

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет залізничного транспорту

РИМАР ТЕТЯНА ЕРНСТІВНА



УДК 691-405.8

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

Спеціальність 05.23.05 – будівельні матеріали та вироби

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків - 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної інженерії та екології Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля Міністерства освіти і науки України.

Науковий консультант: доктор технічних наук, професор
Суворін Олександр Вікторович,
Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля,
завідувач кафедри хімічної інженерії та екології.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Суханевич Марина Володимирівна,
Київський національний університет будівництва і
архітектури,
професор кафедри будівельних матеріалів;

доктор технічних наук, доцент
Шпирько Микола Васильович,
Придніпровська державна академія будівництва та
архітектури,
завідувач кафедри будівельних матеріалів, виробів та
конструкцій;

доктор технічних наук, доцент
Кропивницька Тетяна Павлівна,
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри будівельного виробництва.

Захист відбудеться 29 вересня 2021 р. о 14⁰⁰ на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.820.02 Українського державного університету залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Українського державного університету залізничного транспорту за адресою: 61050, м. Харків, майдан Фейєрбаха, 7 та на сайті <http://kart.edu.ua>.

Автореферат розісланий 26 серпня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук, доцент



О.В. Лобяк

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 устанovu 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 покриттів та улаштування теплової ізоляції. Настанова». Так, асбесто-вапняні кремнеземисті матеріали, які використовувались для теплової ізоляції енергетичного устаткування, не застосовуються у зв'язку із заборонаю МОЗ на використання асбесту. При експлуатації мінераловатних і базальтових утеплювачів відбувається вигорання фенольних сполучних при температурі 190-200°C, що спричиняє за собою руйнування структури матеріалу і відповідно тепловтрати. Пінополіуретан працює при температурі до 120°C, оскільки відбувається його деструкція. Ізоляція зі спіненого каучуку витримує температуру до 90-110°C, високотемпературний каучук – до 175°C. Матеріали на основі рідинного скла (РС) можуть експлуатуватися до температури 600 °C. 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 40x-400x. 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-K_α випромінювання), умови зйомки рентгенограм: постійна часу S=2,5, діапазон imp/s=2·10³. Для аналізу дифрактограм використовувались: «Справочник по рентгеноструктурному аналізу 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 °C/хв в атмосфері повітря на дериватографі Q-1500 D системи "F. Paulik - J. Paulik - L. Erdey". Оптимізація технологічних параметрів отримання ТІМ проводилась з використанням трифакторного 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в контактнo-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 підвищеними 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/м³), атмосферний тиск, обертання зразка, які забезпечують отримання матеріалу з низькою середньою густиною 220-240 кг/м³ 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. Северодонецьк) виготовлені дослідні партії гранульованого та композиційного матеріалів для теплоізоляції на основі рідинного скла, які введені в експлуатацію на ТОВ «ДАЙМОНТХІМ» (м. Северодонецьк), 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. Северодонецьк), XVII та XIX Міжнародних конференціях «Технологія» (2014, 2016 рр., м. Северодонецьк), XXII Міжнародній заочній конференції «Розвиток науки в XXI столітті» (2017 р., м. Харків), 10-ій Міжнародній науковій конференції «Науковий прогрес у європейських країнах: нові концепти і сучасні рішення» (2019 р., м. Штутгарт, Німеччина), 3-ій та 4-ій Міжнародних науково-практичних конференціях «Сучасні технології в освіті та науці» (2020 та 2021 рр., м. Северодонецьк). У 2016 році проект «Енергозберігаюча технологія виробництва спінених теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з використанням мікрохвильового 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'ятих розділів, висновків, списку використаних джерел (359 посилань на 38 сторінках). Робота викладена на 362 сторінках основного тексту, містить 48 таблиць, 106 рисунків та 4 додатки на 22 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обгрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету і задачі, які вирішувалися для її реалізації, наукову новизну роботи та її практичне значення, показано зв'язок роботи з науковими темами. Наведено дані про апробацію роботи, публікації, особистий внесок здобувача.

В **першому розділі** проведено аналіз сучасних літературних даних щодо стану даної наукової проблеми. Аналіз здійснювався системно у відповідності до задач досліджень і передбачав визначення перспектив використання у сучасній промисловості силікатних ТІМ для теплової ізоляції високотемпературного обладнання та трубопроводів. Відзначено переваги та недоліки, а також сучасні світові тенденції технології силікатних гранульованих і композиційних ТІМ та поліпшення їх властивостей.

Питанням теорії і практики розвитку виробництва теплоізоляційних матеріалів і виробів, в тому числі і на основі рідинного скла, приділено увагу такими вченими, як Ю.П. Горлов, А.П. Меркин, К.Є. 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.

Сутність процесу виготовлення більшості спучених рідинноскляних матеріалів полягає в отриманні гранульованого напівфабрикату (так званого бісерного склопора) та подальшого його термоспучення. Існує велика кількість робіт присвячених підвищенню експлуатаційних характеристик гранульованих матеріалів на основі РС шляхом введення різних наповнювачів та хімічних добавок. Найбільш ранні дослідження таких матеріалів проводились московською школою Горлова Ю.П і Меркіна А.П. де було розроблено легкий мінеральний гранульований матеріал – склопор. У сировинну базу для його виробництва входять: натрієве РС, дрібнодисперсні мінеральні наповнювачі, необхідні для досягнення оптимальних реологічних характеристик суміші і підвищення міцності матеріалу (крейда, пісок, тальк, маршаліт, каолін, оксид алюмінію, азбестовий пил та ін.) та спеціальні гідрофобізуючі добавки (кремнійорганічної рідини ГКЖ), які підвищують водостійкість і спучуваність матеріалу. 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 РС, на основі яких розроблено склади і технології отримання матеріалів із середньою густиною 70-200 кг/м³ і теплопровідністю 0,05-0,07 Вт/(м·°С). Роботи Лотова В.А. і Кутугіна В.А. (ТПУ, Томск) присвячені

дослідженню процесів формування пористої структури гранульованих матеріалів у присутності різних наповнювачів та хімічно активних добавок (солі лужних, дво- і тривалентних металів). Страховим А.В. 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. для виробництва теплоізоляційних гранул було використано РС з непрореагованим діоксидом кремнію, для підвищення водостійкості і міцності до складу РСК введені добавки трепелу, опоки, аморфних кремнеземутримуючих відходів, склобою боросилікатного скла. Заболотською А.В. розроблено склади ТІМ на основі РС 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.

Композиційні ТІМ на основі РС зазвичай отримують шляхом контактного омонолічування спучених рідинноскляних гранул зв'язуючим (рідинне скло, цементне молоко, гіпс, розплавлений бітум, полімери), та виготовлення виробів у вигляді блоків, плит, напівциліндрів. Як зернисті заповнювачі можуть бути використані також природні мінеральні матеріали (перліт, вермикуліт, трепел та ін.), які омонолічують рідинноскляним зв'язуючим. 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, оскільки моделюють синтез цеолітів і гідролід. 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, 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 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 РС, метакаоліну та силікатвіміщуючих відходів виробництва металічного кремнію. На основі даного заповнювача та реакційних сумішей, що спучуються розроблено ТІМ ніздрюватої структури з підвищеними експлуатаційними властивостями: коефіцієнтом теплопровідності 0,04-0,065 Вт/(м·К) і міцністю на стиск 3,8-4,2 МПа. У роботах К.К. Пушкарьової, О.А. Гончар, А.І. Борисової пропонуються склади ТІМ на основі модифікованих алюмосилікатних композицій та штучних пористих заповнювачів (спученого вермикуліту, перліту, базальтової луски, мулітокремнеземистого волокна, сіопору та пораверу), що здатні до спучення в інтервалі температур 200-600 °С. А у роботі цих авторів і Ейне І.А. встановлена можливість отримання

ефективних ТІМ на основі лужних алюмосилікатних композицій та легкого заповнювача сіопору з середньою густиною в межах 250-260 кг/м³, теплопровідністю 0,051-0,057 Вт/(м·К), міцністю на стиск 0,735-0,98 МПа. Кривенко П.В., Гузій С.Г., Горбунова І.А., Ковальчук Г.Ю. на основі спінених алюмосилікатних в'язучих речовин та перлітового піску розроблено склади теплоізоляційних поризованих бетонів з застосуванням золи-винесення. Вони характеризуються середньою густиною 300-1100 кг/м³, міцністю на стиск 0,6-2,1 МПа, підвищеною термостійкістю та можуть бути використані для теплоізоляції високотемпературного устаткування. Дослідженнями процесів отримання геополімерних пін займаються відомі вчені 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. Однак при усіх перевагах алюмосилікатних пористих матеріалів, слід зазначити про суттєві недоліки технологій їх виробництва, а саме: випал алюмосилікатної матриці відбувається впродовж тривалого часу (1-6 год) за високих температур (Т=300-900 °С), 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.

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 °С. Дослідженням процесів структуроутворення в композиціях на основі розчинних силікатів лужних металів приділену увагу в роботах Саницького М.А. та Кропивницької Т.П., в яких розкрито фізико-хімічні закономірності даних процесів і встановлено принципи наномодифікування цементного каменю, що визначає покращенні технічні властивості бетону.

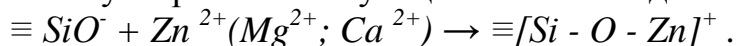
Наведені хімічні методи модифікації базуються на зміні структури речовини завдяки використанню спеціальних інгредієнтів. При цьому виникає необхідність у введенні часто великої кількості компонентів та окремих технологічних операцій, що не завжди є виправданим, оскільки супроводжується потребою у зберіганні 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 випромінюванням. Переваги використання НВЧ випромінювання в порівнянні із загально прийнятими методами модифікації матеріалів полягають у перетворенні їх структури без значних змін технологічного процесу та 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 РС матриці під впливом її опромінення даним видом енергії.

Оскільки РС містить велику кількість води (~50%), яка має дуже високу діелектричну проникність (володіє високою рухливістю молекул та має велике значення дипольного моменту $6,152 \cdot 10^{-30}$ Кл·м), то РСК матиме високу здатність до

поглинання МХ випромінювання. Мікрохвилі впливають на молекули води в РС, 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 ТІМ на основі рідинного скла при більш низьких температурах і впродовж значно меншого часу термобробки, в порівнянні з конвективним нагрівом, оскільки при МХ впливі шар зразка прогрівається майже миттєво та досягає піропластичного стану РСК за декілька секунд.

В **другому розділі** детально описано структуру та полімерну природу рідинного скла, процеси, які протікають при його термічному та хімічному отвердженні. При підвищенні температури процес йде за наступною схемою: *вихідний розчин Na_2SiO_3 → випаровування води з розчину → коагуляція → поліконденсація: $\equiv Si-OH + OH-Si \equiv \rightarrow \equiv Si-O-Si \equiv + H_2O$, з утворенням більш високого ступеня конденсації.*

Обґрунтовано вибір компонентного складу РСК для виготовлення ТІМ. Для виготовлення гранул як модифікатори коагуляційно-кристалізаційних процесів використовували добавки помірно активної та активної дії по відношенню до РС, це оксидні сполуки: заліза (III) оксид, оксид цинку, каолін та вуглекислі солі: доломіт, кальцій вуглекислий. При додаванні у РСК таких речовин, іони цинку, кальцію, магнію та ін. взаємодіють з іонними формами РС 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 в дисперсійному середовищі:



Високоактивні речовини було застосовано при отриманні композиційних ТІМ. Так різні сполуки з невисокою розчинністю, які містять кальцій, використовуються для отвердження РС. Тому для підвищення в'язкості РСК, запобігання осіданню спученої системи, збільшенню міцності композиційних ТІМ використовувались речовини в'язучої дії: портландцемент і напівводний гіпс.

Технологія виготовлення композиційних матеріалів у вигляді виробів на основі гранульованих продуктів полягає у контактному омонолічуванні спучених гранул зв'язуючим, однак міцність склеювання гранул недостатньо висока, через що такі матеріали ламаються в місцях контакту гранул навіть при невеликих прикладених зусиллях. Вказану проблему можна розв'язати шляхом отримання об'ємно омонолічених матеріалів, застосувавши технологію додаткової поризації зв'язуючого за допомогою газоутворювача (пороутворювача). Таким чином формується монолітна структура виробів, в якій простір між гранулами заповнено спученим зв'язуючим. Як газоутворювачі були використані: алюмінієва пудра, яка здатна одночасно грати роль водозміцнюючого отверджувача, оскільки продукти її взаємодії з РС додатково модифікують лужно-силікатну матрицю, підвищуючи її водостійкість; концентрований водний розчин H_2O_2 , який легко диспергується у РС,

до того ж швидкість його газоутворення практично не залежить від рН середовища; бікарбонат натрію, безпечний при розкладанні і фізіологічно нешкідливий продукт.

Як піностабілізатори були використані: неіоногенна ПАР ОП-10, яка володіє середньою піноутворюючою здатністю, оскільки підвищене піноутворення негативним чином відбивається на міцнісних властивостях матеріалу та полівінілацетатна дисперсія (ПВАД), яка є високомолекулярною ПАР, вона застосовується з метою підвищення в'язкості системи, оскільки щоб уникнути об'єднання дрібних пор у більші осередки (мимовільний процес зниження вільної поверхневої енергії системи) РСК під час виділення газу повинна характеризуватися не тільки низьким поверхневим натягом, але і відносно високою в'язкістю.

В розділі наводяться критерії вибору сировинних сумішей РСК, які можна ефективно піддавати дії НВЧ випромінювання та отримувати якісні ТІМ.

