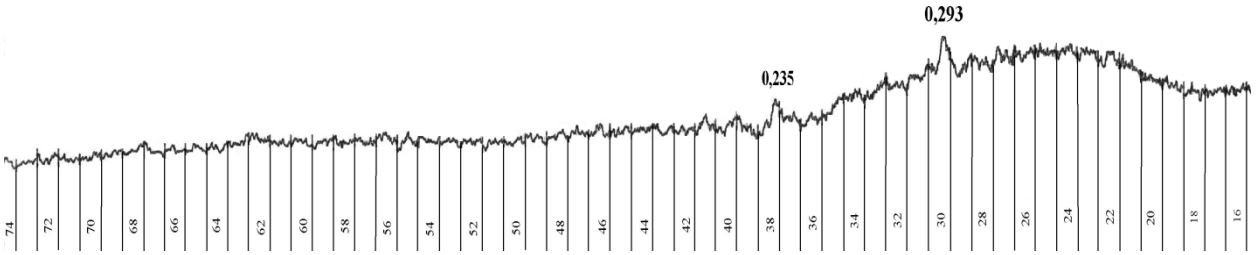
б)



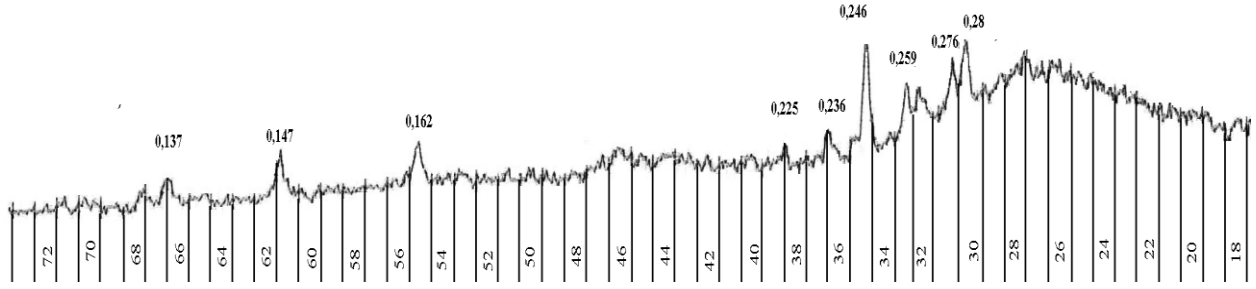
в)



г)



д)



е)

Рис. 4.54 Рентгенограми вихідних речовин: а) ZnO; б) $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$; в) ZnO + $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$; г) РС отверджене при НВЧ нагріві; д) РС отверджене конвективному нагріві; е) гранульований ТІМ (потужність НВЧ випромінювання 650 Вт)

Результати рентгенофазового аналізу [307] свідчать про те, що РС отверджене і при НВЧ і при конвективному нагріві (рис. 5.4 в, г) складається переважно з рентгеноаморфної фази з незначним ступенем впорядкованості структури. Кристалічна фаза присутня у незначній кількості. Ідентифікація міжплощинних відстаней d/n = 0,296 і 0,235 нм дозволяє передбачити наявність SiO_2 у вигляді а-тридимиту (2Θ=30,3º і 38,1º). В гранульованих матеріалах (рис. 5.4 д), які містять незначну кількість ZnO (1,5 мас.ч), також переважає аморфна фаза, завдяки якій гранули проявляють пластично-деформаційні властивості, що надає зразкам більшу міцність. Рефлекси, які спостерігаються на рентгенограмі відповідають ZnO, інтенсивність їх мала, через невисокий вміст речовини у гранулах. Рефлекси, які відповідають ZnO у зразках композиційних матеріалів (рис. 5.3), більш інтенсивні, що обумовлено його більшим вмістом у даних матеріалах (10 мас.ч). Галоподібний максимум при 2Θ = 20…30° свідчить про утворення рентгеноаморфних склоподібних фаз і спостерігається у всіх зразках композиційних ТІМ, що обумовлює їх більш високі деформаційні властивості, завдяки яким вони не виявляють крихкого руйнування, а при стискуванні переважно деформуються зі зменшенням об`єму. В меншому ступені аморфна фаза спостерігається у зразках, отриманих при 600 ^{0}C, що пояснюється швидкою кристалізацією силікату за високих температур нагріву.

Порівнюючи дифрактограми композиційних ТІМ з дифрактограми вихідних речовин, можна відзначити, що більшість рефлексів відповідає оксиду цинку, а деякі з них, такі як на міжплощинній відстані d/n = 0,279 нм (2Θ=31,94-31,98º), d/n = 0,19-0,189 нм (2Θ=47,64-47,9º), d/n = 0,147 нм (2Θ=62,94-63,12), d/n = 0,135 нм (2Θ=69,14-69,44º) вірогідно накладаються з рефлексами, які відповідають $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$.

На дифрактограмах композиційних ТІМ спостерігається поява рефлексу на міжплощинній відстані d/n = 0,197-0,198 нм (2Θ=45,58-45,78º), не характерного для вихідних речовин, що свідчить про утворення нової

фази, яку можна ідентифікувати як силікат кальцію $CaSiO_3$ (воластоніт), який утворюється при взаємодії напівводного гіпсу $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ і Na_2SiO_3 (РС). Причому чим більше інтенсивність даного рефлексу тим менше інтенсивність сусіднього рефлексу на міжплощінній відстані d/n = 0,19 нм, характерного для напівводного гіпсу, що свідчить про його витрачання на утворення нової фази. У випадку зразків, отриманих під дією НВЧ випромінювання (рис. 5.3 а, б) ці рефлекси значно інтенсивніші ніж у випадку конвективного нагріву, що говорить про більший вміст нової фази. Для зразків, отриманих при конвективному нагріві за температури 100 ^{0}C даний рефлекс відсутній. Тобто за однакових температур НВЧ і конвективного нагріву в останньому випадку взаємодії $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ і Na_2SiO_3 не відбувається. При подальшому підвищенні температури, як у разі НВЧ випромінювання, так і конвективного нагріву інтенсивність даних рефлексів дещо збільшується, що свідчить про пришвидшення кристалізації зразків та більший розмір кристалітів. Так при дії НВЧ випромінювання розмір кристалітів складає 163,2-172,9 нм, а при конвективному нагріві дорівнює 124, 141, 155 нм при відповідних температурах 200, 400, 600 ^{0}C.

На міжплощинній відстані d/n = 0,197-0,198 нм відповідно до картотекі PDF2 (№ 31036) інтенсивність рефлексу $CaSiO_3$ – 100%, 60%-ва інтенсивність спостерігається на міжплощинній відстані d/n = 0,28 нм, даний рефлекс вірогідно накладається з рефлексом d/n = 0,279 нм, характерним для оксиду цинку. При дії НВЧ випромінювання проявляються рефлекси на міжплощинній відстані d/n = 0,123 – 0,126 нм, які відповідають 20-10%-вій інтенсивності рефлексів $CaSiO_3$, що свідчить про більший ступінь впорядкованості структури зразків отриманих в умовах НВЧ випромінювання. При конвективному нагріві дані рефлекси відсутні, але за температур 400-600 ^{0}C проявляються рефлекси на міжплощинній відстані d/n = 0,348 нм, які також характерні 20% інтенсивності рефлексів $CaSiO_3$. Тобто, більший ступінь впорядкованості структури при конвективному нагріві спостерігається лише за високих температур.

Відповідно до даних [78] кристалічні новоутворення в продуктах термічної поризації рідинного скла з добавками хлориду кальцію на міжплощинній відстані d/n = 0,323, 0,297, 0,282, 0,199, 0,163 нм відповідають воластоніту.

Таким чином, проведені спектральні дослідження зразків композиційних ТІМ, отриманих при НВЧ і конвективному нагріві, показують, що в умовах НВЧ випромінювання спостерігається швидка коагуляція і кристалізація рідинного скла під впливом напівводного гіпсу з утворенням $CaSiO_3$, що призводить до підвищення кристалічності перегородок і міцності ТІМ, надає їм більшу водостійкість, оскільки кальцій виступає як модифікатор склоподібної матриці, заміщуючи натрій і утворюючи нерозчинні у воді силікати [208-209]:

$$Na_2SiO_3 + CaSO_4 + nH_2O \rightarrow Na_2SO_4 + CaSiO_3 + nH_2O \qquad (4.1).$$

Результати аналіза рентгенограм у роботі [209] показали, що у зразках рідинноскляних суспензій з кальційвмісними отверджувачами, у тому числі і гіпсом, за температури навколишнього середовища, відсутні кристалічні новоутворення, а інтенсивні піки відповідають непрореагованим кристалічним фазам отверджувачів. В проведеному ж дослідженні спостерігається утворення під дією НВЧ випромінювання за температур 110-120 ^{0}C нової кристалічної фази силікату кальцію, утворення якої при традиційному конвективному нагріві, навіть за температури 600 ^{0}C, відбувається значно меньш інтенсивно.

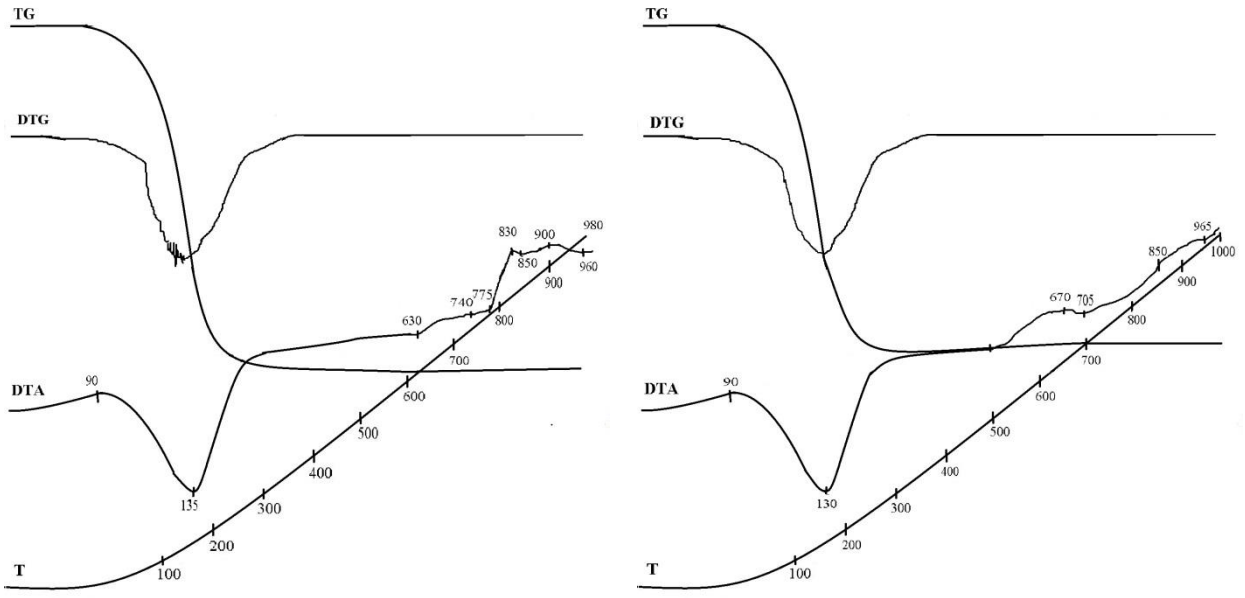
Таким чином, встановлена каталітична функція модифікаторів в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах тверднення РСК, що забезпечують формування новоутворень, які в свою чергу під дією НВЧ випромінювання сприяють утворенню гетерогенної структури підвищеної міцності та водостійкості.

Отже, можна передбачити механізм коагуляції РСК. Внаслідок агрегативної нестійкості РСК і її тенденції до зменшення вільної енергії під впливом температури і модифікуючих добавок відбувається її коагуляція, тобто злипання частинок колоїдів при їхньому зіткненні в процесі теплового (броунівського) руху, перемішування або напрямленого переміщення в зовнішньому силовому полі. Здатність до коагуляції залежить від дифузії реагуючих речовин і температури. Під час гелеутворення зі зростанням температури спостерігається перехід від достатньо невеликих частинок до більших агломератів. Проте, формування зв'язків між частинками кремнезему під час гелеутворення не завжди обумовлено тільки введенням добавок та підвищенням температури, воно значно інтенсифікується під дією НВЧ випромінювання та сприяє помітному зростанню швидкості формування силоксанових місточкових зв'язків між частинками. Взаємодія водорозчинних силікатів у розчині РС з модифікаторами коагуляційно-кристалізаційних процесів (оксид цинку, напівводний гіпс) здійснюється, вочевидь, за допомогою двох типів силанольних груп - воднево-зв'язаних і так званих "вільних" та призводить до зменшення загального потенціалу системи, і тим самим до прискорення процесу гелеутворення. На відміну від добавок пониженої активності, які утворюють коагуляційні структури шляхом зчеплення частинок слабкими ван-дер-ваальсовими силами через тонкі залишкові прошарки навколишнього (дисперсійного) середовища і відрізняються повною нестійкістю щодо води, присутність даних модифікаторів сприяє утворенню коагуляційної структури зі зменшенням рідких прошарків між частинками матеріалу, яка при повному видаленні із системи рідкої фази під дією НВЧ випромінювання, конденсується в міцний камінь, який не руйнується водою, оскільки в цьому випадку коагуляційна структура переходить в нову – контактно-конденсаційну. Так відповідно до робіт Рунової Р.Ф. [308-309] такі структури утворюються при дії зовнішніх фізичних факторів, наприклад при прикладенні зовнішнього тиску (пресування), для забезпечення більш міцних контактів між частками

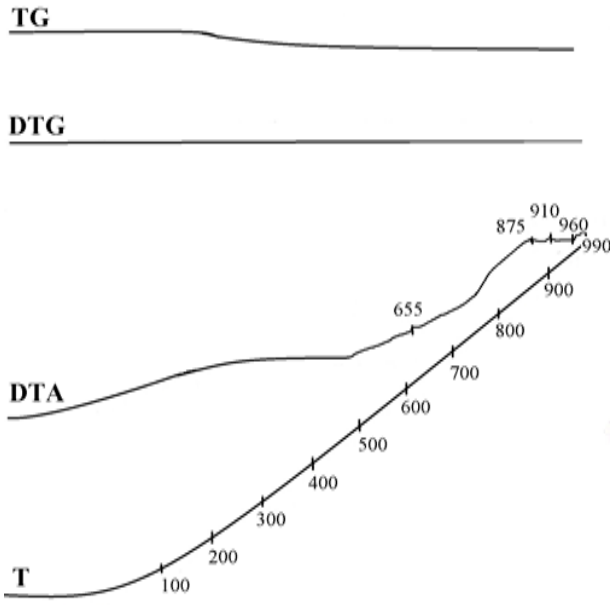
в'яжучих речовин при їх конденсації. Процес твердіння в таких системах здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками в’яжучих. Таким зовнішнім фактором може слугувати і НВЧ випромінювання, яке буде сприяти виникненню більш міцних контактів між мікрочастками речовини аморфної або нестабільної кристалічної структури без зміни його хімічного складу в результаті фізичних поверхневих явищ, наприклад поляризації.

4.2.10 Термічний аналіз композиційних ТІМ

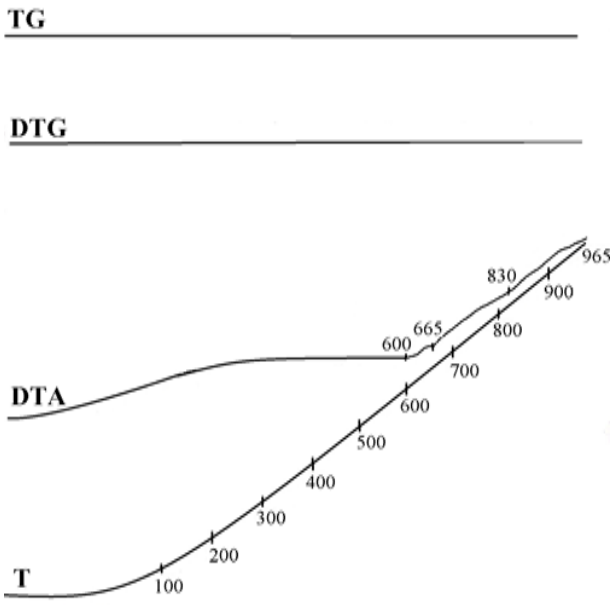
З метою визначення поведінки теплоізоляційних матеріалів та РСК для їх виготовлення при температурі були проведені: термогравіметричний (TG), диференційно-термічний (DTA) і диференційно-термогравіметричний (DTG) аналізи, які дозволяють визначити рівень температур дегідратації і втрат маси води при нагріванні. Дериватограми зразків представлені на рис. 4.55.



а) б)



в)



г)

Рис. 4.55 Дериватограми композиційних ТІМ та вихідних речовин: а) РС, б) РС з модифікаторами ZnO + $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, в) композиційний ТІМ, отриманий під дією НВЧ випромінювання (потужність 650 Вт), г) композиційний ТІМ, отриманий при конвективному нагріві (Т = 500 ^{0}С)

Вода, яка входить до складу РСК відповідно до [295] ділиться на наступні типи: вільна (піддається видаленню першою з високою швидкістю, міститься в порожнинах, пустотах і на поверхні), адсорбційна (міцно утримується силами міжмолекулярної взаємодії на поверхні пор у вигляді моношару або декількох шарів, її видалення пов'язано з перетворенням її в пар всередині матеріалу) і зв'язана (видаляється найважче тільки випаровуванням при температурах понад 100-120 °С, володіє найбільшою енергією зв'язку з матеріалом).

З даних рис. 4.55 видно, що для чистого рідинного скла інтенсивна втрата маси спостерігається в інтервалі температур 30 - 365°С та складає 21,67 % (наваження масою 1,5 г, втрата маси 325 мг). При введенні у комозицію модифікаторів ZnO + $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, тобто при збільшенні кількості твердої фази втрата маси збільшується до 26,8 % (наваження масою 1,1 г, втрата маси 295 мг), що підтверджує висновок про те, що зі

збільшенням твердої складової у РСК збільшується її здатність до спучення, та розширюється температурний інтервал інтенсивного виділення води, який складає 20 - 480°С. В даних інтервалах відбувається виділення вільної та адсорбційної води, а інтенсивне спучення РСК (відповідно до термограми) починається при температурі порядка 300 ^{0}С.

Такі дані погоджуються і з літературними даними. Так проведені авторами [310] дослідження коагульованих РСК (рис. 5.1) показали, що при температурі 120 °С втрата адсорбованої маси води становить 14,5 %, але при цьому вода не брала участі у спученні. Процес спучення відбувається при температурі 320 °С і вище. У цьому температурному інтервалі має місце видалення води з оболонок. Цей процес найбільш інтенсивний (від 13,3 % втрати маси води) при температурі 560 °С. Загальні втрати маси зразка склали 28,7 % при температурі 970 °С.

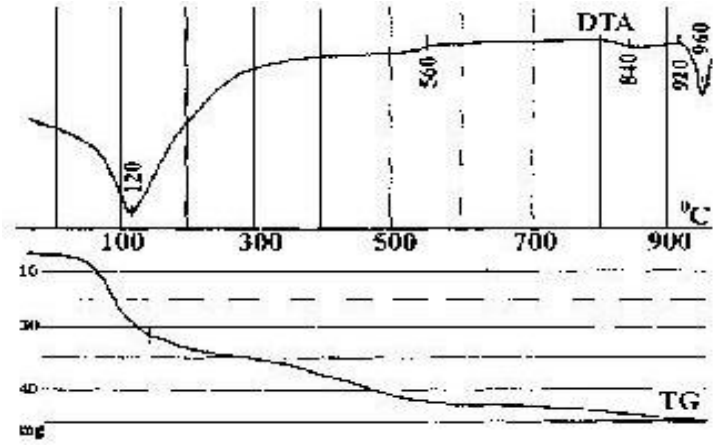


Рисунок 4.56 Термограма силікату натрію, коагульованого хлоридом кальцію

Авторами [76] було проведено термічний аналіз розбавлених і не розбавлених розчинів РС та було встановлено, що формування силікату натрію відбувається в три стадії. На кривій розкладання РС (рис. 4.57) спостерігається три ендотермічні ефекти при температурах, 80, 110 і 610 ^{0}С, при цьому на першій стадії відбувається випаровування адсорбційної води, що входить до зовнішньої координаційної сфери. На другій стадії

відбувається інтенсивне видалення кристалізаційної води, яка входить до внутнішньої координаційної сфери. При більш високій температурі, на третій стадії виділяється гідратна вода, таким чином, відбувається повне обезводнення силікату натрію. З термограм видно, що при розбавленні РС адсорбційна вода, що входить до зовнішньої і внутрішньої координаційної сфери видаляється не розділюючись.

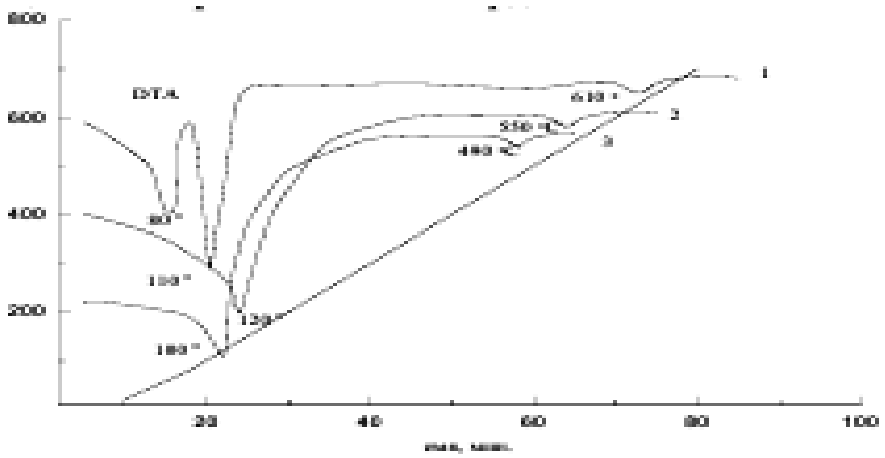


Рисунок 4.57 Криві ДТА: 1 – РС без розбавлення; 2 – РС з розбавленням на 50%; 3 – РС з розбавленням на 90%

В проведених дослідженнях (рис. 4.55 а, б) не спостерігається розділення адсорбційної води при нагріванні. Виділення ж гідратної води і повне зневоднення силікату спостерігається за температур вище 630 ^{0}C в чистому РС та 705 ^{0}C – у наповненому. Причому у разі чистого РС спостерігається більша кількість ендотермічних ефектів, що вказує на стадійність процесу, у разі ж наповненої РСК зневоднення і кристацізація силікату протікає швидше.

Якщо проаналізувати дериватограми зразків ТІМ (рис 4.55 в, г) то видно, що дані матеріали зневоднені. Так у разі матеріалу, отриманому при конвективному нагріві за температури 500 ^{0}C (тривалість процесу 1 год.) втрати маси не спостерігається, а спостерігається невелике наростання маси 0,625 % (наваження масою 0,4 г, наростання маси 2,5 мг) в інтервалі температур 685-965°C, що вочевидь пов`язано з кристалізацією силікату. Для

зразка отриманого під дією НВЧ випромінювання (Т≈120 ^{0}С, тривалість 10 хв) втрата маси складає 1,42 % (наваження масою 0,6 г, втрата маси 8,52 мг), причому інтенсивність втрати спостерігається в інтервалі температур 200-430°С, що говорить про наявність в зразках тільки зв`язаної води. Ендотермічні ефекти на дериватограмах ТІМ, які спостерігаються за високих температур нагріву показують, що гідратна вода з зразків, отриманих під дією НВЧ випромінювання починає видалятися за більш високої температури, ніж із зразків, отриманих при конвективному нагріві; ці температури відповідно складають 655 і 600 ^{0}С, що дозволяє підвищити температуру експлуатації матеріалів, отриманих під дією НВЧ випромінювання до 650 ^{0}С.

До того ж слід відзначити, що при експлуатації ТІМ за підвищених температур (200-600 ^{0}С) відбувається наростання міцності на 15-20%, що прояснюється протіканням кристалізаційних процесів та остаточним структуруванням (рис. 4.58).

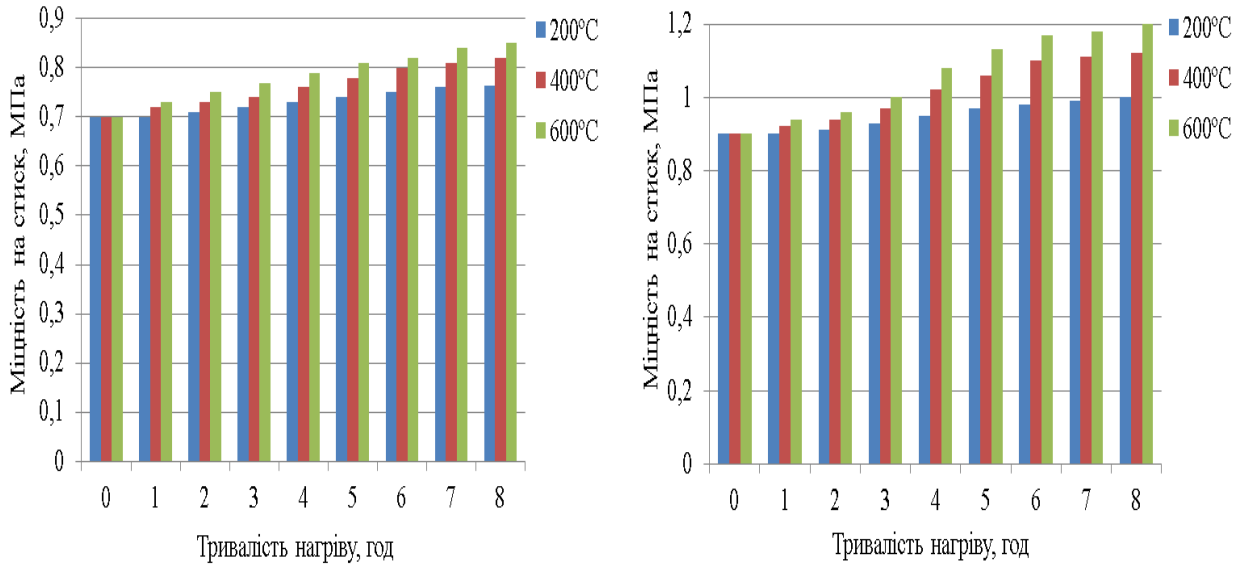


Рисунок 4.58 Міцність: а) на згин, б) на стиск композиційного ТІМ в залежності від тривалості нагріву

Отже проведені дослідження підтверджують високу ефективність використання НВЧ випромінювання при виробництві композиційних ТІМ на основі РС.

Висновки до розділу 4.

1. Доведена ефективність введення гранульованого заповнювача в рідинноскляне зв`язуюче для виробництва композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища, яка полягає в зниженні внутрішньої напруги в матеріалі та запобіганні його розтріскуванню, підвищенні міцнісних показників, завдяки пластичній деформації гранул, зменшенні гігроскопічності та водопоглинання матеріалу, завдяки наявності ущільненої оболонки на поверхні гранул. Так при застосуванні рідинноскляних гранул вдалося вдвічі знизити водопоглинання, гігроскопічність, лінійну температурну усадку, та вдвічі підвищити міцнісні показники даних ТІМ.

2. Проведені дослідження з визначення властивостей композиційних ТІМ отриманих при температурі навколишнього середовища в залежності від компонентного складу РСК для омонолічування гранульованого заповнювача дозволили визначити оптимальну рецептуру для виготовлення даних матеріалів, яка складається з: 100 мас.ч РС, 15-16 мас. ч портландцементу та 5-5,5 мас.ч напівводного гіпсу, 3-3,2 мас.ч алюмінієвої пудри, 1-1,2 мас.ч ОП-10. Застосування того або іншого компонента РСК дозволяє направлено впливати на властивості матеріалів: комбінування вя`жучих речовин напівводного гіпсу з портландцементом дозволяє розширити часовий інтервал отвердження композиції і отримати досить міцний теплоізоляційний матеріал; алюмінієва пудра дозволяє отримувати ТІМ із високим ступенем перебудови структури та достатнім індукційним періодом спучення, що дає змогу здійснити рівномірне перемішування РСК та сформувати виріб; поверхнево-активна речовина ОП-10 чинить стабілізуючу дію на спучену композицію, що не дозволяє їй осідати до моменту отвердження, та сприяє отриманню матеріалу з однорідною дрібнопористою структурою. Таким чином, запропонований склад РСК дозволив отримати ТІМ з низькою середньою густиною (240-260 кг/м^3) і теплопровідністю (0,055-0,06 Вт/м·К), невисоким водопоглинанням (45-46%) і сорбційною вологістю (12-13%), достатньо високими характеристиками міцності (0,5-0,55 МПа – на згин, 0,4-

0,45 МПа – на стиск), малим значенням лінійної температурної усадки (5-6 %).

3. Дослідження структури композиційних матеріалів отриманих при температурі навколишнього середовища підтвердили доцільність використання розробленої рецептури. Даний склад РСК задовольняє основній вимозі при отриманні спучених матеріалів, щоб виникнення активних центрів відбувалося в мить, коли диспергування газу в матриці РСК досягає межі (насичення), завдяки чому досягається однорідна дрібнопориста структура ТІМ (діаметр пор 0,6-0,65 мм, ступінь неоднорідності 9,5-10, 5%, загальна пористість зразків 82-83 % з яких доля закритих пор – 37-38 %).

4. Дослідження об`ємних фазових характеристик і кінетики процесу спучення дозволили вибрати найбільш ефективний газоутворювач при отриманні композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища. Встановлено, що процес перебудови структури матеріалу інтенсивніше проходить при використанні алюмінієвої пудри, так при її вмісті 3-3,2 мас. ч ступінь перебудови структури α_n дорівнює 0,7-0,8 в порівнянні із максимальним значенням для пероксиду водню 0,55-0,6. Крім того кінетичні дані підтверджують, що при застосуванні алюмінієвої пудри процес спучення протікає повільніше, що дозволяє РСК набрати в`язкість необхідну для утворення дрібнопористої структури, ніж у випадку пероксиду водню, де швидкість газовиділення перевищує швидкість гелеутворення, через що спучена система осідає.

Процес спучення на першій ділянці протікає енергійніше (уявна енергія активації із застосуванням пероксиду водню і алюмінієвої пудри складає відповідно до 771,32 кДж/моль і 637,37 кДж/моль). На другій ділянці процес сповільнюється через гелеутворення композиції і отвердження матеріалу, уявна енергія активації при цьому майже на порядок зменшується і складає відповідно 92,67 і 42,8 кДж/моль із застосуванням пероксиду водню і алюмінієвої пудри.

