УДК 620.168: 624.016 DOI: 10.31650/2415-377X-2021-84-87-100

ОБҐРУНТУВАННЯ ПОШУКУ СКЛАДУ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ПІДВИЩЕНОЇ МІЦНОСТІ

[1]**Невинський О.Г.**, к.т.н., доцент,
nevinsky54@ukr.net, ORCID: 0000-0002-7168-0299
[2]**Кельїна С.Ю**., к.х.н., доцент,
kelina@ex.ua, ORCID: 0000-0003-2713-4079
[1]**Чвир В.А.,** аспірант,
vip.chvir@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3136-4408
[1]*Чорноморський національний університет ім. Петра Могили*
вул. 68 Десантників, 10, м. Миколаїв, 54000, Україна,
[2]*Миколаївський національний аграрний університет*
вул. Георгія Гонгадзе, 9, м. Миколаїв, 54020, Україна

Анотація. Зростання вимог до якості та експлуатаційних характеристик матеріалів, які застосовуються для внутрішнього облаштування суднових приміщень, вказують на необхідність створення нових видів теплоізоляційних та конструкційно-оздоблювальних виробів, здатних забезпечити стабільність експлуатаційних властивостей у широкому інтервалі температур, високу естетичність та екологічну безпеку. Одним з засобів забезпечення цих вимог є застосування нагорючих і нетоксичних під час пожежі теплоізоляційних матеріалів підвищеної міцності.

Процеси взаємодії між компонентами, структуру та фазовий склад отриманих матеріалів вивчали за допомогою комплексного рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та електронноoптичного методів аналізу. За основні оціночні показники якості виготовлених зразків були прийняті: густина матеріалу, теплопровідність, межа міцності при статичному згині, водопоглинення, а також горючість та вогнестійкість, які визначали відповідно до діючих ДСТУ і міжнародних стандартів ISO.

Визначення базового рецептурного складу сировинної суміші та впливу технологічних параметрів на міцнісні характеристики теплоізоляційного матеріалу здійснювали, використовуючи метод математичного планування експерименту.

Результати проведених досліджень корелюють з показниками фізико-механічних і технічних властивостей різновидів модифікованого матеріалу, що дозволяє цілеспрямовано вести пошук оптимального складу і технологічних режимів виготовлення теплоізоляційного матеріалу суднобудівного призначення.

Методами рентгеноструктурного та електронноoптичного аналізу, інфрачервоної спектроскопії встановлено, що в результаті теплової обробки вермикуліто-силікатної прескомпозіції відбуваються складні фізико-хімічні процеси. Встановлено, що в системі вермикуліт – рідке скло – затверджувач відбувається хімічна взаємодія Al_2O_3 вермикуліту з рідким склом з утворенням алюмосилікатів. Додаткове кристалоутворення на межі вермикуліт – рідке скло викликає утворення проміжного шару продуктів, який запобігає виникненню напруг.

Вивчені основні закономірності направленого синтезу в системі вермикуліт – в’яжуче – затверджувач новоутворень, що характеризуються високою міцністю і термостабільністю в широкому діапазоні температур; визначені оптимальні співвідношення основних рецептурних компонентів (вермикуліт – в’яжуче – затверджувач); а також визначений вплив гідрофобізаторів, модифікаторів та армуючих компонентів на процеси взаємодії між компонентами, фазовий склад та структуру композиту.

Ключові слова: фізико-хімічні дослідження, оптимізація складу та технологічного процесу, вермикуліто-силікатна прескомпозиція, теплоізоляційний матеріал підвищеної міцності.

Вступ. Зростання вимог до якості та експлуатаційних характеристик матеріалів, які застосовуються для внутрішнього облаштування суднових приміщень, вказують на необхідність створення нових видів теплоізоляційних та конструкційно-оздоблювальних виробів, здатних забезпечити стабільність експлуатаційних властивостей у широкому інтервалі температур, високу естетичність та екологічну безпеку. Одним з засобів забезпечення цих вимог є застосування негорючих і нетоксичних під час пожежі теплоізоляційних матеріалів підвищеної міцності (теплоізоляційних матеріалів).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Широке застосування в цивільному і промисловому будівництві, суднобудуванні, та інших галузях знаходять плитні вермикулітові теплоізоляційні та композиційні матеріали й вироби на їхній основі [1–4]. Детальна характеристика цих матеріалів, а також погляд на перспективи їх удосконалення наведені авторами у попередній роботі [4].

Мета та завдання. На основі комплексних фізико-хімічних досліджень оптимізувати рецептурний склад і вдосконалити технологічний процес виготовлення теплоізоляційного матеріалу на основі вермикуліто-силікатної прескомпозиції для підвищення його фізико-механічних та експлуатаційних характеристик до рівня сучасних технічних вимог. При цьому ретельно вивчити причини впливу факторів на природу взаємодії інгредієнтів прескомпозиції.

Матеріали та методика дослідження. Для проведення досліджень як основні сировинні компоненти застосовували: вермикуліт спучений, скло рідке натрієве; натрію гексафторид-силікат, а також додатки (гідрофобізатори, модифікатори та армуючі речовини у вигляді емульсій, суспензій, порошків), детальна характеристика яких наведена у попередній роботі [4].

Рис. 1. Загальний вигляд експериментальних зразків теплоізоляційного матеріалу

Відповідно до технологічного регламенту виготовлення дослідних зразків теплоізоляційних матеріалів здійснювалось шляхом послідовних операцій [5, 6]: підготовка вихідних компонентів; змішування у лабораторному змішувачі вихідної композиції до одержання однорідної, рихлої, напівсухої маси; формування із неї пресковдри у пресформі; термопресування зразків розміром $240 \times 160 \times 20$ мм (рис. 1.) на лабораторному пресі з наступною витримкою їх під тиском, протягом часу, необхідному для прогріву; природне сушіння зразків.

Методика проведення дослідів. Процеси взаємодії між компонентами, структуру та фазовий склад отриманих матеріалів вивчали за допомогою комплексного рентгенофазового, ІЧ-спектроскопічного та електронномікроскопічного методів аналізу. За основні оціночні показники якості виготовлених зразків були прийняті: густина матеріалу, теплопровідність, межа міцності при статичному згині, водопоглинення, а також горючість та вогнестійкість, які визначали відповідно до діючих ДСТУ і міжнародних стандартів ISO.

Рентгенофазовий аналіз проводили за методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 при CuK_{α} – випромінюванні з рентгенівською трубкою БСВ-11 при напрузі 30 кВ і анодному струмі 12 мА. Як детектор рентгенівського випромінювання застосовувався сцинтиляційний лічильник із швидкістю рахунку 500 імп/с. Гоніометр забезпечував обертання лічильника із швидкістю 1 град/хв. Запис рентгенограм виконувався в інтервалі кутів 2θ, рівному 5º...75º [7, 8].

Інфрачервоні спектри регістрували на ІЧ-Фурьє спектрометрі Spektrum-100 фірми Perkin Elmer з використанням приставки неповного внутрішнього відбивання з кристалом цинк селеніду (кут відбивання 45 град) в області хвильових чисел 650...4000 $см^{-1}$ [9].

Електронно-мікроскопічні дослідження здійснювали на скануючому електронному мікроскопі DS-130C фірми „Abashi” (Японія). Зразки для досліджень готувались шляхом напилення шару золота 3...5 нм на поверхню.