Силікатні стекла 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 грає суттєву роль при МХ обробці. 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.

Електронна провідність має визначальну роль при МХ нагріванні металоподібних матеріалів і напівпровідників. Ефективність нагріву речовин за рахунок електронної провідності слабо залежить від частоти прикладеного електромагнітного поля та 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 діелектричних втрат при кімнатній температурі в ізоляторів низьке, тому їх ефективного нагрівання не відбувається, не дивлячись на те, що МХ поле проникає в їх об'єм на значну глибину. Так оксиди металів, гідроксиди та кристалогідрати солей мають оптимальний діапазон електронної провідності, при якому забезпечується найбільш ефективна взаємодія речовини з мікрохвильовим полем. При проходженні крізь об'єм такої РСК відбувається поглинання МХ випромінювання, що супроводжується її розігрівом.

Отже, можна сформулювати відмінності у компонентному складі РСК, які спучуються за температури навколишнього середовища та при НВЧ нагріві:

- Металеві газоутворювачі, в тому числі алюмінієва пудра, відбивають МХ випромінювання, при цьому метал не нагрівається, так як втрат енергії МХ випромінювання в його об'ємі практично немає. Тому алюмінієву пудру неможливо використовувати як газоутворювач у РСК, яка спучується під дією НВЧ випромінювання. Більш ефективним у цьому випадку буде водний розчин H_2O_2 , оскільки за підвищених температур інтенсивніше відбувається його розкладання. Алюмінієва пудра ефективна при виробництві ТІМ за температури навколишнього середовища, оскільки виконує роль водозміцнюючого модифікатора.

- 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. Застосування ж портландцементу 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. Якщо почати застосовувати НВЧ випромінювання на ранніх термінах твердіння цементу, вода швидко видалиться з об'єму РСК і процеси гідратації не зможуть йти, що призведе до тріщиноутворення та втрати міцності ТІМ. Застосування ж цементу при отриманні ТІМ за температури навколишнього середовища буде позитивно впливати на властивості матеріалу, оскільки він зв'язує у своїй кристалічній решітці надмірну кількість води з утворенням міцного каменеподібного тіла.

- ПАР, які застосовуються як піностабілізатори, повинні володіти термічною стійкістю при температурах процесу. Тому ПВАД не може застосовуватись при отриманні ТІМ під дією НВЧ випромінювання внаслідок її термодеструкції при температурі $\sim 130^{\circ}\text{C}$, а може використовуватись тільки при спученні за температури навколишнього середовища. ПАР ОП-10 є термостабільною 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.

В розділі наводяться фізико-хімічні процеси, які протікають у РСК при їх спученні та методи отримання РС гранул і композиційних матеріалів на їх основі.

Гранульовані матеріали можуть бути отримані: шляхом розпилювання РС суміші в баштовій сушарці (технологія силіпору), у цьому випадку стадії грануляції і спучення суміщені в одній операції; грануляцією гелеподібної РСК за допомогою екструдера з дірчастою насадкою, коли РС попередньо коагулюють активними добавками (кислоти, спирти, кислі солі) зменшуючи його рН (технологія склопору); рідинною грануляцією РСК, шляхом коагуляції РС в середовищі розчину хлориду кальцію. Останній вид грануляції був використаний у роботі, оскільки 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 фільтри пістолета-розпилювача. Для отримання стабільної в часі РСК необхідно, щоб модифікуючі добавки не змінювали рН середовища і не викликали її швидке гелеутворення. Оскільки при формуванні гранул при введенні зазначених вище речовин значеннях $\text{pH} > 10$, то початковий етап формування матеріалу буде представляти собою агрегацію окремих часток кремнезему в 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.

Спучення РС гранул здійснюється шляхом видалення води при термообробці. Процес складається з двох етапів: 1 - утворення газонепроникної оболонки з РС у

в'язкопластичному стані; 2 - спучення під тиском водяної пари, що утворюється всередині гранули в процесі видалення води при переході РС в піропластичний стан.

Третій розділ дисертації присвячений розробці технології гранульованих ТІМ на основі РС в умовах НВЧ випромінювання. Використання у композиціях для виготовлення ТІМ добавок є обов'язковим, оскільки рідинне скло без добавок не забезпечує достатнього рівня будівельно-експлуатаційних властивостей матеріалів.

Для успішної поризації РСК повинні мати здатність незворотно 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 (рис. 1).

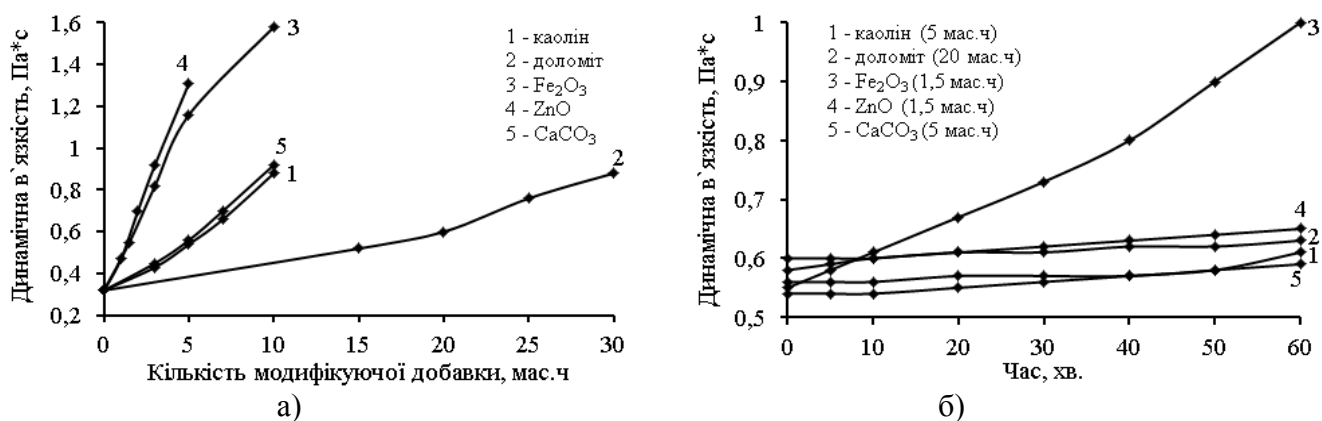


Рисунок 1 - Залежність в'язкості РСК від: а) типу і кількості модифікуючої добавки; б) її витримки в часі

Для забезпечення якісного процесу гранулювання РСК її динамічна в'язкість повинна складати 0,5-0,7 Па·с, яка дозволяє сформувати гранули правильної круглої форми та зберегти стабільність РСК в процесі грануляції. З метою 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 Zn²⁺ виявляють оптимальну катіонообмінну здатність. ZnO виконує 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 (табл. 1).

Таблиця 1 – Оптимальна кількість модифікуючої добавки та властивості отриманого матеріалу

Модифікуюча добавка	Кількість добавки, мас. ч	$\rho_{ув}$, кг/м ³	$\rho_{ліп}$, 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

Процес трансформації структур є основою технології отримання різних матеріалів на основі дисперсних систем. Для управління технологічним процесом перебудови структур необхідно мати параметри, які дозволяють оцінювати їх перебудову. Таким вимогам задовільняють об'ємні фазові характеристики структур, основною перевагою використання яких є те, що сума об'ємних часток твердої, рідкої та газоподібної фаз дисперсної системи дорівнює одиниці незалежно від її виду та виду зовнішнього енергетичного впливу:

$$K_m + K_p + K_z = 1.$$

Для матеріалу, що аналізується можна записати:

$$K_{m_n} + K_{p_n} = K_{m_k} + K_{z_k} = 1.$$

На підставі цього закону можна отримати параметр (n), який 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:

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

де K_{T1} , K_{T2} - 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:

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

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.

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

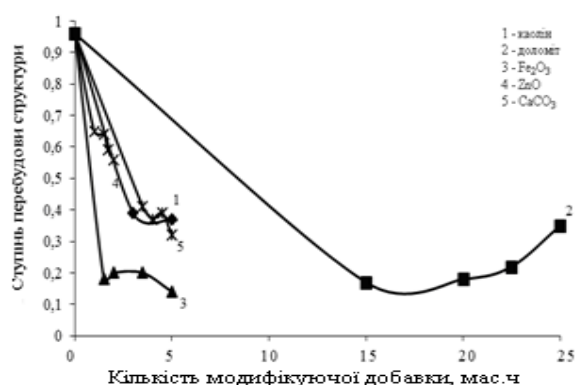


Рисунок 2 - Вплив типу і кількості модифікуючої добавки на ступінь перебудови структури гранул

достатньої кількості твердої фази без руйнування структури молекули РС і переходу зв'язаної води у вільну, та забезпечує інтенсивну поризацію РСК.

З метою визначення інтенсивності перебудови структури гранульованих РСК, були досліджені об'ємні фазові характеристики, тобто вміст твердої, рідкої і газоподібної фаз та параметри n і α_n для кожного виду модифікуючої добавки (рис. 2). Визначено, що найбільш високим значенням ступеня перебудови структури (0,58-0,68) в поєднанні з низькою середньою густиною (190-240 кг/м³) володіє матеріал, виготовлений з використанням ZnO, який сприяє утворенню в структурі сирової гранули

Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості гранульованого матеріалу. Проведення досліджень відбувалось в НВЧ установці із стандартною робочою частотою 2,45 ГГц, при вихідній потужності 300, 500, 650 Вт, яким відповідають температури зразків 55-60, 100-110, 115-120 °С та у муфельній печі при температурах 100, 200, 400, 600 °С. Рецепт для виготовлення гранул складається з 100 мас.ч рідинного скла і 1,5 мас.ч оксиду цинку.

Оскільки завдяки об'ємному нагріву і механізму нетеплової дії НВЧ випромінювання на оброблювані об'єкти значно знижується тривалість їх нагріву, була визначена залежність зміни його залишкової вологості від тривалості процесу НВЧ і конвективного нагріву, а також коефіцієнт спучення гранул (рис. 3-4).

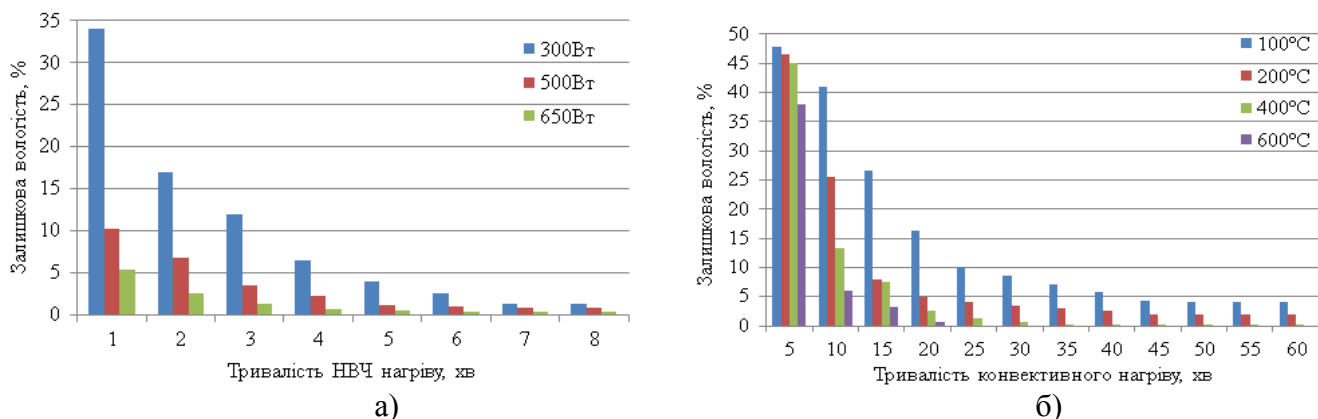


Рисунок 3 - Залежність залишкової вологості від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

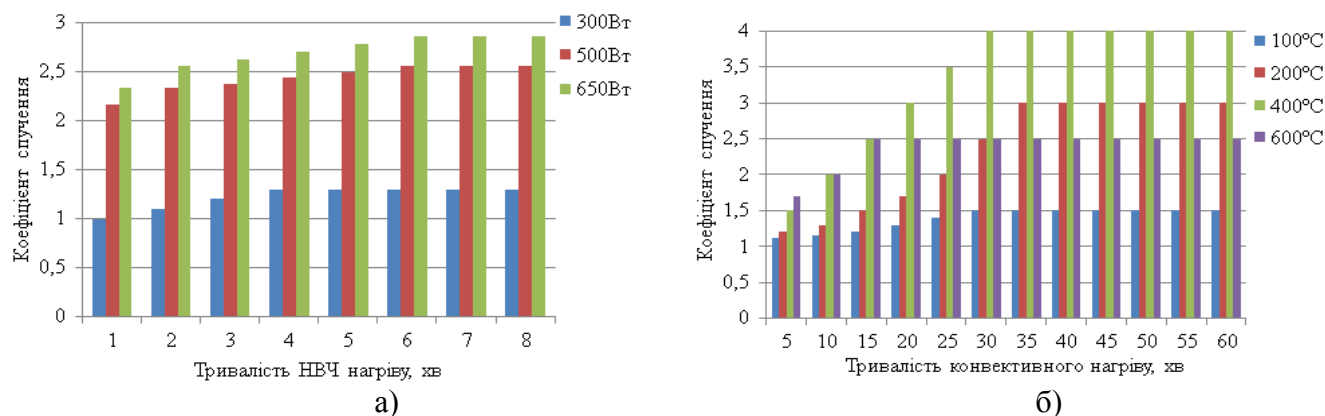


Рисунок 4 - Залежність коефіцієнту спучення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Якщо порівнювати процес спучення гранул за однакових температур (100 °С відповідає потужності 500 Вт), то видно, що під дією НВЧ випромінювання процес відбувається достатньо інтенсивно, оскільки РСК сама поглинає енергію МХ поля і необхідне для її спучення тепло, виділяється у самому матеріалі. При НВЧ нагріві $K_{cn}=2,56$, тоді як при конвективному - максимум 1,5, а залишкова вологість - 0,8 і 4 % відповідно. Зі збільшенням температури інтенсивніше відбувається спучення гранул, однак за деяким виключенням. Так при $T=600$ °С об'єм спученої структури зменшується, в порівнянні з температурами 200 і 400 °С, що пояснюється кристалізацією силікату натрію. Під дією НВЧ випромінювання набагато швидше відбувається видалення води. Так вже на першій хвилині $K_{cn}=2,33$, а залишкова вологість знижується до 5,4%. При температурі 200 °С зниження залишкової вологості до 5-6 % спостерігається лише через 20 хв спучення. Збільшення швидкості процесів у МХ полі пов'язано з ефектом Максвелла-Вангера, який

полягає у тому, що у гетерогенних системах, які складаються з фаз з різними діелектричними властивостями, при прикладенні електромагнітного поля можливо виникнення зарядів на межах розділу фаз, тобто поверхневої поляризації.