5. Проведені дослідження з визначення властивостей композиційних ТІМ, отриманих під дією НВЧ випромінювання, в залежності від компонентного складу РСК дозволили визначити оптимальну рецептуру для виготовлення даних матеріалів та роль кожного компонента у її складі. Рецептура зв`язуючого складається з: 100 мас.ч РС, 9-10 мас. ч оксиду цинку, 9-10 мас.ч. пероксиду водню (35%-го розчину), 5-5,5 мас. ч напівводного гіпсу, 1,8-2 мас.ч ОП-10. Застосування того або іншого компонента РСК дозволяє оптимізувати властивості матеріалів: застосування оксида цинку, що має гелеутворюючі властивості по відношенню до рідинного скла, дозволило збільшити кількість твердої фази в матеріалі при збереженні низької середньої густини, при цьому спостерігається висока міцність матеріалу і низька теплопровідність; пероксид водню підвищив ефективність спучення, що призвело до отримання матеріалу більш низької середньої густини та рівномірному розподілу зв`язуючого у міжгранульному просторі; поверхнево-активна речовина ОП-10 дозволила стабілізувати спучену масу і уникнути з'єднання пор між собою. Таким чином, запропонований склад РСК дозволив отримати ТІМ з низькою середньою густиною (220-240 кг/м^3) і теплопровідністю (0,05-0,055 Вт/м·К), малим водопоглинанням (30-31%) і сорбційною вологістю (4-5%), високими характеристиками міцності (0,8-0,9 МПа – на згин, 0,6-0,7 МПа – на стиск). Дані матеріали практично негорючі (втрата маси при горінні 1,2-1,5%) та термостійкі (температура руйнування матеріалу понад 600 ^{o}С), що задовольняє вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 і ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015.

6. Проведені дослідження фазових характеристик композиційних матеріалів, отриманих під дією НВЧ випромінювання, та їх структури підтвердили доцільність використання розробленої рецептури РСК. Даний склад РСК дозволив отримати ТІМ з високим ступенем перебудови структури (α_n=0,6-0,65) і великим вмістом газової фази в матеріалі (0,5-0,6 від.од), що говорить про високу здатність РСК до поризації, з однорідною дрібнопористою структурою, що забеспечує задовільні

теплофізичні властивості виробів і дає можливість застосовувати їх для теплоізоляції.

Підібрана така кількість модифікатора – оксида цинку, і газоутворювача – пероксида водню, при яких швидкість виділення газу й росту центрів пор порівнянна із процесом отвердження РСК, яка має достатню плинність й здатна до деформацій. Завдяки цьому можливо отримання композиційний ТІМ з високопоризованою (загальна пористість 83-84 %), дрібнопористою (поперечний діаметр пор - 0,5-0,6 мм), переважно закритопористою (доля закритих пор 53-54 %) та однорідною (ступінь неоднорідності – 8-9 %) структурою.

7. Сформульовано відмінності у компонентному складі РСК, які спучуються за температури навколишнього середовища та при НВЧ нагріві. Так застосування в`яжучого отверджувача – портландцементу при отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища позитивно відбивається на властивостях матеріалу оскільки зв`язує у своїй структурі надмірну кількість води, що міститься у РС з утворенням міцного каменеподібного тіла. При отриманні ТІМ при НВЧ нагріві надмірна вода швидко видаляється під дією НВЧ випромінювання, і процеси гідратації не можуть йти, що призводить до тріщиноутворення і втрати міцності матеріалу. Так в цьому випадку більш ефективний оксид цинку, який виконує роль модифікатора коагуляційно-кристалізаційних процесів РС, та попереджує міграцію пари із зразка, а отже забезпечує ефективне спучення РСК. При отриманні ж матеріалів за температури навколишнього середовища ефективність його введення не підтверджується, оскільки він не зв`язує воду, наявність якої у ТІМ погіршує його властивості.

Застосування пероксиду водню у разі отримання ТІМ за температури навколишнього середовища призводить до отримання крихких матеріалів з нерівномірною крупнопористою структурою, внаслідок того що отвердження РСК відбувається повільніше за газовиділення. У разі ж отримання ТІМ в умовах НВЧ випромінювання коагуляції РСК сприяє не тільки модифікатор

але і підвищена температура, завдяки чому швидкості отвердження РСК і газовиділення добре корелюються. При отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища більш ефективним газоутворювачем є алюмінієва пудра, яка має меншу швидкість розкладання і до того ж володіє гідрофобізуючими властивостями, що позитивно відбивається на показниках водопоглинання і гігроскопічності. Використання ж алюмінієвої пудри при спученні РСК під дією НВЧ випромінювання неможливо, оскільки гладка поверхня металу повністю відбиває МХ випромінювання.

ПАР ОП-10 ефективна в обох випадках, але у разі спучення під дією НВЧ випромінювання її концентрація повинна бути у два рази більше через зменшення адсорбції ПАР завдяки підвищеній температурі процесу та зниження стабільності спученої системи. При виготовленні ТІМ за температури навколишнього середовища стабілізуючої здатності ПВАД виявилося недостатньо для отримання якісного матеріалу. У випадку отримання ТІМ під дією НВЧ випромінювання ПВАД не застосовується внаслідок її термодеструкції.

8. Порівняння властивостей ТІМ, отриманих за температури навколишнього середовища та при НВЧ нагріві показують, що виготовлення ТІМ під дією НВЧ випромінювання дозволяє отримати матеріали з кращими експлуатаційними властивостями. Так при майже рівній середній густині цих матеріалів (240-260 кг/м^3 і 220-240 кг/м^3) їх міцнісні показники вище більш ніж на 60 %, гігроскопічність нижче майже в 3 рази, крім того ці матеріали безусадкові, оскільки практично не містять вологу. Такі матеріали мають більш однорідну дрібнопористу структуру, а доля закритих пор в них більше майже у 1,5 рази навіть при більшій загальній пористості, а отже, на стільки менше і водопоглинання.

9. Порівняльний аналіз процесів спучення композиційних матеріалів при конвективному і НВЧ нагріві показав більш високу ефективність спучення за допомогою МХ випромінювання. Найкращим комплексом експлуатаційних властивостей володіють композиційні ТІМ, отримані під

дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, необхідна тривалість такої термообробки складає 8-10 хв. Найбільш близькими до них за коефіцієнтом спучення є матеріали, отримані при конвективному нагріві при температурі 300 ^{0}С впродовж 1 год. Завдяки утворенню переважно закритопористої струкури ТІМ показники їх водопоглинання і гігроскопічності мають в 2 рази нижчі значення. Міцнісні показники композиційних матеріалів отриманих при МХ нагріві в 1,5-1,7 разів вище ніж при конвективному нагріві, незважаючи на те що середня густина таких зразків є в 1,3 рази нижчою, що свідчить про утворення під дією МХ випромінювання тривимірної структури РС з меньш дефектною низькомолекулярною фракцією, тоді як при конвективному нагріві, отвердження РСК не відбулося повністю, і зв'язуюче було лише висушеним. До того ж розрахований ККД сушильної установки складає всього ~ 0,46; а НВЧ-установки ~ 0,8.

10. Встановлено, що процес спучення РСК при виготовленні композиційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання характеризується двома значеннями уявної енергії активації. В інтервалі температур 100-120 °С, перша стадія процесу спучення характеризується $E_п$ = 27,64 кДж/моль, що відповідає енергії розриву водневих зв'язків та інтенсивній поризації матеріалу за рахунок випаровування води та розкладання газоутворювача. На другій стадії вона значно вище, $E_п$ = 116,98 кДж/моль, що вказує на переважання механізму в`язкої течії при поризації РСК. При отриманні спучених матеріалів за допомогою традиційного конвективного нагріву значення уявної енергії активації на обох стадіях процесу відрізняються незначно (9,18 і 24,75 кДж/моль відповідно), що говорить про поступове випаровування води, внаслідок якого відбувається переважно сушіння матеріалу без поризації.

11. Проведені спектральні дослідження зразків композиційних ТІМ, отриманих при НВЧ і конвективному нагріві, показують, що в умовах НВЧ випромінювання, спостерігається швидке отвердження і кристалізація

рідинного скла під впливом напівводного гіпсу з утворенням нерозчинного силікату кальцію, що надає зразкам більшу водостійкість, а наявність аморфної фази забезпечує пластично-деформаційні властивості композиційних ТІМ, завдяки яким підвищується їх міцність. Причому утворення $CaSiO_3$ під дією НВЧ випромінювання за температур 110-120 ^{0}С відбувається інтенсивніше ніж при традиційному конвективному нагріві, навіть за температури 600 ^{0}С.

12. Проведений термічний аналіз підтвердив високу ефективність використання НВЧ випромінювання при виробництві композиційних ТІМ на основі РС. Так втрата маси таких матеріалів при нагріванні складає всього 1,42 %, причому інтенсивність втрати спостерігається в інтервалі температур 200-430 °С, що говорить про наявність в зразках тільки зв`язаної води. Гідратна вода з зразків, отриманих під дією НВЧ випромінювання починає видалятися за більш високої температури, ніж із зразків, отриманих при конвективному нагріві; ці температури відповідно складають 655 і 600 ^{0}С, що дозволяє підвищити температуру експлуатації матеріалів, отриманих під дією НВЧ випромінювання до 650 ^{0}С.

13. При порівнянні властивостей композиційного ТІМ отриманого при застосуванні НВЧ випромінювання з виробленими в промисловості ТІМ на основі рідинного можна зробити наступні висновки:

- отриманий матеріал володіє низькою середньою густиною при вихідній суміші, до складу якої входить мінімальна кількість компонентів у порівнянні з існуючими розробками [311-317];

- в даному дослідженні встановлено значне зниження температури спучення РСК за рахунок застосування мікрохвильового випромінювання в порівнянні з існуючими технологіями [318-326];

- спрощена технологія при виготовленні композиційних матеріалів, яка полягає у суміщенні стадій спучення гранул і зв`язуючого під дією НВЧ випромінювання в порівнянні з існуючими НВЧ –технологіями [327-335].

РОЗДІЛ 5
ТЕХНОЛОГІЯ ГРАНУЛЬОВАНОГО І КОМПОЗИЦІЙНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для отримання якісного як гранульованого, так і композиційного матеріалу з низькою середньою густиною і теплопровідністю, високими показниками міцності необхідно не тільки правильно підібрати компоненти вихідної рідинноскляної композиції, але й вірно визначити технологічні параметри її спучення під дією НВЧ випромінювання та методи контролю за процесом поризації.

5.1 Вибір технологічного режиму спучення гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання [336-337]

Оскільки гранульований матеріал на основі рідинного скла можна використовувати не тільки як заповнювач при виробництві композиційних ТІМ, але і як самостійну насипну теплоізоляцію, доцільно визначити технологічні параметри спучення даного матеріалу під впливом мікрохвильового випромінювання.

Метою проведених досліджень є підбір оптимальних умов спучення гранульованих РСК з використанням НВЧ випромінювання для досягнення ефективного видалення всіх видів води та отримання теплоізоляційних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями.

Дослідження процесу спучення та отримання лабораторних зразків ТІМ проводилось за допомогою лабораторної МХ установки, виготовленої в ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків), опис обладнання наведено в розділі 2.4.

НВЧ-установка використовує електромагнітне поле, яке змушує молекули води, що містяться у рідинному склі, поглинати НВЧ енергію. Під дією НВЧ випромінювання відбувається об'ємний нагрів гранульованої РСК, внаслідок чого вона переходить у в`язкопластичний і далі в пропластичний стан, коли при високій температурі в гранулі утворюється рідка фаза, в

результаті чого вона розм`якшується, набуває здатність до пластичної деформації, в той же час становиться газонепроникною і спучується газами, що виділяються. Тобто, головною рушійною силою при спученні рідинноскляних гранул є підвищення тиску пари води при підвищенні температури усередині самої гранули. Цей ефект досягається дією інтенсивного електромагнітного поля надвисоких частот.

Використання НВЧ випромінювання для спучення рідинного скла має ряд переваг:

1) висока ступінь поглинання компонентами сировини енергії електромагнітного поля НВЧ (за рахунок того, що РСК містить воду);

2) можливість із швидкістю світла підвести і виділити в одиниці об'єму зразка потужність, не доступну жодному з традиційних способів підведення енергії;

3) практично 100% ККД перетворення НВЧ енергії в теплову, що виділяється в матеріалі, який нагрівається, низькі втрати енергії в підвідних трактах і робочих камерах;

4) можливість миттєвого включення і виключення теплового впливу, що забезпечує режим теплової безінерційності і високу точність регулювання нагріву.

Подальші дослідження поризації рідинноскляних зразків демонструють ефективність вибраної в роботі НВЧ технології спучення і рецептури РСК.

Спучення гранул при першому дослідженні проводилося при середній потужності установки 300 Вт в середовищі атмосферного тиску.

Тривалість процесу становила ~ 10 хв, спучення проводили до досягнення постійного об'єму і маси зразка. Втрата маси після закінчення процесу спучення склала всього 4-5% (втрати вільної води з поверхні гранул). Температура матеріалу в процесі спучення склала всього 55-60 ^{o}C, однак такий температурний показник є недостатнім для початку поризації гранул, оскільки спучення починається лише при видаленні адсорбційно зв'язаної води вище 100 °С (при атмосферному тиску). Вочевидь, щоб

збільшити ефективність спучення матеріалу, необхідно збільшити потужність мікрохвильового випромінювання. Саме тому наступні дослідження проводили при потужності випромінювання 500 Вт.

Залежність температури матеріалу від тривалості процесу при потужності НВЧ установки 500 Вт зображена на рис. 5.1.

Рисунок 5.1 Залежність температури матеріалу від тривалості процесу спучення при потужності НВЧ випромінювання 500 Вт

При отриманні зернистого матеріалу в середовищі атмосферного тиску (рис. 5.1, крива 1) під час процесу спучення тиск всередині камери зріс до 100 кПа і надалі не збільшувався, що зумовило рівномірне протікання процесу спучення. Процес поризації мав тривалість ~5 хв, так як після досягнення даного часу температура всередині камери далі лишалася незмінною та трималась на рівні 105-110 ^{o}C, що відповідно до термограми, відповідає температурі пароутворення адсорбційної і кристалізаційної води. Втрата маси зразка при цьому через 5 хв процесу склала 23-24 % і надалі не змінювалась, що свідчить про максимально можливе видалення води за даних умов процесу. Коефіцієнт спучення гранул при цьому дорівнює 2,3-2,5, а середня густина – 320-340 кг/м^3. При всіх зазначених плюсах отриманий матеріал має істотний недолік - гранули в процесі спучення

злипаються між собою через конденсацію вологи, що випаровується на їх поверхні. Зазначений недолік можна усунути двома шляхами - створенням розрідженої атмосфери всередині установки, при цьому залишкова волога буде відкачаною через вакуумний шланг; або збільшенням робочої потужності НВЧ-установки, при цьому підвищиться температура процесу, і вся вода буде видалена.

При спученні гранул в розрідженому середовищі (рис. 5.1, крива 2) тиск на старті процесу склав 10 кПа, однак практично відразу після включення магнетрону спостерігалось різке зростання температури матеріалу через стрибок тиску в камері установки. Даний факт свідчить про те, що почалося видалення вільної та адсорбційної води зі структури рідинного скла з утворенням великої кількості водяної пари. Швидкість видалення води постійно зростала і свого піку температура досягла на 3-ій хв процесу та склала 105-110 ^{o}C, тобто завершилося видалення адсорбційної і кристалізаційної води, за рахунок утворення вакууму, далі, завдяки регулюванню тиску та підтримки на рівні 10 кПа, температура поступово знизилася до 60 ^{o}C. Різке зниження температури матеріалу в процесі спучення свідчить про повне вивільнення структурної води, що входить і до зовнішньої, і до внутрішньої координаційної сфери, і завершення процесу пороутворення.

Втрата маси зразка склала 22-23 %, тобто майже як і в першому дослідженні, однак даного значення цей показник досяг через 3 хв, а далі спостерігався процес сушіння і після закінчення процесу через 10 хв практично не змінився (24-25%). Однак спучення гранул при цьому практично не відбулося, так як коефіцієнт спучення склав всього 1,2-1,4, а середня густина 620-640 кг/м^3. Даний факт пояснюється тим, що вода, яка міститься в початковому матеріалі, була швидко видалена з нього розрідженням повітря ще до початку поризації, і кількості зв'язаної води, що залишилася, було недостатньо для інтенсифікації процесу спучення, оскільки інтенсивне спучення відбувається за рахунок адсорбційної і вільної води, а

вміст зв`язаної (гідратної) води у РС незначний, і видаляється вона лише за температур порядка 600 ^{0}С.

Оскільки при потужності 500 Вт у середовищі вакууму отримання сухого, розсипчатого матеріалу з низькою середньою густиною не вдалося досягти, подальше дослідження проводили при потужності випромінювання 650 Вт (рис. 5.2).

Рисунок 5.2 Залежність температури від тривалості процесу спучення при потужності випромінювання 650 Вт

При спученні матеріалу у вакуумі (рис. 5.2, крива 2) тиск на старті процесу склав 10 кПа і підтримувався протягом поризації на тому ж рівні (розрідження повітря створювалося вручну через клапан відсмоктування). Низькі температури процесу спучення можна пояснити низьким тиском всередині установки, через створення вакууму. Невеликі стрибки температур протягом процесу спостерігалися через збільшення тиску всередині установки, однак регулювання тиску процесу шляхом коротких скидів через клапан забезпечило плавне зростання температури і поступове завершення спучення гранул.

Плавне зниження температури матеріалу після 5-ої хв процесу свідчить про те, що вся вода, що знаходилась в його структурі, випарувалася, і подальшого спучення не відбувалося.

Незважаючи на те, що в середовищі вакууму зовнішній вигляд отриманого матеріалу більш задовільний (підтримка розрідженого середовища в установці дозволила уникнути конденсації вологи на поверхні гранул і злипання їх між собою), низький показник кількості видаленої води – 15-16% - свідчить про низьку інтенсивність пороутворення у внутрішній структурі гранули, при цьому коефіцієнт спучення склав ~ 2, а середня густина гранул - 440-460 кг/м^3.

В процесі спучення гранульованого матеріалу у середовищі атмосферного тиску (рис. 5.2, крива 1) при досягненні тиску в камері установки 100 кПа спрацьовує автоматичне відключення магнітрону, протягом процесу підтримували тиск ~100 кПа шляхом відкриття вихідного клапана і невеликого скидання надлишкового повітря.

Різкий стрибок температури матеріалу при спученні (~ 100 ^{o}C) говорить про початок пароутворення практично миттєво після включення магнітрону. При цьому вже на 4 хв. процесу спостерігається пік температури – 110-120 °С, тиск всередині камери при цьому склав ~ 100 кПа. Вочевидь, підібрані параметри режиму спучення зумовили невелику тривалість процесу, яка склала не більше 6-7 хв, тобто по виходу температури на постійний рівень можна судити про закінчення процесів видалення води і структоутворення всередині матеріалу. Втрата маси гранульованого матеріалу через 4 хв процесу склала 25-26 %, що свідчить про видалення не тільки адсорбційної, але і кристалізаційної води, та після закінчення процесу спучення через 7 хв суттєво не змінилась і склала 26-27%.

Отже, збільшенням потужності випромінювання до 650 Вт вдалося домогтися не тільки усунення конденсації вологи на поверхні гранул, але і отримати матеріал з низькою середньою густиною (220-240 кг/м^3).

Технологічні параметри отримання гранульованих матеріалів під дією НВЧ випромінювання для всіх дослідів зведені в таблицю 5.1

Таблиця 5.1 - Параметри процесів спучення і характеристика гранульованих матеріалів

Потужність НВЧ випромі-нювання, Вт	Тиск процесу, кПа	Максима-льна темпера-тура, ^{o}C	Час максима-льної втрати маси, хв	Втрати маси, %	Середня густина, кг/м^3	Коефіцієнт спучення
300	100	55-60	10	4-5	670-690	1-1,1
500	100	105-110	5	23-24	320-340	2,5-2,6
500	10	105-110	3	22-23	620-640	1,2-1,4
650	10	70-75	5	15-16	440-460	1,8-2
650	100	110-120	4	25-26	220-240	2,4-2,6

Як видно з отриманих даних, в поточному дослідженні підбором технологічних режимів: потужності (650 Вт) і тиску НВЧ-установки (атмосферний тиск ~100 кПа), домоглися отримання дисперсного зернистого матеріалу з низькою середньою густиною (220-240 кг/м^3), при цьому тривалість процесу склала не більше 6-7 хв. Порівнявши результати проведених досліджень з літературними даними, є очевидним висока ефективність отримання гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання. Так, найвища кількість видаленої з матеріалу води – 25-26 % - спостерігається при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 110-120 °С. Тобто, мікрохвильовий вплив на РСК дозволяє досягти розігріву і розм'якшення всієї маси за рахунок внутрішніх процесів прискорення руху молекул води, їх тертя і пароутворення, а не за рахунок підводу високих температур ззовні. Даний факт доводить доцільність отримання рідинноскляних матеріалів під дією НВЧ випромінювання.

Виходячи з проведених досліджень, визначили, що оптимальними умовами для отримання гранульованих ТІМ є: вихідна потужність НВЧ-установки 650 Вт, пусковий тиск 100 кПа.

5.2 Вибір технологічного режиму спучення композиційних теплоізоляцінних матеріалів під дією НВЧ-випромінювання [338]

Як вже відмічалося раніше, тільки використання НВЧ випромінювання дозволяє здійснити об'ємний прогрів всіх шарів рідинноскляної композиції та одночасно спучити і гранули, і зв’язуюче, щоб отримати композиційні теплоізоляційні матеріали у вигляді теплоізоляційних виробів.

Метою проведених досліджень є визначення оптимальних умов отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання, а також аналіз зміни температури шару зразка протягом процесу спучення, який дозволить визначити тривалість процесу і ефективність впливу тієї чи іншої потужності МХ випромінювання на зразок, що спучується.

Спочатку дослідження процесу отримання композиційного матеріалу проводилося при потужності 500 Вт без обертання зразка у розрідженому середовищі (рис. 5.3). Розрідження повітря проводилося з метою виключити вплив сконденсованої в камері вологи на тривалість процесу і властивості досліджуваних зразків (тиск процесу при пуску установки становив близько 10 кПа, такого показника вдалося досягти за допомогою відкачування повітря з камери установки).

Рисунок 5.3 Залежність температури процесу від його тривалості при потужность випромінювання 500 Вт в розрідженому середовищі

Щоб проаналізувати, чи є можливим спучення РСК тільки за рахунок структурно-зв'язаної води, яка випаровується, без додаткового газоутворення, зв’язуюче не містило газоутворюючого агенту (рис. 5.3, крива 1). Різкого стрибка температури не відбулося, поступове її зростання спостерігалося протягом усього процесу і зупинилося лише на 10-ій хв. Не дивлячись на досягнуте високе значення температури процесу – 110-115 ^{o}C при низькому показнику тиску (не більше 10 кПа), інтенсивного спучення не спостерігалося, про що говорить і невисокий показник коефіцієнта спучення - 1,4-1,5. В результаті після закінчення процесу (через 10 хв) втрата маси зразка склала 25-27 %, а середня густина 470-490 кг/м^3. Даний показник середньої густини є зависоким для теплоізоляційного матеріалу, тому доцільно використовувати газоутворюючий агент. Зниження маси зразка обумовлено механізмом видалення води за допомогою вакууму, який зводиться до більш високої швидкості масопередачі без етапу пароутворення. Фактично, вся вільна і адсорбційна вода з РСК була видалена у вигляді рідкої фази (туману), і спучення композиції відбувалося тільки за рахунок невеликої кількості зв`язаної води.

Подальше дослідження проводилося із застосуванням газоутворюючого агента (H_2O_2) в умовах, аналогічних умовам попереднього дослідження, щоб простежити зміни в процесі у присутності пероксиду водню та поліпшити ефективність спучення зразка.

Як видно з рис. 5.3 (крива 2), до 3-ої хв процесу відбулося інтенсивне зростання температури до ~90 ^{0}C та була практично повністю видалена вільна вода, що міститься в рідинноскляній суміші, і спостерігалося інтенсивне спучення зв’язуючого за рахунок видалення адсорбційної води і газовиділення в результаті розкладання газоутворювача. Потім інтенсивність процесу впала, зростання температури сповільнилося, оскільки температура поетапно збільшилася з 90-95 до 100-110 ^{o}C і почалася сушка матеріалу. Присутність пероксиду водню зумовила більш низькі температури процесу спучення порівняно з показниками попереднього дослідження, оскільки зріс

вміст води у зв’язуючому за рахунок розчину пероксиду водню та спучення відбувалось за рахунок адсорбційної води, яка входить і до зовнішньої і до внутрішньої координаційної сфери. Як видно, в середовищі низького тиску, процес спучення протікає рівномірно, без різких стрибків температури. Втрата маси зразка через 3 хв процесу склала 23-25 %, а по закінченні процесу через 10 хв - 28-30 %. Коефіцієнт спучення при цьому дорівнює 2,4-2,5; а середня густина – 410-430 кг/м^3.

Якщо порівнювати з попереднім експериментом, застосуванням газоутворюючого агента вдалося домогтися лише збільшення коефіцієнта спучення і незначного зниження середньої густини матеріалу, однак цього недостатньо для використання отриманого матеріалу як теплоізоляційного. Крім того, поверхня готового спученого зразка мала неоднорідний, "хвилястий" вигляд унаслідок дії скондесованої пари вологи на окремі ділянки зразка. Відсутність обертання зразка в процесі спучення призвела до нерівномірного прогріву шару РСК з гранульованим заповнювачем.

Виходячи з отриманих результатів, наступне дослідження проводили з обертанням форми з метою досягнення рівномірного нагріву і пороутворення за усім об'ємом зразка, залежність температури процесу від його тривалості зображена на рис. 5.4.

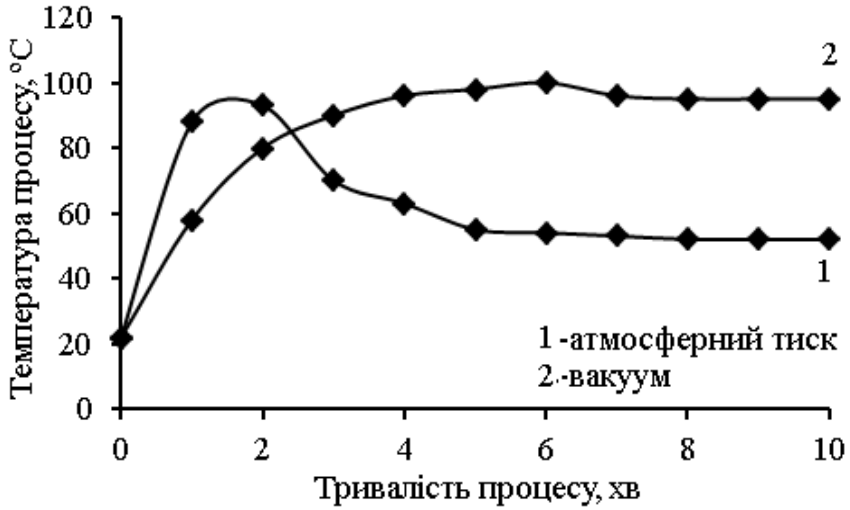


Рисунок 5.4 Залежність температури процесу від тривалості спучення з обертанням зразка при потужності 500 Вт

При пуску установки при атмосферному тиску (крива 1) в мікрохвильовій камері відбувалося різке падіння температури після 2 хв процесу, тобто даної потужності випромінювання не вистачило для інтенсифікації процесу спучення через значну конденсацію вологи на поверхні зразка. Втрата маси зразка при цьому склала 20-22 %, а середня густина – 400-420 кг/м^3. Розріджене середовище всередині установки дозволило усунути цей недолік і спровокувати зростання температури процесу. Як видно з графіка, створення розрідженого середовища (крива 2) в камері за допомогою відкачування повітря через вакуумний тракт зумовило рівномірне зростання і достатньо високі показники температури зразка (~100 ^{0}C) та плавний хід процесу спучення матеріалу. Постійна температура всередині камери була досягнута на 10-й хв і далі не змінювалась, втрата маси зразка при цьому склала 35-37%. Для отриманого зразка коефіцієнт спучення становить 2,6-2,8, а середня густина – 270-290 кг/м^3. Однак, надто інтенсивне спучення зв'язуючого і низький тиск всередині камери призвели до появи великої кількості «кратерів» на поверхні зразка і великих наскрізних пор у внутрішній структурі матеріалу.

Для усунення цього ефекту наступний експеримент проводився при більш високій потужності - 650 Вт. Пусковий тиск становив ~ 10 кПа і підтримувався на даному рівні під час всього процесу за допомогою постійного відкачування повітря через вакуумний тракт. Залежність температури матеріалу від тривалості процесу при потужності мікрохвильового випромінювання 650 Вт приведена на рис. 5.5.

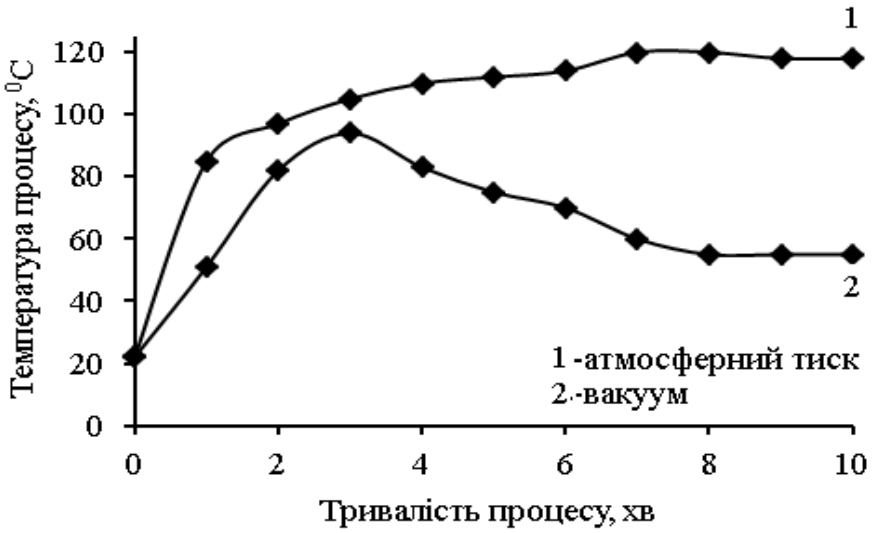


Рисунок 5.5 Залежність температури від тривалості процесу при потужності 650 Вт з обертанням зразка

Як видно з рис. 5.5 (крива 2), різке зростання температури до 3-ої хв процесу до 90-95 ^{o}C обумовлено початком інтенсивного пароутворення вільної та адсорбційної води та створення градієнту тиску у зразку. Оскільки РСК містить велику кількість рідкої фази, то через її відсмоктування за рахунок створення вакууму відбувається повільне зниження температури процесу до 55-60 ^{o}C та сушка матеріалу. Втрата маси зразка склала 42-44 % через 3 хв процесу та 45-47% - через 10 хв, коефіцієнт спучення - 2,2-2,3; середня густина – 330-350 кг/м^3. Так як коефіцієнт спучення при даному режимі нижче показника попереднього дослідження, а втрата маси навпаки значно зросла, можна зробити висновок, що при потужності 650 Вт і в середовищі вакууму недоцільно отримувати матеріал, оскільки в його структурі відбуваються конкуруючі процеси массопередачі води з її випаровуванням, що призводить до втрат зв’язаної води і зменшення здатності РСК до спучення, та у більшій мірі відбувається сушіння матеріалу ніж його спучення.

Наступний дослід проводили при атмосферному тиску (рис. 5.6, крива 1). Пусковий тиск процесу склав 100 кПа, потужність 650 Вт. Так як при перевищенні тиску понад 100 кПа всередині установки при потужності

650 Вт магнітрон автоматично відключається, тиск тримається на рівні ~ 80 кПа. На першій же хвилині процесу відбувається різке підвищення температури до 85-90 ^{0}С, яка далі повільно збільшується до 115-120 ^{0}С до 7 хв процесу і далі не змінюється. Цей період характеризується найбільш інтенсивним процесом спучення зв'язуючого і гранул. В результаті втрата маси зразка склала 50-52 %, коефіцієнт спучення - 2,8-3,0; середня густина – 220-240 кг/м^3.

