

4. Результати експерименту та їх обговорення

4.1 Оцінка основних фізико механічних показників спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

Спучений гранульований матеріал на основі рідкого скла широко застосовується як насипна теплоізоляція та як наповнювач при виробництві блочних теплоізоляційних матеріалів, надаючи їм високу вогнестійкість і значно знижуючи витрату полімерного зв'язуючого. Однак технологія виробництва і рецептура рідко скляної композиції для отримання гранул може значно відрізнятися від технології виготовлення блочних матеріалів, тому слід дослідити властивості та методи отримання гранульованого матеріалу.

На підставі розглянутих матеріалів та проведених експериментів була підібрана рецептура для отримання спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла з певним фракційним складом. Ця рецептура представлена в таблиці 4.1.1.

Таблиця 4.1.1. Рецептура для отримання спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

№ п/п	Наповнювач	Кількість наповнювача, масс. ч.	Кількість рідкого скла, масс. ч.	Діаметр філ'єрної пластини, мм
1	Цинку оксид	1,5	100	1

Призначення дрібнодисперсних наповнювачів - отощення рідкоскляної суміші, необхідне для досягнення оптимальних реологічних характеристик суміші і підвищення міцності матеріалу, у якості яких можуть бути використані крейда, пісок, тальк, маршаліт, каолін, оксид алюмінія, азбестовий пил і ін. Всі ці наповнювачі призначені для регулювання реологічних характеристик суміші і підвищення міцності готових гранул.

На підставі попередньо проведених досліджень було встановлено, що найкращім наповнювачем, який забезпечує оптимальні міцнісні показники гранул та реологічні властивості рідкоскляної композиції є оксид цинку. Кількість наповнювача, що вводиться у композицію, підбирається таким чином, щоб надати системі в'язкість необхідну для пропускання її через філ'єрну пластину діаметром 1 мм, яка складає 37-38 сек за ВЗ-4.

Отриманий спінений матеріал має різний фракційний склад, залежно від діаметра філ'єри і рецептури композиції й знаходиться в межах від 4 мм до 10 мм.

Основні фізико-механічні показники спіненого гранульованого матеріалу представлені в таблиці 4.1.2.

Таблиця 4.1.2 Основні властивості спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла

Найменування показника	Значення показника
Щільність насипна, г/см ³	0,087
Щільність уявна, г/см ³	0,23
Щільність дійсна, г/см ³	0,23
Водопоглинання, %	26,4
Сорбційна вологість, %	14,6
Абсолютна вологість, %	11,3
Діаметр гранул, см	5,8

4.2. Технологія отримання гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла шляхом НВЧ-спучування

Метою проведених досліджень є підбір оптимальних умов спучування гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла з використанням НВЧ-випромінювання для досягнення ефективного видалення всіх видів вологи з високими показниками спучування (коефіцієнт спучування).

Дослідження процесів поризації гранульованого теплоізоляційного матеріалу проводилося на обладнанні, розробленому фахівцями ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України (рис.4.2.1).

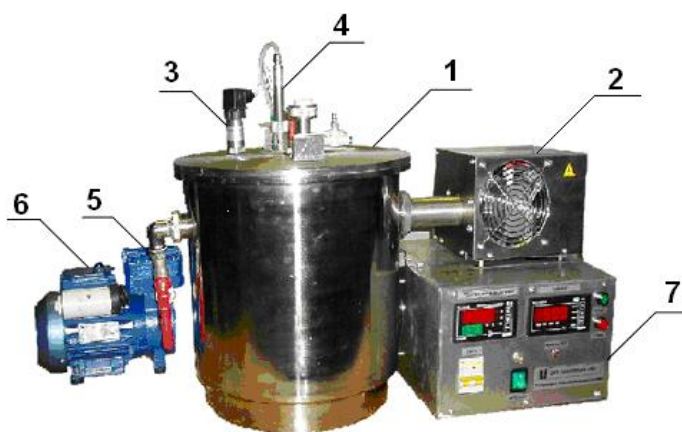


Рис. 4.2.1 Фото лабораторної мікрохвильової установки, виготовленої в ГНУ НТК ІМК НАНУ, Україна:

- 1) МХ багатомодовий резонатор: висота ~ 35 см, діаметр ~ 30 см;
- 2) генератор МХВ, (вихідна потужність до 1,0 кВт, частота випромінювання 2450 МГц);
- 3) ІК-пірометр для вимірювань температури (-20 - 200 ° С), точність - ± 0.5 ° С;
- 4) датчик тиску (0 - 100 кПа), точність ± 0.2 кПа;
- 5) вакуумний тракт;
- 6) вакуумний насос;
- 7) блок управління.

Спучування гранульованого матеріалу на основі рідкого скла проводилося в пластиковій тарі, спеціально призначеної для мікрохвильових печей (тара маркована спеціальним значком «Трикутник зі стрілками по краях (за годинниковою стрілкою), цифрою 05 усередині трикутника і буквами PP під трикутником»). Поступовий об'ємний нагрів гранульованого матеріалу на основі рідкого скла і мінерального наповнювача - оксиду цинку призводить до затвердіння рідкоскляної маси з одночасним зниженням вмісту вологи.

Волога, що входить до складу гранульованих неспучених зразків, ділиться на наступні типи:

- вільна (піддається видаленню першою з високою швидкістю, міститься в порожнинах, пустотах і на поверхні),
- адсорбційна (міцно утримується силами міжмолекулярної взаємодії на поверхні пор у вигляді моношару або декількох шарів, її видалення пов'язано з перетворенням її в пару всередині матеріалу);
- зв'язана (видаляється найважче тільки випаровуванням при температурах понад 100-120 °С, володіє найбільшою енергією зв'язку з матеріалом).

Головною рушійною силою при спученні гранульованих зразків є підвищення тиску пари води при підвищенні температури всередині самої гранули. Цей ефект досягається впливом інтенсивного електромагнітного поля надвисоких частот. Під дією НВЧ поля молекули води (диполі) починають робити коливальні і обертальні рухи, орієнтуючись з частотою поля по його електричних лініях. Рух молекул - це і є тепла енергія. Чим більше води в заданому обсязі, чим більше молекул бере участь в цьому русі, тим більше теплової енергії виділяється. Таким чином, розігрів відбувається у всьому об'ємі продукту, причому більш вологі ділянки отримують більше енергії [1].

Крім того, щодо конкретно спучування рідких стекол струмами НВЧ - установка для спучування використовує електромагнітне поле, щоб змусити молекули води, що містяться в рідкому склі, поглинати НВЧ-енергію, в

					2016.002.00.000 ПЗ	Лист
						40
Ізм	Лист	№ документа	Підп.	Дата		

результаті чого швидкими темпами підвищується температура пари всередині матеріалу. Оскільки швидкість утворення внутрішньої пари вище, ніж швидкість міграції пари, то в матеріалі створюється градієнт тиску, який викликає значні структурні зміни в РСК. Це призводить до спучування.

НВЧ-установки для спучування рідкого скла мають ряд переваг:

- 1) висока ступінь поглинання компонентами сировини енергії електромагнітного поля НВЧ (за рахунок того, що РСК містить воду);
- 2) можливість зі швидкістю світла підвести і виділити в одиниці об'єму блоку потужність, не доступну жодному з традиційних способів підведення енергії;
- 3) практично 100% ККД перетворення НВЧ-енергії в теплову, яка виділяється в матеріалі, що нагрівається, низькі втрати енергії в підвідних трактах і робочих камерах;
- 4) можливість миттєвого включення і виключення теплового впливу, що забезпечує режим теплової безінерційності і високу точність регулювання нагріву.

Спучування гранул при першому дослідженні проводилося при середній потужності установки 300 Вт в середовищі атмосферного тиску.

Тривалість процесу становила 5 хвилин, спучування тривало до досягнення постійного обсягу і маси зразка.