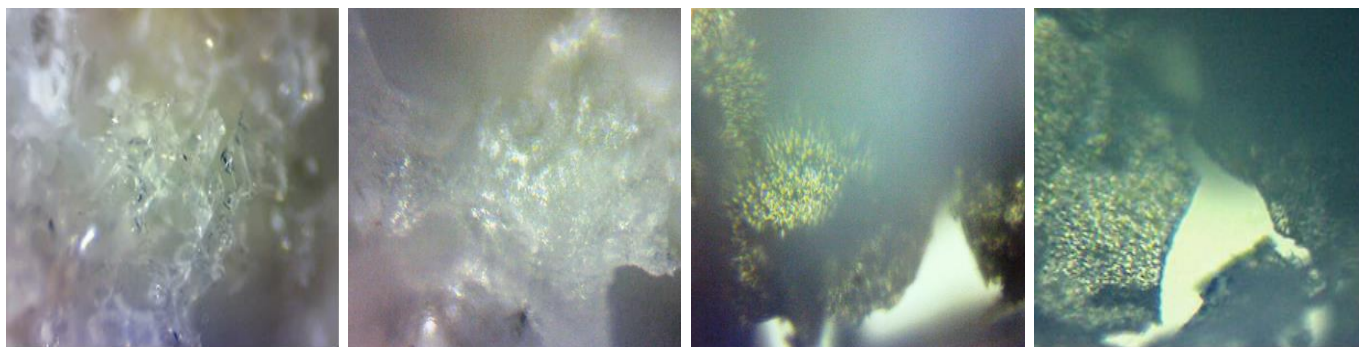
а)

б)

Рисунок 5 - Зовнішній вигляд гранульованого матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт); б) конвективному нагріві ($T = 400^{\circ}\text{C}$); збільшення $\times 10$

З наведених фотографій видно, що гранули, отримані під дією НВЧ випромінювання мають гладку оплавлену малопористу поверхню, що забезпечує їх більший супротив воді та більш високу міцність, тоді як поверхня гранул, отриманих при конвективному нагріві є високопоризована та не має ущільненої поверхневої оболонки. Особливість впливу НВЧ випромінювання пов'язана з інтенсифікацією процесів кристалізації, що призводить до переважання процесів ущільнення над процесами росту пор, за рахунок зменшення відкритої пористості.

За допомогою растрової мікроскопії проведені дослідження структури зразків, мікрофотографії наведені на рис. 6.



а)

б)

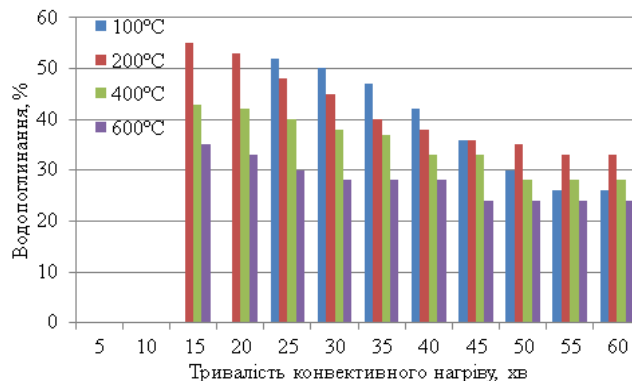
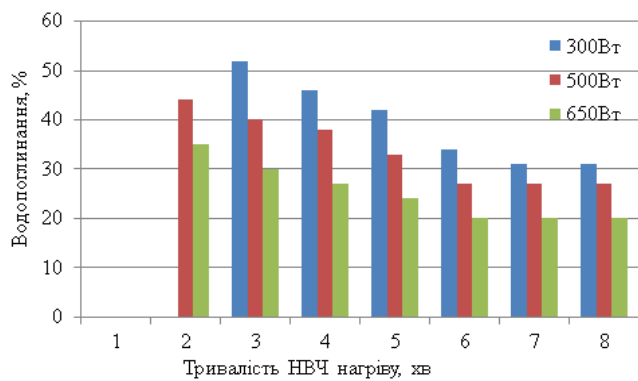
в)

г)

Рисунок 6 - Пориста структура гранульованого матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт), збільшення $\times 10$; б) конвективному нагріві ($T = 400^{\circ}\text{C}$), збільшення $\times 100$; в) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт), збільшення $\times 400$; г) конвективному нагріві ($T = 400^{\circ}\text{C}$), збільшення $\times 400$

Фотографії пористої структури показують, що гранули, отримані під дією НВЧ випромінювання мають закритопористу структуру у вигляді скляних кульок, які є гладкі та оплавлені, при цьому перегородки між крупними порами в них також поризовані. Перегородки між порами у гранулах, отриманих при конвективному нагріві є суцільні та тонкі, а пори мають переважно відкриту структуру. З рис. 6, в, г видно, що в обох випадках характерна наявність крупних структурних утворень, мікрочастки яких мають пластинчастий характер.

Формування такої пористої структури гранул впливає і на їх властивості. Основні властивості гранульованого матеріалу наведені на рис. 7-9.

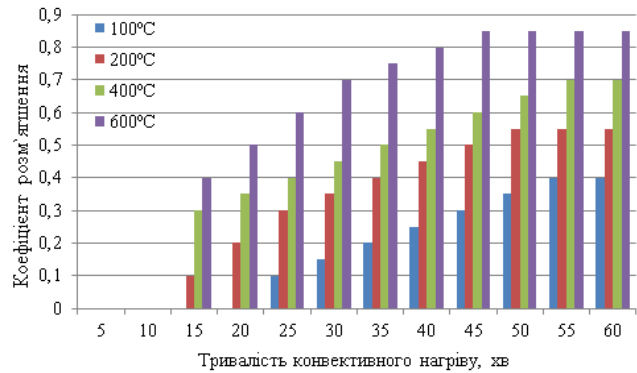
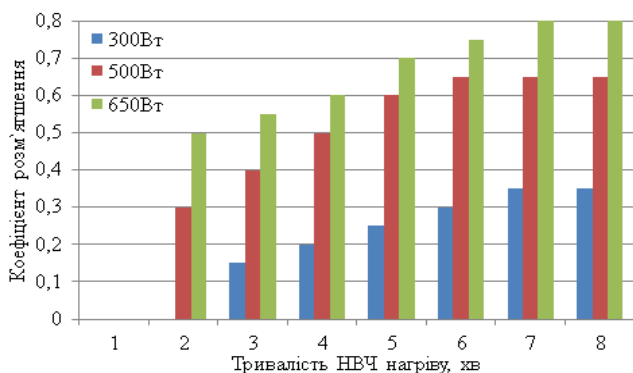


а)

б)

Рисунок 7 - Залежність водопоглинання від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Завдяки утворенню закритопористої структури гранул під дією НВЧ випромінювання показники їх водопоглинання мають майже вдвічі менші значення ніж у випадку конвективного нагріву. Навіть при найбільшій температурі 600 °С водопоглинання через 45-60 хв нагріву складає 24 %, тоді як при дії НВЧ випромінювання на зразки впродовж 6-8 хв водопоглинання становить 20 %.

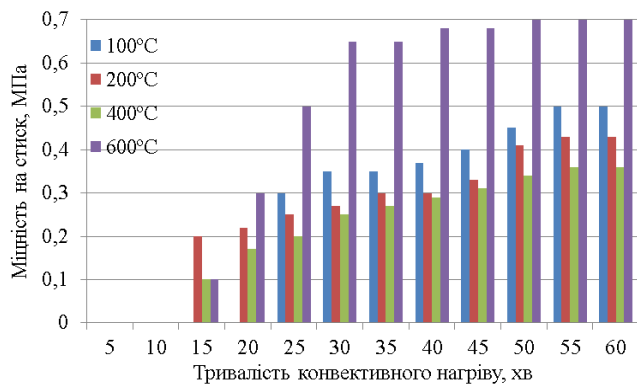
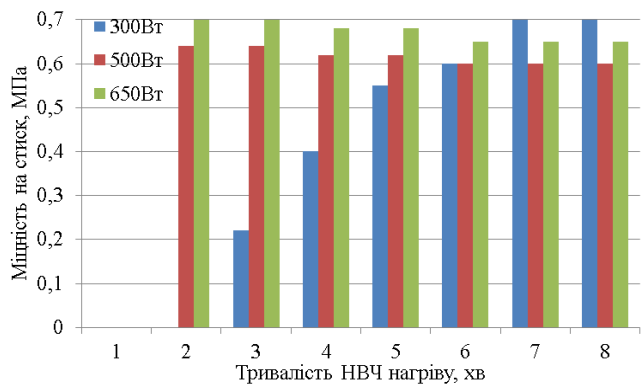


а)

б)

Рисунок 8 - Залежність коефіцієнту розм'ягшення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Аналогічні закономірності простежуються і у випадку дослідження водостійкості матеріалів. Найбільш водостійкими є гранули отримані при 600 °С впродовж щонайменше 50 хв. Також водостійкими є гранульовані матеріали, отримані при потужності НВЧ випромінювання 650 Вт, оскільки $K_p=0,8$, та при температурі 400 °С, $K_p=0,75$. Решта матеріалів не є водостійкими, оскільки $K_p < 0,7$.



а)

б)

Рисунок 9 - Залежність міцності на стиск від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Впродовж тривалості конвективного нагріву міцність гранул зростає, і свого постійного значення вона сягає після годинної термообробки, що пояснюється процесами структуроутворення. 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 менша майже вдесятеро. Так, якщо міцність гранул, отриманих під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт має значення 0,65 МПа після 6 хв термообробки, то міцність гранул, отриманих при 200 °С при конвективному нагріві має значення всього 0,43 МПа, яке досягається після годинної термообробки.

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 – направлена на структурні зміни в матеріалі, які призводять до поліпшення його властивостей, що пов'язано з ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання. Тобто НВЧ електромагнітне поле підвищує енергію хаотичного теплового руху молекул, при цьому молекули води РС 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 встановленню додаткових поперечних зв'язів силікатної структури, що також може бути обумовлено її високою поляризацією під дією НВЧ випромінювання.

Для раціонального проведення процесу поризації була досліджена кінетика спучення РСК. Кінетичні параметри визначались відповідно до фундаментальних теоретичних основ хімічної технології з застосуванням рівняння Б.В. Єрофєєва. Як залежна змінна в дослідженнях використовувався параметр α_n :

$$\alpha_n = 1 - e^{-k \cdot \ln \tau} \cdot e^m \quad \text{або} \quad \ln(1 - \alpha_n) = -k \cdot \ln \tau + m$$

де τ – тривалість процесу перебудови структури; k – константа швидкості поризації; m – постійний коефіцієнт (за даної швидкості нагріву).

Для розрахунків визначального кінетичного показника, уявної енергії активації E_n , визначали параметр α_n кожну хвилину процесу (рис. 10).