Результати досліджень. *Визначення базового складу та технології.* Визначення базового рецептурного складу сировинної суміші та впливу технологічних параметрів на міцнісні характеристики теплоізоляційного матеріалу здійснювали, використовуючи метод математичного планування експерименту [10]. При плануванні експерименту для дослідження діаграм «склад–властивості» допускають [11], що досліджувана властивість є неперервною функцією аргументу і може з достатньою точністю бути описана поліномом, зокрема одним із запропонованих Шеффе приведених поліномів, який для досліджуваної трьохкомпонентної суміші має вигляд:

$$\tilde{o} = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (1)$$

Для оцінки коефіцієнтів приведеного поліному запропоновано план, який забезпечує рівномірний розподіл експериментальних точок на *(q-1)* – мірному симплексі. Точками такого плану є вузли {*q,n*} – симплексної решітки, де *q* – число факторів, *n* – ступінь полінома. Розрахункові формули коефіцієнтів поліному отримували введенням в нього послідовно координат всіх точок плану, а замість відгуків – експериментальних значень *y*, відповідних даним точкам:

$$\beta_1 = y_1; \quad \beta_2 = y_2; \quad \beta_3 = y_3;$$
$$\beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2; \beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3; \beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3;$$
$$\beta_{123} = 27y_{123} - 12(y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3(y_1 + y_2 + y_3).$$

Перевірку адекватності рівнянь регресії виконували за критерієм Фішера (F_p):

$$F_p = \frac{S^2_{ад.}}{S^2_{відтв.}}, \quad (2)$$

$$S^2_{ад.} = \frac{1}{N-l}\sum_{i-1}^{N}(y_i - \bar{y})^2, \qquad S^2_{відтв.} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} S_i^2, \qquad S_i^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{j=1}^{n}(y_{ij} - \bar{y}_i)^2,$$

де *l* – кількість значимих коефіцієнтів в рівнянні регресії; *N* − кількість рівнів; *n* − кількість паралельних дослідів; $S^2_{ад.}$, $S^2_{відтв.}$ і S_i^2 − дисперсії, відповідно, адекватності, відтворення і порядкові. Табличне значення критерію Фішера (F_α) визначали в залежності від числа ступенів свободи $f_1 = N - l$ і $f_2 = N(n-1)$ та заданого рівня значимості (α). Рівняння адекватне, якщо $F_p < F_\alpha$.

Для визначення вмісту компонентів у складі сировинної суміші при виготовленні вермикуліт-силікатного матеріалу як змінні були обрані наступні фактори, що визначають його міцнісні характеристики: X_1 − масова частка наповнювача (спученого вермикуліту); X_2 − масова частка в'яжучої речовини (рідкого натрієвого скла); X_3 − масова частка заверджувача (натрій гексафлуоридсилікату).

Як залежну змінну використовували величину міцності на згин вермикуліто-силікатного матеріалу середньою густиною 500 ± 25 кг/м^3.

Для зменшення обсягу експерименту дослідження проводили методом симплекс-решітчастого планування. Вершини трикутника були обрані таким чином, щоб його обсяг охоплював область складів, які характеризуються високими значеннями міцності на статичний згин (рис. 2).

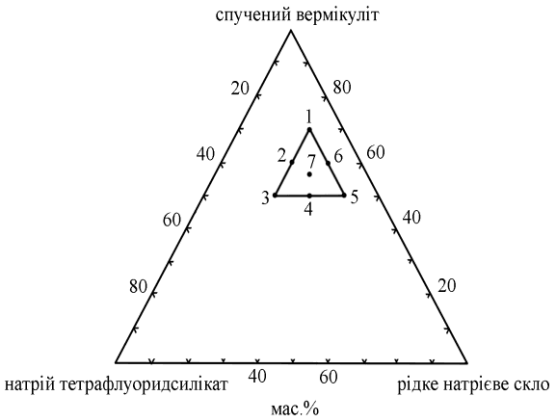


Рис. 2. Область досліджуваних складів сировинних сумішей

Вміст компонентів композиції обмежений наступними межами, у перерахунку на сухий залишок (мас. %): спучений вермикуліт 50...70, рідке натрієве скло 20...40, натрій гексафторидсилікат 10...30. Симплекс заданий наступним складом вихідних «псевдо компонентів» (мас. %):

Z_1 (вермикуліт – 70; рідке натрієве скло – 20; затверджувач – 10);

Z_2 (вермикуліт − 50; рідке натрієве скло − 40; затверджувач − 10);

Z_3 (вермикуліт − 50; рідке натрієве скло − 20; затверджувач − 30).

Матриця планування експерименту {3; 2} і результати досліджень властивостей зразків наведені у табл. 1

Таблиця 1 – Матриця планування експерименту та властивості дослідних зразків

№ дос-ліду	Вміст «псевдокомпонентів»			Натуральні значення факторів, мас. %			Міцність на згин, МПа
	Z_1	Z_2	Z_3	X_1	X_2	X_3	
1	0	1	0	50	40	10	1,43
2	0,5	0,5	0	60	30	10	2,25
3	1	0	0	70	20	10	0,73
4	0,5	0	0,5	60	20	20	0,56
5	0	0	1	50	20	30	0,68
6	0	0,5	0,5	50	30	20	1,31
7	0,333	0,333	0,333	56,7	26,7	16,7	1,54

На підставі отриманих даних, за вищенаведеною методикою розраховані коефіцієнти рівняння регресії, які описують значення властивостей матеріалу від складу композиційних сумішей.

$$\sigma_{згин.} = 0{,}73X_1 + 1{,}43X_2 + 1{,}08X_3 + 0{,}22X_1X_2 + +(-1{,}38)X_1X_3 + + 4{,}68X_2X_3 + 0{,}78X_1X_2X_3 \quad (3)$$

За допомогою рівняння (3) побудовані контурні криві рівного виходу міцнісних властивостей матеріалу від складу (рис. 3).

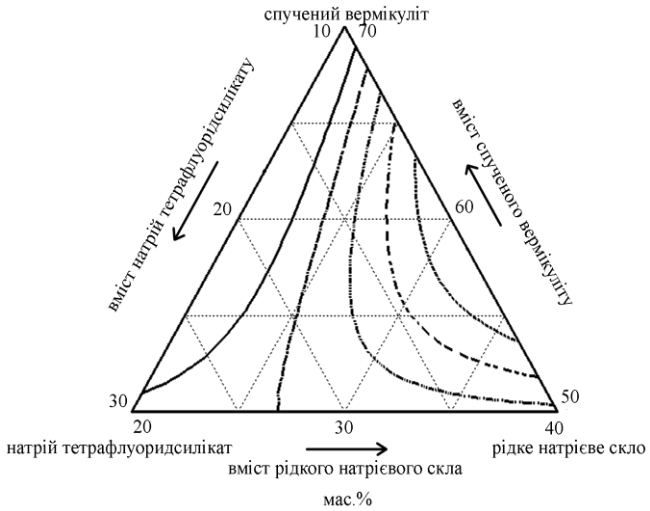


Рис. 3. Залежність міцності на статичний згин дослідних зразків від складу композиційної суміші

З рівняння регресії (3) встановлено, що додавання окремо кожного з трьох складових у композиційну суміш сприяє збільшенню значення міцності на статичний згин дослідних зразків. Однак сумісне додавання спученого вермикуліту та натрію гексафторидсилікату може призвести до незначного зменшення цієї властивості, в той час як сумісна присутність рідкого натрієвого скла та натрій гексафторидсилікату в найбільшій мірі впливає на підвищення значення міцності на статичний згин зразків.