Втрата маси після закінчення процесу спучування склала всього 3,8 % (втрати вільної води з поверхні гранул). Температура матеріалу в процесі спучування склала всього 53 °С, однак такий температурний показник є недостатнім для початку поризації гранул, так як спучування починається лише при видаленні зв'язаної води вище 100 °С (при атмосферному тиску). Очевидно, щоб збільшити ефективність спучування матеріалу, необхідно збільшити потужність мікрохвильового випромінювання. Саме тому наступне дослідження проводили при потужності 500 Вт.

Залежність температури матеріалу від тривалості процесу при потужності 500 Вт зображена на рис. 4.2.2.

					2016.002.00.000 ПЗ	Лист
						41
Ізм	Лист	№ документа	Підп.	Дата		

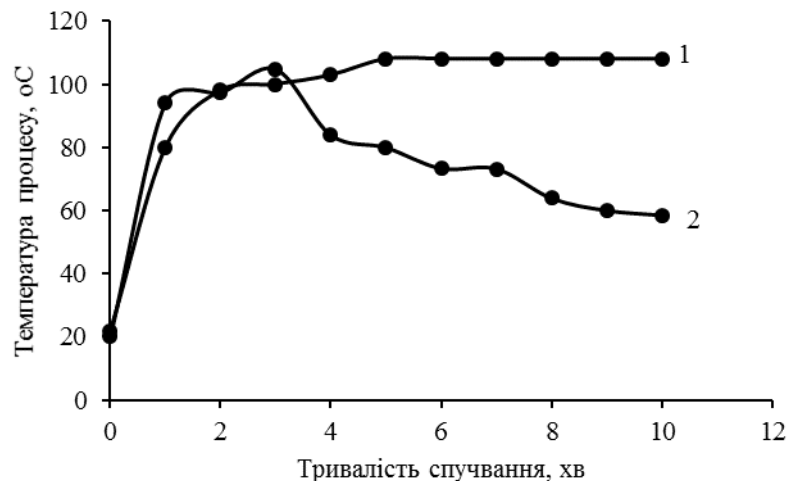


Рис.4.2.2 Вплив тривалості спучування на температуру процесу при потужності 500 Вт: 1 - атмосферний тиск; 2 - розріджене середовище

При отриманні зернистого матеріалу в середовищі атмосферного тиску (крива 1) під час процесу спучування тиск всередині камери зріс до 95 кПа і надалі не збільшувався, що зумовило рівномірне протікання процесу спучування. Процес поризації мав тривалість 5 хвилин, так як після досягнення даного часу температура всередині камери далі лишалася незмінною. Температура пароутворення молекулярно-зв'язаної води становила 108 °C, що відповідає літературним даним; втрата маси - 24,2%, коефіцієнт спучування - 2,4, а щільність - 260 кг/м³. При всіх зазначених плюсах отриманий матеріал має істотний недолік - гранули в процесі спучування злипаються між собою через конденсацію вологи, що випаровується на їх поверхні. Зазначений мінус можна усунути двома шляхами - створенням розрідженої атмосфери всередині установки, при цьому залишкову вологу буде відкачана через вакуумний шланг; або збільшенням робочої потужності НВЧ-установки, при цьому підвищиться температура процесу, і вся вода буде видалена.

Для процесу спучування в розрідженому середовищі спостерігалася інтенсивне зростання температури спучуваного шару практично відразу після включення магнітрон (крива 2). Даний факт свідчить про те, що почалося видалення вільної води зі структури рідкого скла з виділенням великої кількості пари. Швидкість випаровування даного типу вологи з матеріалу дорівнює швидкості випаровування води з вільної поверхні. Спостерігався процес

сушіння, тобто швидкість видалення вологи постійно зростала. Свого піку температура процесу досягла на 3-ій хвилині процесу - і склала 104,7 °С, тобто завершилося видалення адсорбційної і зв'язаної вологи, далі температура поступово знизилася до 60 °С.