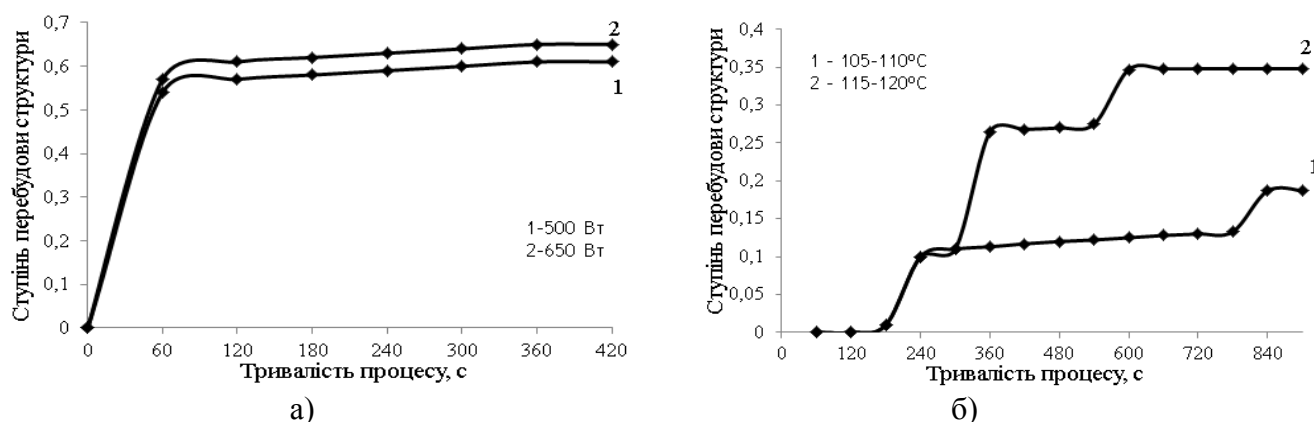


Рисунок 10 – Залежність ступеня перебудови структури від тривалості спучення: а) під дією НВЧ випромінювання; б) при конвективному нагріві

На графіку визначено дві ділянки з різними механізмами поризації, а відповідно і різними значеннями E_n : 1 – це ділянка від початку процесу до

досягнення першого показника α_n ; 2 – відповідає виходу показника α_n на постійне значення. Кінетичні параметри процесу наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Кінетичні параметри спучення гранульованих ТІМ

Потужність випромінювання, Вт (кДж/м ³)	Відповідна температура, °С	Температура конвективного нагріву, °С	α_n		τ , с		E_p , 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	90			0,234	0,221
-	-	105-110	0,1	0,187	240	840	0	115,72	0,101	0,417
-	-	115-120			240	330			0,101	0,816

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 його швидкість низька (індукційний період), потім різко зростає, проходить крізь максимум і далі знижується до нуля (плато). У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку проходить з великою швидкістю, а потім затухає у міру зменшення вмісту води. З застосуванням НВЧ випромінювання вдвічі інтенсивніше відбувається перебудова структури матеріалу, так при потужності 650 Вт ($T \approx 120$ °С) $\alpha_n = 0,65$, а при конвективному нагріві, за тієї ж температури - 0,35.

Значення $E_p = 13,05$ кДж/моль на першій ділянці при НВЧ нагріві характеризує процес, який супроводжується розривом водневих зв'язків у РС, та інтенсивному випаровуванню вільної і адсорбційної води. На порядок вище значення енергії активації на другій ділянці - 136,07 кДж/моль, що вказує на переваги механізму в'язкої течії при поризації системи, та свідчить про високу інтенсивність випаровування хімічно зв'язаної води. Нульове значення енергії активації на першій ділянці при конвективному нагріві свідчить 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. Високе значення $E_p = 115,72$ кДж/моль на другій ділянці обумовлено протіканням конкуруючих процесів поризації та дегідратації.

У **четвертому розділі** розглянуто процеси отримання композиційних ТІМ на основі РС гранул. Процес отримання композиційних матеріалів може здійснюватись як при температурі навколишнього середовища, за допомогою газоутворювача, що штучно вводиться у сировинну композицію, так і за підвищених температур, де пороутворювачем виступає силанольна або воднево-пов'язана молекулярна вода.

Композиційні матеріали, отримані при температурі навколишнього середовища. Дані технології мають такі важливі переваги перед технологіями високотемпературного спучення, як мала енергоємність і простота процесу виробництва. Однак при температурі навколишнього середовища, не вдається отримати міцні і безусадочні матеріали через великі залишкові деформації, які протікають при їх сушінні. Для підвищення експлуатаційних властивостей ТІМ пропонується у РСК вводити гранульований пористий заповнювач, який отримано під дією НВЧ випромінювання. Ефективність введення таких 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, оскільки на поверхні гранул при спученні утворюється ущільнена оболонка, яка уповільнює поглинання води та її пари.

Проведені дослідження з визначення структури і властивостей даних матеріалів в залежності від компонентного складу РСК дозволили визначити оптимальну рецептуру зв'язуючого, яка наведена в табл. 3.

Таблиця 3 - Оптимальна рецептура зв'язуючого композиційних ТІМ, отриманих при температурі навколишнього середовища

Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість алюмінієвої пудри, мас. ч	Кількість портландцементу, мас.ч	Кількість напівводного 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

Застосування того або іншого компонента РСК дозволяє направлено впливати на властивості матеріалів: комбінування в'язучих речовин напівводного гіпсу з портландцементом дозволяє розширити часовий інтервал коагуляції та отвердження композиції і отримати досить міцний ТІМ; алюмінієва пудра дозволяє отримувати матеріал із високим ступенем перебудови структури та достатнім індукційним періодом спучення; поверхнево-активна речовина ОП-10 чинить стабілізуючу дію на поризовану композицію, що не дозволяє їй осідати до моменту отвердження, та сприяє отриманню матеріалу з рівномірнопористою структурою. Даний склад РСК задовольняє основній вимозі при отриманні спучених матеріалів, щоб виникнення активних центрів відбувалося, 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 - 82-83 %, з яких доля закритих пор складає 37-38 %).

Наведений склад РСК в поєднанні з гранульованим заповнювачем сприяє отриманню ТІМ з покращеними експлуатаційними властивостями (табл. 4).

Таблиця 4 - Властивості композиційних ТІМ, отриманих при температурі навколишнього середовища

Найменування показника	Значення показника	
	ТІМ з гранульованим заповнювачем	ТІМ без гранульованого заповнювача
Середня густина, кг/м ³	240-260	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

З даних таблиці видно, що застосування рідинноскляних гранул дозволяє майже вдвічі знизити водопоглинання, гігроскопічність, лінійну температурну усадку, та вдвічі підвищити міцнісні показники ТІМ.

Незважаючи на те, що з застосуванням гранульованого заповнювача вдається покращити експлуатаційні характеристики таких ТІМ, але все ж таки за властивостями вони поступаються ТІМ, отриманим під дією НВЧ випромінювання, що буде показано нижче, а оскільки вони містять ~20 % вологи, що може призвести до розтріскування матеріалу при експлуатації за високих температур, тому такі матеріали не можуть бути рекомендовані для теплової ізоляції високотемпературного обладнання та трубопроводів, а можуть експлуатуватися лише за температури навколишнього середовища та застосовуватись у будівництві.

Композиційні матеріали, отримані під дією НВЧ випромінювання. Перевагами термоспучених матеріалів є їх висока міцність при більш низькій середній густині та гігроскопічності. Однак отримання матеріалів у вигляді теплоізоляційних виробів ускладнюється низькою інтенсивністю прогріву внутрішніх шарів вихідної РСК, внаслідок чого значно знижуються теплофізичні характеристики виробів. Тому пропонується замінити традиційні способи нагріву на більш модернізовані НВЧ технології. Спучення при НВЧ нагріві гранульованого напівфабрикату разом із РС 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.

Проведені дослідження з визначення структури і властивостей композиційних ТІМ, отриманих під дією НВЧ випромінювання, в залежності від компонентного складу РСК дозволили визначити оптимальну рецептуру зв'язуючого (табл. 4).

Таблиця 5 - Оптимальна рецептура зв'язуючого композиційних ТІМ, отриманих під дією НВЧ випромінювання

Кількість рідинного скла, мас.ч	Кількість H_2O_2 (35% розчин), 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	9-10	9-10	5-5,5	1,8-2	1 : 1

Використання модифікаторів коагуляційно-кристалізаційних процесів оксиду цинку та напівводного гіпсу сприяє встановленню необхідної швидкості гелеутворення РСК та покращенню міцнісних властивостей ТІМ. Введення 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, дозволило стабілізувати спучену масу та отримати механічно міцний матеріал з рівномірно розподіленою структурою. Завдяки цьому можливо отримання композиційний ТІМ з високопоризованою (загальна пористість - 83-84 %), дрібнопористою (поперечний діаметр пор - 0,5-0,6 мм), переважно закритою пористою (доля закритих пор - 53-54 %) та однорідною (ступінь неоднорідності – 8-9 %) структурою.

Дослідження впливу НВЧ випромінювання на властивості композиційних ТІМ. У розділі проводиться порівняльна оцінка основних властивостей композиційних ТІМ, виготовлених при НВЧ випромінюванні та традиційному конвективному нагріві. Необхідно зауважити, що при потужності НВЧ випромінювання 300 Вт і

температурі конвективного нагріву $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ спучення РСК не відбувається, а відбувається лише сушка матеріалу з поступовою втратою вільної та зв'язаної води.

З метою дослідження швидкості видалення води при спученні РСК була визначена залежність зміни залишкової вологості та коефіцієнту спучення ТІМ від параметрів НВЧ і конвективного нагріву (рис. 11-12).

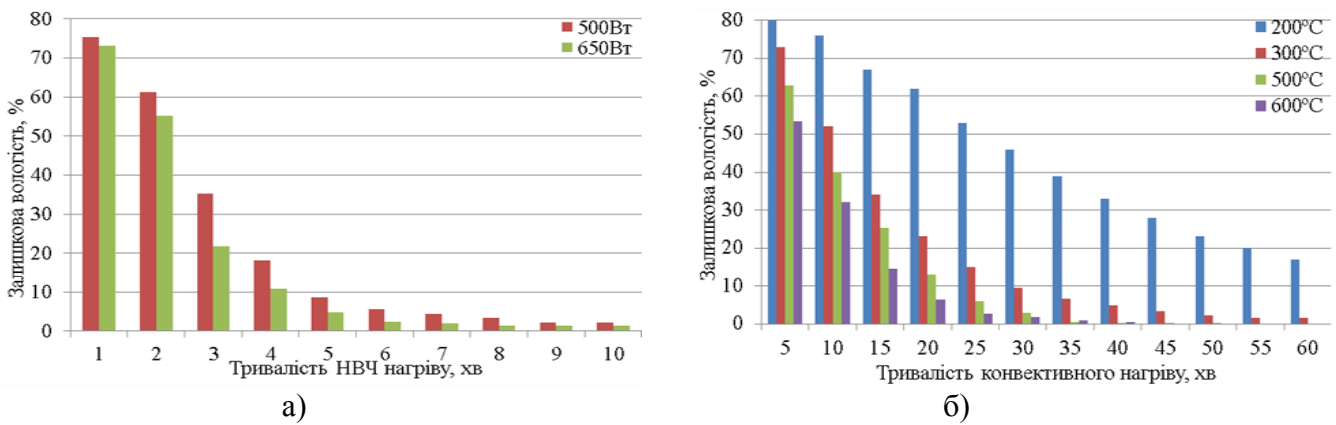


Рисунок 11 - Залежність залишкової вологості від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

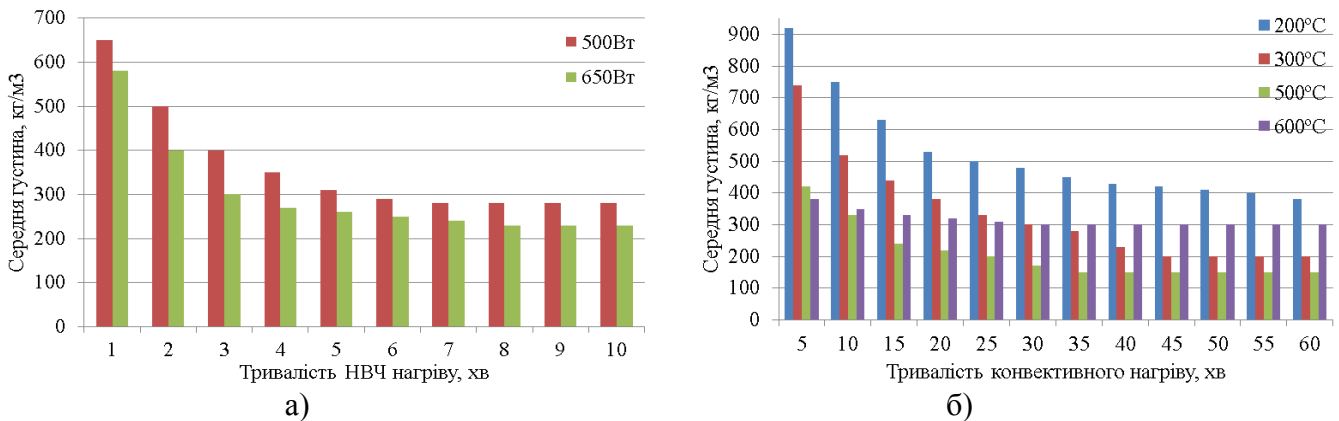


Рисунок 12 - Залежність середньої густини від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

При потужності НВЧ випромінювання 500 Вт, яка відповідає температурі $100\text{--}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, процес спучення протікає достатньо інтенсивно на відміну від конвективного нагріву, де спучення практично взагалі не відбувається. При конвективному нагріві спучення РСК спостерігається лише при температурі $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, але переважно за рахунок спучення зв'язуючого, оскільки тривалий прогрів викликає втрату молекулярно зв'язаної води. Під дією НВЧ випромінювання процес спучення і видалення води відбувається набагато швидше, і постійне значення маси досягається вже через 8 хв, а залишкова вологість складає 0,56%. МХ випромінювання сприяє повнішому виділенню хімічно зв'язаної води і утворенню високопористого матеріалу з низькою середньою густиною (230 кг/м^3). Найбільш близьким до даного матеріалу за середньою густиною, яка дорівнює 200 кг/м^3 , є матеріал, отриманий при $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, однак даного показника РСК досягає через 40 хв нагріву. При $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ значно активується процес отвердження РСК, оскільки, відбувається кристалізація силікату натрію, внаслідок чого середня густина таких зразків має в 2 рази вище значення, ніж при температурі $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, при якій процес спучення протікає найбільш інтенсивно, але через виникнення термомеханічних напруг відбувається розтріскування матеріалу, особливо верхніх шарів.

Пориста структура матеріалів (в розрізі) наведена на рис. 13.