Отже, область максимальних значень міцності на статичний згин (рис. 3) відповідає складу, де вміст спученого вермикуліту змінюється в межах 50...70 мас. %, рідкого натрієвого скла 20...40 мас. %, натрій гексафторидсилікату 10...20 мас. % і становить близько 2,25 МПа.

Для оцінки впливу характеристик компонентів суміші та технологічного режиму пресування на значення міцності зразків на статичний згин був проведений повний факторний експеримент (ПФЕ) другого порядку. Як змінні фактори були обрані: X_4 − густина в'яжучої речовини − рідкого натрієвого скла; X_5 − фракційний склад наповнювача − спученого вермикуліту; X_6 − температурний режим пресування. Нульовий рівень змінних і інтервал варіювання наведені в табл. 2. Матриця планування експерименту у кодованому і натуральному виразі наведена у табл. 3.

За результатами дослідів та матриці планування експерименту було отримано наступне рівняння регресії:

$$\sigma_{згин} = 1{,}138 + 0{,}553X_4 - 0{,}101X_5 - 0{,}03 \cdot X_6 - 0{,}021X_4X_5 + + 0{,}015X_4X_6 + 0{,}02X_5X_6 + + 0{,}015X_4X_5X_6 \quad (4)$$

Таблиця 2 – Вихідні дані для проведення ПФЕ другого рівня

Фактори	X_4, кг/дм^3	X_5, мм	X_6, °С
Нульовий рівень	1,4	3	140
Інтервал варіювання	0,05	2	40

Таблиця 3 – Матриця планування ПФЕ та його результати

№ досліду	Кодовані значення факторів			Натуральні значення факторів			Міцність на згин, МПа
	X_4	X_5	X_6	X_4, кг/дм^3	X_5, мм	X_6, °С	
1	1	1	1	1,45	5	180	1,59
2	−1	−1	1	1,35	1	180	0,61
3	1	−1	1	1,45	1	180	1,76
4	−1	1	1	1,35	5	180	0,47
5	1	1	−1	1,45	5	100	1,54
6	−1	−1	−1	1,35	1	100	0,72
7	1	−1	−1	1,45	1	100	1,87
8	−1	1	−1	1,35	5	100	0,54

Після перевірки значимості коефіцієнтів в рівнянні регресії (4), воно набуло наступного вигляду:

$$\sigma_{згин} = 1{,}138 + 0{,}553X_4 - 0{,}101X_5 \quad (5)$$

Перевірка за рівнянням (2) показала адекватність отриманого рівняння регресії (F_p = 1,599; F_α = 4,63, відповідно $F_p < F_\alpha$), на підставі якого можна зробити наступні висновки. Найбільшому підвищенню значення міцності на згин сприяє зростання густини в’яжучої речовини. Підвищення розміру частинок спученого вермикуліту призведе до незначного зменшення значення досліджуваної властивості. Також можна стверджувати, що температурний режим пресування зразків, парні ефекти та потрійна взаємодія при заданих інтервалах варіювання змінних не мають яскраво вираженого впливу на значення міцності на згин.

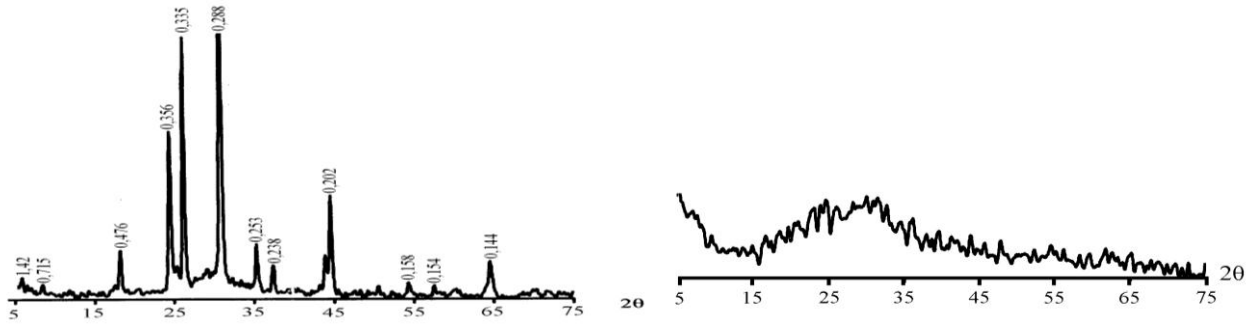
Отримані результати дозволили достатньо точно окреслити межі варіювання складу вермикуліто-силікатної прескомпозиції та основних технологічних параметрів. Це дало можливість у подальших дослідженнях із значно меншими витратами (часу, матеріалів, ресурсів) визначити оптимальні рецептури та технологічний регламент виготовлення теплоізоляційних матеріалів заданої густини та міцності.

Структурні та фазові дослідження теплоізоляційного матеріалу. Для проведення комплексних фізико-хімічних досліджень було обрано зразки теплоізоляційного матеріалу різного складу, виготовлених за режимами, наведеними у табл. 4, що з числа одержаних найбільше відповідали технічним вимогам.

Таблиця 4 – Склад вермикуліто-силікатних прескомпозицій

Номер складу	Співвідношення вихідних компонентів, мас. частини у перерахунок на суху речовину
1	рідке скло : затверджувач = 3:1
2	вермикуліт : рідке скло : затверджувач = 6:3:1
3	вермикуліт : рідке скло : затверд-жувач : ПВА = 6:3:1:(0,5...0,6)
4	вермикуліт : рідке скло : затверджувач : $Al_2(SO_4)_3$ = 6:3:1:0,7
5	вермикуліт : рідке скло : затверджувач : $MgCl_2$ = 6:3:1:0,8
6	вермикуліт : рідке скло : розмелена силікатна брила : затверджувач = 6:2:1:1
7	вермикуліт : рідке скло : затверджувач:каолінове волокно = 6:3:1:1

Рентгенофазові дослідження фазового складу. На рис. 4 наведені дифрактограми спученого вермикуліту та рідкого скла, висушеного без використання затверджувачів. Згідно [5], це не типовий вермикуліт, а гідрофлогопіт. Разом з тим, проведений нами РФА спученого вермикуліту дозволяє стверджувати про наявність в ньому кристалів вермикуліту (рис. 4, а).



а) б)

Рис. 4. Дифрактограми спученого вермикуліту (а) та висушеного рідкого скла (б)

При самовільному затвердженні рідкого скла відбувається його розкладання з виділенням аморфного кремнезему [6]. На дифрактограмі (рис. 4, б) відсутні будь-які ознаки наявності кристалічної фази, спостерігається лише аморфне гало в області 2θ = 15...75º.