Виходячи з проведених досліджень можна зробити висновок, що для процесу спучення композиційних матеріалів при потужності 650 Вт, незалежно від тиску процесу, спучення характеризується двома яскраво вираженими періодами - періодом інтенсивного спучення гранул і зв`язуючного і періодом сушки зразка. Перший період характеризується різким підвищенням температури (інтенсивний процес пароутворення вільної і адсорбційної води), а другий – або її виходом на постійне значення, або її поступовим зниженням і виходом на постійний рівень коли вся вода видалена.

Технологічні параметри отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання зведені в таблицю 5.2

Таблиця 5.2 - Параметри процесів спучення і характеристика композиційних матеріалів

Потужність НВЧ випромінювання, Вт	Тиск процесу, кПа	Кількість газоутворювача, мас.ч	Максимальна температура, ^{o}С	Час максимальної втрати маси, хв	Втрати маси, %	Середня густина, кг/м^3	Коефіцієнт спучення
500	~10	0	110-115	10	25-27	470-490	1,4-1,5
500	~10	10	100-110	3	23-25	410-430	2,4-2,5
500	~10	10	90-100	10	35-37	270-290	2,6-2,8
500	~80	10	90-95	3	20-22	400-420	2,0-2,2
обертання зразка							
650	~10	10	90-95	3	42-44	330-350	2,2-2,3
650	~80	10	115-120	7	50-52	220-240	2,8-3,0
обертання зразка							

Виходячи з проведених досліджень, визначили, що оптимальними умовами для отримання композиційних ТІМ є: вихідна потужність НВЧ-установки 650 Вт, обертання зразка, пусковий тиск 100 кПа, тиск протягом процесу ~ 80 кПа.

5.3. Математичне планування експерименту

З використанням трифакторого трирівневого плану експерименту проводилась оптимізація технологічних параметрів отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання. До основних технологічних параметрів, які впливають на властивості ТІМ належать: вихідна потужність випромінювання, тривалість процесу та тиск. Вивчався вплив даних параметрів на найбільш важливі характеристики: середню густину (Y_1) та міцність на стиск (Y_2) даних матеріалів.

Всі розрахунки здійснювали в програмному середовищі Statistica 7.0. Вихідні дані та план експерименту наведені в табл. 5.3 і 5.4. Наведені плани другого порядку (на кубі).

Таблиця 5.3 – Інтервал зміни факторів

Фактори	Один.	Код	Рівні варіювання			Інтервал варіювання
			-1	0	+1	
Потужність випромінювання	Вт	X_1	300	475	650	175
Тривалість процесу	хв	X_2	1	5,5	10	4,5
Тиск процесу	кПа	X_3	10	45	80	35

Рівняння регресії у загальному вигляді:

$$Y_{розр.}=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3++b_{11}X_{11}+b_{22}X_{22}+b_3X_{33}+b_{12}X_1X_2+b_{13}X_1X_3+b_{23}X_2X_3$$

Таблиця 5.4 – План експерименту

№	Матриця плану в кодах			Матриця плану в натуральних величинах			$Y_{1факт}$	$Y_{1розр}$	$Y_{2факт}$	$Y_{2розр}$
	X_1	X_2	X_3	Потуж-ність випромі-нювання	Трива-лість процесу	Тиск процесу				
				Вт	хв	кПа				
1	1	1	1	650	10	80	230	233,6	0,65	0,6
2	-1	1	1	300	10	80	490	458,6	0,28	0,3
3	1	-1	1	650	1	80	570	551,6	0,33	0,4
4	-1	-1	1	300	1	80	640	651,6	0,16	0,1
5	1	1	-1	650	10	10	330	317,6	0,55	0,6
6	-1	1	-1	300	10	10	660	677,6	0,75	0,7
7	1	-1	-1	650	1	10	610	640,6	0,2	0,2
8	-1	-1	-1	300	1	10	880	875,6	0,12	0,1
9	1	0	0	650	5,5	45	410	402,8	0,57	0,5
10	-1	0	0	300	5,5	45	630	632,8	0,2	0,3
11	0	1	0	475	10	45	320	338,8	0,58	0,6
12	0	-1	0	475	1	45	620	596,8	0,25	0,3
13	0	0	1	475	5,5	80	320	350,8	0,58	0,6
14	0	0	-1	475	5,5	10	540	504,8	0,67	0,7
15	0	0	0	475	5,5	45	420	431,2	0,63	0,6
16	0	0	0	475	5,5	45	426	431,2	0,61	0,6
17	0	0	0	475	5,5	45	438	431,2	0,67	0,6

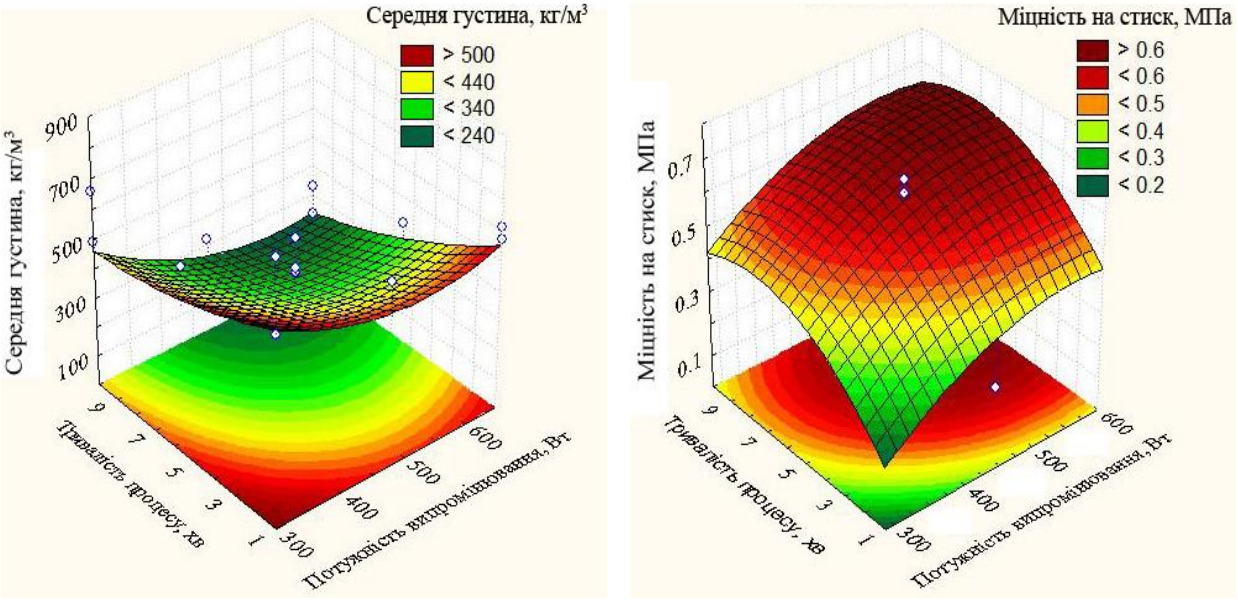
Таблиця 5.5 – Коефіцієнти рівняння регресії

Коефіцієнти рівняння регресії			
для залежності середньої густини (Y_1)		для залежності міцності на стиск (Y_2)	
b_o =	430,87	b_o =	0,58
b_1 =	-115,00	b_1 =	0,08
b_2 =	-129,00	b_2 =	0,12
b_3 =	-77,00	b_3 =	-0,03
b_{11} =	86,53	b_{11} =	-0,16
b_{22} =	36,97	b_{22} =	-0,13
b_{33} =	-3,47	b_{33} =	0,08
b_{12} =	-31,25	b_{12} =	-0,01
b_{13} =	33,75	b_{13} =	0,08
b_{23} =	1,25	b_{23} =	-0,07

$F_{1розр.} = 18,54$; $F_{2розр.} = 18,7$; $F_{табл.} = 19,3$.

$F_{розр.} < F_{табл}$ – рівняння адекватні експерименту.

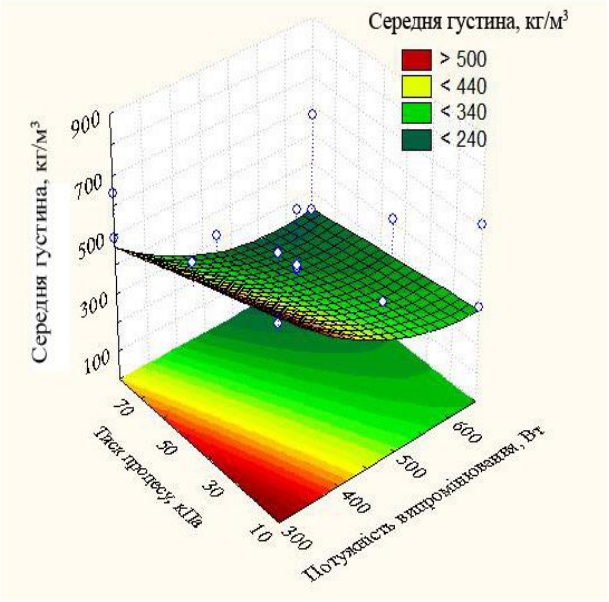
Графічна інтерпретація результатів проводилась за допомогою побудови поверхні відгуку зміни вихідних характеристик. Поверхні відгуку були апроксимовані відповідними рівняннями регресії в кодованих значеннях, які адекватні при довірчій ймовірності 95 %. Для побудови поверхні відгуку було "стабілізовано" один фактор, вибираючи для нього максимальне значення, оскільки саме при цьому значенні забезпечуються оптимальні значення середньої густина та міцності на стиск, та при «стабілізованом» одному факторі побудовано залежність вихідних характеристик від лишившихся двох факторів. Поверхні відгуку наводяться на рис. 5.6-5.8.

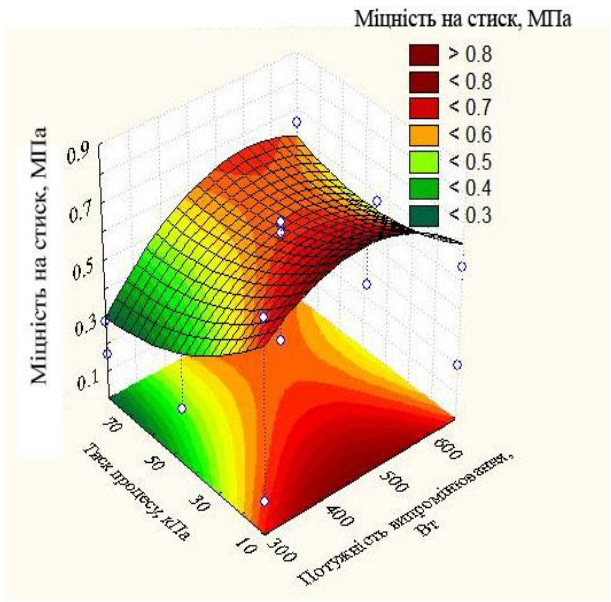


а) $\rho=430.87-115.00\cdot X_1+86.97\cdot X_1^2-129.00\cdot X_2+36.97\cdot X_2^2-31.25\cdot X_1\cdot X_2+33.75\cdot X_1+1.25\cdot X_2-80.03$

б) $\sigma_{ст}=0.59+0.08\cdot X_1-0.16\cdot X_1^2+0.12\cdot X_2-0.13\cdot X_2^2-0.01\cdot X_1\cdot X_2+0.08\cdot X_1-0.07\cdot X_2+0.05$

Рисунок 5.6 Поверхня відгуку: а) середньої густини; б) міцності на стиск ТІМ в залежності від тривалості процесу і потужності випромінювання (при тиску процесу = 80 кПа)

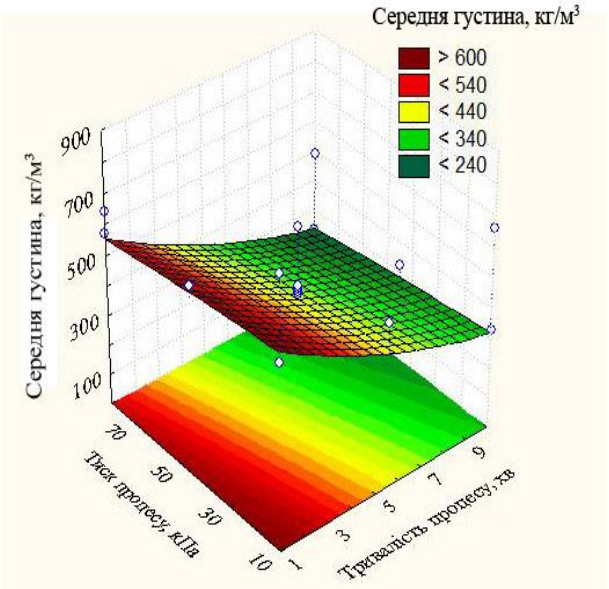


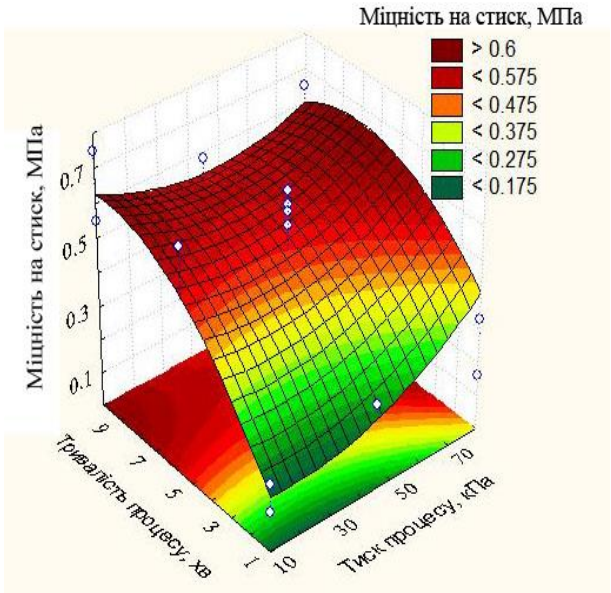


а) $\rho=430.87-115.00\cdot X_1+86.97\cdot X_1^2-77.00\cdot X_2-3.03\cdot X_2^2-31.25\cdot X_1+33.75\cdot X_1\cdot X_2+1.25\cdot X_2-92.03$

б) $\sigma_{ст}=0.58+0.08\cdot X_1-0.12\cdot X_1^2-0.03\cdot X_1+0.08\cdot X_2^2-0.01\cdot X_1+0.08\cdot X_1\cdot X_2-0.07\cdot X_2+0.04$

Рисунок 5.7 Поверхня відгуку: а) середньої густини; б) міцності на стиск ТІМ в залежності від тиску процесу і потужності випромінювання (при тривалості процесу = 10 хв)





а) $\rho=430.87-129.00\cdot X_2+36.97\cdot X_2^2-77.00\cdot X_1-3.03\cdot X_1^2-31.25\cdot X_2+33.75\cdot X_1+1.25\cdot X_2\cdot X_1-28.03$

б) $\sigma_{ст}=0.58+0.18\cdot X_1-0.13\cdot X_1^2-0.03\cdot X_2+0.08\cdot X_2^2-0.01\cdot X_1+0.08\cdot X_2-0.07\cdot X_1\cdot X_2-0.08$

Рисунок 5.8 Поверхня відгуку: а) середньої густини; б) міцності на стиск ТІМ в залежності від тривалості і тиску процесу (при потужності випромінювання 650 Вт)

Залежність середньої густини має область оптимальних значень (200 - 240 кг/м^3) при потужності випромінюванні 520 - 600 Вт, тривалості процесу 8,0 - 10,0 хв і тиску процесу 80 - 90 кПа. Область максимальних значень міцності на стиск (0,50 - 0,80 МПа) забезпечується при потужності випромінювання 450 - 600 Вт, тривалості процесу 6 - 10 хв і тиску процесу 75 - 90 кПа. Таким чином, при узагальненні результатів оптимізації за критеріями зменшення середньої густини та збільшення міцності на стиск отримано оптимальні значення технологічних параметрів: потужності випромінюванні 520 - 600 Вт, тривалості процесу 8,0 - 10,0 хв і тиску процесу 80 - 90 кПа. При цих параметрах забезпечується середня густина – 220 – 240 кг/м^3 і міцність на стиск – 0,6 - 0,8 МПа. Таким чином поєднання найбільш низької середньої густини при найбільш високому значенні міцності спостерігається при максимальних значеннях факторів, а саме: потужності випромінювання 650 Вт, тривалості процесу 10 хв та тиску 80 кПа, що погоджується з експериментальними даними.

5.4. Порівняння процесів отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів шляхом об’ємного і контактного омонолічування з застосуванням НВЧ випромінювання [304, 339-340]

Композиційні матеріали, виготовлені у вигляді виробів на основі зернистого продукту, ділять на матеріали з контактним і об'ємним омонолічуванням. Такий поділ проводять залежно від заповнення міжфазових порожнин зв’язуючим.

В даний час виділяють чотири основних напрямки виробництва пористих матеріалів:

- створення штучних пористих зернистих матеріалів з подальшим формуванням з них високопористих виробів [341-346];

- формування виробів з природніх пористих матеріалів шляхом додаткової поризації в процесі виготовлення [347-348];

- виробництво високопористих виробів з щільних штучних і природніх волокнистих і порошкоподібних матеріалів [349-350];

- створення шарів з пухких і сипучих матеріалів [351].

Для створення матеріалів із заданою високопористою структурою - застосовують кілька десятків способів в залежності від виду вихідної сировини і заданих властивостей виробів. Разом з тим можна виділити шість основних способів поризації: видалення пороутворювача, неплотна упаковка, контактне омонолічування, об'ємне омонолічування, створення комбінованих структур і спучення [352].

Контактне омонолічування. Даний спосіб широко використовується при виробництві теплоізоляційних та акустичних виробів. Він заснований на омонолічуванні зернистих і волокнистих елементів структури в місцях їх взаємного контакту за допомогою тонких клеючих прошарків. Ці прошарки створюють, вводячи в каркасоутворюючий матеріал малов'язкі композиції зв'язуючого - рівномірно і тонким шаром розподіляючи його по поверхні зерен або волокон; які потім призводять до стикання шляхом застосування до них невеликих пресуючих зусиль. Як зв'язуюче використовують рідкотекучі композиції (переважно водні розчини) полімерів, цементу, глини, рідинного скла. Контактне омонолічування здійснюють, застосовуючи різні технологічні способи розподілу зв'язуючого по поверхні структуроутворюючих елементів, формування виробів і видалення надлишків зв'язуючого з матеріалу. На властивості виробів, які отримують цим способом, істотно впливають реологічні характеристики зв'язуючих, їх здатність до склеювання, і методи введення в формувальну суміш.

Об'ємне омонолічування. Даний спосіб відрізняється від попереднього тим, що зв'язуючим заповнюють всі порожнечі між каркасоутворюючим матеріалом. У переважній більшості об'ємне омонолічування застосовують для отримання матеріалів з високопористих зерен. При цьому з метою збільшення загальної пористості матеріалу прагнуть застосовувати поліфракційні високопористі зерна, з тим щоб досягти їх найбільшої кількості в обсязі матеріалу. Другим ефективним прийомом підвищення пористості є застосування поризованного зв'язуючого (у вигляді піномаси).

Матеріал в цьому випадку отримують з комірчастою пористістю, що складається з пористості зерен і пористості зв’язуючого.

Створення комбінованих структур. Цим способом отримують високопористі вироби з двома видами пористості і більше: волокнисто-комірчастої, зернисто-комірчастої, волокнисто-комірчасто-капілярної і т. п. Метою створення комбінованих структур є збільшення загальної пористості виробів, підвищення їх міцнісних показників на згин. Цей спосіб включає безліч технологічних різновидів, що відрізняються послідовністю отримання пористих структур, а також сполученнями технологічних операцій.

У даній роботі композиційні теплоізоляційні матеріали були отримані шляхом створення комбінованих зернисто-пористих структур, так як було проведено спучення і гранульованого матеріалу, і рідинноскляного зв’язуючого. Створення монолітної високопористої системи із задовільними характеристиками міцності було досягнуто шляхом об'ємного омонолічування неспученного гранульованого напівфабрикату зв’язуючим на основі рідинного скла з наступним їх одночасним спученням.

Для порівняння ефективності способів омонолічування композиційних теплоізоляційних матеріалів були проведені дослідження з їх отримання шляхом об`ємного і контактного омонолічування.

При контактному способі омонолічування як каркасоутворюючий елемент застосовувався спучений гранульований заповнювач, проміжки між яким згодом заповнювалися рідинноскляним зв’язуючим, яке спучується і отверджується під впливом мікрохвильового випромінювання. При об`ємному способі омонолічування застосовувались сирі (не спучені) гранули. Під дією мікрохвильового випромінювання відбувалося одночасне спучення і гранул і зв`язуючого.

Технологія виготовлення композиційних теплоізоляційних піноматеріалів на основі рідинного скла об'ємним омонолічуванням включає наступні стадії:

1. Приготування РСК на основі рідинного скла і модифікуючої добавки - оксиду цинку у співвідношенні 100 мас.ч : 1,5 мас.ч відповідно.

2. Рідинна грануляція РСК у розчині $CaCl_2$ (35%-вий) і витримка гранул в розчині протягом 30-40 хв при температурі 25-30 °С.

4. Сушка отриманих гранул до досягнення матеріалом залишкової вологості ~ 50%.

5. Приготування РС зв'язуючого (рецептура наведена в таблиці 4.17).

6. Перемішування РС зв'язуючого і неспученного гранульованого матеріалу (у співвідношенні 1 : 1); формування виробу; спучення його під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 °С, протягом 8-10 хв.

Технологія виготовлення композиційних теплоізоляційних піноматеріалів на основі рідинного скла контактним омонолічуванням включає наступні стадії:

1. Приготування РСК на основі рідинного скла і модифікуючої добавки - оксиду цинку в співвідношенні 100 мас.ч : 1,5 мас.ч відповідно.

2. Рідинна грануляція РСК у розчині $CaCl_2$ (35%-вий) і витримка гранул в розчині протягом 30-40 хв при температурі 25-30 °С.

4. Сушка отриманих гранул до досягнення матеріалом залишкової вологості ~ 50%.

5. Спучення висушеного гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 °С протягом 6-8 хв.

6. Приготування РС зв'язуючого (рецептура наведена в таблиці 4.17).

7. Перемішування РС зв'язуючого і спученого гранульованого заповнювача (в співвідношенні 1,5 : 1); формування виробу; його спучення під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 °С, протягом 6-7 хв.

Для порівняння ефективності способів омонолічування композиційного матеріалу наведені дані втрат маси в процесі спучення для контактного і об'ємного омонолічування (рис. 5.9).

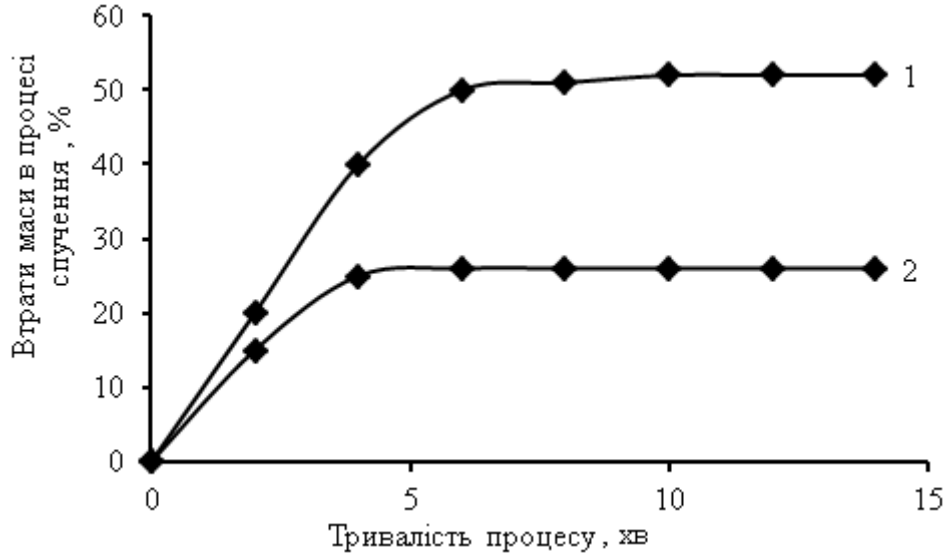


Рисунок 5.9 Залежність втрати маси матеріалу від тривалості спучення: 1 - об'ємне омонолічування; 2 - контактне омонолічування

Виходячи з даних, наведених на рис. 5.9, швидше процес спучення здійснюється при контактному типі омонолічування - постійне значення втрати маси матеріалу 25-26 % досягається на 4-й хв процесу. При об'ємному омонолічуванні, тобто одночасному спученні РС зв’язуючого і гранульованого напівфабрикату постійне значення маси матеріалу досягається на 7-й хв і втрати маси становлять 50-52 %. Вдвіче більше значення втрати маси в останньому випадку пояснюється перетворенням води на пару як у зв’язуючому, так і у гранулах, в той час як при контактному омонолічуванні використовуються заздалегідь спучені гранули, а пороутворення спостерігається тільки в рідинноскляному зв’язуючому. З цієї ж причини скорочується час досягнення матеріалом постійного значення маси.

При отриманні композиційних матеріалів шляхом контактного омонолічування велике значення має масове співвідношення кількості

гранульованого заповнювача до кількості зв’язуючого, тому що середня густина при зміні цього співвідношення також буде значно змінюватися. На рис. 5.13 наведена залежність середньої густини композиційного матеріалу від співвідношення гранул до зв’язуючого для обох типів омонолічування.

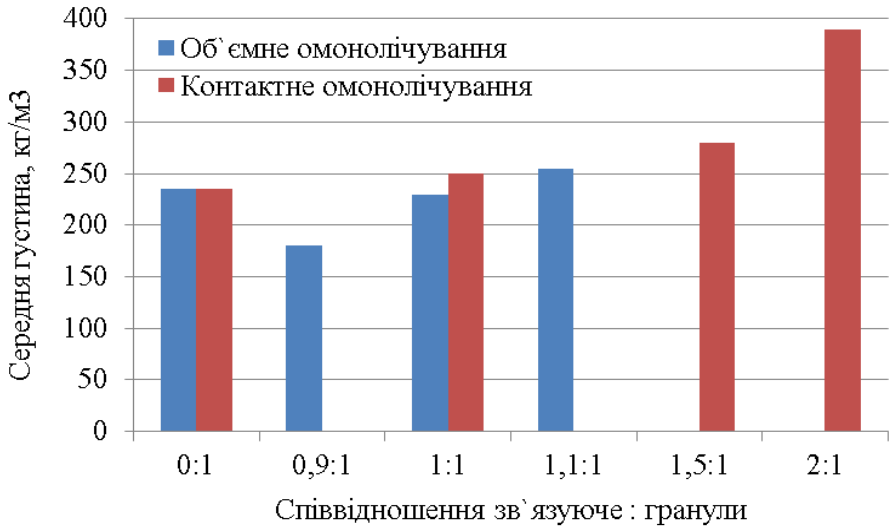


Рисунок 5.10 Залежність середньої густини композиційного матеріалу від співвідношення кількості зв’язуючого до гранульованого заповнювача

На наведеному графіку нульова точка (0:1) відповідає середній густині матеріалу, отриманому без застосування зв’язуючого, тобто спіканням тільки гранул. При такому способі отримання теплоізоляційного матеріалу утворюється значна кількість великих пустот в міжгранульному просторі, що негативно позначається на їх властивостях. Введення зв’язуючого дозволяє домогтися заповнення міжгранульного простору і пустот, тим самим зміцнити матеріал і знизити його водопоглинання і гігрокопічність.

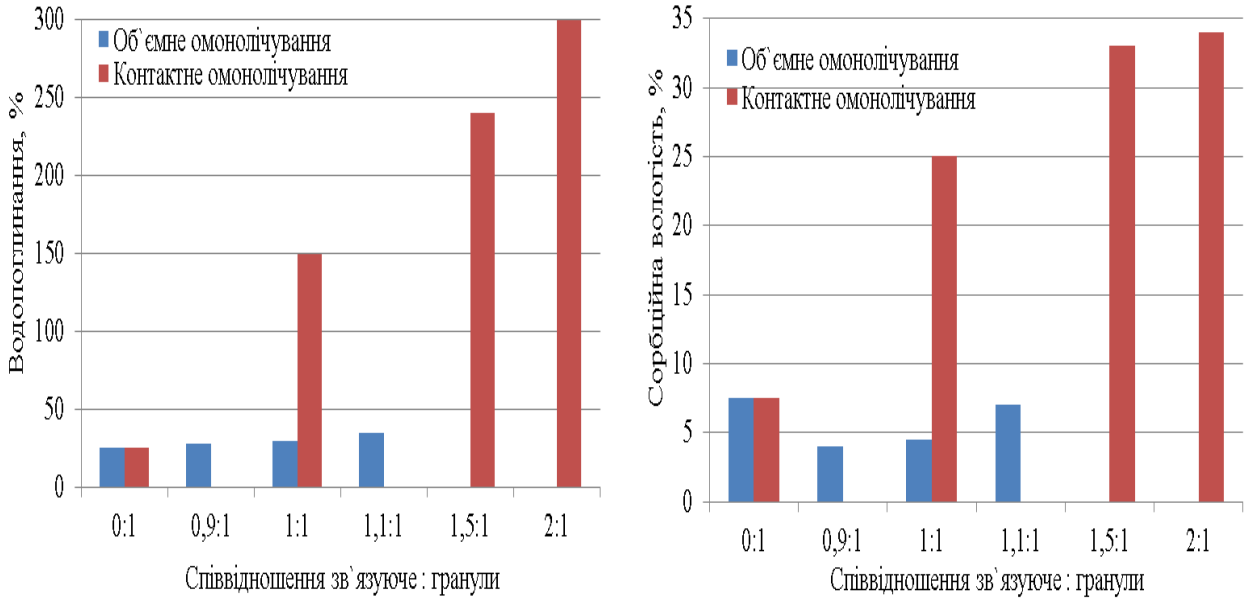
Як видно з рис. 5.10, при збільшенні кількості зв’язуючого щодо гранульованого матеріалу, середня густина також збільшується. При об'ємному омонолічуванні для досягнення однорідної структури матеріалу потрібна невелика кількість зв’язуючого, яке рівномірно заповнює порожнечі між гранулами, що спучуються. При найвищому співвідношенні зв’язуючого до гранульованого заповнювача – 1,1 : 1 середня густина зразка становить 250-260 кг/м^3. У разі контактного омонолічування при найвищому

співвідношенні зв’язуючого до гранульованого заповнювача – 2 : 1 середня густина досягає значення 380-400 кг/м^3. Тобто при зростанні кількості зв’язуючого щільність упаковки гранул падає, оскільки відстань між каркасоутворюючими елементами (гранулами) збільшується, що призводить до утворення великих порожнеч при спученні зв’язуючого і їх схлопуванні, середня густина матеріалу при цьому значно зростає, через осідання спученої системи після завершення процесу.

При співвідношенні гранульованого заповнювача до зв’язуючого 1 : 1 для контактного омонолічування середня густина матеріалу найнижча – 245 кг/м^3, однак отриманий зразок має незадовільний зовнішній вигляд, тому що верхній шар гранул має погане покриття зв’язуючим. Порівняно низькою середньою густиною в поєднанні з задовільним зовнішнім виглядом характеризується матеріал, отриманий при співвідношенні кількості зв’язуючого до гранул 1,5 : 1 - 270-290 кг/м^3.