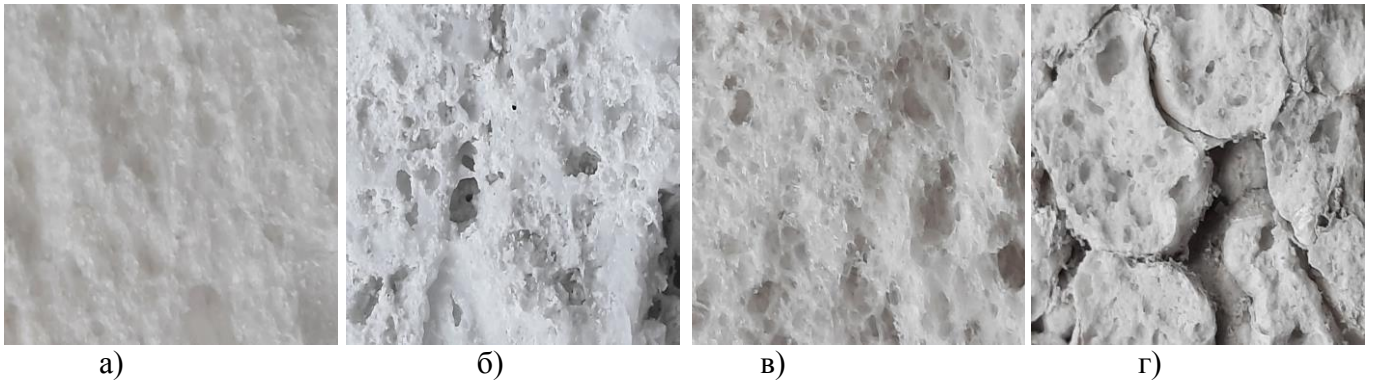


Рисунок 13 - Пориста структура композиційного матеріалу, отриманого при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт); б) конвективному нагріві ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$); в) конвективному нагріві ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$); г) конвективному нагріві ($T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$); (збільшення $\times 10$)

Матеріали, отримані під дією НВЧ випромінювання мають більш однорідну дрібнопористу структуру, гранули не відокремлюються 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 поверхневий шар, завдяки якому знижуються показники водопоглинання та підвищується міцність. Матеріали, отримані при конвективному нагріві за температур 300-500 $^{\circ}\text{C}$, мають більш неоднорідну та переважно відкритопористу структуру. Зовнішній вигляд матеріалів, отриманих при $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$, представляє собою відокремлені гранули склеєні зв'язуючим, в яких має місце велика кількість наскрізних порожнеч.

Формування такої пористої структури ТІМ відбивається на їх експлуатаційних властивостях. Основні властивості ТІМ наведені на рис. 14-17.

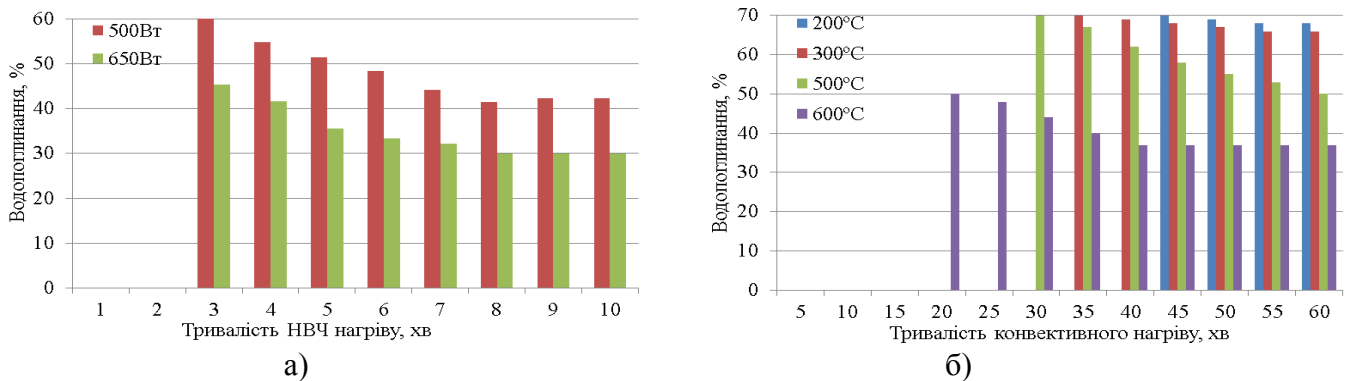


Рисунок 14 - Залежність водопоглинання від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

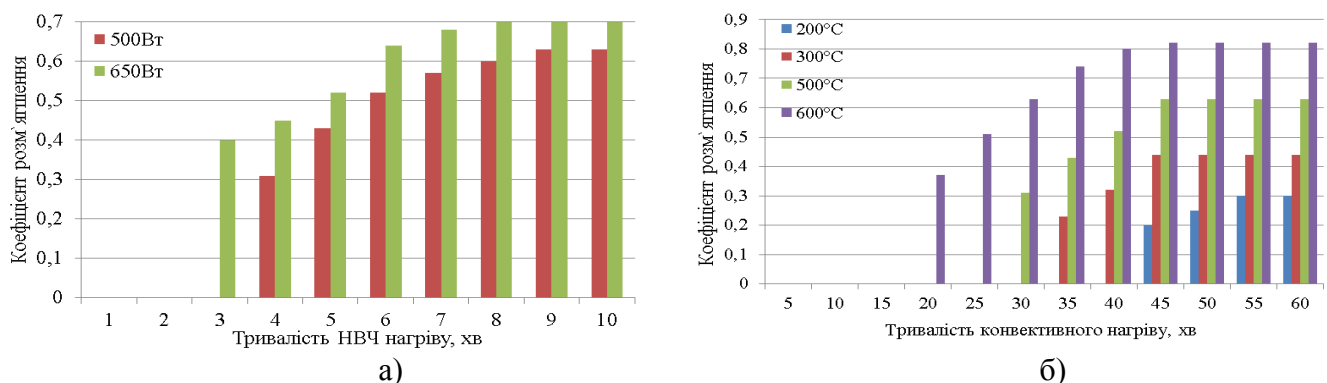


Рисунок 15 - Залежність коефіцієнту розм'ягшення від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

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°C водопоглинання складає 37 %, тоді як при дії НВЧ випромінювання - 30 %. Зразки, отримані при температурі $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$ мають велике водопоглинання (50-70%). Коефіцієнт розм'ягшення 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°C . Матеріали, отримані під дією НВЧ випромінювання при потужності 650 Вт, є обмежено водостійкими оскільки K_p їх становить 0,7.

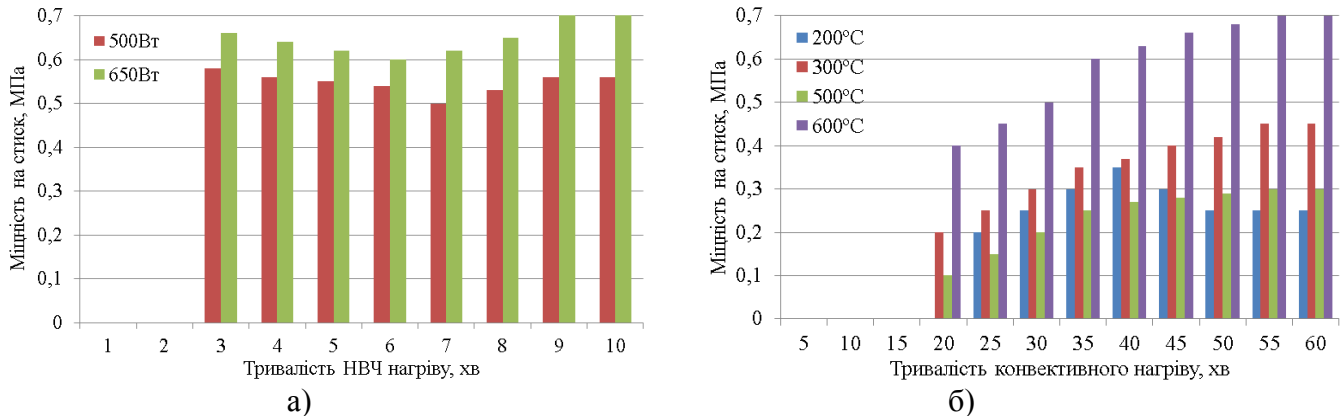


Рисунок 16 - Залежність міцності на стиск від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

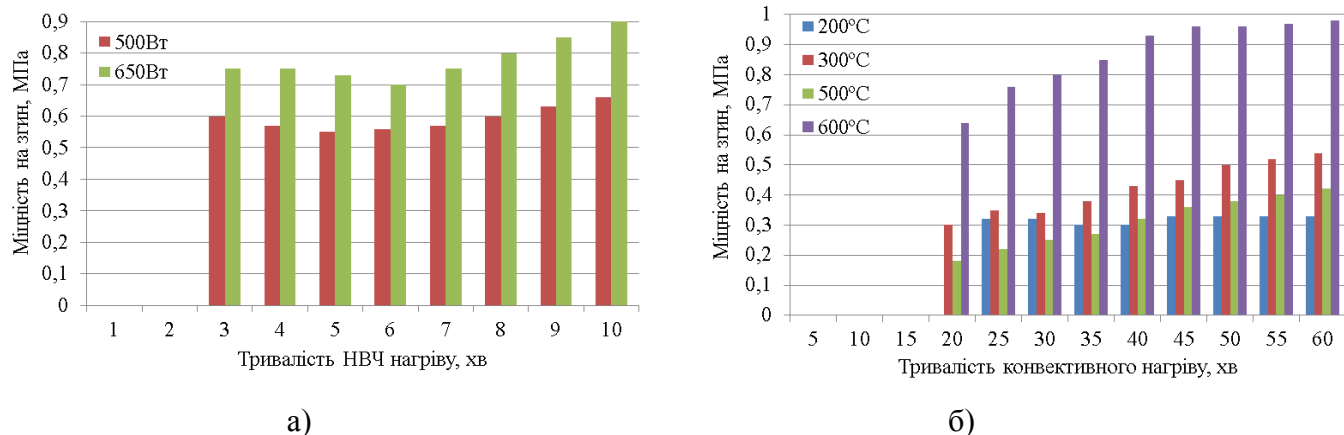


Рисунок 17 - Залежність міцності на згин від параметрів НВЧ (а) і конвективного (б) нагріву

Якщо порівнювати міцність зразків з однаковою середньою густиною, які отримані при потужності НВЧ випромінювання 650 Вт і при температурі конвективного нагріву 300°C , 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 оброблюваний матеріал. До того ж тривалість термообробки менше в 5-6 разів, а температура процесу – майже втричі. Найбільш високі показники міцності мають матеріали отримані при температурі 600°C , але середня густина таких зразків в 1,3 рази більша порівняно із зразками, отриманими при потужності 650 Вт.

З наведених даних видно, що з застосуванням НВЧ випромінювання, вдається отримати композиційні ТІМ з кращим комплексом експлуатаційних властивостей,

при більш низьких енергетичних витратах, що пов'язано з модифікацією рідинноскляної матриці, яка обумовлена ефектом «нетеплової» дії НВЧ випромінювання та полягає в утворенні під дією мікрохвильового випромінювання зшитої тривимірної структури рідинного скла з менш дефектною низькомолекулярною фракцією. Зшивання, відбувається через утворення піроксенових ланцюгів, які складаються із тетраєдрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$, між якими розташовані іони металів Zn^{2+} та Ca^{2+} ($\equiv\text{Si-O-Ca-O-Si}\equiv$).

З метою визначення ефективності процесу спучення проводилось дослідження кінетики при МХ та конвективному нагріві. Зразки виготовляли при потужностях 500 і 650 Вт, при яких вдається досягти низьких температур процесу ($<200^\circ\text{C}$). При конвективному нагріві дослідження проводилось при температурах $200\text{--}300^\circ\text{C}$, оскільки при 300°C коефіцієнт спучення близький до коефіцієнту спучення ТІМ, отриманих при НВЧ випромінюванні, а 200°C – це найнижча температура, при якій можливо спучення композиційних матеріалів при конвективному нагріві (рис. 19).

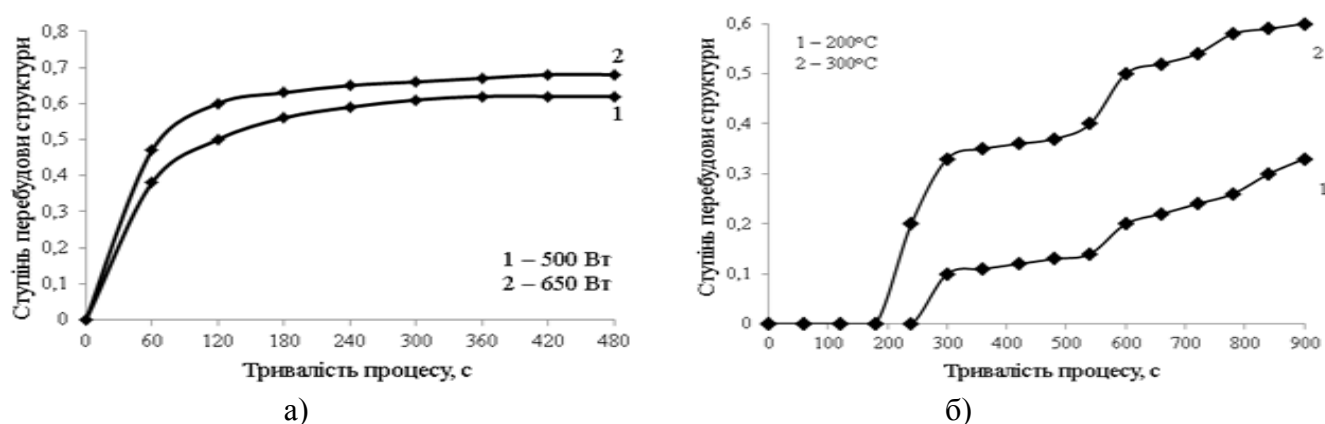


Рисунок 19 - Залежність ступеня перебудови структури від тривалості процесу спучення: а) під дією НВЧ випромінювання; б) при конвективному нагріві

Характер кінетичних кривих спучення композиційних матеріалів показує, що при конвективному нагріві має місце індукційний період, але потім швидкість різко зростає і далі процес поступово затухає. У разі НВЧ випромінювання індукційний період відсутній, і процес з самого початку проходить з великою швидкістю, а потім, у міру зменшення концентрації пороутворювача, сповільнюється. Дані з кінетики поризації композиційних ТІМ наведено в табл. 6.