При додаванні до рідкого скла затверджувача − натрію гексафторидсилікату відбувається утворення твердої пористої речовини, що є сумішшю NaF з SiO_2 та з частково непрореагованим лужним силікатом і Na_2SiF_6 [7]. Причому схоплювання і твердіння рідкого скла з додатком Na_2SiF_6 є складним процесом. Натрію гексафторидсилікат взаємодіє з лужним силікатом за схемою:

$$Na_2SiF_6 + 4H_2O \rightarrow 2NaF + 4HF + Si(OH)_4$$

$$Na_2O \cdot nSiO_2 + nH_2O \rightarrow 2NaOH + (n\text{-}1)H_2O \cdot nSiO_2$$

$$NaOH + HF \rightarrow NaF + H_2O.$$

Швидкість твердіння залежить від концентрації Na_2SiF_6 та температури.

У даній роботі співвідношення рідке скло : затверджувач складало 3:1 (за сухим залишком). Результати РФА вказаної суміші, термообробленої при 150ºС, підтверджують гідроліз Na_2SiF_6 в композиції. Так, на дифрактограмі (рис. 5, крива 1) присутні лінії 0,425; 0,335; 0,18; 0,164; 0,139 нм, що належать кристалам Na_2SiF_6, і водночас лінії 0,265; 0,164; 0,134 нм – приналежні NaF.

При додаванні в суміш складу 2 спученого вермикуліту при загальному співвідношенні вермикуліт : рідке скло : затверджувач = 6:3:1 і термопресуванні її при 150ºС одержується теплоізоляційний матеріал. Аналіз отриманої дифрактограми (рис. 5, крива 2) дозволяє виявити на ній нові максимуми.

Якщо брати до уваги рентгенівські дифракційні максимуми спученого вермикуліту (рис. 4, а), затвердженого рідкого скла (рис. 5, крива 1) та дифрактограму зразка ВСМ (рис. 5, крива 2), стає очевидним, що відбуваються певні процеси з утворенням нових сполук. Основними кристалічними фазами в одержаному матеріалі є вермикуліт (d/n=1,448; 1,121; 0,993; 0,369; 0,201 нм), Na_2SiF_6 (d/n=0,425; 0,335; 0,306; 0,19 нм) та NaF (d/n=0,230; 0,163 нм).

Разом з тим з'являються нові дифракційні максимуми (d/n=0,324; 0,302; 0,296 нм), які свідчать про присутність кристалів новоутворених сполук. Це стає ймовірним, якщо врахувати результати досліджень [7], де автори спостерігали взаємодію азбесту з рідким склом. Враховуючи близькість хімічного складу азбесту та вермикуліту та наявність значної кількості Al_2O_3, цілком аргументовано є утворення на границі зерен вермикуліту алюмосилікатів натрію (нефеліну та альбіту), що доведено і в роботі [7]. Кількість Na_2SiF_6 та NaF різко зменшується.

Утворення новосполук забезпечує за рахунок хімічного зв'язку міцне з'єднання вермикуліт-рідке скло, завдяки чому створюється композит підвищеної міцності.

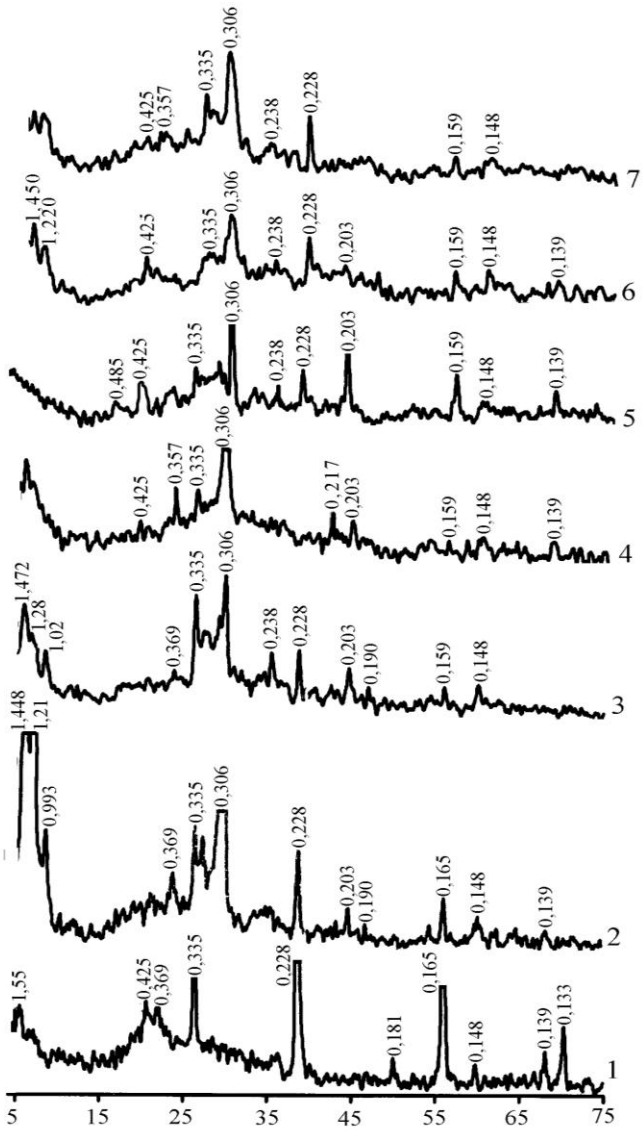


Рис. 5. Дифрактограми зразків матеріалу (нумерація кривих відповідає номерам складу зразків згідно таблиці 4)

При додаванні до складу суміші вермикуліт-рідке скло-затверджувач 0,5...0,6 мас. ч. ПВА та термообробки за 150 ºС дифракційна картина значно змінюється (рис. 2, крива 3). Однозначно можна стверджувати, що ПВА обволікаючи всі зерна суміші гальмує ті процеси, які описані раніше (склад 1, 2). Процес гідролізу, очевидно, відсутній взагалі. Внаслідок огортання плівкою ПВА, присутність Na_2SiF_6 ледь помітна. Зразок в основному рентгеноаморфний. На дифрактограмі зафіксовано лінії вермикуліту (d/n=1,47; 1,28; 1,01; 0,238; 0,202 нм) та Na_2SiF_6 (d/n= 0,335; 0,306; 0,228; 0,148 нм) малої інтенсивності.

Аналізуючи дифрактограму зразка після просочування каркасу ВСМ алюмінію сульфатом (рис. 5, крива 4) і порівнюючи її з дифрактограмою (рис. 5, крива 2) можна стверджувати, що спостерігаються значні фазові зміни. Крім вермикуліту, в результаті гідролізу алюмінію сульфату за реакцією:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \leftrightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$$

в порах композиції кристалізується алюмінію гідроксид (d/n=0,358; 0,217; 0,161 нм). Зв'язування зерен вермикуліту гідроксидом зменшує пористість, що сприяє підвищенню міцності матеріалу.