Відомо, що мікрохвилі впливають на молекули води в рідкому склі, змушуючи їх обертатися з частотою мільйони разів в секунду, створювати молекулярне тертя і тепло, яке нагріває матеріал. В результаті нагрівання температура пара всередині матеріалу різко підвищується. Оскільки швидкість утворення внутрішньої пари вище, ніж швидкість його міграції, то в матеріалі створюється градієнт тиску, який викликає значні структурні зміни в РСК. Це і призводить до спучування. Різке зниження температури матеріалу в процесі спучування свідчить про повне вивільнення структурної води і завершення утворення осередків.

Втрата маси зразка після закінчення процесу склала 23,5%, в порівнянні з попереднім дослідом цей показник майже не змінився. Однак спучування при цьому практично не відбулося, так як коефіцієнт спучування склав всього 1,3. Щільність же склала 630 кг/м³, що не є оптимальним рівнем для теплоізоляційних матеріалів. Даний факт пояснюється тим, що волога, що міститься в початковому матеріалі, була видалена з нього розрідженням повітря ще до початку поризації, і кількості зв'язаної води, що залишилася, було недостатньо для інтенсифікації процесу спучування.

Так як при потужності 500 Вт в вакуумі отримання сухого, розсипчастого матеріалу з низькою щільністю не добилися, подальше дослідження проводили при потужності 650 Вт (рис.4.2.3).

					2016.002.00.000 ПЗ	Лист
						43
Ізм	Лист	№ документа	Підп.	Дата		

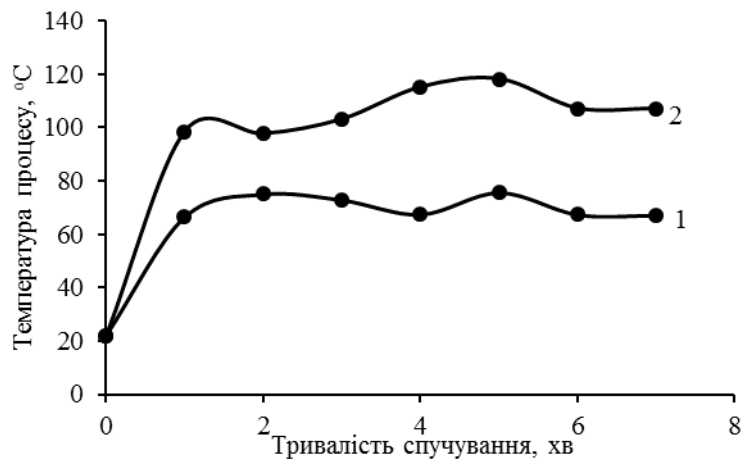


Рис. 4.2.3 Залежність температури від тривалості процесу при потужності 650 Вт: 1 - в розрідженому середовищі; 2 - при атмосферному тиску

При спученні матеріалу в вакуумі (крива 1) тиск на старті процесу становив 10 кПа і підтримувався протягом поризації на рівні 9 кПа, розрідження повітря проводилося вручну через вакуум-відсмоктувач.

Низькі температури процесу спучування можна пояснити низьким тиском всередині установки. Невеликі стрибки температур протягом процесу спучування спостерігалися через збільшення тиску всередині установки, однак регулювання процесу шляхом коротких скидів тиску через клапан забезпечило плавне зростання температури і поступове завершення спучування.

Плавне зниження температури матеріалу після 5 хвилин процесу свідчить про те, що вся волога, що знаходиться в структурі матеріалу, випарувалася, і подальшого спучування не відбувалося. Регулювання тиску дозволило провести процес при низьких температурах.

Незважаючи на те, що в середовищі вакууму зовнішній вигляд отриманого матеріалу більш задовільний (підтримка розрідженого середовища в установці дозволила уникнути конденсації вологи на поверхні гранул і злипання їх між собою), низький показник кількості вилученої води - 15,8% - свідчить про низьку інтенсивність пороутворення у внутрішній структурі гранули, при цьому щільність матеріалу склала 260 кг/м³.