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що при отриманні композиційних матеріалів шляхом об'ємного омонолічування скорочується витрата зв'язуючого (співвідношення зв'язуючого до гранул становить 1:1), а матеріал характеризується більш низькою середньою густиною – 220-240 кг/м^3, задовільним зовнішнім виглядом, високою міцністю завдяки склеюванню гранул між собою і рівномірному заповненню порожнин між гранулами спученим зв’язуючим.

Одними з визначальних характеристик для теплоізоляційних матеріалів є водопоглинання і сорбційна вологість (гігроскопічність), оскільки надмірне поглинання матеріалом вологи призводить до погіршення його теплоізоляційних характеристик. На рис. 5.11 наведені показники водопоглинання і сорбційної вологості для матеріалів, отриманих контактним і об'ємним омонолічуванням.

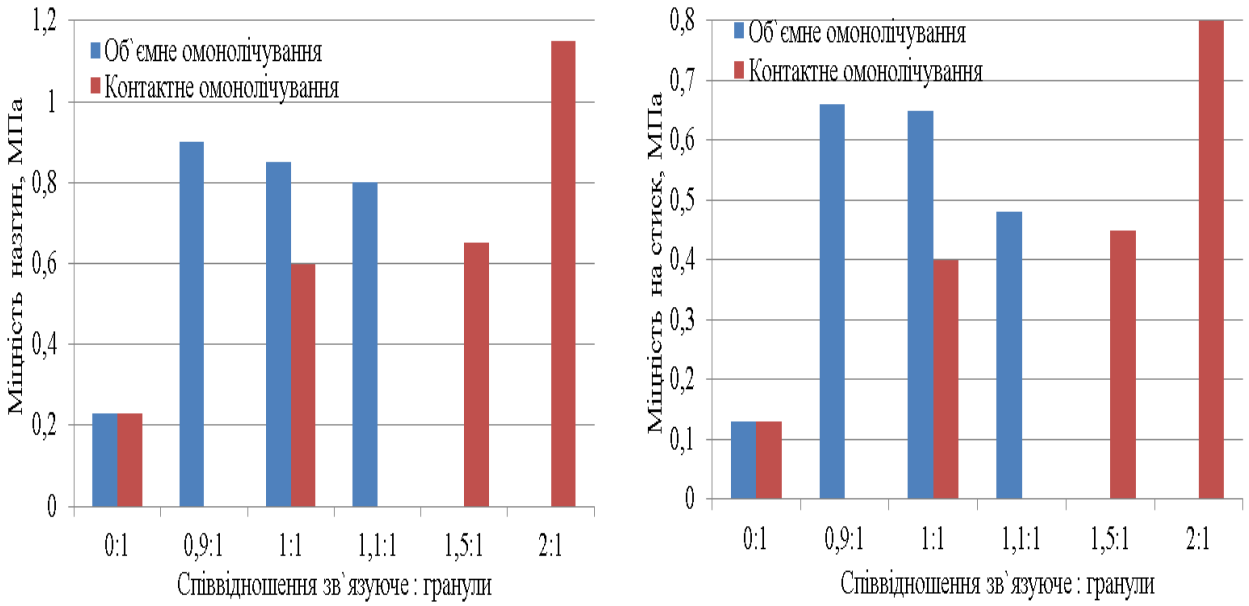


а) б)

Рисунок 5.11 Залежність водопоглинання (а) і сорбційної вологості (б) композиційного матеріалу від співвідношення зв’язуючого до гранульованого заповнювача

Не дивлячись на те, що матеріал, отриманий спіканням тільки гранул (0:1), характеризується низькими показниками водопоглинання і сорбційної вологості, він має і низьку міцність і незадовільний зовнішній вигляд. Як видно з даних рис. 5.14, у разі контактного омонолічування при збільшенні кількості зв’язуючого до гранульованого заповнювача 2:1 водопоглинання і сорбційна вологість зростає відповідно до 290-300 % і 33-35 %. Більш низька адгезія РСК до спучених гранул зумовлює утворення великої кількості порожнеч у міжгранульному просторі, що викликає надмірне поглинання води та її пари з навколишнього середовища. Для матеріалів, отриманих об'ємним омонолічуванням, показники водопоглинання і сорбційної вологості на порядок нижчі: при збільшенні кількості зв’язуючого до гранул 1,1:1 показники зростають до 34-35 % і 4-5 %. Завдяки одночасному спученню гранул і зв’язуючого утворюється щільна упаковка гранул, а міжгранульний простір заповнений спученим зв’язуючим дрібної пористості, що запобігає активному поглинанню води та її пари.

На рис. 5.12 наведені залежності міцності ТІМ від співвідношення рідинноскляного зв’язуючого до гранульованого заповнювача.



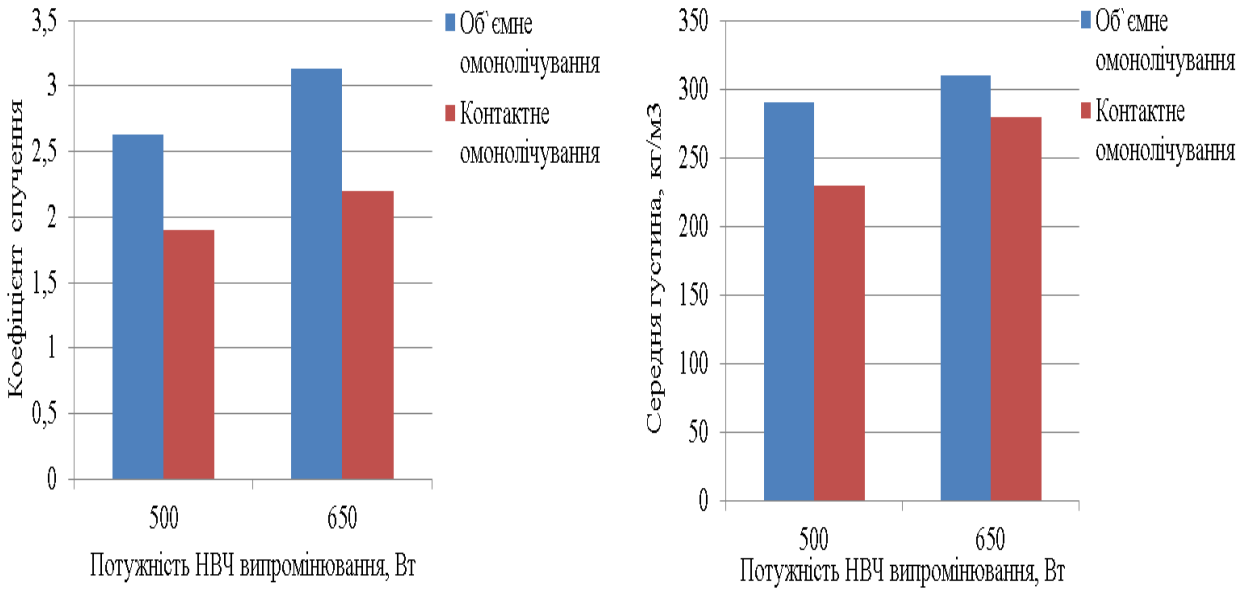
а) б)

Рисунок 5.12 Залежність міцності композиційного матеріалу на стиск (а) і на згин (б) від співвідношення зв’язуючого до гранульованого заповнювача

Порівнюючи зразки, отримані при однаковому співвідношенні гранульованого заповнювача до зв’язуючого – 1 : 1 як для об'ємного, так і контактного омонолічування (середня густина зразків практично рівна і становить 220-240 кг/м^3 і 240-260 кг/м^3 для об'ємного і контактного омонолічування відповідно), можна відзначити, що у разі об'ємного омонолічування міцність має вище значення і на згин становить 0,8-0,9 МПа, тоді як при при контактному - 0,6-0,65 МПа, а на стиск 0,6-0,7 і 0,4-0,45 МПа відповідно. Застосування неспучених, «сирих» гранул в першому випадку обумовлює щільну упаковку гранул при збільшенні їх об’єму в процесі спучення, а поризоване зв’язуюче заповнює міжгранульні порожнечі, і при цьому не тільки покращує теплотехнічні властивості матеріалу, а і зміцнює його. При контактному омонолічуванні, коли використовуються заздалегідь

спучені гранули, міцність теплоізоляційного матеріалу нижче, тому що гранули нерівномірно розподіляються в шарі зв'язуючого, при цьому низька адгезія між компонентами суміші спричиняє руйнування зразків в місцях контакту гранул і зв'язуючого. Високі показники міцності ТІМ, отриманого контактним омонолічуванням при співвідношенні зв`язуючого до гранул 2:1, пояснюються високою середньою густиною матеріалу, обумовлену осіданням спученого зв`язуючого при остиганні.

Для визначення ефективності того чи іншого способу омонолічування були проведені дослідження зі спучення зразків при різних потужностях НВЧ випромінювання. На рис. 5.13 показана залежність коефіцієнта спучення (а) і середньої густини (б) від потужності НВЧ випромінювання для контактного (співвідношення гранульованого заповнювача до зв'язуючого 1:1,5) і об'ємного (співвідношення гранульованого заповнювача до зв'язуючого 1:1) омонолічування. Співвідношення компонентів суміші були обрані, виходячи з отриманих даних за найнижчою середньою густиною.



а) б)

Рисунок 5.13 Залежність коефіцієнта спучення (а) і середньої густини (б) композиційного матеріалу від потужності НВЧ випромінювання

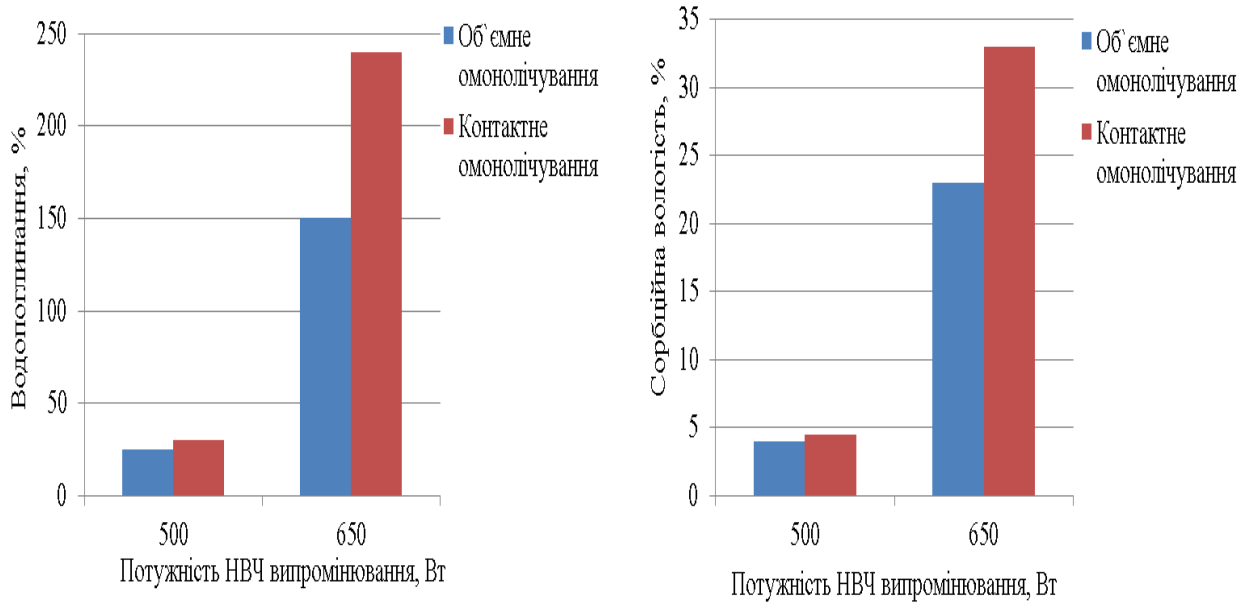
Виходячи з даних рис. 5.13 (а), при об'ємному способі омонолічування композиційного матеріалу коефіцієнт спучення при максимальній потужності НВЧ випромінювання найвищий ~ 3,0 в порівнянні з контактним омонолічуванням, при якому коефіцієнт спучення при 650 Вт становить ~ 2,2. Так, при одночасному спученні гранульованого заповнювача і зв'язуючого утворюється рівномірна пориста структура, оскільки в процесі поризації гранули склеюються між собою, а міжгранульний простір рівномірно заповнюється поризованим зв’язуючим.

При контактному омонолічуванні рівномірне заповнення міжгранульного простору ускладнюється сферичною формою гранул і їх практично гладкою поверхнею, внаслідок чого спостерігається низька адгезія зв’язуючого до гранульованого заповнювача, невпорядкований розподіл гранул в шарі зв’язуючого, і осідання спученої маси.

Дані рис. 5.13 (б) говорять, що при спученні композиційних матеріалів шляхом об'ємного омонолічування вдається досягти більш низької середньої густини матеріалу (220-240 кг/м^3 при потужності НВЧ випромінювання 650 Вт) завдяки рівномірному вивільненню молекулярно зв'язаної води в процесі спучення зі структури і гранул, і зв’язуючого. В результаті отримали переважно дрібнопористу структуру замкненого типу.

Як зазначалося раніше, при контактному омонолічуванні спостерігається слабка адгезія між зв’язуючим і спученим гранульованим заповнювачем, що призводить не тільки до осідання спученої системи і підвищення середньої густини, а й до крихкості зразків і зниження їх міцності. Крім того, для досягнення монолітної структури необхідно застосовувати більш високу кількість зв’язуючого, ніж при об'ємному омонолічуванні, що також призводить до обтяжування зразка. При потужності мікрохвильового випромінювання 650 Вт середня густина контактно омоноліченого матеріалу становить 270-290 кг/м^3.

На рисунку 5.14 наведені характеристики водопоглинання і сорбційної вологості при отриманні композиційних матеріалів при різних потужностях НВЧ-випромінювання.



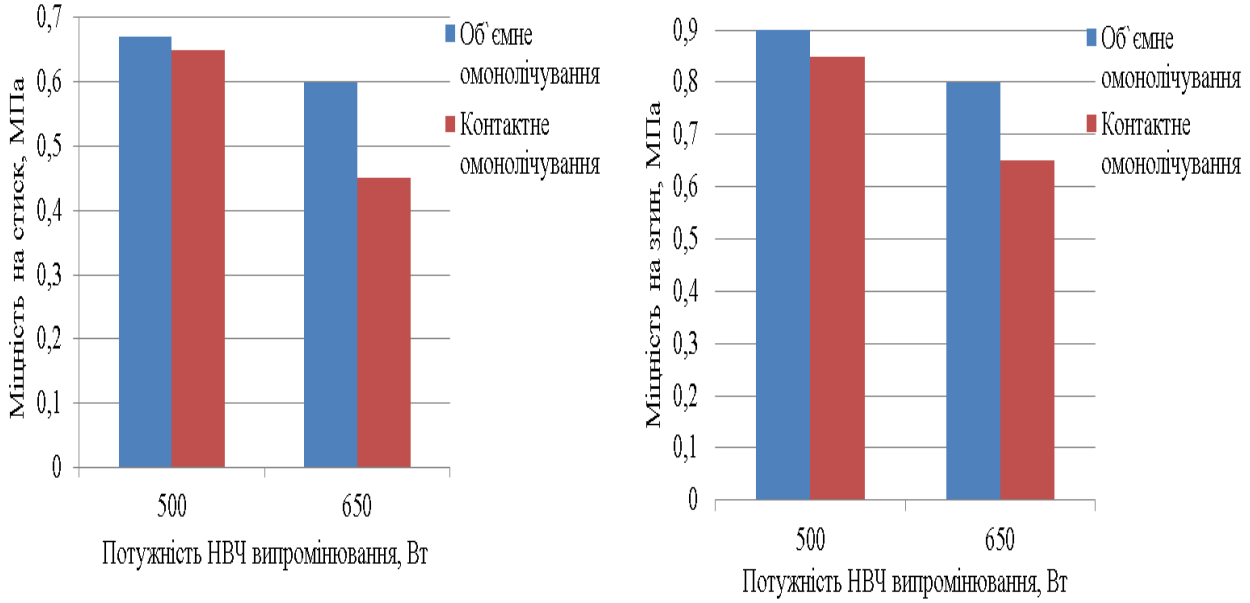
а) б)

Рисунок 5.14 Залежність водопоглинання (а) і сорбційної вологості (б) композиційного матеріалу від потужності НВЧ випромінювання

Як видно з рис. 5.14, при збільшенні потужності НВЧ випромінювання здатність РСК до поризації зростає, при спученні збільшується пористість матеріалу, отже, показники водопоглинання і сорбційної вологості також зростають, як для об'ємного, так і контактного видів омонолічування. При зміні потужності НВЧ випромінювання від 500 Вт до 650 Вт водопоглинання збільшується від 150 % до 240 %, гігроскопічність зростає від 23 % до 33 % для матеріалів, отриманих контактним способом омонолічування. При одночасному спученні гранул і зв’язуючого, тобто об'ємному омонолічуванні, при збільшенні НВЧ потужності водопоглинання змінюється від 25 до 30 %, сорбційна вологість практично не змінюється і складає 4-5 %, тобто дані показники на порядок менше, ніж у разі контактного омонолічування. Нерівномірний розподіл гранул в шарі

зв’язуючого, утворення великих порожнеч і пор, які схлопуються, при контактному омонолічуванні призводять до низького опору матеріалу дії води та її пари, що негативно позначається на його теплоізоляційних властивостях.

Міцнісні властивості композиційних матеріалів, при різних потужностях НВЧ випромінювання, наведені на рис. 5.15.



а) б)

Рисунок 5.15 Залежність міцності композиційого матеріалу на стиск (а) і на згин (б) від потужності НВЧ випромінювання

Як видно з даних рис. 5.15, виготовлення композиційних матеріалів об'ємним омонолічуванням передбачає їх отримання з більш високою міцністю, ніж при контактному способі у разі практично аналогічних значень середньої густини, які при потужності мікрохвильового випромінювання 650 Вт складають 220-240 кг/м^3 і 270-290 кг/м^3 для об'ємного і контактного омонолічування відповідно. При одночасному спученні сирих гранул і зв’язуючого міцність на згин становить 0,8-0,9 МПа. У той же час при виготовленні матеріалів шляхом змішування зв’язуючого зі спученим гранульованим заповнювачем - 0,6-0,7 МПа. Нерівномірна структура матеріалу, усадкові явища, а також утворення великих пор і їх схлопування

призвели до зниження міцності при контактному омонолічуванні. Також вище для зразків, отриманих об'ємним омонолічуванням має показник міцності на стиск, який становить 0,6-0,7 МПа. Одночасне спучення гранул зі зв’язуючим дозволило отримати матеріал монолітної, рівномірнопористої структури з високими фізико-механічними показниками. При контактному омонолічуванні і потужності 650 Вт було отримано матеріал з міцністю на стиск 0,4-0,5 МПа, що говорить про зниження міцнісних характеристик матеріалу, для виготовлення якого застосовують заздалегідь спучений гранульований заповнювач.

У таблиці 5.6 порівнюються характеристики композиційних матеріалів, отриманих контактним і об'ємним омонолічуванням.

Таблиця 5.6 - Властивості композиційного матеріалу, отриманого контактним і об'ємним омонолічуванням

Найменування показника	Значення показника	
	Об’ємне омонолічування (співвідношення гранул до зв`язуючого 1:1)	Контактне омонолічування (співвідношення гранул до зв`язуючого 1:1,5)
Середня густина, кг/м^3	220-240	270-280
Водопоглинання, %	30-31	230-240
Сорбційна вологість, %	4-5	33-34
Міцність на згин, МПа	0,8-0,9	0,6-0,7
Міцність на стиск, МПа	0,6-0,7	0,4-0,5
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,05-0,055	0,06-0,065

На рис. 5.16 наведені порівняльні фотографії зразків, отриманих об'ємним і контактним омонолічуванням.

а)

б)

в)

г)

д) е)

Рисунок 5.16 Зовнішній вигляд композиційних матеріалів, отриманих об'ємним (а, в, д) і контактним (б, г, е) омонолічуванням: а, б - верхня поверхня; в, г - нижня поверхня; д, е - вигляд збоку

Як видно з наведених на рис. 5.16 фотографій, при отриманні теплоізоляційних матеріалів контактним омонолічуванням готові зразки характеризуються нерівномірним розподілом спучених гранул в шарі зв’язуючого (б, г), нерівною як верхньою, так і нижньою поверхнями. В процесі спучення гранули осідають на дні форми, спучена композиція є нестійкою і також осідає, при цьому утворюються великі порожнечі і ділянки суцільного зв’язуючого без гранульованого заповнювача, що призводить до зниження міцності матеріалу.

У той же час зразки, отримані шляхом об'ємного омонолічування, характеризуються більш рівною поверхнею (а, в, д), повним покриттям гранул зв’язуючим (а), щільною упаковкою гранул і рівномірним розподілом зв’язуючого у міжгранульному просторі (в, д).

Таким чином, отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів шляхом контактного омонолічування має на увазі збільшення співвідношення зв’язуючого до гранульованого матеріалу (1,5:1), порівняно з об'ємним омонолічуванням (1 : 1), тому що необхідно досягти монолітної структури матеріалу і рівномірного покриття шару гранул. Збільшена кількість зв’язуючого обважнює матеріал. Якщо порівнювати матеріали з однаковою середньою густиною, то матеріали, отримані об'ємним омонолічуванням характеризуються більш високими показниками міцності завдяки щільній упаковці гранул і рівномірному розподілу зв'язуючого.

Отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів шляхом об'ємного омонолічування, тобто одночасним спученням гранул і РС зв’язуючого, дозволяє запобігти усадковим явищам, утворенню тріщин, осіданню спученої композиції і утворенню великих пор, завдяки щільній упаковці гранул, які склеюються між собою і рівномірному розподілу спученого зв’язуючого, що заповнює міжгранульний простір. Як наслідок, матеріал характеризується більш високими фізико-механічними показниками (міцність на згин 0,8-0,9 МПа, на стиск - 0,6-0,7 МПа при середній густині 220-240 кг/м^3), при цьому опір поглинанню води та її пари на порядок вищій,

а коефіцієнт теплопровідності нижче - 0,05-0,055 Вт/м·К, порівняно з 0,06-0,065 Вт/м·К при контактному омонолічуванні. При врахуванні всіх зазначених параметрів, композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідинного скла доцільніше виготовляти шляхом об'ємного омонолічування.

5.5 Технологія ТІМ на основі рідинного скла для промислового виробництва

5.5.1 Технологія гранульованих ТІМ [353]

Отримання рідинноскляних гранул може реалізовуватись за існуючою технологічного схемою виробництва склопора, яка полягає у наступному: суміш рідинного скла з модифікуючою добавкою готується у змішувачах вертикального типу. Після досягнення однорідності вона перекачується у видатковий бак, потім у гранулятори і далі крізь філь`єрну пластину самопливом у вигляді крапель надходить у ванну гранулятора, заповнену розчином хлористого кальцію. Гранули, що утворилися, осідають на сітку конвеєра й виносяться нею в приймальний пристрій гранулятора, з якого безперервним потоком через пересипний пристрій попадають у сушильний барабан. У сушильному барабані гранули висушуються за температури 85 – 90 °С впродовж 10 - 20 хв, до вологості 27 - 30% і надходять по трубопроводу у видатковий бункер печі киплячого шару для спучення, що здійснюється за температури 350 - 500 ^{0}С впродовж 1 - 3 год. [50]. Однак для реалізації такої технологічної схеми необхідна дорога стаціонарна установка.

В даній роботі пропонується нова технологічна схема отримання рідинноскляних гранул, що реалізується з використанням мобільної установки, яка складається з генератора, компресора, електричного розпилювача для текстурованого фарбування. Розпилення РСК у ванну з отверджуючим розчином хлориду кальцію проводиться за допомогою електричного розпилювача для текстурованого фарбування GRACO RTX 1500 і пістолета для розпилення GRACO для однокомпонентних систем, робота яких здійснюється за допомогою повітряного клиноремінного компресору і бензомоторного генератору.

Така схема відрізняється більш простою технологією отримання гранул та може здійснюватись безпосередньо на будівельному майданчику.

Спочатку готується суміш рідинного скла з оксидом цинку у ємності для змішування. Потім вона завантажується у фарборозпилювач і за допомогою пістолета-розпилювача крізь форсунку певного діаметра проводиться розпилювання суміші у ванну з отверджуючим розчином хлористого кальцію, густина якого повинна бути 1,29 – 1,35 г/см^3. Потрапляючи в отверджуючий розчин, краплі утворюють гранули (бісер) із зміцненим поверхневим шаром, що представляє собою кремнегель, який містить адсорбований оксид кальцію. Зміцнення верхнього шару гранул в отверджуючому розчині відбувається в часі й залежить від температури розчину. Оптимальним параметром формування гранул з міцним поверхневим шаром є 30 - 40- хвилинне перебування їх в отверджуючому розчині за температури розчину 25 - 30°С. Після витримки гранул у розчині проводиться їхня попередня сушка на повітрі впродовж 24 год., або в сушарній шафі при температурі 50-60°С протягом 1 год., або в НВЧ установці при протужності випромінювання 300 Вт протягом 10 хв, до досягнення матеріалом залишкової вологості ~ 50%. Наступна сушка, спучення й отвердження гранул відбувається в НВЧ-установці на протязі 6 – 7 хв при потужності випромінювання 650 Вт, яка відповідає температурі 115-120 ^{o}С, що значно менше температури спучення зерен склопора і силіпора.

Саме за такою технологією була випущена дослідна партія гранульованого матеріалу на ТОВ «Хімекселен». Акт наведений у додатку В.

5.5.2 Технологія композиційних ТІМ отриманих при температурі навколишнього середовища

Технологія виготовлення композиційних ТІМ при температурі навколишнього середовища на основі РС включає наступні стадії:

1. Приготування рідинноскляної композиції згідно обраної рецептури для гранул.
2. Гранулювання РСК у розчині хлориду кальцію.

3. Витримка гранул в розчині протягом 30-40 хв при температурі 25-30 °С.

4. Сушка отриманих гранул на повітрі впродовж 24 год., або в сушарній шафі при температурі 50-60 °С протягом 1 год., або в НВЧ установці при протужності випромінювання 300 Вт протягом 10 хв, до досягнення матеріалом залишкової вологості ~ 50%.

5. Приготування РС зв'язуючого обраної рецептури для композиційного матеріалу холодного спучення. Перемішування зв'язуючого за допомогою мішалки протягом 1-2 хв.

6. Перемішування РС зв'язуючого і гранульованого заповнювача (в співвідношенні 2,5:1) за допомогою мішалки протягом 1-2 хв.

7. Формування виробу в певних формах, спучення і сушка виробу в формі при температурі навколишнього середовища.

8. Вилучення виробу з форми через 40 – 50 хв після закінчення процесу спучення.

9. Остаточна сушка матеріалу протягом 7 – 10 діб на повітрі.

5.5.3 Технологія композиційних ТІМ отриманих в умовах НВЧ випромінювання [354]

Блок-схема отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів представлена на рис. 5.17.

Згідно із запропонованою схемою технологія виготовлення композиційних ТІМ на основі РС під дією НВЧ випромінювання включає наступні стадії:

1. Приготування рідинноскляної композиції згідно обраної рецептури для гранул.

2. Гранулювання РСК у розчині хлориду кальцію.

3. Витримка гранул в розчині протягом 30-40 хв при температурі 25-30 °С.

4. Сушка отриманих гранул на повітрі впродовж 24 год., або в сушарній шафі при температурі 50-60 °С протягом 1 год., або в НВЧ

установці при протужності випромінювання 300 Вт протягом 10 хв, до досягнення матеріалом залишкової вологості ~ 50%.

5. Приготування РС зв'язуючого обраної рецептури для композиційного матеріалу. Перемішування зв'язуючого за допомогою мішалки протягом 1-2 хв.

6. Перемішування РС зв'язуючого і неспученного гранульованого напівфабрикату (у співвідношенні 1:1);

7. формування виробу та його спучення в НВЧ-установці при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 °С, протягом 8-10 хв.

8. Вилучення виробу з форми.

Саме за такою технологічною схемою була випущена дослідна партія композиційного теплоізоляційного матеріалу на ТОВ «Хімекселен». Акт наведений у додатку В.

Висока вогне- і термостійкість та здатність зберігати свою форму дозволяють використовувати розроблені теплоізоляційні матеріали в наступних сферах:

- для теплоізоляції енергетичного обладнання;
- для ізоляції труб побутових печей і камінів;
- з метою захисту стін, розташованих поруч з димоходами;
- як жаростійка парова ізоляція газоходів, котлів та термічних печей промислового призначення.

При використанні такої теплоізоляції збільшується економія енергоресурсів і термін служби агрегатів.

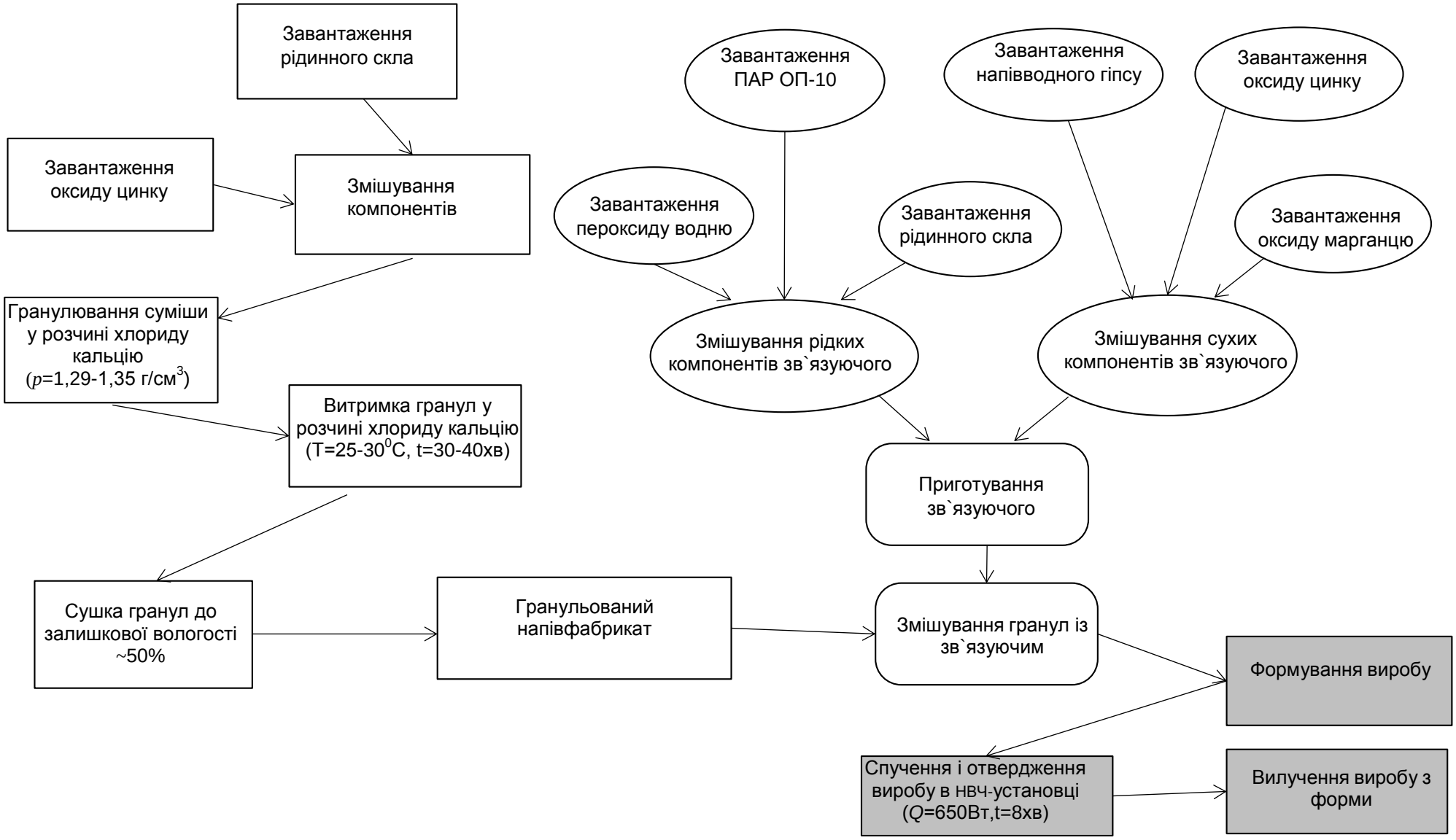


Рисунок 5.17 Принципова технологічна схема виробництва композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання

5.6 НВЧ установки промислового призначення

На даний час існують НВЧ-установки різних моделей. Наряду з класичними камерними НВЧ-печами у промисловості застосовуються безперервно працюючі сушильні та нагрівальні установки. Так існують конвеєрні НВЧ-установки, які застосовують переважно для процесів сушки (рис. 5.18 а). Вони складаються із великої кількості магнетронів і циліндричної МХ камери. Вологе повітря відсмоктують з печі за допомогою систем відкачування. Такі установки можуть бути застосовані для сушки та спучення гранульованого матеріалу. Для сушки або нагріву виробів великого розміру застосовують переважно камерні НВЧ-установки періодичної дії (рис. 5.18 б). НВЧ енергія виробляється в них 38 магнетронами, які розташовані по обидва боки камери, щоб гарантувати рівномірних нагрів, також з обох боків знаходяться системи вентиляції. Такі камери застосовують для сушки кераміки, нагріву каучуків [355].