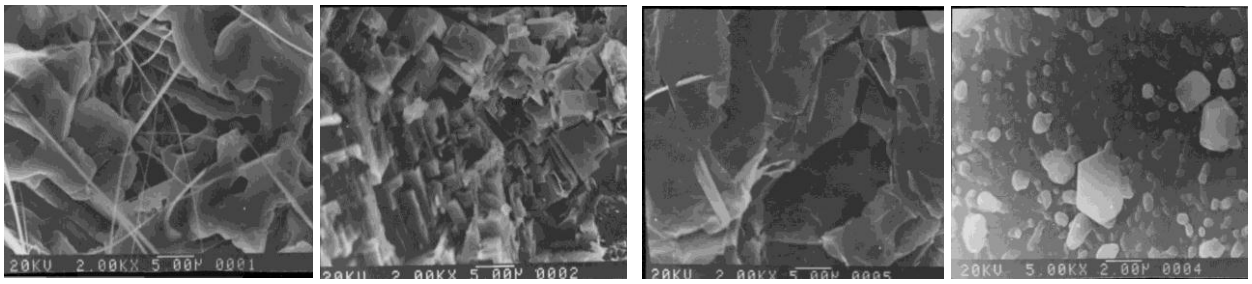
Аналогічна картина спостерігається і для зразка складу 5 після просочування каркасу ВСМ магнію хлоридом, лише дифракційні максимуми Na_2SiF_6 значно інтенсивніші. Ліній, що належать NaF слабо помітні.

При просочуванні матеріалу $MgCl_2$ (рис. 5, крива 5) теж відбуваються нові фазоутворення. Поряд з присутністю вермикуліту фіксується енстатит $MgO{\cdot}SiO_2$ (d/n=0,325; 0,285; 0,148 нм) та магнію гідроксид $Mg(OH)_2$, який утворюється в результаті гідролізу $MgCl_2$. Разом з тим, така суміш в певній мірі ізолює залишки Na_2SiF_6 і перешкоджає його повному використанні. Слід сподіватися, що, незважаючи на сповільнення твердіння суміші, її кінцева міцність та вогнестійкість можуть бути вищими за рахунок кристалізації таких жаростійких сполук як $MgO{\cdot}SiO_2$ та $Mg(OH)_2$.

Значно змінюється характер дифракційної картини після заміни третини рідкого скла дрібнодиспергованою силікат-брилою (рис. 5, крива 6). Можна зробити висновок, що розчинення частинок відбулося у певній мірі, а, відповідно, хімічна взаємодія їх з вермикулітом не є достатньо яскраво вираженою.

Крім наявності вермикуліту (d/n=1,450; 1,220; 0,357 нм) спостерігаються розмиті лінії багатьох максимумів, що дозволяє стверджувати про збільшення аморфності решти маси. В зразках №2 та №6 при термопресуванні і твердінні з'являються лінії NaF, що говорить про можливу певну аналогію процесів, що протікають в них.

Електронномікроскопічні дослідження. На рис. 6, а представлена мікроструктура зразка затверділого рідкого скла з додатком натрію гексафторидсилікату. Основна маса зразка складається з гелеподібних агломератів $Si(OH)_4$. Разом з тим, в порах і тріщинах спостерігається значна кількість дрібних кристалів кубічної форми розміром до 5 мкм. Це кристали NaF. Решта кристалів належать Na_2SiF_6, що мають призматичну форму. Їх розмір становить 5...10 мкм.

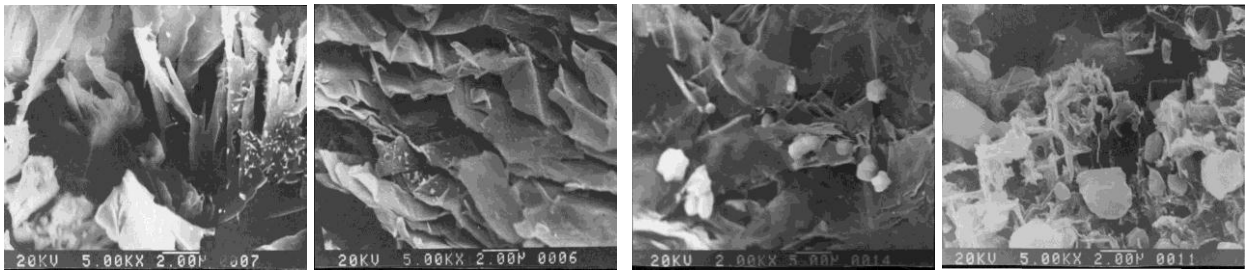


а) б)

Рис. 6. Мікрофотографії структури зразків матеріалу №1 (а) та №2 (б), (нумерація складу зразків згідно таблиці 4)

При додаванні до силікатного цементу (рідке скло + Na_2SiF_6) як заповнювача фракціонованого спученого вермикуліту відбувається заповнення ним утворених пор з ущільненням структури (рис. 6, б). Разом з тим, спостерігається поява новоутворень у вигляді сферолітів розміром від 0,5 до 3 мкм в діаметрі. Така картина підтверджує результати РФА і свідчить, що крім ущільнення відбувається часткова взаємодія іонів Al^{3+} з рідким склом з утворенням натрію алюмосилікатів.

Підтвердженням попередніх результатів є рис. 7, а. При додаванні в суміш емульсії полівінілацетату спостерігається утворення щільної здебільшого гелеподібної структури. При термопресуванні мають місце ділянки з тріщинами, очевидно по лінії контакту вермикуліт-емульсія. Кристалів-сферолітів не спостерігається взагалі, що дозволяє стверджувати про перешкоджання утвореної плівки, що складається з продуктів хімічної взаємодії вермикуліт-рідке скло.



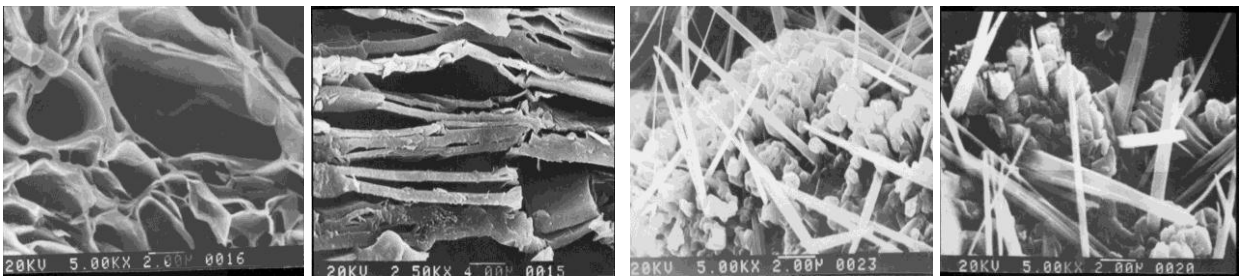
а) б)

Рис. 7. Мікрофотографії структури зразків матеріалу №3 (а) та №4 (б), (нумерація складу зразків згідно таблиці 4)

Оцінюючи структуру зразка, одержаного за режимом 4 (рис. 7, б) можна стверджувати, що особливих змін порівняно зі структурою зразка 2 немає. Можна лише спостерігати щільне заповнення дрібних пор всього об'єму матеріалу кристалами $Al_2(SO_4)_3$.

Дещо інша картина спостерігається при використанні $MgCl_2$. Утворені кристали стовбчастої форми (рис. 8, а) створюють шар з тріщинами і порами.

Різка зміна в структурі зразка спостерігається при заміні рідкого скла дрібнодисперсним порошком силікат-глибою. На всіх фотографіях спостерігаються дрібні частинки розмір яких складає 0,1...2 мкм. Разом з цим мають місце голчасті кристали, очевидно NaF, які пронизують весь об'єм матеріалу в різних напрямках (рис. 8, б). Таке переплетіння різних за формою і величиною кристалів дозволяє одержати щільний і міцний матеріал.