В процесі спучування гранульованого матеріалу в середовищі атмосферного тиску при досягненні тиску всередині камери установки на рівні 100 кПа спрацьовує автоматика і магнітрон відключається, протягом процесу

підтримували тиск 99,2-99,5 кПа шляхом відкриття вихідного клапана і невеликого випуску надлишкового повітря.

Після закінчення процесу спучування втрата маси гранульованого матеріалу склала 25,9%, що свідчить про видалення не тільки вільної, але і молекулярно-зв'язаної води. Залежність температури процесу від його тривалості зображена на рис. 4.2.3 (крива 2).

Різкий стрибок температури матеріалу при спученні (98,4 °С) говорить про початок паротворення практично миттєво після включення магнітрону. При цьому вже на 4 хвилині процесу спостерігається пік температури - 118 °С, тиск всередині камери при цьому був 99,2 кПа. Вочевидь, підібрані параметри режиму спучування зумовили невисоку тривалість процесу, яка склала не більше 6 хвилин, тобто по виходу температури на постійний рівень можна судити про закінчення процесів всередині матеріалу.

Не дивлячись на наявність невеликої кількості злиплених між собою гранул неправильної форми, збільшенням потужності установки до 650 Вт вдалося домогтися не тільки усунення конденсації вологи на поверхні частинок, але і отримання матеріалу з низькою щільністю. Щільність отриманих гранул - 230 кг/м³ - дозволяє застосовувати їх в якості теплоізоляційного матеріалу.

Параметри отримання гранульованих матеріалів для всіх дослідів зведені в таблицю 4.2.1.

Таблиця 4.2.1

Параметри процесів спучування рідкоскляних матеріалів і характеристика отриманих зразків

№	Потужність НВЧ, Вт	Тиск процесу, кПа	Максимальна температура, °С	Втрата маси, %	Щільність зразків, г/см ³	Коефіцієнт спучування
1	300	99,5	53	3,8	0,68	1
2	500	95	108	24,2	0,332	2,4

Продовження таблиці 4.2.1

3	500	9,5	104,7	23,5	0,45	1,3
4	650	9	75,6	27,5	0,26	1,97
5	650	99,5	118	31,75	0,23	2,5

На даний момент у світі зернисті матеріали на основі рідкого скла отримують температурним спученням в основному за допомогою традиційного конвективного нагріву при досить високих температурах (до 500 °С). При цьому низькотемпературне спучування за допомогою НВЧ-технологій тільки набирає обертів, і технології поризації РС матеріалів знаходяться в процесі розробок.

В даному дослідженні підбором технологічних режимів потужності (650 Вт) і тиску НВЧ-установки (атмосферний тиск, $\sim 99,5$ кПа) домоглися отримання дисперсного зернистого матеріалу з низькою щільністю (230 кг/м^3), при цьому тривалість процесу становить не більше 7 хвилин .

4.3 Технологія отримання спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу

Суть технологічного процесу одержання спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу полягає в наступному: приготуванні полімерної композиції, шляхом перемішування рідкого скла й наповнювача до досягнення однорідності й необхідної в'язкості, далі композиція самопливом проходить через філ'єрну пластину й у вигляді крапель надходить у ванну грануляту, заповнену отверджуючим розчином хлориду кальцію (30 % - вим). Потрапляючи в отверджуючий розчин, краплі утворюють гранули (бісер) із зміцненим поверхневим шаром, що являє собою кремнегель, що містить адсорбований оксид кальцію. Оптимальний час перебування гранул у розчині становить 40 хвилин за температури розчину 20 – 22 °С. Після витримки гранул у розчині проводиться їхня попередня сушка на повітрі впродовж 24 годин. Наступна сушка, спінювання й отвердження гранул відбувається у лабораторній НВЧ установці на протязі 7 – 8 хвилин при потужності 650 Вт, що відповідає температурі 118 °С та при атмосферному тиску, який сягає близько 99,5 кПа.