а) б)

Рисунок 5.18 - НВЧ-установки: конвеєрна (а), камерна (б)

Даний тип установок пропонується використовувати для виготовлення теплоізоляційних виробів різної конфігурації. Структура такої печі наведена на рис. 5.19.

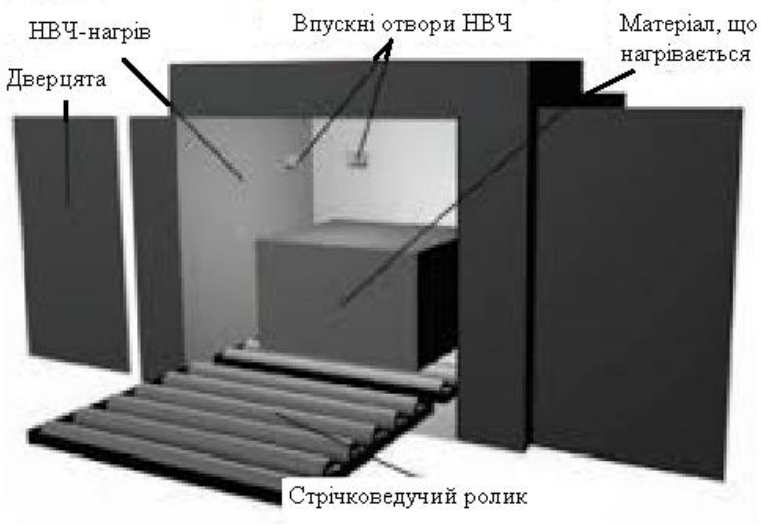


Рисунок 5.19 – Структура камерної НВЧ печі

Форма для виготовлення виробів повинна бути розбірною та виготовлена з радіо-прозорого матеріалу (який не поглинає НВЧ випромінювання), наприклад з фторпласту. Для видалення пари у верхній кришці форми повинні бути отвори [356].

Для сушки та спучення гранульованого матеріалу можуть бути також застосовані установки «Vermic», які використовуються для спучення вермікуліту (рис.5.20).

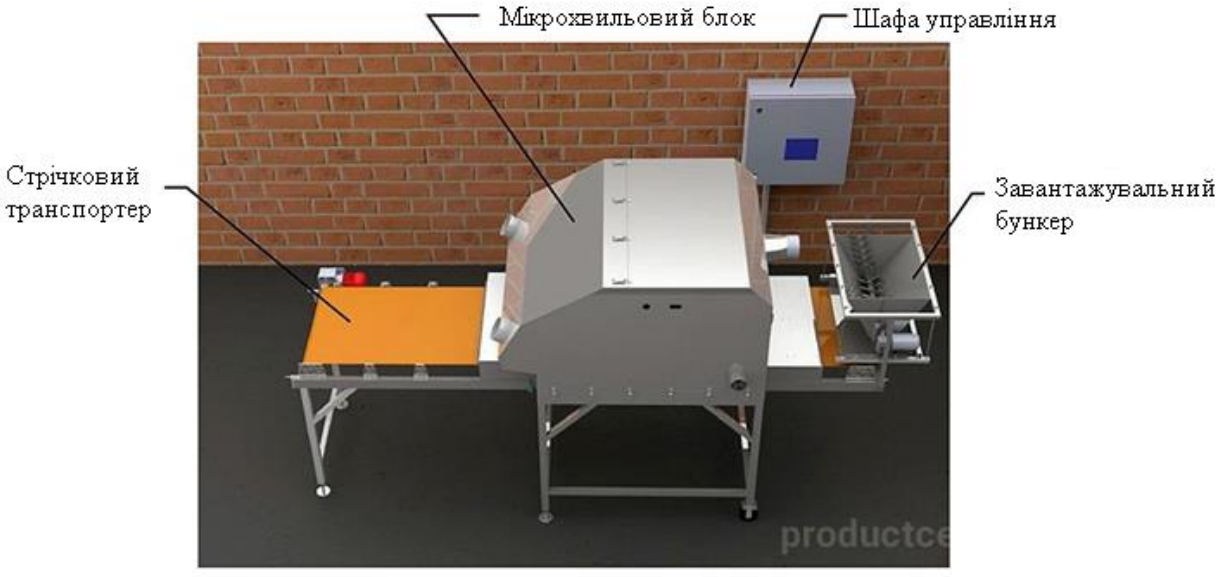


Рисунок 5.20 – Установка «Vermic»

Слідь зауважити, що температура свучення вермікуліту під дією НВЧ випромінювання не перевищує 300 ^{0}С, тоді, як у разі традиційної технології вона сягає значення порядка 800 ^{0}С [357].

5.7 Порівняння отриманих композиційних ТІМ з найпоширеними матеріалами, що випускаються промисловістю [358]

Дослідження ринку теплоізоляції України показало, що на теперішній час крупних виробників теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла в плитній формі та у формі теплоізоляційних виробів іншої конфігурації немає. Випускаються переважно гранульовані матеріали, які використовують як теплоізоляційні засипки, або як заповнювачі для ніздрюватих бетонів. Існує ряд малих підприємств, які реалізують експериментальні технології виробництва таких матеріалів на основі зернистого заповнювача та різних видів зв`язуючого. Наприклад обжиговий склосилікат, який отримують на основі гранул склопора контактно омонолічених рідинним склом [358], теплоізоляційний матеріал ніздрюватої структури на основі заповнювача з натрієвого рідинного скла, метакаоліну та силікатвіміщуючих відходів виробництва металічного кремнію та реакційних сумішей, що спучуються [81-83], теплоізоляційні матеріали на основі модифікованих алюмосилікатних композицій та штучних пористих заповнювачів [84-87], теплоізоляційні матеріали на основі лужних алюмосилікатних композицій та легкого заповнювача сіопору [88], теплоізоляційні поризовані бетони на основі спінених алюмосилікатних в`яжучих речовин та перлітового піску [89-90] та інші.

Найпоширенішим теплоізоляційним матеріалом, що широко виробляється промисловістю, з найбільш оптимальним комплексом експлуатаційних характеристик з усіх представлених на ринку теплоізоляційних матеріалів на теперішній час є піноскло. Отже порівняти досліджений композиційний матеріал пропонується з піносклом та алюмосилікатними матеріалами із легкими заповнювачами найбільш близькими за середньою густиною до розробленого ТІМ. За хімічним

складом дані матеріали є на 100% неорганічними матеріалами, не містять і не виділяють ніяких небезпечних речовин, на відміну від мінераловатних виробів не є джерелом ні канцерогенних волокон ні пари токсичних органічних зв`язуючих сполук, повністю негорючі та мають необмежений термін експлуатації.

Порівняльні властивості даних матеріалів наводяться в таблиці 5.7.

Таблиця 5.7 – Порівняльні технічні характеристики ТІМ

Найменування показника	Значення показника				
	Вимоги ДСТУ Б В.2.6-189:2013	Розроб-лений компози-ційний матеріал	Алюмосилікатний композиційний матеріал на основі сіопору [87]	Алюмосилікатний композиційний матеріал на основі гранул з РС [88]	Піноскло [359]
1	2	3	4	5	4
Середня густина, кг/м^3	н/б 800	220-240	250-266	200-220	115-145
Водопоглинання, %	-	28-32	-	10	н/б 1,5
Сорбційна вологість, %	н/б 12	4-5	-	-	паронепро-никний
Коефіцієнт розм`ягшення	-	0,65-0,75	0,7-0,94	0,7-0,9	-
Міцність на згин, МПа	-	0,8-0,9	-	5,8-7,4	-
Міцність на стиск, МПа	н/м 0,2	0,6-0,7	0,735-0,98	2,3-4,5	$\geq 0,7$
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	н/б 0,078	0,05-0,055	0,051-0,06	0,041-0,065	$\leq 0,052$
Максимальна температура експлуатації, ^{0}С	н/м 60	650	700	600	460

Порівняно з технологією отримання алюмосилікатних матеріалів дана технологія характеризується наступними перевагами:

1) Відсутність у необхідності хімічної модифікації рідинного скла алюмовмісними компонентами, які мають високу вартість, впродовж тривалого часу (1-6 діб), що у свою чергу викликає необхідність у введенні часто великої кількості компонентів, додаткових технологічних операцій та зберіганні приготованих композицій. В розробленій технології модифікація рідинноскляної матриці відбувається надвисокочастотним випромінюванням без значних змін технологічного процесу і необхідності застосування додаткових компонентів.

2) Випал алюмосилікатної матриці відбувається впродовж тривалого часу (1-6 год.) за високих температур, мінімум 300 ^{0}С. Тривалість процесу отримання ТІМ під дією НВЧ випромінювання 8-10 хв при температурі 115-120 ^{0}С.

Переваги мікрохвильової технології спучення композиційних ТІМ порівняно з піносклом та технологією його виробництва :

1) Спрощена схема спучення маси з рідинного скла при розкладанні пероксиду водню під дією оксиду марганцю. Механізм реакції газо- і піноутворення піноскла досить складний і не обмежується тільки реакцією окислення вуглецю киснем повітря, більш важливу роль відіграють окислювально-відновні процеси взаємодії вуглецю з компонентами розм'якшеного скла. Застосовують з цією метою відходи звичайного скла або гірські породи з підвищеним вмістом лугів: трахіт, сієніт, нефелін, обсидіан, вулканічний туф. Як газоутворювачі застосовують кам'яновугільний кокс, антрацит, вапняк, мармур.

2) Процес отримання пропонованого матеріалу порівняно простий: отримання гранул, приготування зв’язуючого, змішування гранул і зв’язуючого, спучення під дією НВЧ випримінювання. Виробництво ж якісного блокового (плитного) піноскла (а тим більше фасонних виробів з нього) вважається вельми технічно непростим завданням. Причиною тому є складність фізико-хімічних процесів безпосередньо при спінюванні, а також строгі вимоги до процесів фіксації і охолодження (відпалу) готової піни.

3) Пропонований матеріал можливо спучувати при температурі 115-120 ^{o}C під дією мікрохвильового випромінювання, в той час як піноскло отримують обпалюванням скломаси при температурі близько 1000 ^{o}C. Тривалість процесу спучення і сушки ТІМ – до 10 хв, тоді як спінювання і обжиг піноскла триває 1,5-2 год.

4) Найвища температура експлуатації піноскла – 450 ^{o}C, оскільки за температури ~500 ^{0}C починається розм`якшення скла, в той час як пропонований матеріал можливо використовувати при температурі до 650 ^{o}C без його руйнування.

Мікрохвильові технології, обладнання, а також отриманий з їх застосуванням продукт є екологічно чистими, тому що майже відсутні викиди в атмосферу шкідливих речовин. Мікрохвильова установка створює комфортні умови для обслуговуючого персоналу та не шкодить навколишньому середовищу.

При розробці конструкції мікрохвильових установок значну увагу приділяється питанню зниження рівня електромагнітного випромінювання. Спеціалістами сертифікованої лабораторії метрологічного забезпечення ВАТ «АТ НДІ радіотехнічних вимірювань» були проведені вимірювання рівня електромагнітного випромінювання базової конструкції мікрохвильової установки інституту монокристалів. Дані вимірів склали 2 мкВт/см^2 на висоті 1 м від полу і на відстані 0,5 м від НВЧ-генератора. За санітарними нормами (Державні санітарні норми і правила захисту населення від впливу електромагнітного випромінювання. Наказ МОЗ України від 01.08.96 № 239) ця величина не повинна перевищувати 10 мкВт/см^2. Тобто, рівень електромагнітного випромінювання установки в п’ять разів нижчий за нормативний.

Таки чином завдяки розробленій НВЧ технології отримання композиційних ТІМ на основі рідинного скла можна досягти рівня властивостей піноскла та алюмосилікатів при зниженні витрат на виробництво, що підтверджується техніко-економічними розрахунками.

5.8 Техніко-економічна оцінка проведених досліджень

Розрахунки собівартості виготовлення 1 $м^3$ композиційного теплоізоляційного матеріалу проводили згідно витрати вихідної сировини за рецептурою, наведеною в таблиці 4.17.

Економічна доцільність реалізації досліджуваного продукту в першу чергу полягає у впровадженні у виробництво теплоізоляційних матеріалів енергозберігаючих екологічно чистих технологій. Використання пропонованого обладнання забезпечить зменшення споживання енергоресурсів в 5 разів при забезпеченні високих якісних характеристик продукції.

Впровадження у виробництво запропонованого способу отримання теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла з використанням мікрохвильового випромінювання дозволить орієнтовно за 3-5 років повернути залучені кошти.

Розробка і впровадження у виробництво технології отримання теплоізоляційних матеріалів дозволить, орієнтовно, на 15 відсотків знизити витрати на оплату праці, за рахунок збільшення продуктивності.

З урахуванням вище наведеного виконані подальші розрахунки.

Розрахуємо собівартість 1 $м^3$ композиційного теплоізоляційного матеріалу відповідно до витрат на сировину.

Собівартість зв'язуючого і гранульованого наповнювача представлена в таблиці 5.8 (вартість компонентів вказана згідно з цінами 2019 року).

Таблиця 5.8 - Собівартість зв'язуючого і гранульованого заповнювача

№	Найменування компонента	Ціна за 1 кг, грн	Витрати на 1 м^3 виробу, кг	Вартість 1 м^3 виробу, грн
1	Гранульований матеріал			
	1.1 Рідинне скло	4,8	290	1392
	1.2 Оксид цинку	53	4,36	231,08
2	Зв’язуюче			
	2.1 Рідинне скло	4,8	216,9	1041,12
	2.2 Оксид цинку	53	21,7	1150,1
	2.3 Напівводний гипс	2,35	10,84	25,47
	2.4 ОП-10	14	4,33	60,62
	2.5 Оксид марганцю	300	0,145	43,5
	2.6 Пероксид водню (35% розчин)	11,5	7,6	87,4
	Разом			4031,29

Далі в таблиці 5.9 наведений розрахунок ціни 1 м^3 композиційного теплоізоляційного матеріалів (розрахунки виконані в умовах цін 2019 року).

Таблиця 5.9 - Розрахунок ціни 1 м^3 дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу

Статті витрат	Вартість, грн
1. Витрати на оплату праці	405,28
2. Відрахування на соціальне страхування	101,16
3. Матеріали	4031,29
4. Паливо і енергія	219
5. Накладні витрати	248,88
Всього собівартість	**5005,61**
Прибуток	750,84
Ціна	5756,45
Ціна, дол.	**210**

Розрахунок економічного ефекту від впровадження запропонованої в дослідженні технології наведено в таблиці 5.10.

Таблиця 5.10 - Планова калькуляція собівартості 1 м^3 дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу

Статті витрат	Вартість, грн
1. Витрати на оплату праці	405,28
2. Відрахування на соціальне страхування	101,16
3. Матеріали	4031,29
4. Паливо і енергія	219
5. Накладні витрати	248,88
Разом собівартість	**5005,61**
Разом собівартість, дол.	**185**

Розрахунок витрати електроенергії на одержання 1 м^3 теплоізоляційного матеріалу наведено в таблиці 5.11.

Таблиця 5.11 - Розрахунок електроенергії на виготовлення 1 м^3 дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу

№	Назва технологічного процесу	Вартість 1 кВт-год, грн	Витрати на 1 м^3 виробу, кВт-год	Витрати на 1 м^3 виробу, грн	Вартість на 1 м^3 виробу, дол
	Сушка	1,98	59,2	117,22	
	Спучення	1,98	51,4	101,77	
	Разом			219	7,99

Таким чином, собівартість 1 куб.м композиційного теплоізоляційного матеріалу становить 5005,61 грн (~185 дол.). Якщо порівнювати з піносклом, яке в даний час є найбільш перспективним і часто використовуваним теплоізоляційним матеріалом, то вартість його 1 куб.м становить близько 7000 грн (~260 дол.). Отже, економічний ефект від впровадження даної технології отримання композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідинного скла - очевидний. Економічні розрахунки показали більш низьку вартість матеріалу (в 1,25 рази) в порівнянні з найбільш широко застосовуваним в даний час піносклом та близьку до вартості алюмисилікатних ТІМ.

Висновки до розділу 5.

1. Порівнявши результати проведених досліджень з літературними даними видно, що висока ефективність отримання гранульованого і композиційного матеріалу під дією НВЧ випромінювання очевидна. Так, найвища кількість видаленої з матеріалу води – 50-52 % - спостерігається при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 ^{o}C. При високотемпературному спученні РСК (конвективний нагрів) найвищий показник втрати маси - 28,7 % - досягається при температурі 970 ^{o}C. Тобто, мікрохвильова дія на РСК дозволяє досягти розігріву і розм'якшення усієї маси за рахунок внутрішніх процесів прискорення руху молекул води, їх тертя і пароутворення, а не за рахунок підводу високих температур ззовні.

2. В ході досліджень визначено оптимальні режими спучення гранульованих і композиційних матеріалів під дією НВЧ випримінювання, так для гранульованих ТІМ це: вихідна потужність установки – 650 Вт, тиск процесу ~100 кПа, температура процесу при цьому тримається на рівні 115-120 ^{0}C; для композиційних - вихідна потужність установки 650 Вт, обертання зразка, тиск протягом процесу ~ 80 кПа, температура процесу при цьому дорівнює 115-120 ^{0}C. Зазначені умови дозволяють отримати якісні матеріали з рівномірною пористою структурою та достатньо високими фізико-механічними показниками.

3. За допомогою побудови поверхні відгуку зміни вихідних характеристик проведена оптимізація технологічних параметрів отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання, яка довела, що поєднання низької середньої густини і високої міцності ТІМ спостерігається при максимальних значеннях факторів, а саме: потужності випромінювання 650 Вт, тривалості процесу 10 хв та тиску 80 кПа, що погоджується з експериментальними даними.

4. Встановлений найбільш доцільний спосіб омонолічування рідинноскляного грануляту зв`язуючим при виробництві композиційних теплоізоляційних матеріалів, а саме - об'ємний, який полягає в одночасному

спученні гранульованого матеріалу і РС зв’язуючого, що дозволяє запобігти усадкових явищ та утворенню великих пор, завдяки щільній упаковці гранул, які склеюються між собою і рівномірному розподілу спученого зв’язуючого, що заповнює міжгранульний простір.

5. У порівнянні з існуючими способами виготовлення ТІМ на основі рідинного скла було досягнуто спрощення технології композиційних матеріалів за рахунок поєднання стадій спучення гранульованого заповнювача і зв'язуючого та розроблено загальну технологічну схему виробництва композиційних матеріалів.

6. Доведені переваги мікрохвильової технології спучення композиційних ТІМ порівняно з технологією виробництва алюмосилікатів і піноскла, які полягають у зменшенні тривалості і температури процесу та відсутності необхідності у введенні великої кількості компонентів для модифікації властивостей ТІМ та здійснення процесу їх спучення. Модифікація ж рідинноскляної матриці в даній технології відбувається під дією НВЧ випромінювання та обумовлена «нетепловим» ефектом.

7. Проведена техніко-економічна оцінка результатів досліджень показала, що ціна розробленого в роботі композиційного ТІМ нижча за ціну найпоширенішого ТІМ – піноскла, в 1,25 рази та тримається на рівні вартості алюмосилікатних ТІМ.

ВИСНОВКИ

1. Створені наукові основи НВЧ-технології теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла, які базуються на встановлених закономірностях формування їх структури і властивостей в залежності від параметрів надвисокочастотного випромінювання, модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачів і піностабілізаторів.

2. Вперше встановлено, що перебудова структури теплоізоляційного матеріалу в процесі спучення під дією НВЧ випромінювання відбувається майже в два рази інтенсивніше, ніж при конвективному нагріві. Так, при поризації гранульованого матеріалу під дією НВЧ випромінювання за однакових температур з конвективним нагрівом (115 - 120 °С) ступінь перебудови структури α_n дорівнює відповідно 0,6 - 0,67 і 0,3 - 0,35. При поризації композиційних матеріалів під дією НВЧ випромінювання $\alpha_n \approx 0,6$ - 0,65 при температурі 115 – 120 °С, а при конвективному нагріві $\alpha_n \approx 0,3$ - 0,33 при температурі 200 °С. Визначено, що частина енергії електромагнітного випромінювання перетворюється на теплоту, яка сприяє інтенсивній поризації з об`ємним розширенням рідинноскляної композиції, а інша – направлена на структурні зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов'язано з ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання.

3. Виявлені особливості переходу суспензії на основі рідинного скла під дією мікрохвильового випромінювання в піропластичний стан в умовах протікання конкуруючих процесів дегідратації і поризації структури матеріалу. Встановлене невисоке значення уявної енергії активації у перший період поризації під дією НВЧ-випромінювання – 13,05 кДж/моль для гранульованих матеріалів і 27,64 кДж/моль – для композиційних, і у другий період – 136,07 кДж/моль і 116,98 кДж/моль відповідно, свідчить про велику здатність мікрохвильового випромінювання перетворювати при відносно

низьких температурах воду в пар навіть в зв'язаному стані, на відміну від конвективного нагріву, де у перший період поризації гранульованих матеріалів енергія активації взагалі дорівнює нулю, а у другому періоді має високе значення (115,72 кДж/моль) через протікання конкурентних процесів поризації і дегідратації. При поризації композиційних матеріалів значення уявної енергії активації на обох етапах процесу близькі (9,14 і 24,75 кДж/моль відповідно), що говорить про повільне випаровування води в наслідок чого відбувається переважно сушіння матеріалу без поризації.

4. Визначена роль модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів в умовах мікрохвильового випромінювання. Показано, що добавка ZnO сприяє сповільненню процесів гелеутворення, що збільшує час досягнення рівноважного стану та забезпечує оптимальну в'язкість суспензії для подальшої її поризації. Встановлена каталітична функція модифікатору $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ в контактно-конденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмах твердіння рідинноскляних композицій, що забезпечує формування новоутворень ($CaSiO_3$), які в свою чергу при дії НВЧ випромінювання сприяють утворенню гетерогенної структури теплоізоляційних матеріалів з підвищиними показниками міцності і водостійкості. Причому утворення $CaSiO_3$ під дією НВЧ випромінювання за температур 110-120 ^{0}C відбувається інтенсивніше ніж при традиційному конвективному нагріві, навіть за температури 600 ^{0}C.

5. Доведена ефективність мікрохвильової обробки матеріалів при введенні у рідинноскляну композицію пороутворювача H_2O_2, швидкість розкладання якого порівнянна із швидкістю процесу гелеутворення композиції під дією НВЧ випромінювання, та поверхнево-активної речовини ОП-10, яка є термостабільною в умовах процесу, що дозволяє стабілізувати спучену масу та отримати механічно міцний матеріал з рівномірно розподіленою структурою.

6. Розроблена рецептура для отримання композиційних теплоізоляційних матеріалів і вивчені їх властивості. Для виробництва

гранульованого заповнювача використовують рідинне скло (100 мас.ч) та оксид цинку (1,5-2 мас.ч). Рецептура зв`язуючого складається з: рідинного скла (100 мас.ч), пороутворювача пероксиду водню (9-10 мас.ч.), піностабілізатра ОП-10 (1,8-2 мас.ч) та модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів оксиду цинку (9-10 мас.ч) і напівводного гипсу (5-5,5 мас.ч). Таке модифікування під дією НВЧ випромінювання сприяє інтенсифікації процесів коагуляції та кристалізації, що призводить до переважання процесів ущільнення, за рахунок зменшення відкритої пористості, над процесами росту пор, що дозволяє отримати матеріал закритопористої структури з низькою середньою густиною (220-240 кг/м^3) при збереженні на високому рівні міцнісних показників (0,6-0,7 МПа на стиск і 0,8-0,9 МПа на згин).

7. Розроблена технологія гранульованих і композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла в умовах НВЧ випромінювання. Запропоновано отримання гранул шляхом розпилення рідинноскляної композиції за допомогою розпилювача для текстурованого фарбування в отверджуючий розчин хлориду кальцію, що реалізується з використанням мобільної установки. Розроблена нова технологічна схема виробництва композиційних матеріалів у вигляді теплоізоляційних виробів різної конфігурації шляхом одночасної поризації з об`ємним розширенням гранул і зв’язуючого під дією НВЧ випромінювання. Визначені оптимальні технологічні параметри процесу: вихідна потужність установки – 650 Вт, атмосферний тиск, температура при цьому тримається на рівні 115-120 ^{0}C. Встановлено, що запропонована НВЧ-технологія дозволяє отримати матеріали з кращим комплексом експлуатаційних характеристик при більш низьких енергетичних витратах на їх виробництво в порівнянні з конвективним нагрівом.

8. Виконана технологічно-економічна оцінка та доведені переваги мікрохвильової технології спучення композиційних теплоізоляційних матеріалів порівняно з технологією виробництва алюмосилікатів і піноскла,

які полягають у зменшенні тривалості і температури процесу та відсутності необхідності у введенні додаткових компонентів для модифікації властивостей матеріалу. Проведена техніко-економічна оцінка результатів досліджень показала, що ціна 1 $м^3$ запропонованого композиційного теплоізоляційного матеріалу складає близько 5500 грн., що нижче за ціну найпоширенішого зараз піноскла в 1,25 рази та тримається на рівні вартості алюмосилікатів.

9. Дослідно-промисловими випробуваннями зразків теплоізоляційних матеріалів в умовах ТОВ «Хімекселен» і ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» (м. Сєвєродонецьк) та НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) показана доцільність їх використання як насипної та конструкційної теплоізоляції. Теоретичні та практичні результати дисертаційної роботи впроваджені в практику навчального процесу кафедри ХІЕ СНУ ім. В.Даля.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Теплоізоляційні матеріали. URL: https://uk.wikipedia.org/wiki/

2. Киреева Ю.И. Теплоизоляционные и акустические материалы: учебное издание. Новополоцк: Полоцкий государственный университет, 2009. 355 с.

3. Масштаб рынка теплоизоляции. URL: https://minplita.biz/news/obzor-rynka-teploizolyatsii-na-urale/

4. Першина Л.О., Макаренко О.В., Шкарупа С.С. Порівняння ефективності теплоізоляційних матеріалів. Науковий вісник будівництва. Харків: ХДТУБА – ХОТВ АБУ, № 2. 2015. С. 152 – 157.

5. Vaou V., Panias D. Thermal insulating foamy geopolymers from perlite. *Minerals Engineering.* 2010. Vol. 23. pp. 1146–1151.

6. Баринова Л.С. Тенденции развития промышленности строительных материалов за рубежом. *Строительные материалы*. 2004. № 11. С. 2-6.

7. Сердюк В.Р., Рудченко Д.Г., Августович Б.І. Особливості конструкції стіни з використанням ніздрюватих бетонів. Науково-технічний збірник «Сучасні технології, матеріали і конструкції у будівництві», С. 33-38.

8. Дворкін Л.Й, Жидковський В.В. Технологія опоряджувальних теплоізоляційних та гідроізоляційних матерівлів: Навч. Посібник. Рівне: НУВГП, 2010. - 223 с.

9. Демидович Б.К. Пеностекло. Минск: Наука и техника, 1975. 248с.

10. Способ получения гранулированного пеносиликата Penostek: пат. 2424997C2 Россия: МПК C03C 11/00. № 2009133384/03; заявл. 07.09.2009; опубл. 27.07.2001, Бюл. № 8. 6с.

11. Способ изготовления гранулированного пеностекла из стеклобоя: пат. WO 2162825 A1 Россия. МПК C03C11/00. № PCT/RU201098123668/03; заявл. 30.12.1998, опублик. 10.02.2001. Бюл. № 11. 10 с.

12. Севастьянов В.С., Зубанов А.П. Техника и безотходная технология производства пеностекла. *Известия вузов. Строительство*. 2000. № 10. С.74-76.

13. Смирнова Л.Б. Гранулированное пеностекло из боя стекла. *Стекло и керамика.* 1990. № 12. С. 22.

14. Погребинский Г.М., Искоренко Г.И. Гранулированное пеностекло как перспективный теплоизоляционный материал. *Строительные материалы*. 2003. № 3. С. 28-29

15. Саакян Э.Р. Многофункциональные ячеистые стекла из вулканических стекловатых пород. *Стекло и керамика*. 1991. № 1. С. 5-6.

16. Саакян Э.Р. Ячеистые стекла из осадочных кремнеземистых пород. *Стекло и керамика.* 1991. № 3. С. 3-4.

17. Колосова М.М., Нагибин Г.Е. Гранулированное пеностекло - универсальный экологически чистый теплоизоляционный матеріал. *Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века*. 2002. № 1. С. 12-13.

18. Cellular Glass or Foamed Glass. Trade OF Industrial Insulation. Insulation – Materials, Science and Application. Module 4 – Unit 6. 2014.

19. Бобров Ю.Л., Овчаренко Е.Г., Шойхет Б.М., Петухова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции: учебник. М.: Инфра-М, 2003. 265 с.

20. Модернізація теплових агрегатів. URL: https://inventum.com.ua/uk/articles/preimushestva-primeneniay-sovremenux-materialov-na-osnove-keramicheskogo-volokna-v-energetike.html

21. ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015. Магістральні трубопроводи. Нанесення захисних покривів та улаштування теплової ізоляції. Настанова.

22. Технология теплоизоляции. URL: msd.com.ua/texnologia-teploizolyacii/perspektivy-rasvitiya-proizvodstva-i-primeneniya-penoplastov/.

23. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. М.: Стройиздат, 1980. 399с.

24. Горяйнов К.Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий. М.: Стройиздат, 1982. 376 с.

25. Морозов А.П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы. Магнитогорск, 2008. 103 с.

26. Малявский Н.И. Щелочно - силикатные утеплители - химические основы производства. *Российский химический журнал*. 2003. № 4. С. 39-45.

27. Сидоров В.И. Использование модифицированного жидкого стекла для получения водостойких утеплителей методом холодного вспенивания. *Известия вузов. Строительство*. 2002. № 8. С. 27-32.

28. Лотов В.А. Перспективные теплоизоляционные материалы с жесткой структурой. *Строительные материалы*. 2004. № 11. С. 8-10.

29. Сырьевая смесь для получения пеносиликатного теплоизоляционного материала: пат. 2097362 Россия: МКИ С04В 38/00. № 95108038/03; заявл. 17.05.1995; опубл. 27.11.1997.

30. Сырьевая смесь и способ получения теплоизоляционного материала: пат. 2128633 Россия: МКИ С04В 28/26. № 96115722/03; заявл. 29.07.1996; опубл. 10.04.1999.

31. Вспененный материал и способ его изготовления: пат. 2268248 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2004120692/03; заявл. 06.07.2004; опубл. 20.01.2006. Бюл. № 2. 6с.

32. Способ получения теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла: пат. 2177922 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000122266/03; заявл. 24.08.2000; опубл. 10.01.2002.

33. Композиция для получения теплоизоляционного материала: пат. 2165908 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000117944/03; заявл. 10.07.2000; опубл. 27.04.2001.

34. Способ получения блоков пеносиликата: пат. 2225373 (13) С1 Россия: МПК С03С11/00. № 2002123820/03; заявл. 06.09.2002; опубл. 03.10.2004.

35. Иванов М.Ю. Энергоэффективные утеплители в строительстве. *Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки*. 2012. Т.3. С. 161-166.

36. Иванов М.Ю. Технология производства энергоэффективного зернистого теплоизоляционного материала. *Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки*. 2012. Т.3. С. 166-170.

37. Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Использование техногенных промышленных отходов для производства эффективных строительных материалов как способ охраны окружающей среды. *Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова*. 2004. № 8. С. 261-262.

38. Иванов М.Ю. Экономические и экологические аспекты производства энергоэффективных зернистых теплоизоляционных материалов. *Труды Братского государственного университета. Серия: Естественные и инженерные науки*. 2013. Т.1. С. 246-251.

39. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированного жидкого стекла из микрокремнезема. *Строительные материалы*. 2004. № 11. С.12.

40. Иванов М.Ю. Разработка технологий управления поровой структурой зернистых теплоизоляционных материалов на основе силикат-натриевых композицій. *Системы. Методы. Технологии*. 2014. № 2 (22). С. 102-107.

41. Кудяков А.И., Свергунова Н.А, Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: монография / под ред. А.И. Кудякова. Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. 204 с.

42. Зарубина Л.П. Теплоизоляция зданий и сооружений. Материалы и технологии: 2-е изд. СПб.: БХВ – Петербург, 2012. 416 с.

43. Майзель И.Л., Сандлер В.Г. Технология теплоизоляционных материалов. М.: Высш.шк., 1988. С.145-190.

44. Способ получения теплоизоляционно-конструкционного материала на основе вспученного вермикулита: пат. 2161142, Россия: МКИ C04B 28/24, C04B111:20. № 2000114219/03; заявл. 06.06.2000. - Опубл. 27.12.2000.

45. Крашенинников О.Н. Теплоизоляционный вермикулитовый пенобетон. *Строительные материалы*. 2006. № 6. С 13.

46. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2220928 Россия: МПК C04B28/26, C04B28/26, C04B18:14, C04B111:20. № 2002111463/03; заявл. 29.04.2002; опубл. 10.01.2004. 4 с.

47. Ицкович С.М., Чумак Л.Д, Баженов Ю.М. Технология заполнителей бетона: учеб. для строит. вузов. М.: Высшая школа, 1991. 272 с.

48. Васильков С.Г., Онацкий С.П., Элинзон М.П. Искуственные пористые заполнители и легкие бетоны на их основе: справ. Пособие. М.: Стройиздат, 1987. 304 с.

49. Федоров В.А., Кац К.М., Резников И.М. и др. Вспученный перлит для теплоизоляции ограждающих конструкций. *Транспортное строительство*. 1989. № 5. С. 26 - 28.

50. Шлегель И.Ф., Шаевич Г.Я. Карабут Л.А. и др. Перспективы производства и применения легкого пористого заполнителя. *Строительные материалы*. 2005. № 7. С. 17-19.

51. Павлова Н.А., Павлов И.В. Стабилизация состава техногенного сырья с целью получения пеносиликата. *Строительные материалы*. 2001. № 6. С. 14-15.

52. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2220927 Россия: МКИ C04 B 28/26, 111:20. № 2002110483/03; заявл. 19.04.2002; опубл. 10.01.2004, Бюл № 1. 6с.

53. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2220928 Россия: МКИ С04 В 28/26, 111:20. № 2002111463/03; заявл. 29.04.2002; опубл. 10.01.2004, Бюл № 1. 6с.

54. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2246462 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2003124577/03, заявл. 06.08.2003; опубл. 20.02.2005, Бюл № 5. 5с.

55. Способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2177921 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2000108899/03; заявл. 10.04.2000; опубл. 10.01.2002. Бюл № 5. 5с

56. Сырьевая смесь и способ получения гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2267468 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2004109731/03; заявл. 30.03.2004; опубл. 10.01.2006, Бюл № 1. 5с.

57. Сырьевая смесь для гранулированного теплоизоляционного материала и способ его получения: пат. 2274620 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2004128504/03; заявл. 27.09.2004; опубл. 20.04.2006, Бюл № 11. 5с.

58. Сырьевая смесь для гранулированного теплоизоляционного материала: пат. 2254363 Россия: МКИ С04В 28/26. № 2004109729/03; заявл. 30.03.2004; опубл. 20.11.2005. Бюл № 7. 5с.

59. Состав и способ получения вспученного силикатного материала: пат. 2173674 Россия: МКИ С04В 28/26. № 98115724А; заявл. 13.08.1998; опубл. 20.09.2001.

60. Керамический материал с высокой пористостью в гранулированной форме: пат. 2243181 Россия: МКИ С04В 28/26. № ; заявл. 07.05.2001; опубл. 27.12.2004.

61. Способ изготовления теплоизоляционного материала на основе кремниевых пород: пат. 2154618 Россия: МКИ С04В 28/26. № ; заявл. 10.11.1998; опубл. 20.08.2000.

62. Смесь для получения теплоизоляционного материала и способ его получения: пат. 2087447 Россия: МКИ С04В 28/26. № 93040868/03; заявл. 12.08.1993; опубл. 20.08.1997.

63. Сухарев М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов. М.: Высш.шк., 1981. 304 с.

64. Горлов Ю.П. Технологии теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высш. шк., 1989. 384 с.

65. Собченко В.В. Розробка енергозберігаючої технології виробництва пористих заповнювачів із гідросилікатів в апаратах псевдозрідженого шару. Автореф. дис. Київ, 2006. 22 с.

66. Тарасова И.Д. Низкотемпературный синтез жидкого стекла и получение теплоизоляционных материалов на его основе. Автореф. дис. Белгород, 2005. 20 с.

67. Крифукс О.В. и др. Развитие производства эффективного минерального теплоизоляционного материала «БИСИПОР». *Строительные материалы*. 2003. № 11. С. 26 - 27.

68. Генералов Б.В., Крифукс О.В., Куликов Ю.А. Комплексные теплоизоляционные изделия на основе минерального утеплителя бисипор. *Строительные материалы*. 1999. № 4. С. 4 - 5.

69. Меркин А.П. Сверхлегкий минеральный гранулированный материал – стеклопор. Строительные материалы. 1976. № 9. С. 10 – 12.

70. Мордухович И.М., Федоров В.А., Скавронская В.А. Стеклопор как утеплитель для инвентарных контейнерных зданий. *Транспортное строительство*. 1981. № 1. С. 17 – 19.

71. Юцис И.И. Новое технологическое оборудование для производства теплоизоляционных материалов. М.: Стройиздат, 1985. 36 с.

72. Лотов В. А., Кутугин В.А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций. *Стекло и керамика*. 2008. № 1. С. 6–10.

73. Кутугин В.А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов. Автореф. дис. канд. техн. наук: Томск, 2008. 25 с.

74. Страхов А.В. Теплоизоляционный материал на основе силикатнатриевого связующего, модифицированного активными минеральными добавками. Автореф. дис. канд. техн. наук: Саратов, 2011. 22 с.

75. Сапоровская Т.Ю. Исследование конструкционно-теплоизоляционного бетона на основе силикатного гранулированного заполнителя. Автореф. дис. канд. техн. наук: Владимир, 2000. 20 с.

76. Заболотская А.В. Технология и физико-химические свойства пористых композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов. Автореф. дис. канд. техн. наук: Томск, 2003. 20 с.

77. Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н. Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла. *Успехи в химии и химической технологии.* Т. XXXI/ 2017/ № 3. С. 34-36.

78. Глуховский В.Д. Грунтосиликаты. К.: Госстройиздат, 1959. 127 с.

79. Гоц В.І., Павлюк В.В., Шилюк П.С. Бетони і будівельні розчини: підручник. К.: Основа, 2016. 568 с.

80. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Наномодифицированные цементные бетоны. М.: Изд-во АСВ, 2017. 198 с.

81. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Суханевич М.В. Розробка фізико-хімічних основ направленого синтезу неорганічних в`яжучих в системі Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O для отримання екологічно-безпечних спучуваних матеріалів. *Журнал будівництво України*, 1997. № 2. С. 46-49.

82. Суханевич М.В. Неорганічні матеріали, що спучуються на основі лужних в`яжучих систем. Автореф. дис. канд. техн. наук: Київ, 1997. 22 с.

83. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Саницкий М.А. Физико-химические основы низкотемпературной технологии получения теплоизоляционных вспучивающихся материалов. *Техника и технология силикатов*. 1999, № 1-2, С.25-28.

84. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І. Легкі теплоізоляційні бетони на основі модифікованих лужних алюмосилікатних

композицій. *Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка»*. Київ: НДІБМВ, 2011. Вип. 39. С. 137-140.

85. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І. Ефективні теплоізоляційні матеріали на основі лужних алюмосилікатних систем. *Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного»*. Харків, 2010. № 110. С. 582-586.

86. Борисова А.І. Теплоізоляційні матеріали на основі модифікованих лужних алюмосилікатних композицій, здатних до спучування. Автореф. дис. канд. техн. наук: Київ, 2011. 22 с.

87. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І., Самченко Д.М. Особливості спучування лужних алюмосилікатних композицій, модифікованих залізовміщуючими добавками. *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури «Сучасні будівельні матеріали»*, 2010. № 1(81). С. 67-72.

88. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І., Ейне І.А. Особливості отримання теплоізоляційних матеріалів на основі лужних алюмосилікатних композицій та сіопору. *Будівельні матеріали та вироби*, 2011. № 6 (71). С. 18-21.

89. Гузій С.Г. Особливості фізико-хімічних процесів структуроутворення вспінених алюмосилікатних в`яжучих речовин і теплоізоляційних поризованих бетонів на їх основі. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка»*, 2007. № 602. С. 27-35.

90. Кривенко П.В., Гузий С.Г., Горбунова І.А. Теплоизоляционный бетон на основе щелочного поризованного алюмисиликатного связующего и вспученного перлитового песка. Ресурсоекономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: Зб. наук. пр. – Рівне: УДУВГП, 2003. Вип. 10. С 47-51.

91. Кривенко П.В., Ковальчук Г.Ю. Лужне алюмосилікатне зв’язуюче на основі золи-виносу. *Зб. наук. пр. Дніпропетр. держ. техн. ун-ту залізничного трансп. - Серія “Будівництво”,* 1999. Вип. 7. С. 212-219.

92. Кривенко П.В., Ковальчук Г.Ю. Фізико-хімічні передумови отримання лужного алюмосилікатного зв'язуючого на основі золи-виносу. *Композиційні матеріали для будівництва: Зб. наук. пр. - Макіївка: ДонДАБА,* 2000. Вип. 2 (22). С. 111-116.

93. Abdollahnejad Z.; Pacheco-Torgal F.; Félix T.; Tahri W.; Barroso Aguiar J. Mix design, properties and cost analysis of fly ash-based geopolymer foam. *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 80. P. 18–30. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.063.

94. Masi G.; Rickard W.D.A.; Vickers L.; Bignozzi M.C.; van Riessen A. A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers. *Ceram. Int.* 2014 Vol. 40. P. 13891–13902. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.05.108.

95. Guo Y.; Zhang Y.; Huang H.; Meng K.; Hu K.; Hu P.; Wang X.; Zhang Z.; Meng X. Novel glass ceramic foams, materials based on red mud. Ceram. Int. 2014. Vol. 40. P. 6677–6683. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.128.

96. Chen X.; Lu A.; Qu G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceram. Int*. 2013. Vol. 39. P. 1923–1929. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.042.

97. Badanoiu A.; Al Saadi T.; Stoleriu S.; Voicu G. Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud. *Constr. Build. Mater*. 2015. Vol. 84. P. 284–293. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.004.

98. Bai C.; Ni T.; Wang Q.; Li H; Colombo P. Porosity, mechanical and insulating properties of geopolymer foams using vegetable oil as the stabilizing agent. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38 (2). P. 799–805. URL: https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.09.021.

99. Al Saadi T.; Badanoiu A.I.; Nicoara A.I.; Stoleriu S.; Voicu G. Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based

on waste glass, *Constr. Build. Mater*. 2017. Vol. 136. P. 298–306. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.026.

100. Bai C.; Colombo P. Processing, properties and applications of highly porous geopolymers: A review. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. 16103–16118. URL: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.05.219.

101. Zhang Z.; Provis J.L.; Reid A.; Wang H. Mechanical, thermal insulation, thermal resistance and acoustic absorption properties of geopolymer foam concrete. *Cem. Concr. Compos.* 2015. Vol. 62. P. 97–105. URL: https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.013.

102. Arenas C.; Luna-Galiano Y.; Leiva C.; Vilches L.F.; Arroyo F.; Villegas R.; Fernández-Pereira C. Development of a fly ash-based geopolymeric concrete with construction and demolition wastes as aggregates in acoustic barriers. *Constr. Build. Mater.* 2017. Vol. 134. P. 33–442. URL: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.119.

103. Torres-Carrasco M.; Palomo J. G.; Puertas F. Sodium silicate solutions from dissolution of glass wastes. Statistical analysis. *Mater. Construcc*. 2014. Vol. 64 (314), e014. URL: https://doi.org/10.3989/mc.2014.05213.

104. Puertas F.; Torres-Carrasco M. Use of glass waste as an activator in the preparation of alkali-activated slag. Mechanical strength and paste characterization *Cem. Concr. Res.* 2014. Vol. 57. P. 95–104. URL: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.12.005.

105. Шпирько Н.В., Сторчай Н.С., Гришко А.Н., Вечер Ю.Н., Богданов Р.В. Стеновый материал с применением техногенного сырья. *Проблемы современной науки*. Ставрополь: Логос, 2013. Вып. 9. С. 166–173.

106. Shpyrko N.V., Storchai N.S., Zorina O.A., Hryshko H.N., Vecher J.N. Integrateduse of industrial wastesin buildingmaterials. *Nauka i studia. – Przemyśl: Sp. z o.o. «Nauka i studia»*, 2013. NR 35(103). P. 35–42.

107. Шпирько Н. В., Сторчай Н.С., Богданов Р.В., Гришко А.Н. Влияние механохимической активации на температуру обжига

керамического стенового материала. *Проблемы современной науки*. Ставрополь: Логос, 2014. Вып. 14. С. 44–54.

108. Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Плугін А.М., Саницький М.А. та ін. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво. К.: УВПК „ЕксОб", 2008. 360 с.

109. M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, H.-B. Fischer, N. Kondratieva. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance. *Chem. Chem. Technol*. 2019. Vol. 13(4). P. 495–502.

110. Саницький М.А., Кропивницька Т.П., Іващишин Г.С., Русин Б.Г. Концепція низьковуглецевого розвитку в цементній промисловості. *Будівельні матеріали та вироби*. 2017. № 5/6 (96). С. 24–27.

111. Кропивницька Т.П. Лужноактивовані композиційні портландцементи з високою ранньою міцністю та наномодифіковані бетони на їх основі. Автореф. дис. докт. техн. наук: Львів, 2020. 39с.

112. Sikora P., Chougan M., Cuevas K., Kryvenko P., Sanytsky M., Stephan D. The effects of nano- and micro-sized additives on 3D printable cementitious and alkali-activated composites: a review Applied Nanoscience (Switzerland). 2021. P. 567.

113. Особенности и возможности микроволновой химии. URL: http://bibliofond.ru/view.aspx?id=513806.

114. Стрельцов О.Б. Совершенствование СВЧ техники и технологии направленного изменения структуры и свойств полимерных материалов: автореф. дис. канд. техн. наук: Уфа, 2018. 20 с.

115. Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Микроволновый синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. *Успехи химии*. 2007. № 76 (5) С. 435-453.

116. Абуталипова Е.М., Павлова И.В, Стрельцов О.Б., Гюльмалиев Э.А. Исследование влияния энергии электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на структуру и свойства полимерных изоляционных материалов. *Химические технологии и продукты*. С. 51-55. URL: www.neftegazohimiya.ru.

117. Абуталипова Е.М., Кузеев И.Р., Шулаев Н.С. Улучшение експлуалационных свойств изоляционных покрытий с использованием сверхвысокочастотного излучения. *Нефтегазовое дело: электронный научный журнал*. 2013. №4. С 316-327. URL:http://www.ogbus.ru.

118. В.Ф Каблов, Н.А. Кейбал, Д.А. Провоторова и др. Влияние микроволнового излучения на прочностные свойства эластомерных композиций на основе непредельных каучуков. Современные проблемы науки и образования. PAE. M. 2014. №5. URL: http://www.science education.ru.

119. Морозов О.Г., Самигуллин Р.Р., Насыбуллин А.Р. Микроволновые технологии в процессах переработки и утилизации бытовых полимерных отходов. *Известия Самарского центра Российской академиии наук.* Т.12. № 493. 2010. С.580-582.

120. Абакачева Е.М., Шулаев Н.С., Фахразов А.Р., Киреев К.А. Применение сверхвысокочастотной электромагнитной установки для модификации полимерных пленок и исследование их свойств. *Башкирский химический журнал*. 2010. Т. 17. № 5. С. 79-81.

121. Морозов Г.А. Микроволновая обработка термореактивных и термопластичных полимеров. *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2011. Том 14. № 3. С. 114–121.

122. Zubair M., Ferrari R., Alagha O., Dalhat N., Blaisi M.N.I., Ateeq I.S., Manzar M.S. Microwave Foaming of Materials: An Emerging Field. *Polymers.* 2020. Vol. 12 (11). P. 2477; URL: https://doi.org/10.3390/polym12112477.

123. Kim, B.G. Development of microwave foaming method for phenolic insulation foams. *J. Mater. Process. Technol.* 2008. Vol. 201. P. 716–719.

124. Rezvanpanah, E.; Ghaffarian Anbaran, S.R.; Maio, E.D. Carbon nanotubes in microwave foaming of thermoplastics. *Carbon.* 2017. Vol. 125. P. 32–38.

125. Ahmad Zauzi N.S.; Ariff Z.M.; Khimi S.R. Foamability of Natural Rubber via Microwave Assisted Foaming with Azodicarbonamide (ADC) as Blowing Agent. *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 17. P. 1001–1007.

126. Calles-Arriaga C.A.; López-Hernández J.; Hernández-Ordoñez M.; Echavarría-Solís R.A.; Ovando-Medina V.M. Thermal characterization of microwave assisted foaming of expandable polystyrene. *Ing. Investig. Tecnol.* 2016. Vol. 17. P. 15–21.

127. López-Gil A.; Silva-Bellucci F.; Velasco D.; Ardanuy M.; Rodriguez-Perez M. Cellular structure and mechanical properties of starch-based foamed blocks reinforced with natural fibers and produced by microwave heating. *Ind. Crop. Prod.* 2015. Vol. 66. P. 194–205.

128. Demitri C.; Giuri A.; Raucci M.G.; Giugliano D.; Madaghiele M.; Sannino A.; Ambrosio L. Preparation and characterization of cellulose-based foams via microwave curing. *Interface Focus.* 2014. Vol. 4. P. 20130053.

129. Canencia F.; Darder M.; Aranda P.; Fernandes F.M.; Gouveia R.F.; Ruiz-Hitzky E. Conducting macroporous carbon foams derived from microwave-generated caramel/silica gel intermediates. *J. Mater. Sci.* 2017. Vol. 52. P. 11269–11281.

130. Haq E.U.; Padmanabhan S.K.; Licciulli A. Microwave synthesis of thermal insulating foams from coal derived bottom ash. *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 130. P. 263–267.

131. Peyda S.; Morshedian J.; Karbalaei-Bagher M.; Baharvand H.; Khorasani M.T. A novel technique in the foaming process of EPDM/PP via microwave radiation: The effect of blend compatibilization and additive encapsulation. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 81400–81407.

132. Peng X.; Song J.; Nesbitt A.; Day R. Microwave foaming of starch-based materials (I) dielectric performance. *J. Cell. Plast.* 2013. Vol. 49. P. 245–258.

133. Kraus S.; Schuchmann H.P.; Gaukel V. Factors Influencing the Microwave-Induced Expansion of Starch-Based Extruded Pellets under Vacuum. *J. Food Process. Eng.* 2014. Vol. 37. P. 264–272.

134. Kraus S.; Sólyom K.; Schuchmann H.P.; Gaukel V. Drying Kinetics and Expansion of Non-predried Extruded Starch-Based Pellets during Microwave Vacuum Processing. *J. Food Process. Eng.* 2013. Vol. 36. P. 763–773.

135. Prociak A.; Owski S.; Bąk S. Thermoplastic polyurethane foamed under microwave irradiation. *Polimery*. 2012. Vol. 57. P. 786–790.

136. Hong Y.; Fang X.; Yao D. Microwave processing of syntactic foam from an expandable thermoset/thermoplastic mixture. *Polym. Eng. Sci.* 2015. Vol. 55. P. 1818–1828.

137. Yamamoto T.; Kobashi M.; Kanetake N. Production of the Al3Ti foam by microwave heating. In *ICAA13 Pittsburgh*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany. 2012. P. 1043–1047.

138. Kolbitsch C.; Link M.; Petutschnigg A.; Wieland S.; Tondi G. Microwave produced tannin-furanic foams. *Mater. Sci. Res.* 2012. Vol. 1. P. 84.

139. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Саратов: Саратов. гос. ун-т, 1983. 140 с.

140. Соколов И.В. Магнетроны для СВЧ нагрева и источники СВЧ энергии. *Электронная промышленость*. 1996. №3. С.4-9.

141. Плазменные процессы в производстве электронной техники/А.П. Достанко, С.В. Бордусов, И.В. Свадковский и др. /Под общ. ред. А.П. Достанко. Мн.: ФУА информ, 2001. 244с

142. SENERGYS. Микроволновые Технологии и оборудование. URL: http://senergys.ru/proektyi/texnologii.html.

143. Пробоподготовка в микроволновых печах: Теория и практика. Под ред. Г.М. Кингстона, Л.Б. Джесси. М.: Мир, 1991. 336 с.

144. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н., Назаров И.В. и др. Микроволновые технологии: Монография. М.: ГНУ НИИ ПМТ, 2008. 308 с.

145. Ванецев А.С. Спекание оксидных порошков с использованием микроволнового воздействия. М.: МГУ, 2011. 32с.

146. Пинчукова Н. А. Основы технологии получения кокарбоксилазы гидрохлорида с использованием микроволнового излучения: дис. канд. техн. наук: 05.17.04. Харьков, 2014. 151 с.

147. Павленок А.В., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Особенности получения наноструктурированных оксидных порошков с использованием микроволнового излучения. Вестник Гомельского государственного технологического университета им. П.О. Сухого. 2011. № 3. С. 45-53.

148. Сердюк В.Р, Сидлак А.С. Теоретические предпосылки внедрения СВЧ излучения при активации золы-унос для бетонных смесей // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка: наук.-тех. зб. Київ, 2015. Вип. 56. С. 104–110.

149. Аверьянов Д.Н., Батраков А.В., Самуилов Я.Д. и др. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под воздействием микроволнового излучения. *Журнал общей химии*. 2008. Вып. 10. С. 1684-1688.

150. Женжурин И. А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики. *Строительные материалы*. 2014. №4. С.60-65.

151. Прохина А.В., Шаповалов Н.А., Латыпова М.М. Модификация поверхности глинистых минералов с высоким содержанием монтмориллонита в электромагнитном поле высокой частоты. *Современные наукоемкие технологии.* 2011. № 1 С. 135-136.

152. Шахин И.Х., Шапорев В.П. Обработка природного карбоната кальция в СВЧ печи при воздействии поля бегущей электромагнитной волны. *Интегрированные технологии и энергосбережение*. Харьков: НТУ "ХПИ". 2004. №2. С.96-107.

153. Акимов А.Е. Повышение качества асфальтобетона путем обработки битума полем сверхвысокой частоты: автор. дис. канд. техн. наук: Белгород. 2010. 20 с.

154. Ревенко Б.С. Получение ячеистых бетонов с привлечением СВЧ-технологий. *Молодой учёный*. 2017 г. № 14 (148). С. 118-119.

155. Леонович С.Н., Свиридов Д.В., Щукин Г.Л., Беланович А.Л., Карпушенков С.А., Савенко В.П. Компенсация усадки пенобетона. *Строительные материалы*. 2015. №8 (632). С. 3-7.

156. Баграмян В.В. Микроволновой синтез растворов силиката натрия из кремнеземсодержащих горных пород Армении. *Вестник ГИУА. Серия "Химические и природоохранные технологии"*. 2014. Вып.17, №2 . С. 9-20.

157. Granat K., Nowak D., Pigiel M., Stachowicz M., Wikiera R. Microwaves energy in curing process of water glass molding sands. *Archives of foundry engineering*. 2007. № 7. P. 183-188.

158. Granat K., Nowak D., Pigiel M., Stachowicz M., Wikiera R. The influence of microwave curing time and water glass kind on the properties of molding sands. *Archives of foundry engineering*. 2007. № 7. P. 79-82.

159. Xu H.; Xu P.; Wang D.; Yang Y.; Wang X.; Wang T.; An W.; Xu S.; Wang Y.-Z. A dimensional stable hydrogel-born foam with enhanced mechanical and thermal insulation and fire-retarding properties via fast microwave foaming. *Chem. Eng. J.* 2020, № 399, P. 125781.

160. Minay E.; Veronesi P.; Cannillo V.; Leonelli C.; Boccaccini A. Control of pore size by metallic fibres in glass matrix composite foams produced by microwave heating. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2004, № 24, P. 3203–3208.

161. Способ изготовления гидратированных порошков силикатов натрия или калия: пат. 2164495 Россия: МПК C01B33/32. № 2000101175/12; заявл. 05.01.2000, опубл. 27.03.2001.

162. Małachowska A., Stachowicz M., Granat K. Innovative microwave hardening of water-glass containing sandmixes in technical-economic approach. *Archives of foundry engineering*. 2012. № 12. P. 75 – 80.

163. Microwave freeze drying method and apparatus: pat. US 4204336 A Unated States: Int. F26B5/06, F26B5/02, A23F5/32, F26B7/00, F26B17/04, F26B5/04. Date of patent: 27.01.1980.

164. Сырьевая смесь для огнезащитных теплоизоляционных плит и способ их изготовления: пат. 2126776 Россия: МПК C04B28/26. № 98112982/03;заявл. 16.07.1998, опубл. 27.02.1999.

165. Способ получения алюмосиликатного пористого материала: пат. 2197423 Россия: МПК C01B33/26, C04B38/00. № 2002104052/12; заявл. 19.02.2002, опубл. 27.01.2003, Бюл. № 5.

166. Руменцев Б.М, Зайцева Е.И. Получение теплоизоляционных материалов из стеклобоя. *Известия вузов. Строительство*. 2002. № 8. С. 24-26.

167. Способ изготовления конструкционно-теплоизоляционного материала: пат. 2524364 Россия: МПК C04B28/26, C04B111/20, C04B111/40. № 2011145253/03; заявл. 11.08.2011; опубл. 27.07.2014, Бюл. № 21. 7 с.

168. Масса для изготовления пористого силикатного материала под действием сверхвысокочастотного излучения: пат. 2134667C1 Россия: МПК C04B28/26, C04B111:20. № 98109872/03; заявл. 29.05.1998, опубл. 20.08.1999.

169. Способ изготовления вспученного силикатного материала: пат. 2060238C1 Россия: МПК C04B28/24, C04B111:40. № 95102077A; заявл. 21.02.1995, опубл. 20.05.1996.

170. Масса для изготовления пористого силикатного материала под действием сверхвысокочастотного излучения: пат. 2133718 Россия: МПК C04B28/24, C04B111:20, C04B38:00. № 98109874/03; заявл. 29.05.1998, опубл. 27.07.1999.

171. Способ изготовления пористых силикатных материалов: пат. 2134668 Россия: МПК C04B28/26, C04B111:20. № 98109881/03; заявл. 29.05.1998, опубл. 20.08.1999.

172. Масса для изготовления пористого силикатного материала под действием сверхвысоточастотного излучения пат. 2134669 Россия: МПК C04B28/26. № 98109881/03; заявл. 29.05.1998, опубл. 20.08.1999.

173. Теплоизоляционный материал - пеносиликат. Пористый материал на основе вспененного жидкого стекла и природных силикатов. URL: http://www.ideasandmoney.ru/Ntrr/Details/144530.

174. Состав и способ получения вспученного силикатного материала: пат. 2173674 Россия: МПК C04B28/26, C04B111:20. № 98115724/03; заявл. 13.08.1998; опубл. 20.09.2001.

175. Павленок А.В., Подденежный Е.Н., Бойко А.А. Микроволновая интенсификация процесса получения пеностекла. *Вестник ГГТУ им. П.О. Сухого.* 2013. № 3. С 32-36.

176. Павленок А.В. Теплоизоляционные силикатные высокопористые материалы, формируемые с использованием термического нагрева и микроволнового излучения. *Современные методы и технологии создания и обработки материалов:* материалы IV междунар. научн.-техн. конф., Минск, ФТИ НАН Беларуси, 2009. С. 168-170.

177. Морозов О., Каргин А., Савенко Г., Требух В., Воробьев И. Промышленное применение СВЧ-нагрева. *Электроника: Наука, технология, бизнес*. 2010. № 3. С. 2-6.

178. Семчиков Ю.Д. Неорганические полимеры. *Соровский образовательный журнал*. 1996. № 10. С. 57-62.

179. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. 216 с.

180. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. – М.: Госстройиздат, 1959. 288 с.

181. Глуховский В.Д., Кривенко П.В., Румына Г.В., Герасимчук В.Л. Производство бетонов и конструкций на основе шлакощелочных вяжущих. Киев: Будівельник, 1988. 144 с.

182. Мирюк О.А. Бесцементные поризованные композиции. Монография. Рудный: Рудненский индустриальный институт, 2018. 124 с.