а) б)

Рис. 8. Мікрофотографії структури зразків матеріалу №5 (а) та №6 (б)), (нумерація складу зразків згідно таблиці 4)

Використання як наповнювача подрібненої каолінової вати радикально змінює структуру зразків. Поруч з дрібними кристалами-сферолітами, які мають місце на рис. 9, спостерігаються голчасті кристали та нитковидні включення каолінових волокон. Всі елементи невпорядковані, розташовані хаотично. Завдяки такій структурі створюється міцна жорстка композиція.

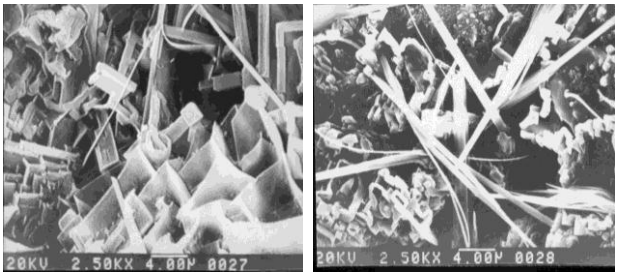


Рис. 9. Мікрофотографії структури зразку матеріалу № 7), (нумерація складу зразка згідно таблиці 4)

ІЧ-спектроскопічні дослідження. При додаванні затверджувача Na_2SiF_6 (рис. 10, крива 1) збільшується кількість груп Si–O–Si, молекулярної води та вільних груп OH^-. Смуга 3440 $см^{-1}$ розщеплюється з утворенням дуплету при максимумах 3590 та 3350 $см^{-1}$. Лінія поглинання 1632 $см^{-1}$ більш чітка та інтенсивна, а лінія 1020 $см^{-1}$ збільшується до 1026 $см^{-1}$ та має менш чіткий, але більш інтенсивний і розтягнутий характер. Така зміна дозволяє стверджувати, що кількість адсорбційної води в системі зростає.

Введення в склад суміші спученого вермикуліту приводить до значних змін в структуроутворенні та співвідношенні зв'язків певних груп (рис. 10, крива 2).

Слід відзначити зміну характеру поглинання –OH груп в високохвильовій області. Щезає смуга поглинання 3590 $см^{-1}$, проте лінія 3348 $см^{-1}$ стає значно інтенсивнішою, але менш виразною. Можна в певній мірі стверджувати про незмінність лінії 1632 $см^{-1}$. А от лінія, що відповідає за зв'язки Si–O стає вузькою, інтенсивною, зсувається в бік менших значень та становить 958 $см^{-1}$. Ще більш яскраво це прослідковується на відповідній ділянці кривих 6 і 7.

Враховуючи результати аналізу РФА та ЕМА можна лише підтвердити, що в системі має місце утворення алюмосилікатів натрію і, як наслідок збільшення немостикових зв'язків Si–O та зв'язків Si–O–Al.

Матеріал складу 6 виготовляється за умов значного дефіциту води. При нагріванні за умови підвищеного тиску у пресформі відбуваються розчинення і гідроліз частинок тонкомеленої силікат брили, що супроводжується збільшенням об'єму в'яжучого. Висока в'язкість продуктів гідратації і розчинення, зумовлювана розтягнутим у часі процесом, приводить до того, що утворений розчин залишається у зоні контакту і формування новотворів протікає в «стиснутих» умовах. У цьому випадку дисперсна фаза зближена до відстаней, при яких можливі сильні взаємодії й утворення контактів різної природи на агрегативному рівні, що визначає підвищену щільність і міцність зв'язку.

При використанні імпрегнантів, що знижують pH середовища (такими є магній хлорид та алюміній сульфат) процес гідролізу в'яжучого відбувається більш повно і виділяється більша кількість гелю силікатної кислоти, про що свідчить більш висока інтенсивність смуги поглинання в області 1000...1100 $см^{-1}$ на кривих 4 і 5.

На відміну від традиційного композиту присутність плеча на цій широкій і інтенсивній смузі поглинання на кривих 4 і 5 зумовлено, очевидно, адсорбційною взаємодією катіонів металу імпрегнанту з прошарком силікатного в'яжучого на поверхні зерен вермикуліту.

На кривій 2 в області спектра 3600...3650 см$^{-1}$ існує неінтенсивна смуга поглинання, що відповідає незначному вмісту вільних OH^- груп у системі. На кривих 4 і 5 ця смуга поглинання більш інтенсивна і зміщена в область 3350-3450 см$^{-1}$, що свідчить про появу більшої кількості OH^- груп в асоційованій формі. Це пов'язано з процесами гідратації на поверхні зерен цих мінералів. Для імпрегнованих зразків можна відмітити також значне посилення інтенсивності смуги поглинання в області 1639 см$^{-1}$, що вказує на збільшений вміст адсорбційної води у системах.

Ефективність дії імпрегнантів $Al_2(SO_4)_3$ та $MgCl_2$ пояснюється рядом процесів, що відбуваються в результаті просочування сировинної суміші та її термообробки. До таких можна віднести гідроліз солей, зростання pH і в результаті збільшення кількості гелю силіцієвої кислоти, сорбцію катіонів на поверхні вермикуліту та, можливо, утворення нових трьохвимірних структурних груп, що приводить до зміцнення всього силікатного каркасу.

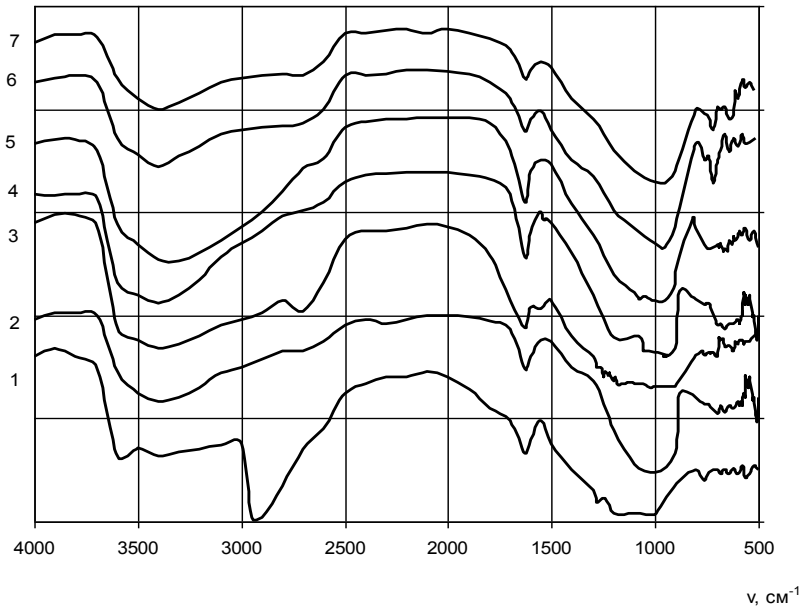


Рис. 10. ІЧ-спектри поглинання зразків ВСМ
(нумерація спектрів відповідає номерам складу зразків згідно таблиці 4)

Результати проведених досліджень корелюють із показниками фізико-механічних і технічних властивостей різновидів модифікованого матеріалу (табл. 5), що дозволяє цілеспрямовано вести пошук оптимального складу та технологічних режимів виготовлення теплоізоляційного матеріалу суднобудівного призначення.