Таблиця 6 – Кінетичні параметри спучення композиційних ТІМ

Потужність випромінювання, Вт (кДж/м ³)	Відповідна температура, °С	Температура конвективного нагріву, °С	α_n		τ , с		E_p , 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
-	-	200	0,1	0,33	200	300	9,14	24,75	0,58	1,32
-	-	300			300	900			1,12	1,7

З проведених досліджень, можна зробити висновок, що поводити процес спучення під дією НВЧ випромінювання більш ефективно, 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 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ - 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 НВЧ нагріву перебудова структури композиційного ТІМ відбувається вдвічі швидше до того ж при нижчій у 2,5 рази температурі процесу.

Процес спучення під дією НВЧ випромінювання характеризується двома показниками уявної енергії активації, які значно різняться. Так, в інтервалі температур $100\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$, перший період процесу характеризується $E_{\text{п}} = 27,64\text{ кДж/моль}$, що відповідає енергії розриву водневих зв'язків та інтенсивній поризації матеріалу за рахунок випаровування води та розкладання газоутворювача. Невисоке значення енергії активації на даному етапі свідчить про те, що шар зразка прогрівається майже миттєво, а піропластичного стану РСК досягає за декілька секунд. У другий період $E_{\text{п}} = 116,98\text{ кДж/моль}$, що відповідає завершенню процесу поризації і видаленню хімічно зв'язаної води, яка володіє найбільшою енергією зв'язку з матеріалом та свідчить про переваги механізму в'язкої течії. При конвективному нагріві обидва періоди мають близькі значення $E_{\text{п}}$ (9,14 і $24,75\text{ кДж/моль}$), що свідчить про поступове випаровування води, внаслідок якого відбувається переважно сушіння матеріалу без поризації.

З метою вивчення процесів синтеза новоутворень і природи кристалічних фаз ТІМ досліджувались за допомогою рентгенофазового аналізу (рис. 20).

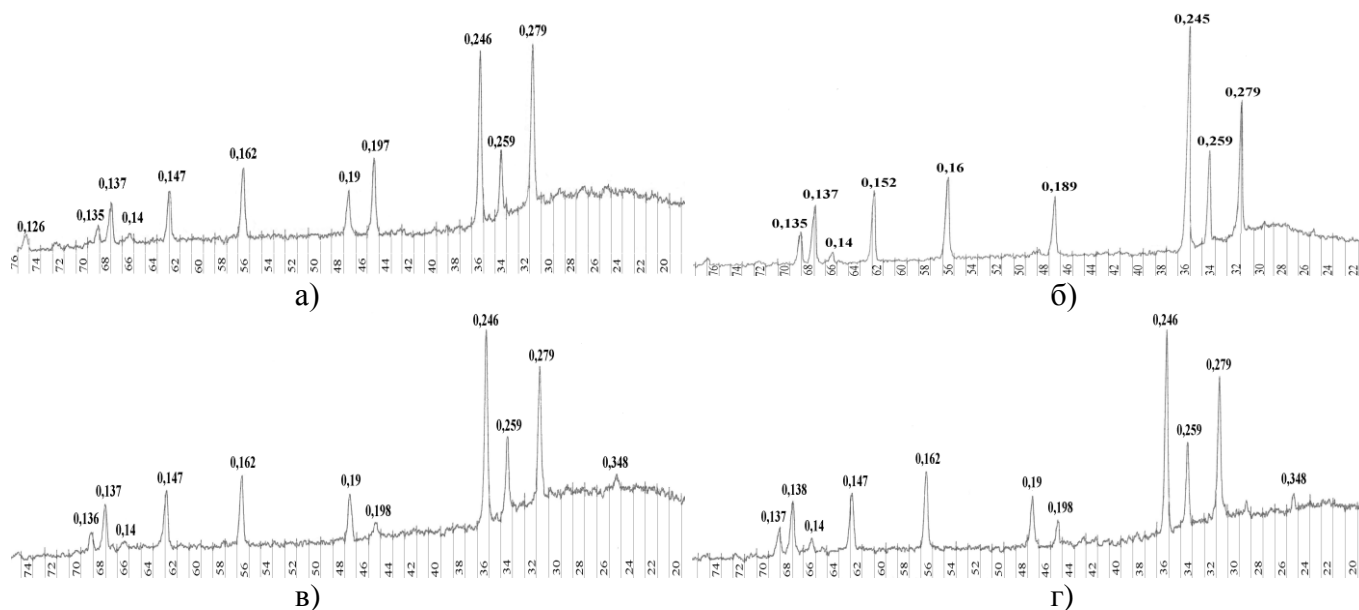


Рисунок 20 - Рентгенограми композиційних ТІМ отриманих при НВЧ і конвективному нагріві: а) потужність НВЧ випромінювання 650 Вт; б) $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$; в) $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$; г) $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$

На рентгенограмах композиційних ТІМ спостерігається галоподібний максимум при $2\Theta = 20\text{--}30^{\circ}$, що свідчить про утворення рентгеноаморфних склоподібних фаз. Всі рефлекси відповідають ZnO , за винятком рефлексу на міжплощинній відстані $0,197\text{--}0,198\text{ нм}$ ($2\Theta=45,58\text{--}45,78^{\circ}$), не характерного для вихідних речовин, що свідчить про утворення нової фази, яку можна ідентифікувати як силікат кальцію (воластоніт) CaSiO_3 , який утворюється при взаємодії $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і Na_2SiO_3 . У випадку зразків, отриманих під дією НВЧ випромінювання 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 °С даний рефлекс відсутній. Тобто за однакових температур НВЧ і конвективного нагріву в останньому випадку взаємодії $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ і Na_2SiO_3 не відбувається. При подальшому підвищенні температури, як у разі НВЧ випромінювання, так і конвективного нагріву інтенсивність даних рефлексів збільшується. На міжплощинній відстані 0,197-0,198 нм відповідно до картотеки PDF2 (№ 31036) інтенсивність рефлексу CaSiO_3 – 100%, 60%-ва інтенсивність спостерігається на міжплощинній відстані 0,28 нм, даний рефлекс вірогідно накладається з рефлексом 0,279 нм, характерним для оксиду цинку. При дії НВЧ випромінювання проявляються рефлекси на міжплощинній відстані 0,123 - 0,126 нм, які відповідають 20-10%-вій інтенсивності рефлексів CaSiO_3 . При конвективному нагріві дані рефлекси відсутні, але за температур 400-600 °С проявляються рефлекси на міжплощинній відстані 0,348 нм, які також характерні 20% інтенсивності CaSiO_3 .

Тобто в умовах НВЧ випромінювання спостерігається швидка коагуляція і кристалізація рідинного скла під впливом напівводного гипсу 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. Причому утворення CaSiO_3 під дією НВЧ випромінювання за $T=110-120$ °С відбувається інтенсивніше ніж при традиційному конвективному нагріві, навіть за $T=600$ °С. Таким чином, встановлена каталітична функція модифікаторів в контактноконденсаційному і колоїдно-коагуляційному механізмих 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 силосанових 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 – контактну-конденсаційну. Так відповідно до робіт Рунової Р.Ф. такі структури утворюються при дії зовнішніх фізичних факторів, наприклад при прикладенні зовнішнього тиску (пресування), для забезпечення більш міцних контактів між частками в'язучих речовин при їх конденсації. Процес твердіння в таких системах здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками в'язучих. 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.

З метою визначення поведінки ТІМ та РСК для їх виготовлення при температурі були проведені TG, DTA, DTG аналізи, які дозволяють визначити рівень температур дегідратації і втрат маси води при нагріванні. Дериватограми зразків представлені на рис. 21.

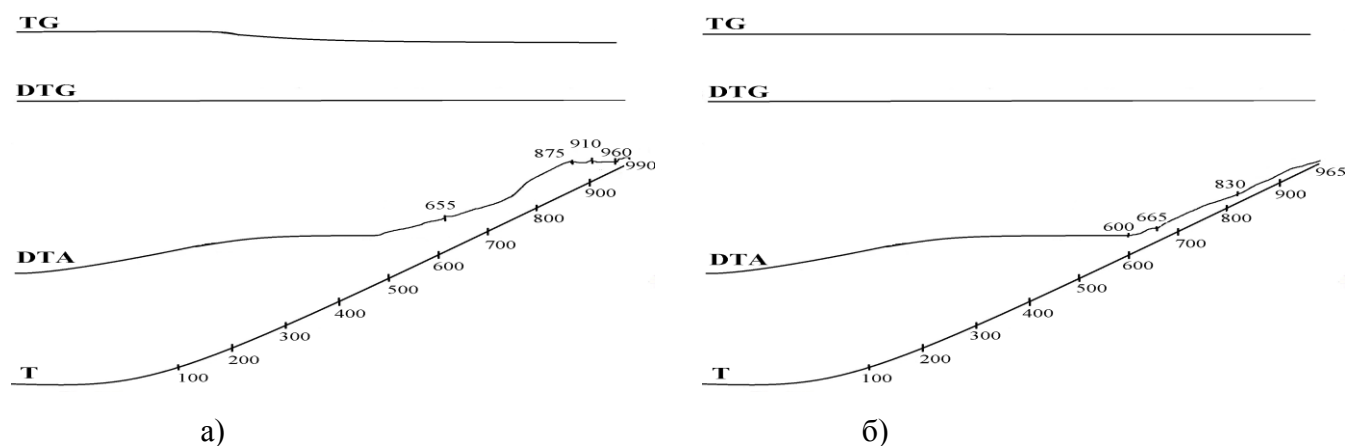


Рис. 21 Дериватограми композиційних ТІМ, отриманих при: а) НВЧ випромінюванні (потужність 650 Вт), б) конвективному нагріві ($T = 500^{\circ}\text{C}$)

З наведених дериватограм зразків ТІМ, видно, що дані матеріали зневоднені. Так для матеріалу, отриманому при конвективному нагріві за температури 500°C ($\tau=1$ год) втрати маси не спостерігається, а спостерігається невелике наростання маси 0,625 % в інтервалі температур 685-965 $^{\circ}\text{C}$, що вочевидь пов'язано з кристалізацією силікату. Для зразка, отриманого під дією НВЧ випромінювання ($T \approx 120^{\circ}\text{C}$, $\tau=10$ хв) втрата маси складає 1,42 %, причому інтенсивність втрати спостерігається в інтервалі температур 200-430 $^{\circ}\text{C}$, що свідчить про наявність в зразках тільки хімічно 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 $^{\circ}\text{C}$, що дозволяє підвищити температуру експлуатації розроблених матеріалів до 650 $^{\circ}\text{C}$.

До того ж слід відзначити, що при експлуатації ТІМ за підвищених температур (200-600 $^{\circ}\text{C}$) відбувається наростання міцності на 15-20 %, що прояснюється протіканням кристалізаційних процесів та остаточним структуруванням.

У п'ятому розділі розглянуто технологію отримання гранульованих і композиційних ТІМ при різних параметрах НВЧ нагріву.