183. Сычев М.М. Природа активных центров и управление процессами гидратации. *Цемент*. 1990. № 5. С. 6 - 10.

184. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как переспективная основа технологических процессов получения новых нанокомпозиционных материалов. *Инженерный Вестник Дона.* 2014. №2. С. 58-71.

185. Тило Е. Химия и технология полимеров: материалы междун. симп. по макромолекулярной химии. Москва: иностр. лит-ра, 1960. № 7-8. С. 73-77.

186. Иванов Н.К., Арбузов Н.В., Воронцова Н.В., Зырянова Л.В. *Журнал прикладной химии*. 1976. Т. 69. № 9. С. 1897-1904.

187. Айлер Р. Химия кремнезема. Москва: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.

188. Svensson I.L., Sjoberg S., Ohman L. O. Polysiticate equilibria in concentrated sodium silicate solutions. *J. Chem. Soc, Faraday Trans*. 1986. v. 82. P. 2635 – 3646.

189. Buckerman W., Muller-Warmuth W., Frischat G. Further MAS NMR studi on binary alkali silicate glasses. *Glastech. Ber*., 1992. v. 65. № 1. P. 18-21.

190. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М.: Иностр. лит., 1962. 1050 с.

191. Красовский А.Н., Одляницкая В.С., Баранов В.Г., Агафонов Г.И. ИК спектры и структура тонких слоев силикатов щелочных металлов. *Лакокрасочные материалы*. 1989. Т. 6. С. 81-85.

192. Vail J.G. Soluble Sillicates. New York. 1952. V 1, 2.

193. Сычев М. М. Неорганические клеи. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1986. 152 с.

194. Weldes H.H., Lange K.R. Ing. Eng. Chem. 1969. V. 61, № 4.

195. Зин Мин Хет. Композиционные материалы на основе жидкостекольного связующего для теплоизоляции. Дис. канд. тех. Наук, Москва, 2020. 146 с.

196. Баженов Ю.М., Король Е.А., Ерофеев В.Т., Митина Е.А. Ограждающие конструкции с использованием бетонов низкой теплопроводности. М.: АСВ. 2008. 320 с.

197. Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В. Композиционные многофункциональные покрытия для зданий и строительных конструкций. Материалы межд. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы современного машиностроения». *Материаловедение, механика и обработка металлов в машиностроении*. С. 262 – 265.

198. Кочергина М.П. Структурообразование и свойства строительных композитов на основе силикатнатриевых связующих, модифицированных цинксодержащими растворами. Дис. Канд. Тех. Наук, Саратов, 2017. 213 с.

199. Григоренко А.Н. Исследование влияния антипиренов, минеральных наполнителей и дымоподавляющих добавок на эксплуатационные свойства эпоксиполимеров. *Сборник научных трудов*. 2013. № 34. С. 66-70.

200. Водная композиция, наполненная полыми микросферами, для получения антикоррозионного и теплоизоляционного покрытия и способ получения покрытия на ее основе: пат. 2304156 Россия: МПК C09D5/02, C09D183/04, C09D5/08. № 2005134980/04; заявл. 11.11.2005; опубл. 08.10.2007. Бюл. № 22. 14 с.

201. Композиция для получения наполненных химически сшитых полиолефинов: пат. 2223983 Россия: МПК C08J9/06, C08L23/00, C08K3/28. № 2001107268/04 заявл. 20.03.2001; опубл. 20.02.2004. Бюл. № . 6 с.

202. Краска силикатная: пат. 2272820 Россия: МПК C09D1/02. № 2004124088/04; заявл. 06.08.2004; опубл. 27.03.2006. Бюл. № 9. 7 с.

203. Композиционная силикатная краска: пат. 2160753 Россия: МПК C09D1/04, C04B28/26. № 96104087/04; заявл. 29.02.1996; опубл. 20.12.2000.

204. Малявский Н.И., Душкин О.В., Великанова Н.В. Новые способы модифицирования цинком щелочно-силикатных пеноматериалов. *Вестник МГСУ*. 2007. № 1. С. 167-169.

205. Использование жидкого стекла в качестве ускорителя твердения цементов. URL: http://www.ecohim.spb.ru/Prod31.htm.

206. Черкинский Ю.С. Химия полимерных неорганических вяжущих веществ. Ленинград: Химия, 1967. С. 129 – 207.

207. Сулименко Л.М. Общая технология силикатов. М.: Инфра-М, 2004. 336 с.

208. Малявский Н.И., Журавлева О.И. О возможности замены фторосиликатных отвердителей жидкого стекла на кальций-силикатные в технологии получения щелочесиликатных утеплителей. *Вестник Евразийской науки*. 2018. № 7. Т 10. С. 1-12.

209. Сидоров В.И., Малявский Н.И., Покидько Б.В. Получение эффективных водостойких утеплителей путем холодного вспенивания композиций жидкого стекла с некоторыми минеральными вяжущими. *Известия ВУЗОВ. Строительство*. 2003. № 11 (539). С. 55-60.

210. Химические свойства алюминия и основные реакции. URL: https://www.metmk.com.ua/114spr_alum.php.

211. Теплопроводность и свойства перекиси водовода URL: http://thermalinfo.ru/publ/zhidkosti/zhidkosti_raznye/teploprovodnost_i_svojstva_perekisi_vodoroda_h2o2/34-1-0-390.

212. Вспенивающие добавки, вспениватели, вспенивающие агенты, пенообразующие добавки. URL: http://www.newchemistry.ru/dobavka.php?id=12.

213. История, технологии производства, свойства и применение пищевой соды. URL: http://www.plasma.com.ua/chemistry/chemistry/soda.html.

214. Пшинько А.Н., Савицкий Н.В., Корецкая С.А., Гончаренко А.А. Решение вопросов энерго- и ресурсосбережения путем организации производства и технологии получения теплоизоляционного материала. *Вісник ДНУЗТ*. 2004. № 4. С. 200-202.

215. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В. Газонаполненные пластмассы: учеб. пособие. Владимир, 2006. 115 с.

216. Ребиндер П.А. Физико-химия моющего действия. М.: Пищепромиздат, 1935. 230 с.

217. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая промышленность, 1971. 424 с.

218. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства: Пер с нем. М.: Химия, 1965. 487 с.

219. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: https://chem21.info/info/454622/.

220. Именохенов И., Виндсхаймер Х., Вайтц Р., Кинтсель Н., Линн Х. Технология СВЧ-нагрева: потенциал и границы. URL: https://www.linn-high-therm.de/fileadmin/user_upload/pages/about_us/download/publications/white_papers/MikrowellenerwaermungRus.pdf.

221. Евсина Н. А. Анализ способов сушки капиллярно-пористых материалов и методов их автоматизации. *Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ": сб. науч. тр. Темат. вып.: Автоматика и приборостроение*. Харьков: НТУ "ХПИ". 2011. № 57. С. 88-91.

222. Пащенко. Вяжущие материалы. М.: Стройиздат, 1980. 354 с.

223. Тихомирова. И.Н., Скорина Т.В. Строительные и отделочные материалы на основе жидкостекольных композиций. *XVIII Менделеевского съезда по прикладной и обшей химии*: Тез.докл.- М.: Граница. Т. 2. 2007. С. 550.

224. Кудяков А.И., Зиновьев А.А., Дворянинова Н.В. Морозостойкие кладочные растворы пониженной плотности с добавками микоркремнезема и омыленного талового пека. *Вестник ТГАСУ*. 2008. № 4. С. 99-105.

225. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков: Изд-во Харьковского ун-та, 1975. 136 с.

226. Торубриев Б.Д. Строительные материалы на основе силикат-натриевых композиций. М.: Стройиздат, 1988. 208 с.

227. Кудяков А.И., Свергунова Н.А. Исследование процесса получения зернистого теплоизоляционного материала на основе

высокомодульной жидкостекольной композиции из микоркремнезема. *Вестник ТГАСУ*. 2008. № 1. С. 130-137.

228. Лазарев А.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.: Наука, 1965. 233 с.

229. Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Л.: Стройиздат, Ленингр. Отд-ние, 1991. 176 с.

230. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло: получение, свойства и применение. М.: Промстройиздат, 1956. 443 с.

231. Генеролав Б.В., Крифукс О.В., Малявский Н.И. Бисипор – новый эффективный минеральный утеплитель. Строительные материалы, 1999. № 1. С. 7-8.

232. Римар Т.Е., Акименко К.В. Термостійкий матеріал для теплоізоляції на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля.* Сєвєродонецьк. 2010. № 7 [154]. Ч. 2. С. 51-54.

233. Римар Т.Е. Склад та спосіб отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 72198: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201201018, заявл. 31.01.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. №15.

234. Акименко Е.В., Рымар Т.Э. Получение вспененного наполнителя для теплоизоляции. *Технологія-2010:* матеріали XIII всеукр. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 2010. Ч. 2. С.110-112.

235. Рымар Т.Э. Вспененные материалы на основе жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2013. № 14 (203). С. 89-93.

236. Римар Т.Е. Спосіб отримання блокового теплоізоляційного матеріалу на основі грануляту з рідкого скла: пат. Україна № 88461: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54; № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

237. Пінчукова Н.О., Волошко О.Ю., Чебанов В.А., Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Спосіб отримання теплоізоляційного матеріалу на основі

грануляту з рідкого скла: пат. Україна 105759: МПК C04B 28/26 C04J 9/16 B29C 44/54. № 2015 07238, заявл 20.07.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7.

238. Супрун О.Ю. Жидкостекольные композиции для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий. *Научно-технический сборник.* 2005. № 63. С. 108-116.

239. Баженов Ю.М. Ограждающие конструкции с использованием бетонов низкой теплопроводности (основы теории, методы расчета и технологическое проектирование). Москва: АСВ, 2008. 319 с.

240. Гелеобразующий состав на основе жидкого стекла для ограничения водопритока: пат. BY 18502 Беларусь: МПК E21B33/138, C09K8/50. № 20111442; заявл. 31.10.2011, опубл. 30.08.2014. 4 с.

241. Киреев А.А. Совершенствование средств оперативной защиты от теплового воздействия пожара. *Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов.* 2010. № 28. С. 81-85.

242. Способ изготовления полых стеклосфер, сырьевая шихта для изготовления полых стеклосфер: пат. 2465223 Россия: МПК C03B19/10. № 2011122880/03; заявл. 06.06.2011; опубл. 27.10.2012, Бюл. № 30, 11 с.

243. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.В. Экологически чистый теплоизоляционный материал с жесткой ячеистой структурой. *Ползуновский вестник.* 2013. № 3. С. 278-281.

244. Лотов В.А., Кутугин В.А., Ревенко В.В. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла. *Стекло и керамика*. 2009. № 11. С. 19-22.

245. Страхов В.А., Иващенко Н.А., Тимохин Д.К. Влияние активных минеральных наполнителей на формирование структуры и свойств энергоэффективных строительных композитов. *Вестник СГТУ*. 2012. № 3 (67). С. 228-230.

246. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Исследование свойств гранулированного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла

и различных наполнителей. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 59-65.

247. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Оценка основных показателей гранулированного материала на основе жидкого стекла в зависимости от вида наполнителя. *Технологія-2014*: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2014. Ч. 1. С. 181-183.

248. Римар Т.Е., Суворін О.В. Вплив термореактивних добавок на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 106-114. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.15.

249. Римар Т.Е. Композиція для отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 88460: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

250. Викикпедия. Гидрокарбонат натрия. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Гидрокарбонат_натрия.

251. PlastycHelpers.ru. Химическое вспенивание термопластов. URL: ruhttp://plastichelper.ru/syre/vspenivateli/107-ximicheskoe-vspenivanie-termoplastov.

252. Kang F., Zheng Y., Wang H. Effects of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon*. 2002. V.400. №9. p. 1575.

253. Inagaki M., Ivashita N., Kouro E. Potential change with intercalation sulfuric acid into graphite. *Carbon*. 1990. №1. V.28. p. 49.

254. Рымар Т.Э. Влияние минеральных добавок на процесс формирования пористой структуры жидкостекольных зернистых теплоизоляционных материалов. *Питання хімії та хімічної технології.* Дніпро. 2019. № 2 (123). С. 112-120.

255. Шаталова В.В., Турченко А.Е. Исследование сорбционной способности глинистого сырья в присутствии полимерных ионогенных

добавок. *Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация*. 2006. № 2. С. 113-116.

256. Лотов В.А., Кутугин В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учеб. пособ. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 202 с.

257. Римар Т.Е. Отримання пористих гранульованих матеріалів на основі рідкого скла під дією мікрохвильового випромінювання. *Енергоефективність на транспорті*: матеріали міжн. наук-техн. конф., м. Харків 18-20 листопада 2020. С. 79-81.

258. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2021. Вип. 196. С. 6-16.

259. Лыков А.Л. Теория сушки. М.: Энегрия, 1968. 472 с.

260. Рымар Т.Э., Крючкова Е.Ю. Кинетика поризации гранулированного материала на основе жидкого стекла и минерального наполнителя. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2014. № 9 (216). С. 144-148.

261. Расчеты показателей эффективности сушильных установок. URL: http://oplib.ru/energetika/view/1255993_opredelenie_energeticheskogo_koefficienta_poleznogo_deystviya_sushil_noy_ustanovki.

262. Алексеева Л.Л. Перспективные строительные материалы. Методические указания по выполнению практических занятий для студентов специальностей 290300 «Промышленное и гражданское строительство» и 290500 «Городское строительство и хозяйство». Ангарск: АГТА. 2004. 70 с.

263. Удельная теплота испарения (парообразования) воды при различной температуре и нормальном атмосферном давлении. URL: http://easy-physic.ru/wp-content/uploads/2014/07/Udelnaya-teplota-ispareniya.pdf.

264. Основные технологические переделы производства жидкого стекла. URL: http://msd.com.ua/rastvorimoe-i-zhidkoe-steklo/osnovnye-texnologicheskie-peredely-proizvodstva-zhidkogo-stekla/.

265. Оксид цинка ZnO. URL: http://worldofmaterials.ru/spravochnik/semiconductors/256-oksid-tsinka-zno.

266. Conglomeration of minerals from a granular state with binder including waterglass, acrylic resin and vinyl alcohol: pat. CA 2332797 A1 Unated States: int. C22B1/243, C04B18/02, C04B28/26, C04B24/02, C22B1/248, C22B1/244, C04B32/00. Date of patent: 25.11.1999.

267. Сырьевая смесь для изготовления пористого теплоизоляционного материала: пат. 2497774 Россия: МПК C04B28/26, C04B38/00, C04B111/20, C04B111/40. № 2012119405/03; заявл. 11.05.2012; опубл. 10.11.2013. Бюл. № 31. 6с.

268. Способ получения теплоизоляционного материала: пат. 2492153 Россия: МПК C04B28/26. № 2012104947/03; заявл. 13.02.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 25. 7 с.

269. Способ изготовления гранулированного заполнителя для силикатных изделий автоклавного твердения: пат. 2433976 Россия: МПК C04B28/18, C04B20/00, C04B111/20. № 2010119770/03; заявл. 17.05.2010; опубл. 20.11.2011. Бюл. № 32. 8 с.

270. Композиция для получения теплоизоляционного материала: пат. 2184099 Россия: МПК C04B28/26, C04B38/00. № 2000105875/03; заявл. 10.03.2010; опубл. 27.06.2002. Бюл. №

271. Method for producing calibrated granulated foam glass: pat. US EP 1803693 A1 Unated States: int. C03B19/08, C03C11/00. Date of patent: 4.07.2007.

272. Способ изготовления гранулированного заполнителя для теплоизоляционного материала: пат. 2360878 Россия: МПК C04B20/00, C04B28/26. № 2007140628/03, заявл. 01.11.2007, опубл. 10.07.2009.

273. Способ получения водостойкого пористого заполнителя: пат. 2476394 Россия: МПК C04B14/24. № 2011126822/03; заявл. 29.06.2011, опубл. 27.02.2013. Бюл. № 6. 5 с.

274. Композиция для производства пористого заполнителя: пат. 2361831 Россия: МПК C04B14/24, C04B28/26, C04B111/40. № 2007142080/03, заявл. 13.11.2007, опубл. 20.07.2009.

275. Композиция для производства пористого заполнителя: пат. 2440312 Россия: МПК C04B 14/24. заявл. 31.05.01, опубл. 20.01.2012.

276. Method for producing calibrated granulated foam glass: pat. WO 2006043849 A1: МПК C03C1/024, C03B19/108, C03C11/007, C03C11/002. Date of patent: 27.04.2006.

277. Композиция для изготовления сферических гранул для теплоизоляционного материала: пат. 2158716 Россия: МПК C04B28/26, C04B28/26, C04B14:24, C04B111:20. № 99103831/03, заявл. 16.02.1999, опубл. 10.11.2000.

278. Method for producing expanded glass granules and the use thereof: pat. 9018139 B2 Unated States: int. C03C11/00, C09K8/03, C03B19/10. Date of patent: 28.04.2015.

279. Porous silicate granular material and method for producing it: Pat. US 6818055 B2 Unated states: int. C04B14/24, C03C11/00, C03C6/02. Date of patent: 16.11.2004.

280. Способ получения водостойкого пористого заполнителя: пат. 2406708 Россия: МПК C04B14/24. № 2009101719/03; заявл. 27.07.2010; опубл. 20.12.2010, Бюл. № 35.

281. Method for producing expanded glass granules and expanded glass granules and the use thereof: pat. 20130029885 A1 Unated States: int. C03B19/10, C04B14/24, C09K8/52. Date of patent: 31.01.2013.

282. Сырьевая смесь и способ производства зернистого теплоизоляционного материала: пат. 163898 Россия: МПК C04B 14/00. № 99103572/03; заявл. 23.02.1999, опубл. 10.03.2001.

283. Способ изготовления вспученного силикатного материала: пат. 2060238 Россия: МПК C04B28/26, C04B111:20. № 98115724/03; заявл. 13.08.1998; опубл. 20.09.2001, Бюл. № 16. 6 с.

284. Римар Т.Е. Дослідження впливу наповнювачів на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання на основі рідкого скла. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2020. Серія: Технічні науки. Том 31 (70). № 2. С. 39-44.

285. Римар Т.Е., Кудюков Ю.П. Вплив спінюючих агентів на структуру і властивості піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2009. № 12 [142]. Ч. 2. С. 41-45.

286. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Изучение свойств теплоизоляционных материалов холодной поризации на основе жидкостекольного гранулята. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 112-118.

287. Римар Т.Е. Исследование структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в зависимости от количества газообразующего агента. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2018. Серія: Технічні науки. Том 29 (68). № 6. С. 77-81.

288. Рымар Т.Э. Использование поверхностно-активных веществ в качестве пеностабилизаторов при получении жидкостекольных неорганических пеноматериалов холодной поризации. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2019. № 8 (256). С. 70-73.

289. Кругляков П.М. Ексерова Д.Р. Пены и пенные пленки. М.: Химия, 1990. 432 с.

290. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Исследование свойств теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и гранулированного наполнителя. *Развитие науки в XXI веке:* материалы XXII межд. заоч. конф., г. Харьков. 2017. Ч. 1. С. 111-115.

291. Римар Т.Е. Дослідження структури рідкоскляного теплоізоляціоного матеріалу з використанням гранульованого наповнювача.

Вісник Вінницького політехнічного інституту. Вінниця. 2018. № 6 (141). С. 24-28.

292. Римар Т.Е. Дослідження структури композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2020. № 3 (141). С. 24-28.

293. Шплет Н.Г. Требования к пенопластам, применяемым в качестве термоизоляции строительных конструкций. Л.: Полимерные материалы в гражданском строительстве на Крайнем Севере, 1983. С. 89-92.

294. Римар Т.Е. Исследование структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в зависимости от количества газообразующего агента. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2018. Серія: Технічні науки. Том 29 (68). № 6. С. 77-81.

295. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Влияние наполнителей и газообразующих агентов на свойства блочных теплоизоляционных материалов на основе неорганического полимера – жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2015. № 7 (224). С. 12-19.

296. Римар Т.Е. Газоутворювачі для піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2017. № 6 (135). С. 9-13.

297. Рымар Т.Э. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов. *Вісник НТУ «ХПІ»*. Харків. 2017. № 48 (1269). С. 62-67.

298. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Фазовый состав блочного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла. *Технологія-2016*: матеріали міжн. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2016. Ч. 1. С. 20-22.

299. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження структури і фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. 10th Internatinal Scientific Conference: Sciance progress in European countries:

new consepts and modern solutions. Conference papers. Stuttgart, Gemany. October 25, 2019. С. 26-35.

300. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження процесів формування структури композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла, отриманих з застосуванням екологічно-безпечних НВЧ технологій. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (5). С. 3-10.

301. Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Теплоізоляційні матеріали на основі рідкого скла. Порівняння процесів їх отримання шляхом конвективного нагрівання та мікрохвильовим випромінюванням. *Хімічна промисловість України*. Київ. 2016. № 1 (132). С. 18-22.

302. Римар Т.Е. Іноваційна НВЧ технологія композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2020. Т. 102. № 4. С. 161-167. Doi.org/10.29295/2311-7257-2020-102-4-161-167.

303. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2021. Т. 104. № 2. С. 284-291.

304. Rymar T., Suvorin O. The choice of the grouting method for liquid glass granulate while obtaining composite thermal insulation materials. *Functional materials.* Kharkov. 2020. Vol 27. № 3. P. 611 - 621. doi:https://doi.org/10.15407/fm27.03.611.

305. Верещагин В.И., Борило Л.П. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов. *Стекло и кераміка*. 2002. № 9. С. 26-28.

306. Сульфат кальция. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%A1%D1%83%D0%BB%D1%8C%D1%84%D0%B0%D1%82_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D1%8C%D1%86%D0%B8%D1%8F.

307. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. Под ред. проф. Я.С. Уманского. М.: Гос. Изд-во физико-математической литературы, 1961. 863 с.

308. Глуховский В.Д., Рунова Р.Ф., Максунов С.Е. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения. К.: Вища школа, 1991. 243 с.

309. Кривенко П.В., Рунова Р.Ф., Саницкий М.А., Руденко И.И. Щелочные цементы: монография. Киев: изд-во ООО «Основа», 2015. 448 с.

310. Углова Т.К., Новоселова С.Н., Татаринцева О.В. Экологически чистый теплоизоляционный материал с жесткой ячеистой структурой. *Ползуновский вестник.* 2013. № 3. С. 278-281.

311. Yakovlev G., Kodolov V. Intumescent Fireproof Coating Based on Water Glass. *International Journal of Polymeric Materials.* 2000. № 47(43). P. 107-115.

312. Способ изготовления пеносиликата: пат. 021140 B1 ЕАПВ: МПК C04B38/00, C03C11/00. № 201201425; заявл. 16.11.2012; опубл. 30.05.2014. Бюл. № 4`2015. 6 с.

313. Силикатная композиция для получения теплоизояционного материала: пат. 2171241 Россия: МПК C04B28/24, C04B111:40. № 99110552/03; заявл. 21.05.1999, опубл. 27.07.2001.

314. Композиция для изготовления ячеистого материала: пат. 2148044 Россия: МПК C04B28/26, C04B38/02. № 98115696/03; заявл. 10.08.1998; опубл. 27.04.2000.

315. Сырьевая смесь для изготовления пеносиликата: пат. 2368574 Россия: МПК C03C11. № 2008136712/12; заявл. 15.09.2008; опубл. 27.09.2009. Бюл. 27. 8 с.

316. Сырьевая смесь для изготовления пеносиликата: пат. 2556739 C1 Россия: МПК C04B 28/26, C04B 38/02, C04B 111/20. № 2014120259/03; заявл. 20.05.2014; опубл. 20.07.2015. Бюл. 20. 14 с.

317. Способ получения пористого огнеупорного материала: пат. 2197450 Россия: МПК C04B38/02. № 2001121458/03; заявл. 01.08.2001; опубл. 27.01.2003. Бюл. № . 8 с.

318. Композиция для получения теплоизоляционного материала: пат. 2165908 Россия: МПК C04B28/26, C04B111:20. № 2000117944/03; заявл. 10.07.2000; опубл. 27.04.2001. 5 с.

319. Способ получения блоков пеносиликата: пат. 2297398 Россия: МПК C03C11/00. № 2005132347/03; заявл. 19.10.2005; опубл. 20.04.2007. Бюл. 11. 6 с.

320. Способ получения блоков пеносиликата: пат. 2225373 Россия: МПК C03C11. № 2002123820/03; заявл. 06.09.2002; опубл. 10.03.2004. Бюл. № . 6 с.

321. Способ производства силикатного теплоизоляционного материала: пат. BY 14019 Беларусь: МПК C04B38/08, C04B28/00. № 20090568: заявл. 20.04.2009; опубл. 30.12.2010. 4 с.

322. Состав и способ получения пеносиликатного материала: пат. 2346906 Россия: МПК C04B28/26, C04B111/40. № 2007116508/03; заявл. 02.05.2007; опубл. 20.02.2009.

323. Композиция для изготовления теплоизоляционных изделий: пат. 2104252 Россия: МПК C04B14/38. № 96101487/03; заявл. 24.01.1996; опубл. 10.02.1998.

324. Foamed glass composite material and method of producing same: pat. 8171751 Unated States: int. C03B 19/08 (20060101); C03B 19/09 (20060101). Date of patent: 8.05.2012.

325. Пенокристаллический материал и способ его получения: пат. 2272006 Россия: МПК C03C11/00. № 2004125788/03; заявл. 24.08.2004; опубл. 20.03.2006.

326. Огнеупорный вспененный углеродсодержащий материал: пат. 2263648 Россия: МПК C04B38/02, C04B38/10, C04B35/16. № 2003136383/03; заявл. 17.12.2003; опубл. 20.05.2005, Бюл. № 31. 8 с.

327. Сырьевая смесь для получения пеносиликатного теплоизоляционного материала и способ его изготовления: пат. 2341483 Россия: МПК C04B28/26, C04B40/00. № 007104512/03; заявл. 05.02.2007; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35. 12 с.

328. Сырьевая смесь для изготовления теплоизоляционного материала и способ его получения: пат. 2148045 Россия: МПК C04B28/26, C04B40/00. № 98121201/03; заявл. 24.11.1998; опубл. 27.04.2000. Бюл. 4. 8 с.

329. Foamed glass ceramic composite materials and a method for producing the same: pat. 9376344 Unated States: int. C04B 14/24 (20060101); C04B 18/14 (20060101); C04B 28/04 (20060101); C04B 38/08 (20060101). Date of patent 28.06.2016.

330. Способ производства блочного теплоизоляционного пеностекла: пат. 2290372 Россия: МПК C03C11. № 2005121870/03; заявл. 11.07.2005; опубл. 27.12.2006.

331. Inorganic fireproof and heat-insulating material based article thereof: pat. 9708536B2 Unated States: int. C09K21/02, E04B1/80. Date of patent: 18.07.2017.

332. Method to produce foam silicates with admixtures having magnetic properties and foam silicate thus produced: pat. WO 2016056932 A1: int. C04B35/16, C04B35/624, C04B38/00. Date of patent: 14.04.2016.

333. Способ изготовления теплоизоляционного материала WO 2012121619 A1: МПК C04B38/10, C04B40/00. № PCT/RU2011/000385; заявл. 2.06.2011; опубл. 13.09.2012. 18 с.

334. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinskii V.Y. Fireproof Water Glass Composite Based on Mechanically Activated Alumina. *Glass and Ceramics*. 2005. № 62. P. 58-60.

335. Denisov D.Y., Kulikov V.A., Abdrakhimov V.Z. Preparation of heat insulation material from water glass modified with sodium chloride. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2012. № 52. P. 331-334.

336. Rimar T.E., Kryuchkova E.Ju., Pinchukova N.A., Voloshko A.Y., Chebanov V.A. High-efficient microwave-assisted method for the preparation of energy-saving foamed liquid glass materials. *Functional materials*. Kharkov. 2016. Vol 23. № 3. P. 1-6.

337. Римар Т.Е. Вибір технологічного режиму спучування гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Сучасні технології в освіті та науці*: матеріали третьої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 27-28 лютого 2020. Ч. 2. - С. 184-186.

338. Rymar T. Determining the technological mode of foaming of blocked heat – insulating material based on liquid glass in microwave equipment. *Functional materials*. Kharkov. 2018. Vol 25. № 2. P. 376-380.

339. Rymar T., Suvorin O. Comparison of properties of thermal insulation materials based on liquid glass obtained by volume and contact grouting. *Питання хімії та хімічної технології* Дніпро. 2020. № 1. С. 47-52.

340. Римар Т.Е. Дослідження властивостей композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкоскляного грануляту одержаних шляхом об`ємного і контактного омонолічування. *Сучасні технології в освіті та науці*: колективна монографія з матеріалами четвертої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 22-23 квітня 2021. С. 13-18.

341. Композиция для производства пористого заполнителя: пат. 2594238 Россия: МПК C04B14/24, C04B20/06, C04B38/00. № ; заявл. 24.06.2015; опублик. 10.08.2016. Бюл. 3. 6 с.

342. Сырьевая смесь для изготовления пористого заполнителя: пат. 2399596 Россия: МПК C04B14/04. № 2009128802/03; заявл. 27.09.2009: опублик. 20.09.2010. Бюл. 26. 4 с.

343. Сырьевая смесь для получения пористого заполнителя: пат. 2497780 Россия: МПК C04B38/02. № 2012125142/03; заявл. 18.06.2012; опублик. 10.11.2013. Бюл. 31. 6 с.

344. Synthetic aggregate for use in concrete: Pat. US 8921463 B1 Unated States. Int. C04B28/26, C04B28/04. Date of patent: 30.12.2014.

345. Obada Kayali. Flashag – new lightweight aggregate for high strength and durable concrete. *World of Coal Ash*. (Kentucki, USA. April 11-15. 2005).

346. Pet artificial aggregate for the preparation of lightened concrete: Pat. WO 2004024793 A2. Int. B29K67/00, C04B111/40, B29B17/04, C04B28/02, C04B16/04, C04B18/02, B29B17/00, C04B18/20. Date of patent: 25.03.2004.

347. Mizuriaev S., Zhigulina A., Solopova G. Production technology of waterproof porous aggregates based on alkali silicate and non-bloating clay for concrete of general usage. *Procedia Engineering*. 2015. Vol. 111. P. 540 – 544.

348. Способ изготовления пористых строительных изделий из способного вспучиваться природного глинистого сырья: пат. 2469008 Россия: МПК C04B38/08, C04B33/02, C04B33/32. № 2011131733/03; заявл. 29.07.2011; опублик. 10.12.2012. Бюл. 34. 8 с.

349. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinskii V.Y. Fireproof Water Glass Composite Based on Mechanically Activated Alumina. *Glass and Ceramics*. 2005. № 62. P. 58-60.

350. Эпиламированный пористый материал и способ его получения: пат. 2283322 Россия: МПК C08J5/00, C08K7/22. № 2005120618/04; заявл. 04.07.2005; опублик. 10.09.2006. Бюл. 25. 11 с.

351. Composite materials made from treated cellulose and plastic: Pat. WO 2002077077 A3: МКИ C08J5/06. № PCT/IB2002/000831; заявл. 23.03.2001; опубл. 03.10.2002.

352. Калдыбекова Ж.Д., Бренер А.М., Сырманова К.К. Некоторые аспекты моделирования структуры высокопористых материалов. *Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан*. 2007. № 3 С. 52-55.