Таблиця 5 − Характеристики різновидів теплоізоляційного матеріалу підвищеної міцності

Матеріал складу №№	Значення фізико-механічних і технічних показників матеріалу					
	Густина, кг/м^3	Міцність на згин, МПа	Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	Водопоглинання матеріалу, з 0,5 % мас. гідрофобізатора ГКЖ136–41, %	Горючість	Вогнестійкість, год.
2	615	2,5	0,13	6,9	негорючий	2,5
3	624	2,1	0,13	6,2	горючий	0,8
4	671	3,4	0,14	6,7	негорючий	2,5
5	662	3,2	0,14	7,1	негорючий	2,5
6	596	3,5	0,12	6,6	негорючий	3,2
7	635	3,5	0,13	7,3	негорючий	2,9

Із прес суміші складу 6 виготовлено дослідну партію плитного теплоізоляційного матеріалу (рис. 11).

а) б)

Рис. 11. Фотографії експериментального обладнання для виготовлення плит з вермикуліто-силікатної прескомпозиції (а) та зовнішнього вигляду великогабаритної теплоізоляційної плити (б)

Висновки. Методами РФА, ЕМА та ІЧС встановлено, що в результаті теплової обробки вермикуліто-силікатної прескомпозиції відбуваються складні фізико-хімічні процеси. Встановлено, що в суміші вермикуліт-рідке скло-затверджувач відбувається хімічна взаємодія Al_2O_3 вермикуліту з рідким склом з утворенням алюмосилікатів. Додаткове кристалоутворення на межі вермикуліт–рідке скло викликає утворення проміжного шару продуктів, який запобігає виникненню напруг.

Вивчені основні закономірності направленого синтезу в системі вермикуліт-в'яжуче-затверджувач новоутворень, що характеризуються високою міцністю і термостабільністю в широкому діапазоні температур; визначені оптимальні співвідношення основних рецептурних компонентів (вермикуліт-в'яжуче-затверджувач); а також визначений вплив гідрофобізаторів, модифікаторів та армуючих компонентів на процеси взаємодії між компонентами, фазовий склад та структуру композиту.

Комплекс проведених досліджень дозволив визначити оптимальний рецептурний склад прескомпозицій та удосконалити технологічний процес виготовлення теплоізоляційного матеріалу.

Література

1. Инджиевская И.Г., Василовская Н.Г., Гофман О.В., Игнатьев Г.В. Композиционный материал на основе вспученного вермикулита для огнезащитных покрытий. *Фундаментальные исследования*. 2016. № 2-1. С. 48-53.

2. Тихонов Ю.М. и др. Поведение огнезащитных материалов на основе вермикулита, перлита и минеральной фибры в условиях пожара: монография. Электрон. текстовые данные. СПб.: Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, ЭБС АСВ, 2016. 148 с. URL: http://www.iprbookshop.ru/65841.html.

3. Атинян А.О., Буханова К.С. Застосування низьковипального вермикуліту у якості вогнезахисного матеріалу. *Проблеми надійності та довговічності інженерних споруд та будівель на залізничному транспорті*: матеріали VI Міжнар. наук-техн. конф. УкрДУЗТ. Харків. 2017. С. 40-41.

4. Невинський О.Г. Оптимізація складу та технології виробництва композиційного матеріалу суднобудівного призначення. *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. 2019. Вип. 76, С. 110-119.

5. Спосіб виготовлення конструкційно-оздоблювального матеріалу та композиція, яка призначена для використання в способі: деклараційний пат 54130 А Україна, МПК[7] СО4В28/26, ЕО4В1/74. О.Г. Невинський. № 2002054146; заявл. 21.05.02; опубл. 17.02.03. Київ: Промислова власність. Бюл. № 2.

6. Спосіб виготовлення конструкційно-оздоблювального матеріалу та композиція для його виготовлення: пат. 75451 Україна, МПК(2006) СО4В 28/26, ЕО4В 1/74. О.Г. Невинський, С.Ю. Кельїна. № 2004032084; заявл. 22.03.04; опубл. 17.04.06. Київ: Промислова власність. Бюл. № 4.

7. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І. Легкі теплоізоляційні бетони на основі модифікованих лужних алюмосилікатних композицій. *Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка* : наук.-техн. збірник. 2011. Вип. 39. С. 137-140.

8. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгеноструктурный и электроннооптический анализ : приложения. Москва: Металургия, 1970. 108 с.

9. Инфракрасная спектроскопия в неорганической технологии / Зинюк Р.Ю., Балыков А.Г., Гавриленко И.Б., Шевяков А.М. Ленинград: Химия. 1983. 160 с.

10. Математичне моделювання та оптимізація будівельних композитів: навч. посіб. / Солодкий С.Й., Пелешко І.Д., Русин Р.М., Юрченко В.В. Львів: Вид-во НУ „Львівська політехніка”, 2006. 92 с.

11. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологи. Москва: Химия, 1985. 448 с.

References

[1] I.G. Indzhevskaia, N.G. Vasylovskaia, O.V. Hofman, G.V. Ihnatev, "Kompozytsyonnyi material na osnove vspuchennoho vermykulita dlia ohnezashchytnykh pokrytyi", *Fundamentalnye issledovanyia*, no. 2-1, pp. 48-53, 2016.

[2] U.M. Tykhonov i dr., Povedenye ohnezashchytnyh materialov na osnove vermykulita, perlita y mineralnoi fibry v uslovyiakh pozhara: monohrafyia. Elektron. tekstovye dannye. SPb.: Sankt-Peterburhskyi hosudarstvennyi arkhytekturno-stroitelnyi universitet, EBS ASV, 2016. [Online]. Available: http://www.iprbookshop.ru/65841.html. Accessed on: May 5, 2021.

[3] A.O. Atynyan, K.S Bukhanova, "Zastosuvannya nyzkovypalnoho vermykulitu u yakosti vohnezakhysnoho materialu", *Problemy nadiynosti ta dovhovichnosti inzhenernykh sporud ta budivel′ na zaliznychnomu transporti* : materialy VI Mizhnar. nauk-tekhn. konf. UkrDUZT, 2017, pp. 40-41.

[4] O.G. Nevynsky, "Optymizatsiya skladu ta tekhnolohiyi vyrobnytstva kompozytsiynoho materialu sudnobudivnoho pryznachennya", *Visnyk Odeskoyi derzhavnoyi akademiyi budivnytstva ta arkhitektury*, vyp. 76, pp. 110-119, 2019.

[5] "Sposib vyhotovlennya konstruktsiyno-ozdoblyuval′noho materialu ta kompozytsiya, yaka pryznachena dlya vykorystannya v sposobi": deklaratsiynyy pat 54130 A Ukrayina, MPK7 SO4V28/26, EO4V1/74. O. G.. Nevynsky, no.2002054146; zayavl. 21.05.02; opubl. 17.02.03. Kyyiv: Promyslova vlasnist′. Byul. № 2.

[6] "Sposib vyhotovlennya konstruktsiyno-ozdoblyuval′noho materialu ta kompozytsiya dlya yoho vyhotovlennya": pat. 75451 Ukrayina, MPK(2006) SO4V 28/26, EO4V 1/74. O. G.. Nevynsky, S. YU. Kel′yina, no.2004032084; zayavl. 22.03.04; opubl. 17.04.06. Kyyiv: Promyslova vlasnist′. Byul. № 4.