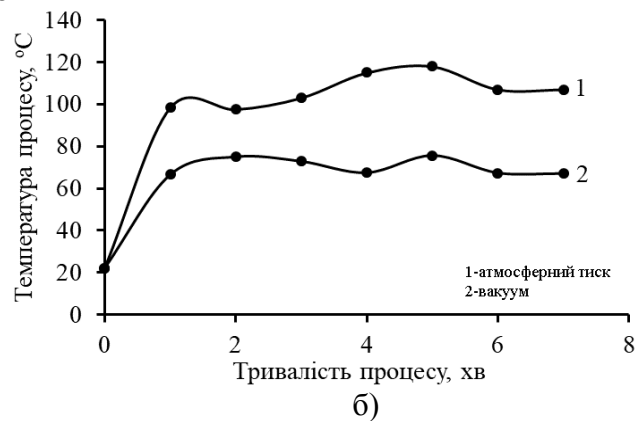
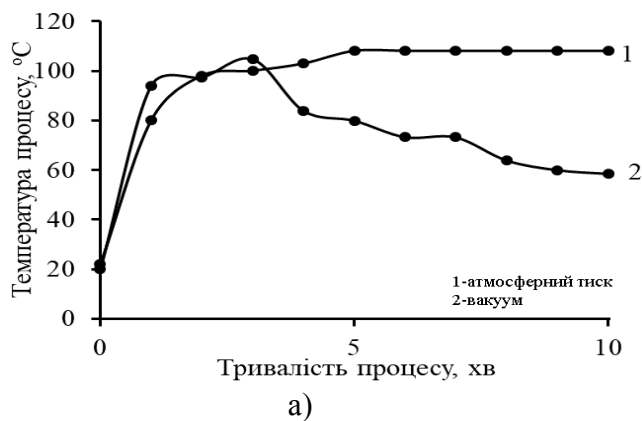


Рисунок 22 - Залежність температури від тривалості процесу спучення гранульованого матеріалу при потужності випромінювання 500 Вт (а); 650 Вт (б)

При спученні гранульованого матеріалу при потужності 300 Вт спостерігалось незначне підвищення температури до 55-60 °С, що недостатньо для пароутворення молекулярної води. Процес спучення при потужності 500 Вт та атмосферному тиску тривав ~5 хв, так як після досягнення даного часу температура всередині камери лишалась незмінною (105-110 °С), однак він був ускладнений значною конденсацією пари води на поверхні гранул, що призвело до їх злипання. Тому, наступне дослідження було проведено при тому ж рівні потужності, але з утворенням розрідженого середовища в камері НВЧ-установки. Було визначено, що таке зниження тиску процесу призвело до втрат води шляхом її відкачування, причому потужності не вистачило для інтенсифікації процесу пароутворення. Наступне дослідження проводилося при потужності 650 Вт, проте значного збільшення коефіцієнту спучення не було досягнуто через низьку температуру, яка обумовлена створенням вакууму в установці. Тому далі процес проводили при атмосферному тиску. Різкий стрибок температури ~100 °С свідчить про початок пароутворення практично миттєво після включення магнітрону і вже на 4 хв спостерігається пік температури – 110-120 °С, що зумовило інтенсивне спучення гранул, які характеризуються низькою середньою густиною та задовільним зовнішнім виглядом (сухий розсипчастий матеріал круглої форми). Таким чином, оптимальними параметрами процесу є: вихідна потужність НВЧ-установки - 650 Вт і тиск ~100 кПа (табл. 7).

Таблиця 7 - Параметри процесів спучення і характеристика гранульованих матеріалів

Потужність НВЧ випромінювання, Вт	Тиск процесу, кПа	Максимальна температура, °С	Час максимальної 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	2,3-2,5
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

При спученні композиційних матеріалів спочатку дослідження проводилося при потужності 500 Вт у розрідженому середовищі (для виключення впливу сконденсованої в камері вологи на тривалість процесу і властивості зразків) та без пороутворювача (рис. 23).

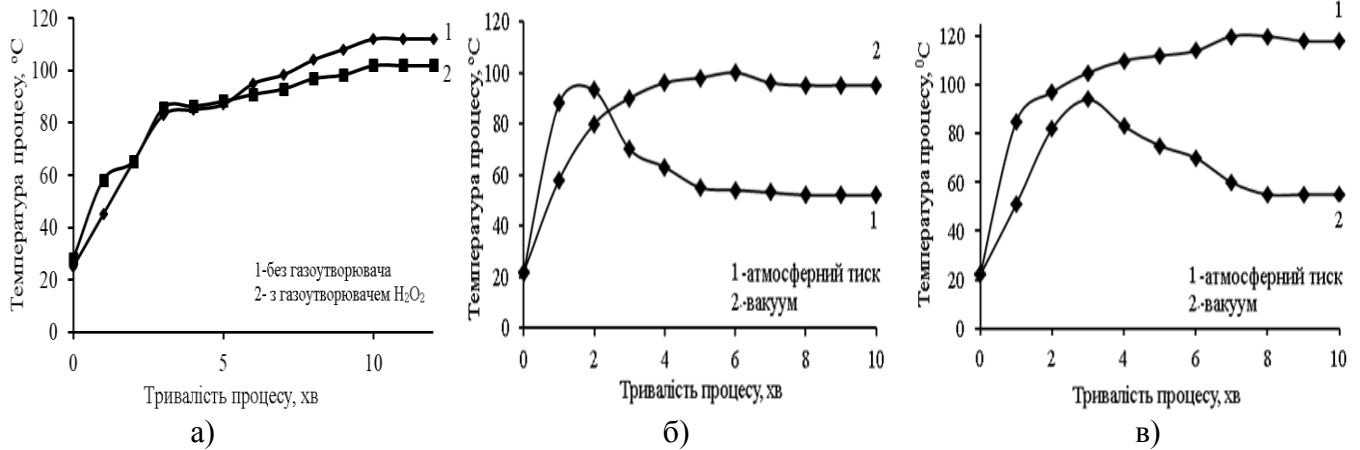


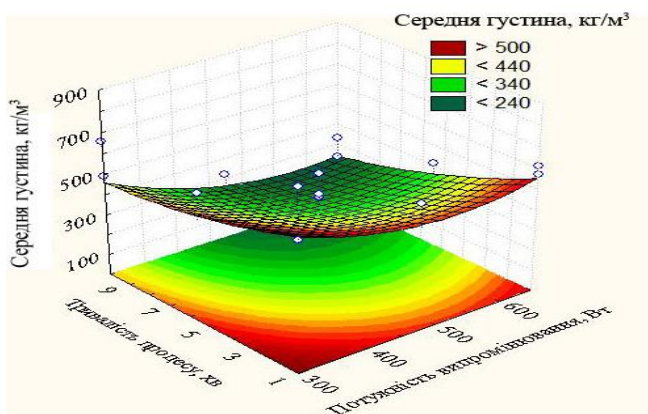
Рисунок 23 - Залежність температури від тривалості процесу спучення композиційного матеріалу при потужності випромінювання 500 Вт (а, б); 650 Вт (в); (рис. а – у вакуумі без обертання зразка; рис. б і в – з обертанням зразка)

Не дивлячись на досягнуте високе значення температури - 110-115 °С, інтенсивного спучення не спостерігалось. Зниження маси зразка обумовлено механізмом видалення води за допомогою вакууму, який зводиться до більш високої швидкості масопередачі без етапу пароутворення. Подальше дослідження проводилося в аналогічних умовах із застосуванням пороутворювача H_2O_2 . Вдалося домогтися лише незначного зниження середньої густини матеріалу. З метою досягнення рівномірного нагріву і пороутворення по всьому об'єму матеріалу наступні дослідження проводились з обертанням зразка. При пуску установки при атмосферному тиску 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. У середовищі вакууму спостерігалось інтенсивне спучення і утворення великої кількості «кратерів» на поверхні зразка і великих наскрізних пор в макроструктурі. Для усунення цього ефекту наступний експеримент проводився при більш високій потужності - 650 Вт. Відбувалось різке зростання температури на початку процесу до 90-95 °С, що обумовлено початком інтенсивного пароутворення вільної та конституційної води та створенням 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 °С та сушка матеріалу. Вочевидь, у середовищі вакууму недоцільно отримувати ТІМ, так як в його структурі відбуваються конкуруючі процеси масопередачі води з її випаровуванням, що призводить до втрат зв'язаної води і зменшення здатності РСК до спучення. Тому наступне дослідження проводилось при атмосферному тиску. На першій же хвилині процесу відбувається різке підвищення температури до 85-90 °С, яка повільно збільшується до 115-120 °С і далі не змінюється. Цей період характеризується найбільш інтенсивним процесом спучення. Сам процес характеризувався легкістю регулювання, а отриманий зразок має привабливий зовнішній вигляд і низьку середню густину. Таким чином, оптимальними умовами для отримання композиційних ТІМ є: вихідна потужність установки 650 Вт, обертання зразка, тиск протягом процесу ~80 кПа. Технологічні параметри процесу та властивості отриманих матеріалів наведено в табл. 8.

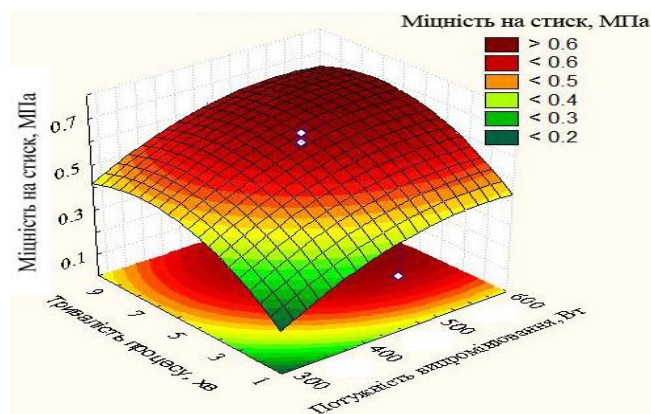
Таблиця 8 - Параметри процесів спучення і характеристика композиційних матеріалів

Потужність НВЧ випромінювання, Вт	Тиск процесу, кПа	Кількість H ₂ O ₂ , мас.ч	Максимальна температура, °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							

З використанням трифакторного трирівневого плану експерименту проводилась оптимізація технологічних параметрів отримання композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання (потужність випромінювання, тривалість процесу, тиск). Графічна інтерпретація результатів проводилась за допомогою побудови поверхні відгуку зміни вихідних характеристик (рис. 24).



$$a) \rho = 430.88 - 115.00 \cdot X_1 + 86.97 \cdot X_1^2 - 129.00 \cdot X_2 + 36.97 \cdot X_2^2 - 31.25 \cdot X_1 \cdot X_2 + 33.75 \cdot X_1 + 1.25 \cdot X_2 - 80.03$$



$$b) \sigma_{ст} = 0.59 + 0.08 \cdot X_1 - 0.16 \cdot X_1^2 + 0.12 \cdot X_2 - 0.13 \cdot X_2^2 - 0.01 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.08 \cdot X_1 - 0.07 \cdot X_2 + 0.05$$

Рисунок 24 - Поверхня відгуку: а) середньої густини; б) міцності на стиск ТІМ в залежності від тривалості процесу і потужності випромінювання (при тиску процесу = 80 кПа)

З наведених даних видно, 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.

Проведено порівняння процесів отримання композиційних ТІМ шляхом об'ємного і контактного омонолічування. При контактному омонолічуванні, як каркасоутворюючий елемент застосовувався спучений гранульований заповнювач, проміжки між яким згодом заповнювалися РС зв'язуючим, яке спучується і отверджується під впливом НВЧ випромінювання. При об'ємному омонолічуванні застосовувались сирі (не спучені) гранули, і під дією НВЧ випромінювання відбувалося одночасне спучення і гранул, і зв'язуючого. Для визначення ефективності того чи іншого способу омонолічування проведені дослідження властивостей ТІМ, отриманих при різній потужності НВЧ випромінювання та різному співвідношенні гранул до зв'язуючого. Основні фізико-механічні властивості даних матеріалів наведені в табл. 9.

Таблиця 9 - Властивості композиційного матеріалу, отриманого контактним і об'ємним омонолічуванням

Найменування показника	Значення показника	
	Об'ємне омонолічування	Контактне омонолічування
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	0,055-0,06

Матеріали, отримані об'ємним омонолічуванням характеризуються більш високими показниками міцності та на порядок нижчими показниками сорбційної вологості та водопоглинання, завдяки щільній упаковці гранул і рівномірному розподілу зв'язуючого у міжгранульному просторі. Досягається це завдяки використанню НВЧ випромінювання, яке дозволяє здійснити об'ємний прогрів РСК та одночасно спучити і гранули, і зв'язуюче та отримати міцний омонолічений ТІМ.

В роботі пропонується нова технологічна схема отримання рідинноскляних гранул, що реалізується з використанням мобільної установки для текстурованого фарбування. Розпилення РСК у ванну з отверджуючим розчином хлориду кальцію проводиться за допомогою розпилювача GRACO RTX 1500 і пістолета для розпилення GRACO для однокомпонентних систем, робота яких здійснюється за допомогою повітряного клиноремінного компресору і бензомоторного генератора. Така схема відрізняється більш простою технологією отримання гранул та може здійснюватись безпосередньо на будівельному майданчику. За такою схемою проводилось виготовлення гранул в умовах ТОВ «Хімекселен» (м. Северодонецьк).

Приготована суміш РС з модифікуючими добавками у ємності для змішування завантажується у розпилювач і за допомогою пістолета-розпилювача крізь форсунку певного діаметру розпилюється у ванну з отверджуючим розчином хлористого кальцію, густина якого повинна бути 1,29-1,35 г/см³. Потрапляючи в отверджуючий розчин, краплі утворюють гранули (бісер) із зміцненим поверхневим шаром, що представляє собою кремнегель, який містить адсорбований оксид кальцію. Оптимальним для формування гранул з міцним поверхневим шаром є 30-40 - хвилинне перебування їх в розчині при температурі 25-30 °С. Попередня сушка гранул проводиться до досягнення матеріалом залишкової вологості ~50 %. Далі відбувається спучення й отвердження гранул в НВЧ-установці на протязі 6-7 хв при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 115-120 °С.

Принципова технологічна схема виробництва композиційних ТІМ під дією НВЧ випромінювання наведена на рис. 25.

Технологія композиційних ТІМ на основі РС включає наступні стадії: 1) приготування РСК 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 гранул до залишкової вологості ~50 %, 5) приготування РС зв'язуючого, 6) перемішування РС зв'язуючого і неспучених гранул 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.