353. Римар Т.Е. Отримання пористих гранульованих матеріалів на основі рідкого скла під дією мікрохвильового випромінювання. *Енергоефективність на транспорті:* матеріали міжн. наук-техн. конф., м. Харків 18-20 листопада 2020. Ч. С.

354. Римар Т.Е. Композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідкоскляного грануляту. *Теорія і методи будівельного матеріалознавства:*

матеріали VI міжн. наук-практ. конф., м. Харків 5-6 листопада 2020. Ч. С. 92-94.

355. Именохоев И., Виндсхаймер Х., Вайтц Р., Кинтсель Н., Линн Х. Технорлогия СВН-нагрева: потенциал и границы. URL: http://www.linn.de/

356. Технологические системы и комплексы. URL: http://tsc-technologies.ru/ru/

357. Установки для вспучивания вермикулита VERMIC. URL: http://tsc-technologies.ru/ru/oborudovanie/ustanovki-dlya-vspuchivaniya-vermikulita-vermic/

358. Римар Т.Е. Використання НВЧ випромінювання для спучування рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2020. Вип. 193. С. 15-23.

359. Піноскло. ТОВ «НВП «Технологія», м. Шостка. URL: http://www.pinosklo.com/ua/

Додаток А

Список публикацій по темі диссертації

Публікації у наукових фахових виданнях України:

1. Римар Т.Е., Кудюков Ю.П. Вплив спінюючих агентів на структуру і властивості піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2009. № 12 [142]. Ч. 2. С. 41-45. – *Особистий внесок здобувача – обгрунтування методики проведення експериментів з дослідження структури і властивостей піноматеріалів на основі рідкого скла, узагальнення даних.*

2. Римар Т.Е., Акименко К.В. Термостійкий матеріал для теплоізоляції на основі рідкого скла. *Вісник СНУ ім. В. Даля.* Сєвєродонецьк. 2010. № 7 [154]. Ч. 2. С. 51-54. – *Особистий внесок здобувача – планування експерименту з розробки технології отримання зернистого заповнювача на основі рідкого скла та блокового теплоізоляційного матеріалу на його основі, узагальнення отриманих результатів.*

3. Рымар Т.Э. Вспененные материалы на основе жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2013. № 14 (203). С. 89-93.

4. Рымар Т.Э., Крючкова Е.Ю. Кинетика поризации гранулированного материала на основе жидкого стекла и минерального наполнителя. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2014. № 9 (216). С. 144-148. - *Особистий внесок здобувача – керівництво з проведення досліджень визначення кінетичних показників процесу поризації, узагальнення результатів.*

5. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Влияние наполнителей и газообразующих агентов на свойства блочных теплоизоляционных материалов на основе неорганического полимера – жидкого стекла. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2015. № 7 (224). С. 12-19. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування підбору рецептур зв'язуючого для отримання блокових матеріалів та методики проведення лабораторних досліджень з визначення їх фізико-механічних показників.*

Публікації у наукових фахових виданнях України, що включені до наукометричної бази Scopus:

6. Rimar T.E., Kryuchkova E.Ju., Pinchukova N.A., Voloshko A.Y., Chebanov V.A. High-efficient microwave-assisted method for the preparation of energy-saving foamed liquid glass materials. *Functional materials*. Kharkov. 2016. Vol 23. № 3. P. . 478–483. – *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням досліджень з визначення технології спучення гранульованого матеріалу на основі рідинного скла, обґрунтування висновків за результатами досліджень.*

7. Rymar T. Determining the technological mode of foaming of blocked heat – insulating material based on liquid glass in microwave equipment. *Functional materials.* Kharkov. 2018. Vol 25. № 2. P. 376-380.

8. Rymar T.E. Vliyanie mineral'nyh dobavok na process formirovaniya poristoj struktury zhidkostekol'nyh zernistyh teploizolyacionnyh materialov. *Питання хімії та хімічної технології.* Дніпро. 2019. №2 (123). С. 112-120.

9. Rymar T., Suvorin O. Comparison of properties of thermal insulation materials based on liquid glass obtained by volume and contact grouting. *Питання хімії та хімічної технології.* Дніпро. 2020. № 1. С. 47-52. – *Особистий внесок здобувача – планування та проведення експериментів з дослідження властивостей теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла отриманих шляхом об'ємного і контактного омонолічування, узагальнення результатів випробувань.*

10. Rymar T., Suvorin O. The choice of the grouting method forliquid glass granulate while obtaining composite thermal insulation materials. *Functional materials.* Kharkov. 2020. Vol 27. № 3. P. 611 - 621. – *Особистий внесок здобувача – обґрунтування напрямку та проведення досліджень структури та властивостей теплоізоляційних матеріалів, а також кінетики їх поризації, узагальнення результатів досліджень.*

Публікації у наукових фахових виданнях України, що включені до наукометричної бази Index Copernicus:

11. Римар Т.Е. Використання НВЧ випромінювання для спучування рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2020. Вип. 193. С. 15-23.

12. Римар Т.Е. Іноваційна НВЧ технологія композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2020. Т. 102. № 4. С. 161-167.

13. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Исследование свойств гранулированного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и различных наполнителей. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 59-65. - *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням експерименту, узагальнення результатів випробувань.*

14. Рымар Т.Э. Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2017. № 48 (1269). С. 62-67.

15. Римар Т.Е. Газоутворювачі для піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2017. № 6 (135). С. 9-13.

16. Римар Т.Е. Исследование структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла в зависимости от количества газообразующего агента. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2018. Серія: Технічні науки. Том 29 (68). № 6. С. 77-81.

17. Римар Т.Е. Дослідження структури рідкоскляного теплоізоляціоного матеріалу з використанням гранульованого наповнювача. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2018. № 6 (141). С. 24-28.

18. Рымар Т.Э. Использование поверхностно-активных веществ в качестве пеностабилизаторов при получении жидкостеколоных

неорганических пеноматериалов холодной поризации. *Вісник СНУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2019. № 8 (256). С. 70-73.

19. Римар Т.Е., Суворін О.В. Вплив термореактивних добавок на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 106-114. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування напрямку та проведення досліджень спучення гранульованих матеріалів, підготовка висновків за результатами.*

20. Римар Т.Е. Дослідження впливу наповнювачів на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання на основі рідкого скла. *Вчені записки Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського*. Київ. 2020. Серія: Технічні науки. Том 31 (70). № 2. С. 39-44.

21. Римар Т.Е. Дослідження структури композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінювання. *Вісник Вінницького політехнічного інституту*. Вінниця. 2020. № 3 (150). С. 65-72.

22. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження процесів формування структури композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла, отриманих з застосуванням екологічно-безпечних НВЧ технологій. *Вісник НТУ «ХПІ», Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2021. № 1 (5). С. 3-10. - *Особистий внесок здобувача – планування та проведення досліджень та узагальнення отриманих результатів.*

Додаткові публікації:

23. Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Теплоізоляційні матеріали на основі рідкого скла. Порівняння процесів їх отримання шляхом конвективного нагрівання та мікрохвильовим випромінюванням. *Хімічна промисловість України*. Київ. 2016. № 1 (132). С. 18-22. - *Особистий внесок здобувача – обґрунтування та проведення досліджень спучення композиційних*

матеріалів в умовах конвективного та НВЧ нагріву, узагальнення результатів досліджень.

24. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Изучение свойств теплоизоляционных материалов холодной поризации на основе жидкостекольного гранулята. *Вісник НТУ «ХПІ».* Харків. 2015. № 30 (1139). С. 112-118. - *Особистий внесок здобувача – керівництво проведенням експерименту, узагальнення результатів випробувань.*

25. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2021. Вип. 196. С. 6-16.

26. Римар Т.Е. Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла. *Науковий вісник будівництва.* Харків. 2021. Т. 104. № 2. С. 284-291.

27. Римар Т.Е. Склад та спосіб отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 72198: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201201018, заявл. 31.01.2012; опубл. 10.08.2012, Бюл. №15.

28. Римар Т.Е. Композиція для отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 88460: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54. № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

29. Римар Т.Е. Спосіб отримання блокового теплоізоляційного матеріалу на основі грануляту з рідкого скла: пат. Україна № 88461: МПК C04B 28/26, C08J 9/16, B29C 44/54; № 201313697, заявл. 25.11.2013; опубл. 11.03.2014, Бюл. № 5.

30. Пінчукова Н.О., Волошко О.Ю., Чебанов В.А., Римар Т.Е., Крючкова К.Ю. Спосіб отримання теплоізоляційного матеріалу на основі грануляту з рідкого скла: пат. Україна 105759: МПК C04B 28/26 C04J 9/16 B29C 44/54. № 2015 07238, заявл 20.07.2015; опубл. 11.04.2016, Бюл. № 7. –

Особистий внесок здобувача – формулювання та обґрунтування формули винаходу.

Публікації апробаційного характеру у матеріалах конференцій:

31. Акименко Е.В., Рымар Т.Э. Получение вспененного наполнителя для теплоизоляции. *Технологія-2010:* матеріали XIII всеукр. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 2010. Ч. 2. С.110-112. – *Особистий внесок здобувача – планування експериментів з розробки технології зернистого заповнювача на основі рідинного скла та дослідження його властивостей, узагальнення результатів випробувань.*

32. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Оценка основных показателей гранулированного материала на основе жидкого стекла в зависимости от вида наполнителя. *Технологія-2014*: матеріали міжнар. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2014. Ч. 1. С. 181-183. – *Особистий внесок здобувача – планування експериментів з визначення властивостей гранульованого матеріалу на основі рідинного скла, узагальнення результатів випробувань.*

33. Крючкова Е.Ю., Рымар Т.Э. Фазовый состав блочного теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла. *Технологія-2016*: матеріали міжн. наук.-техн. конф., м. Сєвєродонецьк. 2016. Ч. 1. С. 20-22. – *Особистий внесок здобувача – обґрунтування методики проведення дослідження, узагальнення отриманих результатів.*

34. Унковская В.В., Рымар Т.Э. Исследование свойств теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и гранулированного наполнителя. *Развитие науки в XXI веке:* материалы XXII межд. заоч. конф., г. Харьков. 2017. Ч. 1. С. 111-115. - *Особистий внесок здобувача – керівництво з проведення експериментів щодо дослідження властивостей теплоізоляційного матеріалу на основі рідинного скла та гранульованого заповнювача, висновки за результатами.*

35. Римар Т.Е., Суворін О.В. Дослідження структури і фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *10th Internatinal Scientific Conference: Sciance progress in European countries:*

new consepts and modern solutions. Conference papers. Stuttgart, Gemany. October 25, 2019. С. 26-35. – *Особистий внесок здобувача – обргрунтування та проведення лабораторних досліджень з визначення фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів, узагальнення отриманих даних.*

36. Римар Т.Е. Вибір технологічного режиму спучування гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Сучасні технології в освіті та науці*: матеріали третьої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 27-28 лютого 2020. Ч. 2. - С. 176-179.

37. Римар Т.Е. Отримання пористих гранульованих матеріалів на основі рідкого скла під дією мікрохвильового випромінювання. *Енергоефективність на транспорті:* матеріали міжн. наук-техн. конф., м. Харків 18-20 листопада 2020. С. 79-81.

38. Римар Т.Е. Композиційні теплоізоляційні матеріали на основі рідкоскляного грануляту. *Теорія і методи будівельного матеріалознавства:* матеріали VI міжн. наук-практ. конф., м. Харків 5-6 листопада 2020. Ч. С. 92-94.

39. Римар Т.Е. Дослідження властивостей композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкоскляного грануляту одержаних шляхом об`ємного і контактного омонолічування. *Сучасні технології в освіті та науці*: колективна монографія з матеріалами четвертої міжн. наук.-практ. конф., м. Сєвєродонецьк. 22-23 квітня 2021. С. 13-18.

Додаток Б

Основні результати досліджень були представлені й обговорені на конференціях: XIII Всеукраїнській науково-практичній конференції «Технологія-2010» (2010 р., м. Сєвєродонецьк), XVII Міжнародній конференції «Технологія–2014» (2014 р., м. Сєвєродонецьк), XIX Міжнародній конференції «Технологія–2016» (2016 р., м. Сєвєродонецьк), XXII Міжнародній заочній конференції «Розвиток науки в XXI столітті» (2017 р., м. Харків), 10-ій Міжнародній науковій конференції «Науковий прогрес у європейських країнах: нові консепти і сучасні рішення» (2019 р., м. Штутгард, Німеччина), Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні технології в освіті та науці» (2020 р., м. Сєвєродонецьк). У повному обсязі робота доповідалась на VI Міжнародній науково-практичній конференції «Теорія і методи будівельного матеріалознавства» (2020 р., м. Харків, ХНУБА), Міжнародній науково-технічній конференції «Енергоефективність на транспорті» (2020 р., м. Харків, Укр ДУЗТ) і на семінарі з апробації дисертації на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «ХПІ». У 2016 році проект «Енергозберігаюча технологія виробництва спінених теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з використанням мікрохвільового випромінювання», виконаний спільно з НТК «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків), був визнаний переможцем Конкурсу інноваційно-інвестиційних проектів «Харків - стратегія успіху» в сфері паливно-енергетичного комплексу та забезпечення енергоефективності.

ХАРКІВ
СТРАТЕГІЯ УСПІХУ
Харківська міська рада
INVEST KHARKIV
Управління інвестиційного розвитку та іміджевих проектів Харківської міської ради
ДИПЛОМ
Нагороджується
Переможець Конкурсу інноваційно-інвестиційних проектів для залучення коштів іноземних та вітчизняних інвесторів в розвиток міста Харкова «Харків – стратегія успіху!»
Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України
Проект
Енергозберігаюча технологія виробництва спінених теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з використанням мікрохвильового випромінювання
Харківський міський голова
Геннадій Кернес
16 вересня 2016 року
Кращий інвестиційний проект в сфері паливно-енергетичного комплексу та забезпечення енергоефективності

Додаток В

Затверджую

Директор ТОВ «Хімекселен»

Остраухов А.Є.

АКТ

про виготовлення дослідної партії

гранульованого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла

Ми, ті що підписалися нижче: директор ТОВ «Хімекселен» Остраухов А.Є., доцент кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. та аспірант кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Крючкова К.Ю. склали цей акт про те, що за рецептурою і технологією, розробленою співробітниками СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. та Крючковою К.Ю. на ТОВ «Хімекселен» булла виготовлена дослідна партія гранульованого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла.

Технологічна схема отримання гранульованого матеріалу на основі рідкого скла полягає в приготуванні рідкоскляної композиції та її спучуванні під дією мікрохвильового випромінювання. Рідкоскляна композиція готується шляхом ретельного перемішування рідкого скла та оксиду цинку. В'язкість готової суміші повинна становити 60-80 сек за ВЗ - 4. Далі суміш завантажується у ємність із перфорованим днищем (діаметр отворів становить 1 мм). Рідкоскляна композиція самопливом через отвори потрапляє у ванну, заповнену 35 %-вим розчином хлориду кальцію з температурою 22 - 30 °С. Для формування міцного поверхневого шару гранули повинні перебувати 40 хвилин у вказаному розчині. Далі розчин хлориду кальцію зливають, а отриманий гранулят висушують протягом доби на відкритому повітрі, температура якого повинна становити 18 - 25 °С. Після сушки отримані гранули спучують у мікрохвильовій установці при потужності 650 Вт протягом 5 хвилин.

Одержаний матеріал можна використовувати як самостійну теплоізоляцію, так і в якості наповнювача для виробництва композиційних теплоізоляційних матеріалів.

Технологічний процесс виробництва гранульованого матеріалу на основі рідкого скла складається з наступних операцій:

1) приготування рідкоскляної суміші;
2) формування гранул та зміцнення їх поверхневого шару;
3) сушка гранул;
4) спучування гранул.

Рідкоскляна композиція для отримання гранул містить: рідке скло (100 мас.ч) та оксид цинку (1,5 мас.ч).

Основні фізико-механічні показники гранульованого матеріалу представлені в таблиці.

Найменування показника	Значення показника
Щільність уявна, кг/м^3	230
Щільність дійсна, кг/м^3	390
Щільність насипна, кг/м^3	87
Водопоглинання, %	26,4
Гігроскопічність, %	14,6

Директор ТОВ «Хімекселен» Остраухов А.Є.

Доцент кафедри ХІЕ Римар Т.Е.

Аспірант кафедри ХІЕ Крючкова К.Ю.

Затверджую
Директор ТОВ «Хімекселен»
Остраухов А.Є.

07.11.2016р

АКТ

про виготовлення дослідної партії
композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

Ми, ті що підписалися нижче: директор ТОВ «Хімекселен» Остраухов А.Є., доцент кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. та аспірант кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Крючкова К.Ю. склали цей акт про те, що за рецептурою і технологією, розробленою співробітниками СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. та Крючковою К.Ю. на ТОВ «Хімекселен» булла виготовлена дослідна партія композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла.

Технологічна схема отримання теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла полягає у приготуванні рідкоскляної композиції окремо для гранул і зв'язуючого для композиційного матеріалу. Рідкоскляна композиція для гранул готується шляхом ретельного перемішування рідкого скла та оксиду цинку. Цю суміш гранулюють і сушать. Зв'язуюче готують у вигляді двокомпонентної суміші. Перший компонент представляє собою суміш із рідкого скла, перекису водню і поверхнево-активної речовини, готується вона шляхом ретельного перемішування до повного розчинення компонентів. Другий компонент готують шляхом перемішування сухих компонентів: оксиду цинку та алебастру. Потім перемішують рідкий і сухий компоненти, додають гранули, наприкінці перемішування додають перманганат калію. Суміш із зв'язуючого і гранул перемішують протягом 10 секунд, потім заливають у форму. Форму встановлюють у НВЧ-установку, де відбувається спучення і отвердження матеріалу. Теплова обробка проводиться при потужності установки 650 Вт протягом 6 хвилин. Після цього форму вилучають з установки, готовий композиційний матеріал можна вводити в експлуатацію.

Технологічний процесс виробництва композиційного матеріалу на основі рідкого скла складається з наступних операцій:

5) приготування рідкоскляної суміші;
6) формування гранул та зміцнення їх поверхневого шару;
7) сушка гранул;
8) приготування зв'язуючого;
9) перемішування гранул і зв'язуючого;
10) формування виробу;
11) спучування виробу.

Рідкоскляна композиція для отримання гранул містить: рідке скло (100 мас.ч) та оксид цинку (1,5 мас.ч).

Рецептура рідкоскляної композиції для отримання зв'язуючого наступна:

1) рідке скло - 100 мас.ч;
2) оксид цинку - 10 мас.ч;
3) алебастр - 5 мас.ч;
4) перекис водню - 10 мас.ч;
5) перманганат натрію - 6,8 мас.ч;
6) поверхнево-активна речовина - 2 мас.ч.

Співвідношення зв'язуючого до гранул складає 1 : 1.

Основні фізико-механічні показники композиційного матеріалу на основі рідкого скла представлені в таблиці.

Найменування показника	Значення показника
Щільність, кг/м^3	230
Водопоглинання, %	51,2
Гігроскопічність, %	4,51
Межа міцності при вигині, МПа	0,85
Межа міцності при 10 %-вій деформації стискування, МПа	0,642

Директор ТОВ «Хімекселен» Остраухов А.Є.

Доцент кафедри ХІЕ Римар Т.Е.

Аспірант кафедри ХІЕ Крючкова К.Ю.

Затверджую
заступник генерального директора з
наукової роботи
Державної науковоі установи «Науково-
технологічний комплекс
«Інститут монокристалів» НАН України»

_____ К.М. Бєліков

АКТ

про проведення випробувань технічних характеристик дослідного зразка гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

Ми, ті що підписалися нижче: перший заступник генерального директора з наукової роботи НТК ІМК НАНУ Чебанов В.А.; старший науковий співробітник НТК ІМК НАНУ Пінчукова Н.О.; доцент кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е.; завідуючий кафедрою хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Суворін О.В. склали цей акт про те, що за рецептурою і технологією, розробленою доцентом СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е., у Дежавній науковій установі «Науково-технологічний комплек «Інститут монокристалів» НАН України» були проведені випробування технічних характеристик дослідного зразка гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла.

Зразки було виготовлено у лабораторній мікрохвильовій установці, розробленій у ДНУ НТК ІМК НАНУ.

На випробування було надано зразки гранульованого теплоізоляційного матеріалу, виготовлені з рідкоскляної композиції, яка містить: рідке скло (100 мас.ч) та оксид цинку (1,3-1,7 мас.ч).

Випробування проводились відповідно до ДСТУ Б В.2.7-38-95 «Матеріали і вироби теплоізоляційні. Методи випробувань»; ДСТУ Б В.2.7-19-95 «Матеріали будівельні. Методи випробувань на горючість» ДСТУ Б В.-2.7-105-2000 «Методи визначення теплопровідності і термічного опору при стаціонарному тепловому режимі».

Результати випробувань технічних характеристик дослідного зразка гранульованого теплоізоляційного матеріалу представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні фізико-механічні показники гранульованого матеріалу

Найменування показника	Значення показника
Густина уявна, кг/м^3	220-240
Густина дійсна, кг/м^3	370-390
Густина насипна, кг/м^3	80-90
Вологість, %	0,5-1,0
Водопоглинання, %	25-26
Гігроскопічність, %	13-15
Група горючості	Не горючий
Гранична температура застосування °С,	600-660

Дослідний зразок теплоізоляційного матеріалу задовольняє вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 «Методи вибору теплоізоляційного матеріалу для утеплення будівель» і може бути рекомендований для застосування як самостійної насипної теплоізоляції, так і як гранульований наповнювач при виробництві композиційних теплоізоляційних матеріалів.

Перший заступник генерального
директора з наукової роботи
НТК ІМК НАНУ В.А. Чебанов

Старший науковий співробітник
НТК ІМК НАНУ Н.О. Пінчукова

Доцент кафедри ХІЕ
СНУ ім. В. Даля Т.Е. Римар

Завідуючий кафедрою ХІЕ
СНУ ім. В. Даля О.В. Суворін

Затверджую
заступник генерального директора з
наукової роботи
Державної наукової установи «Науково-
технологічний комплекс
«Інститут монокристалів» НАН України»

_____ К. М. Бєліков

АКТ

про проведення випробувань технічних характеристик дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

Ми, ті що підписалися нижче: перший заступник генерального директора з наукової роботи НТК ІМК НАНУ Чебанов В.А.; старший науковий співробітник НТК ІМК НАНУ Пінчукова Н.О.; доцент кафедри хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е., завідуючий кафедрою хімічної інженерії і екології СНУ ім. В. Даля Суворін О.В. склали цей акт про те, що за рецептурою і технологією, розробленою доцентом СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. у Дежавній науковій установі «Науково-технологічний комплек «Інститут монокристалів» НАН України» були проведені випробування технічних характеристик дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла.

Зразки було виготовлено у лабораторній мікрохвильовій установці, розробленій у ДНУ НТК ІМК НАНУ.

На випробування було надано зразки композиційного теплоізоляційного матеріалу, виготовлені за наступною рецептурою:

1. Рідкоскляна композиція для отримання гранул: рідке скло (100 мас.ч) та оксид цинку (1,5 мас.ч).

2. Рецептура рідкоскляної композиції для отримання зв'язуючого: рідке скло (100 мас.ч); оксид цинку (9-10 мас.ч); алебастр – (5-5,5 мас.ч); пероксид водню (9-10 мас.ч); ОП-10 (1,8-2,0 мас.ч).

3. Співвідношення зв'язуючого до гранул складає 1 : 1.

Випробування проводились відповідно до ДСТУ Б В.2.7-38-95 «Матеріали і вироби теплоізоляційні. Методи випробувань»; ДСТУ Б В.2.7-19-95 «Матеріали будівельні. Методи випробувань на горючість» ДСТУ Б В.-2.7-

105-2000 «Методи визначення теплопровідності і термічного опору при стаціонарному тепловому режимі».

Результати випробувань технічних характеристик дослідного зразка композиційного теплоізоляційного матеріалу представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Основні фізико-механічні показники композиційного матеріалу

Найменування показника	Значення показника
Густина уявна, кг/м^3	220-240
Вологість, %	1-2
Водопоглинання, %	28-32
Гігроскопічність, %	4-5
Межа міцності при вигині, МПа	0,8-0,9
Межа міцності при 10 %-вій деформації стискування, МПа	0,6-0,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,05-0,055
Група горючості	Не горючий
Гранична температура застосування °С,	600-660

Дослідний зразок теплоізоляційного матеріалу задовольняє вимогам ДСТУ Б В.2.6-189:2013 «Методи вибору теплоізоляційного матеріалу для утеплення будівель» і може бути рекомендований для застосування в якості теплоізоляції як житлових будинків і промислових будівель, так і трубопроводів і ємностей, що працюють під дією високих температур.

Перший заступник генерального директора з наукової роботи НТК ІМК НАНУ — В.А. Чебанов

Старший науковий співробітник НТК ІМК НАНУ — Н.О. Пінчукова

Доцент кафедри ХІЕ СНУ ім. В. Даля — Т.Е. Римар

Завідуючий кафедрою ХІЕ СНУ ім. В. Даля — О.В. Суворін

Затверджую
Директор ТОВ «ДАЙМОНТХІМ»
Морохов М.М.

АКТ

про введення в експлуатацію дослідних зразків
композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідинного скла
для теплової ізоляції паропроводу

Ми, такі що підписалися нижче: начальник виробничої дільниці ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» Шевченко А.В., доцент кафедри хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля Римар Т.Е. та завідуючий кафедри хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля Суворін О.В. склали цей акт про те, що на ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» була встановлена теплова ізоляція паропроводу з композиційного теплоізоляційного матеріалу на основі рідинного скла, дослідна партія якого була виготовлена за рецептурою і технологією, розробленою в СНУ ім. В. Даля під керівництвом Римар Т.Е. та Суворіна О.В. Технологія полягає в одночасному спученні гранульованого заповнювача і зв`язуючого на основі рідинного скла в умовах НВЧ випромінювання.

Основні фізико-механічні показники композиційного теплоізоляційного матеріалу представлені в таблиці.

Найменування показника	Значення показника
Середня густина, кг/м^3	220-240
Водопоглинання, %	30-31
Гігроскопічність, %	4-5
Міцність на згин, МПа	0,8-0,9
Міцність на стиск, МПа	0,6-0,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,05-0,055
Термічний опір, (м^2·К)/ Вт	7-6,4

Теплова ізоляція для паропроводу була виготовлена у вигляді напівциліндрів:

- довжина виробу - 500 мм;
- товщина виробу – 80 мм;
- деталі для кріплення – з вуглецевої сталі;
- пароізоляційний покривний шар - з екструдованого поліетилену, товщиною 0,3 мм.

Характеристика паропроводу:

- матеріал трубопроводу - сталь
- прокладання трубопроводу - надземне;
- внутрішній діаметр трубопроводу - 125 мм;
- загальна довжина трубопроводу - 500 м;
- трубопровід пари, що використовується у технологічних процесах з робочим тиском пари (надлишковим тиском) більше 0,07 МПа;
- категорія трубопроводу - III, група 2;
- робочі параметри середовища: температура до 250 ^{0}С, тиск 1,6-4,0 МПа.

Теплова ізоляція була змонтована 15.04.2019 р. Станом на 15.10.2019 р. візуальних пошкоджень не виявлено. Температура зовнішньої стінки не перевищує 40-50 ^{0}С у теплий період року.

Зазначений теплоізоляційний матеріал може бути рекомендований до подальшого широкого впровадження.

Начальник виробничої дільниці
ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» Шевченко А.В.

Доцент кафедри ХІЕ Римар Т.Е.

Завідувач кафедри ХІЕ Суворін О.В.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Ректор Східноукраїнського
національного університету
імені Володимира Даля
О. В. Поркуян
2020 р.

АКТ№ 2
про впровадження в навчальний процес
наукових результатів дисертаційної роботи Римар Т. Е.
«Розробка наукових основ технології композиційних матеріалів
для теплоізоляції на основі рідкого скла»

Ми, ті що підписалися нижче, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, д.х.н., доцент Потапенко Е. В., декан факультету інженерії, к.т.н., доцент Кудрявцев С. О., завідувач кафедри хімічної інженерії та екології, д.т.н., професор Суворін О. В., доцент кафедри хімічної інженерії та екології, к.т.н., доцент Римар Т.Е., склали цей акт про те, що на кафедрі хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля наукові результати дисертаційної роботи Римар Т.Е. «Розробка наукових основ технології композиційних матеріалів для теплоізоляції на основі рідкого скла», зокрема результати і методика експериментальних досліджень процесу отримання та дослідження структури і властивостей композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі неорганічного полімеру – рідкого скла, були впроваджені у навчальний процес в курсі лекцій та при проведенні лабораторного практикуму з дисципліни «Полімерні та композиційні матеріали спеціального призначення та їх переробка» для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «магістр», спеціальності 161 - «хімічні технології та інженерія».

Проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, д.х.н., доц. — Е. В. Потапенко

Декан факультету інженерії, к.т.н., доц. — С. О. Кудрявцев

Завідувач кафедри хімічної інженерії та екології, д.т.н., проф. — О. В. Суворін

Доцент кафедри хімічної інженерії та екології, к.т.н., доц. — Т. Е. Римар

Додаток Г

Нормативно-технічна документація, яка була використана у роботі

1. ДСТУ-Н Б А.3.1-29:2015. Магістральні трубопроводи. Нанесення захисних покривів та улаштування теплової ізоляції. Настанова.

2. ДБН В.2.5-39:2008. Інженерне обладнання будинків і споруд. Зовнішні мережі та споруди. Теплові мережі.

3. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування.

4. НПАОП 0.00-1.81-18. Правила охорони праці під час експлуатації обладнання, що працює під тиском.

5. ДБН В.2.6-31:2016. Теплова ізоляція будівель.

6. ДСТУ Б ГОСТ 16381:2011. Матеріали і вироби будівельні теплоізоляційні. Класифікація і загальні технічні вимоги. (ГОСТ 16381-77, IDT).

7. ДСТУ Б.В.2.7-8-94. Будівельні матеріали. Плити пінополістирольні. Технічні умови.

8. ДСТУ Б.В.2.7-19-95. Будівельні матеріали. Методи випробувань на горючість.

9. ДСТУ Б.В.2.7-56-2010. Вироби теплоізоляційні зі скляного штапельного волокна. Технічні умови.

10. ДСТУ Б.В.2.7-97-2000. Будівельні матеріали. Плити з мінеральної вати на синтетичному зв`язуючому теплоізоляційні. Технічні умови.

11. ДСТУ Б.В.2.7-98-2000. Будівельні матеріали. Мати прошивні з мінеральної вати теплоізоляційні. Технічні умови.

12. ДСТУ Б.В.2.7-168:2008. Будівельні матеріали. Вироби теплоізоляційні з пінофенопласту. Технічні умови (EN 13162:2001, NEQ).

13. ДСТУ Б.В.2.7-234:2010. Будівельні матеріали. Матеріали рулонні бітумні та бітумно-полімерні на скловолокнистій основі покрівельні і гідроізоляційні. Технічні умови.

14. ДСТУ Б.В.2.7-235:2010. Будівельні матеріали. Фасонні елементи з мінеральної вати ізоляції трубопроводів. Технічні умови.

15. ДСТУ Б.В.2.7-272:2011. Фольгоізол. Технічні умови.

16. ДСТУ Б.В.2.7-275:2011. Вироби вапняно-кремнеземнисті теплоізоляційні. Технічні умови.