Спучування рідкого скла і матеріалів на його основі здійснюється шляхом видалення води при термообробці. Природа спучування рідкого скла розглядається на прикладі окремо взятої гранули (рис. 3.1.1).

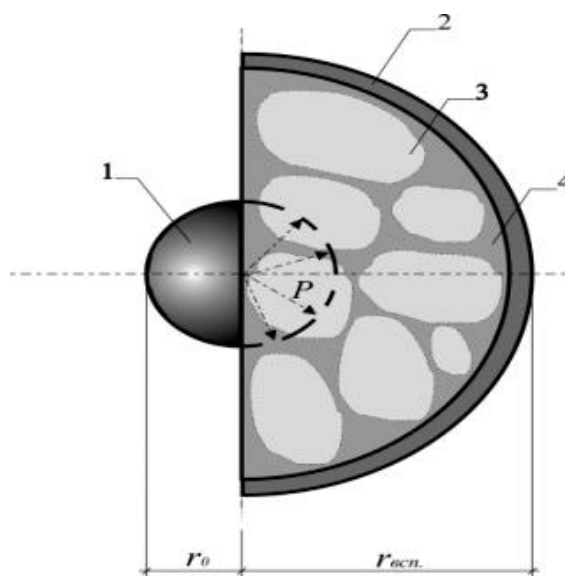


Рис. 4.3.1 Принципова схема спучування рідкоскляної гранули: 1 – формована гранула (сирець); 2 – оболонка спученої гранули; 3 – пори; 4 – спучена гранула

До початку термообробки в результаті взаємодії поверхні сирцевої рідкоскляної гранули 1 радіусом r_0 з вуглекислим газом повітря утворюється шар більш щільного кремнегеля. При тепловій обробці нагрівання гранули за обсягом відбувається нерівномірно. Зовні вона піддається більш значному впливу тепла. Поверхневий шар кремнегеля звільняється від поверхневої вологи, розм'якшується при температурі близько $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ і переходить у тонку еластичну малопористу оболонку 2. Таким чином, процес спучування рідкоскляної гранули складається з двох етапів: 1 – утворення газонепроникної оболонки у в'язкопластичному стані з рідкого скла; 2 – спучування під тиском водяної пари, що утворюється усередині зерен в процесі видалення води при переході рідкого скла в піропластичний стан.

Перехід рідкого скла з в'язкопластичного в піропластичний стан обумовлений зниженням його в'язкості при нагріванні. При термообробці рідкого скла відбувається нагрівання, що перебуває в його складі вільної та адсорбційної води – фізично зв'язаної силами міжмолекулярної взаємодії і водневими зв'язками, з утворенням водяних парів. Оболонка рідкоскляної гранули 2 перешкоджає швидкій фільтрації пари, в результаті чого у внутрішній порожнині сирцевої гранули 1 створюється надлишковий тиск. Оскільки формування оболонки гранули 2 відбувається ще до того, як вся її маса переходить у піропластичний стан, прорив водяних парів через оболонку при термообробці малоймовірний. Під впливом надлишкового тиску еластична оболонка гранули 2 подовжується, обсяг збільшується, і утворюється спучена гранула 4 з радіусом $r_{\text{всп}}$. На цьому ж етапі відбувається формування порової структури рідкоскляної гранули.

5. Стандартизація

Сировина та матеріали, що використовуються для одержання спіненого гранульованого теплоізоляційного матеріалу на основі рідкого скла, а також методи дослідження його властивостей повинні відповідати вимогам нормативно-технічної документації (таблиця 5.1.).

Таблиця 5.1 Стандартизація

<i>Найменування</i>	<i>ГОСТ, ТУ</i>
<i>Сировина та матеріали</i>	
Рідке скло натрієве	ГОСТ 13078 – 81
Оксид цинку	ГОСТ 202-84
<i>Методи дослідження</i>	
Визначення щільності	ГОСТ 17177 – 94
Визначення вологості	ГОСТ 17177 – 94
Визначення сорбційної вологості	ГОСТ 17177 – 94
Визначення водопоглинання	ГОСТ 17177 – 94