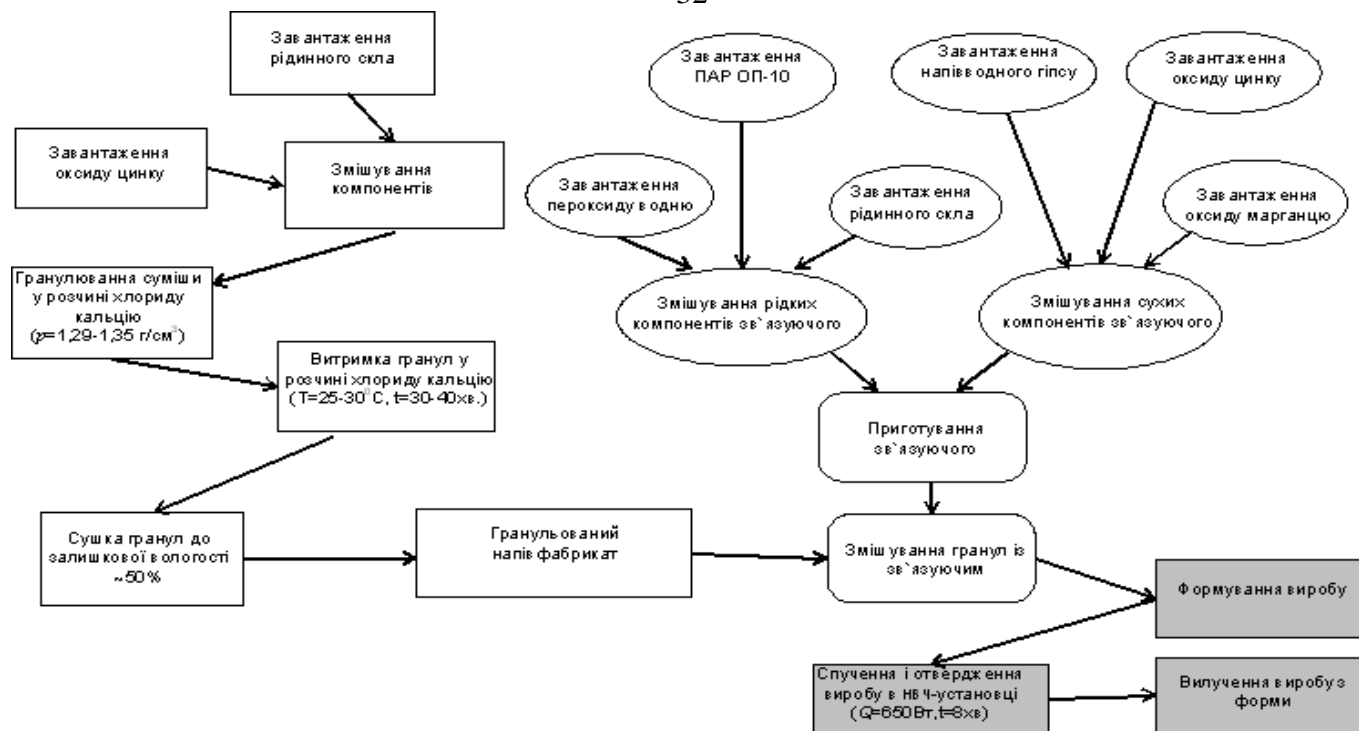


Рисунок 25 - Принципова технологічна схема виробництва композиційних ТІМ

Дослідження ринку теплоізоляції України показало, що на теперішній час крупних виробників ТІМ на основі РС у формі теплоізоляційних виробів немає. Випускаються переважно гранульовані матеріали, які використовують як теплоізоляційні засипки, або як заповнювачі для ніздрюватих бетонів. Існує ряд малих підприємств, які реалізують експериментальні технології ТІМ на основі модифікованих алюмосилікатних композицій та штучних пористих заповнювачів. Найпоширенішим ТІМ, що широко виробляється промисловістю, з найбільш оптимальним комплексом експлуатаційних характеристик є піноскло. Отже, порівняти досліджений композиційний матеріал пропонується з піносклом та алюмосилікатними матеріалами із легкими заповнювачами найбільш близькими за середньою густиною до розробленого ТІМ (табл. 10).

Таблиця 10 – Порівняльні технічні характеристики ТІМ

Найменування показника	Значення показника				
	Вимоги ДСТУ-НБ А.3.1-29:2015	Розроблений композиційний матеріал	Алюмосилікатний матеріал на основі сіопору	Алюмосилікатний матеріал на основі гранул з РС	Піноскло
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	-	-	Паронепроникний
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	≥ 0,7
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	н/б 0,078	0,05-0,055	0,051-0,06	0,041-0,065	≤ 0,052
Максимальна температура експлуатації, °С	н/м 60	650	700	600	460

Порівняно з технологією отримання алюмосилікатних матеріалів дана технологія характеризується наступними перевагами:

- Відсутність у необхідності хімічної модифікації РС алюмовмісними компонентами, які мають високу вартість, впродовж тривалого часу (1-6 діб), що у свою чергу викликає необхідність у введенні великої кількості компонентів, додаткових технологічних операцій та зберіганні приготованих композицій. В розробленій технології модифікація рідинноскляної матриці відбувається надвисокочастотним випромінюванням без значних змін технологічного процесу.

- Випал алюмосилікатної матриці відбувається впродовж тривалого часу (1-6 год) за високих температур, мінімум 300 °С. Тривалість процесу отримання ТІМ під дією НВЧ випромінювання 8-10 хв при температурі 115-120 °С.

Переваги мікрохвильової технології спучення композиційних ТІМ порівняно з піносклом та технологією його виробництва:

- Використання простої реакції для спучення РСК при розкладанні H_2O_2 . Механізм газо- і піноутворення піноскла складний і базується на окислювально-відновних процесах взаємодії вуглецю з компонентами розм'якшеного скла.

- Спрощення схеми отримання ТІМ, що в полягає одночасному спученні гранул і зв'язуючого під дією НВЧ випромінювання. Технологія піноскла ускладнюється фізико-хімічними процесами, що протікають при спінюванні та строгими вимогами до процесів фіксації і відпалу готової піни.

- Менша температура та тривалість процесу спучення під дією МХ випромінювання - 110-120 °С та 10 хв НВЧ спучення. Піноскло отримують обпалюванням скломаси при температурі ~1000 °С впродовж 1,5-2 год.

- Найвища температура експлуатації піноскла – 460 °С, оскільки за температури ~500 °С починається розм'якшення скла. Пропонований матеріал можливо використовувати при температурі до 650 °С без його руйнування.

Техніко-економічна оцінка проведених досліджень показала, що економічна доцільність реалізації досліджуваного продукту полягає у впровадженні у виробництво ТІМ енергозберігаючих екологічно чистих НВЧ технологій. Використання пропонованого обладнання забезпечить зменшення споживання енергоресурсів в 5 разів при забезпеченні високих якісних характеристик продукції. Впровадження у виробництво запропонованої технології ТІМ на основі РС з використанням МХ випромінювання дозволить орієнтовно за 3-5 років повернути залучені кошти. Розробка і впровадження у виробництво даної технології дозволить, орієнтовно, на 15% знизити витрати на оплату праці, за рахунок збільшення продуктивності. З урахуванням вище наведеного були виконані розрахунки собівартості 1 м³ композиційного ТІМ, яка складає ~5000 грн. 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.

У **додатках** наведено акти випуску дослідних партій гранульованого і композиційного ТІМ та їх введення в експлуатацію, і акти випробувань технічних характеристик дослідних зразків 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 $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ в контактнo-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 підвищеними показниками міцності і водостійкості. Причому утворення CaSiO_3 під дією НВЧ випромінювання за температур 110-120 °С відбувається інтенсивніше ніж при традиційному конвективному нагріві, навіть за температури 600 °С.

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.), піностабілізатора 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 закритою пористою структурою з низькою середньою густиною ($220-240 \text{ кг/м}^3$) 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 °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.

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. Северодонецьк) 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 СХУ ім. В.Дала.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У ПРАЦЯХ:

Публікації у наукових фахових виданнях України:

1. Римар Т.Е., Кудюков Ю.П. Вплив спінуючих агентів на структуру і властивості піноматеріалів на основі рідкого скла. *Вісник СХУ ім. В. Даля*. Сєверодонецьк. 2009. № 12 [142]. Ч. 2. С. 41-45. – *Особистий внесок здобувача – обґрунтування 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 СХУ ім. В. Даля*. Сєверодонецьк. 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 СХУ ім. В. Даля*. Сєверодонецьк. 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 СХУ ім. В. Даля*. Сєверодонецьк. 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 СХУ ім. В. Даля*. Сєверодонецьк. 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 стучення гранульованого матеріалу на основі рідкого 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 poristoї 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 for liquid 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. Рymar Т.Е. Використання НВЧ випромінювання для спучування рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів. *Збірник наукових праць УкрДУЗТ*. Харків. 2020. Вип. 193. С. 15-23.

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

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

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

18. Рymar Т.Э. Использование поверхностно-активных веществ в качестве пеностабилизаторов при получении жидкостекляных неорганических пеноматериалов холодной поризации. *Вісник СХУ ім. В. Даля*. Сєвєродонецьк. 2019. № 8 (256). С. 70-73.

19. Рymar 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. Рymar Т.Е. Дослідження впливу наповнювачів на властивості композиційних теплоізоляційних матеріалів холодного спінування 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 спінування. *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 рідкого 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 рідкого скла. *Науковий вісник будівництва*. Харків. 2021. Т. 104. № 2. С. 284-291.

27. Римар Т.Е. Состав та спосіб отримання спученого зернистого матеріалу для теплоізоляції на основі рідкого скла: пат. Україна № 72198: МПК С04В 28/26, С08J 9/16, В29С 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 С04В 28/26, С08J 9/16, В29С 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 С04В 28/26, С08J 9/16, В29С 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 С04В 28/26 С04J 9/16 В29С 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. Сєверодонецьк. 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. Сєверодонецьк. 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. Сєверодонецьк. 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: матеріали 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. Рymar Т.Е., Суворін О.В. Дослідження структури і фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *10th International Scientific Conference: Science progress in European countries: new concepts and modern solutions. Conference papers. Stuttgart, Gemany. October 25, 2019. С. 26-35. – Особистий внесок здобувача – обґрунтування та проведення лабораторних досліджень з визначення фазового складу композиційних теплоізоляційних матеріалів, узагальнення отриманих даних.*

36. Рymar 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. Сєверодонецьк. 27-28 лютого 2020. Ч. 2. - С. 176-179.*

37. Рymar 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. Рymar 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. Рymar 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. Сєверодонецьк. 22-23 квітня 2021. С. 13-18.*

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. – Український державний університет залізничного транспорту, м. Харків, 2021.

Дисертацію присвячено створенню наукових основ НВЧ-технології композиційних матеріалів для теплоізоляції 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. 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. 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. 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. Теплоізоляційні матеріали було апробовано в промислових та напівпромислових умовах з позитивним результатом, а результати досліджень впровадженні у практику навчального процесу.

Ключові слова: рідинне скло, композиційні теплоізоляційні матеріали, рецептура, технологія, модифікатори коагуляційно-кристалізаційних процесів, пороутворювачі, піностабілізатори, спучення, НВЧ випромінювання, конвективний нагрів, фізико-механічні властивості, фазові характеристики, пориста структура.

АННОТАЦИЯ

Рымар Т.Э. Разработка научных основ СВЧ-технологии композиционных материалов для теплоизоляции на основе жидкого стекла. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.23.05 – строительные материалы и изделия. – Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, г. Харьков, 2021.

Диссертация посвящена созданию научных основ СВЧ-технологии композиционных материалов для теплоизоляции на основе жидкого стекла, суть которых заключается в раскрытии и использовании закономерностей формирования их структуры и свойств в зависимости от параметров СВЧ излучения, модификаторов коагуляционно-кристаллизационных процессов, порообразователей и пеностабилизаторов. Установлены закономерности и количественные зависимости влияния СВЧ излучения на процессы трансформации структуры жидкостекольной композиции при ее поризации. Доказано, что благодаря объемному прогреву

степень перестройки структуры по сравнению с конвективным нагревом имеет вдвое большее значение: для гранулированных материалов - при одинаковых температурах, а для композиционных - даже при вдвое более низкой температуре процесса. Выявлены особенности перехода суспензии на основе жидкого стекла под действием микроволнового излучения в пиропластическое состояние в условиях протекания конкурирующих процессов дегидратации и поризации структуры материала. Определено, что часть энергии электромагнитного излучения превращается в теплоту, которая способствует интенсивной поризации с объемным расширением жидкостекольной композиции, а другая - направлена на структурные изменения в материале, которые приводят к улучшению его свойств, что связано с эффектом «нетеплового» действия СВЧ излучения. Теплоизоляционные материалы были апробированы в промышленных и полупромышленных условиях с положительным результатом, а результаты исследований внедрены в практику учебного процесса.

Ключевые слова: жидкое стекло, композиционные теплоизоляционные материалы, рецептура, технология, модификаторы коагуляционно-кристаллизационных процессов, порообразователи, пеностабилизаторы, вспучивание, СВЧ излучение, конвективный нагрев, физико-механические свойства, фазовые характеристики, пористая структура.

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. - Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, 2021.

The thesis presents the creation of a scientific foundation of microwave technology of manufacturing composite materials using liquid glass for thermal insulation. 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.

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 volume 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 (9.14 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 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/m³), 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 a curing 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 °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 'DIMONTCHIM' (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.

Keywords: 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.

Підписано до друку 13.08.2021 р. Зам. № 347
Формат 60x84/16. Папір офсетний. Друк – цифровий.
Наклад 100 прим. Ум. друк. арк. 1,9
Надруковано з макету замовника.

Друк - приватне підприємство Фірма «Каскад».
Луганська обл., м. Северодонецьк, вул. Менделєєва, 32.

Т. (06452) 4-21-37, Email: kaskadr@ukr.net

Свідоцтво про внесення суб`єкта видавничої справи до державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
серія ДК № 648 від 29.10.2001 р.