[7] K.K. Pushkar′ova, O.A. Honchar, A.I. Borysova, "Lehki teploizolyatsiyni betony na osnovi modyfikovanykh luzhnykh alyumosylikatnykh kompozytsiy", *Budivel'ni materialy, vyroby ta sanitarna tekhnika :* nauk.-tekhn. Zbirnyk, Vyp. 39, pp. 137-140, 2011.

[8] C.S. Gorelik, L.N. Rastorhuyev, YU.A. Skakov, *Rentgenostrukturnyy i elektronnoopticheskiy analiz : prilozheniya*. Moskva: Metalurhiya, 1970.

[9] R.YU. Zinyuk, A.G. Balykov, I.B. Gavrilenko, A.M. Shevyakov, *Infrakrasnaya spektroskopiya v neorganicheskoy tekhnologii*. Leningrad: Khimiya. 1983.

[10] S.Y. Solodkyy, I.D. Peleshko, R.M. Rusyn, V.V. Yurchenko, *Matematychne modelyuvannya ta optymizatsiya budivel'nykh kompozytiv: navch. posib.* L'viv: Vyd-vo NU „L'vivs'ka politekhnika", 2006.

[11] V.V. Kafarov, *Metody kibernetiki v khimii i khimicheskoy tekhnologi.* Moskva: Khimiya, 1985.

ОБОСНОВАНИЕ ПОИСКА СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

[1]**Невинский А.Г.,** к.т.н., доцент,
nevinsky54@ukr.net, ORCID: 0000-0002-7168-0299
[2]**Кельина С.Ю**., к.х.н., доцент,
kelina@ex.ua, ORCID: 0000-0003-2713-4079
[1]**Чвыр В.А.,** аспирант,
vip.chvir@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3136-4408
[1]*Черноморский национальный университет им. Петра Могилы*
ул. 68 Десантников, 10, г. Николаев, 54000, Украина
[2]*Николаевский национальный аграрный университет*
ул. Георгия Гонгадзе, 9, г. Николаев, 54020, Украина

Аннотация. Рост требований к качеству и эксплуатационным характеристикам материалов, применяемых для устройства судовых помещений, указывает на необходимость создания новых видов теплоизоляционных и конструкционно-отделочных изделий, способных обеспечить стабильность эксплуатационных свойств в широком интервале температур, высокую эстетичность и экологическую безопасность. Одним из средств обеспечения данных требований является применение негорючих и нетоксичных во время пожара теплоизоляционных материалов повышенной прочности.

Процессы взаимодействия между компонентами, структуру и фазовый состав полученных материалов изучали с помощью комплексного рентгенофазового, ИК-спектроскопического и электроннооптического методов анализа. За основные оценочные показатели качества изготовленных образцов были приняты: плотность материала, теплопроводность, предел прочности при статическом изгибе, водопоглощение, а также горючесть и огнестойкость, которые определяли в соответствии с действующими ГОСТ и международными стандартами ISO. Определение базового рецептурного состава сырьевой смеси и влияния технологических параметров на прочностные характеристики композитного материала осуществляли используя метод математического планирования эксперимента.

Результаты проведенных исследований коррелируют с показателями физико-механических и технических свойств разновидностей модифицированного материала, что позволяет целенаправленно вести поиск оптимального состава и технологических режимов изготовления теплоизоляционного материала судостроительного назначения.

Методами рентгеноструктурного и электроннооптического анализа, инфракрасной спектроскопии установлено, что в результате тепловой обработки вермикулито-силикатной пресскомпозиции происходят сложные физико-химические процессы. Установлено, что в системе вермикулит – жидкое стекло – отвердитель происходит химическое взаимодействие Al_2O_3 вермикулита с жидким стеклом с образованием алюмосиликатов. Дополнительное кристаллообразования на границе вермикулит-жидкое стекло вызывает образование промежуточного слоя продуктов, который предотвращает возникновение напряжений.

Изучены основные закономерности направленного синтеза в системе вермикулит – вяжущее – отвердитель новообразований, характеризующихся высокой прочностью и термостабильностью в широком диапазоне температур. Определены оптимальные соотношения основных рецептурных компонентов (вермикулит – вяжущее – отвердитель) а также определенное влияние гидрофобизаторов, модификаторов и армирующих компонентов на процессы взаимодействия между компонентами, фазовый состав и структуру композита.

Ключевые слова: физико-химические исследования, оптимизация состава, вермикулито-силикатная пресскомпозиция, теплоизоляционный материал повышенной прочности.

JUSTIFICATION OF THE SEARCH FOR THE COMPOSITION AND TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF HEAT INSULATING MATERIAL OF HIGHER STRENGTH

[1]**Nevynsky A.G.**, PhD, Assistant Professor,
nevinsky54@ukr.net, ORCID: 0000-0002-7168-0299
[2]**Kel'ina S.Yu.,** PhD, Assistant Professor,
kelina@ex.ua, ORCID: 0000-0003-2713-4079
[1]**Chvyr V.A.**, graduate student,
vip.chvir@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3136-4408
[1]*Petro Mohyla Black Sea National University*
68 Desantnykiv Str., 10, Mykolaiv, 54000, Ukraine
[2]*Mykolayiv National Agrarian University*
Georgy Gongadze Str., 9, 54020, Ukraine

Abstract. The growth of requirements for the quality and performance of materials used for the construction of ship premises indicates the need to create new types of heat-insulating and structural and finishing products that can provide the stability of operational properties in a wide temperature range, high aesthetics and environmental safety. One of the means of providing these requirements is the use of non-flammable and non-toxic heat-insulating materials of increased strength during a fire.

The processes of interaction between the components, the structure and phase composition of the obtained materials studied using complex X-ray phase, IR spectroscopic, and electron-optical methods of analysis. The main estimated quality indicators of the manufactured samples were taken: material density, thermal conductivity, ultimate strength in static bending, water absorption, also flammability and fire resistance, which determined in accordance with the current state standard and international ISO standards. The determination of the basic recipe composition of the raw mixture and the influence of technological parameters on the strength characteristics of the composite material was carried out using the method of mathematical planning of the experiment. The results obtained made it possible to fairly accurately outline the boundaries of variation of the composition of the vermiculite-silicate presscomposition and the main technological parameters.

The results of the studies carried out correlate with the indicators of the physical, mechanical and technical properties of the varieties of the modified material, which makes it possible to purposefully search for the optimal composition and technological modes of manufacturing heat-insulating material for shipbuilding purposes.

Using the methods of X-ray structural and electron-optical analysis, infrared spectroscopy, it has been established that as a result of heat treatment of the vermiculate-silicate presscomposition, complex physicochemical processes occur. It was found that in the system vermiculate–liquid glass – hardener, the chemical interaction of Al_2O_3 of vermiculate with liquid glass occurs with the formation of aluminosilicates. Additional crystallization at the vermiculite-water glass interface causes the formation of an intermediate layer of products, which prevents the occurrence of tension.

The main regularities of directed synthesis in the system vermiculate–binder–hardener of neoplasms characterized by high strength and thermal stability in a wide temperature range have been studied. The optimal ratios of the main recipe components (vermiculate–binder–hardener), also a certain influence of water repellents, modifiers and reinforcing components on the processes of interaction between components, phase composition and structure of the composite have been determined.

Keywords: physicochemical studies, composition optimization, vermiculate-silicate presscomposition, heat-insulating material of increased strength.

Стаття надійшла до редакції 26.07.2021