

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный архитектурно-строительный университет»

На правах рукописи

КОСМАЧЕВ ПАВЕЛ ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
ПЛАЗМЕННО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ
ИЗ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТОГО ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Власов Виктор Алексеевич

Томск – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. СОСТОЯНИЕ НАУКИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ.....	11
1.1 Способы получения нанодисперсных порошков оксидов	12
1.1.1 Химические методы получения нанопорошков оксидов	14
1.1.2 Физические методы получения нанопорошков	23
1.2 Промышленное получение аэросила	30
1.3 Применение нанодисперсных порошков диоксида кремния	32
1.3.1 Добавка в бетоны	32
1.3.2 Наполнители в полимерах	34
1.3.3 Гидрофобные покрытия	37
1.3.4 Антифрикционные покрытия	38
1.3.5 Термостойкие материалы.....	39
Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования	41
2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ.....	45
2.1 Характеристика сырьевых материалов	45
2.2 Методы анализа основных свойств нанопорошков SiO ₂	48
2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия	48
2.2.2 Рентгенофазовый анализ.....	50
2.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия	51
2.2.4 Лазерная дифрактометрия	53
2.2.5 Определение удельной поверхности методом БЭТ	54
2.2.6 Инфракрасная Фурье-спектроскопия.....	57
2.3 Методология работы	58
3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	61
3.1 Плазменные процессы при получении нанопорошков	62

3.2 Основные технологические режимы плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния	68
3.3 Фазовые изменения при плазменном воздействии на кремнеземистое сырье	74
3.4 Изменение связей в кремнеземе при плазменном воздействии.....	80
3.5 Изменение элементного состава.....	85
Выводы по главе 3.....	89
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ SiO ₂ И ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИХ ПРИМЕНЕНИЕМ.....	91
4.1 Исследование структурно-морфологических характеристик нанопорошка диоксида кремния.....	91
4.2 Сравнение нанопорошков диоксида кремния, полученных плазменно-дуговым методом, с аналогами.....	99
4.3 Применение нанодисперсного SiO ₂ для получения строительных материалов различного назначения	100
4.3.1 Применение нанодисперсного SiO ₂ для получения керамического кирпича с доменным шламом металлургической промышленности	100
4.3.2 Применение нанопорошка SiO ₂ в качестве добавки в композиционные материалы на основе цемента	107
Выводы по главе 4.....	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	115
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	118
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	138
Приложение 1. Акт о проведении опытно-промышленных испытаний сухих строительных смесей	139
Приложение 2. Акт о внедрении в учебный процесс экспериментальной плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния.....	141

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

К настоящему времени разработаны десятки способов получения нанопорошков оксидов, нашедших свое применение в различных отраслях промышленности. Несмотря на постоянное расширение спектра предлагаемых нанопорошков различного состава наиболее емким является рынок нанодисперсного порошка диоксида кремния, составляющий около половины от общего объема производства нанопорошков.

На сегодняшний день в области плазменных технологий широко развиты плазмохимические методы получения нанопорошков из химических реактивов. Существующие лидирующие (промышленные) способы производства нанопорошка диоксида кремния также имеют необходимость применения специального химического сырья (металлоорганических прекурсоров или галогенидов), что сказывается на экономике производства и его экологичности. В то же время на территории России находятся сотни тысяч тонн дешевых кремнеземсодержащих сырьевых материалов, пригодных для создания на их основе высоко востребованного как в строительной, так и в ряде других отраслей промышленности нанопорошка диоксида кремния. Использование энергии плазмы электродугового разряда позволяет добиться высоких температур (3000–5000 К), что позволяет максимально интенсифицировать физические процессы воздействия на тугоплавкие сырьевые материалы. При этом существующие методы, способные перерабатывать такое сырье, имеют свои недостатки: механическое измельчение ограничено пределом размалываемости в 100–500 нм, длительность процесса составляет десятки часов; лазерные и электронно-лучевые методы испарения предполагают использование сложного дорогостоящего оборудования, проблемы масштабирования производства.

Исследование получения наноразмерного диоксида кремния с использованием плазмы путем реализации физических процессов испарения и конденсации является актуальным.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

Значительный вклад в развитие методов получения и исследования свойств нанодисперсных порошков оксидов внесли в области механохимии В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, В. В. Зырянов, N. R. Radhip, золь-гель технологий Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов, I. Rahman, V. Padavettan, лазерного метода J. B. Oliver, M. S. El-Shall, W. Slack, W. Vann, D. Kane, пиролиза S. E. Pratsinis, R. Mueller, K. Wegner, G. L. Messing, S. C. Zhang, W. J. Stark, A. J. Gröhn, R. Strobel.

В области плазмохимических методов получения нанопорошков известны работы Ю. В. Цветкова, А. В. Ушакова, А. А. Лепешева, И. Ш. Абдуллина, Р. Н. Гайнуллина, А. П. Кирпичникова, В. Е. Катнова, П. В. Гришина, Ю. В. Соловьева, И. В. Кретушевой, L. Boselli, M. Shigeta, A. V. Murphy, J. T. Nell, J. L. Navenga. Развитие электронно-лучевого метода отражено в работах С. П. Бардаханова, А. В. Номоева, А. И. Корчагина, А. И. Пушкарева, Г. Е. Ремнева, Р. В. Сазонова, Г. Е. Холодной.

Чаще всего в качестве сырья для получения нанопорошка SiO_2 в плазмохимических методах применяют галогениды. Использование галогенидов, в частности хлора, приводит к образованию сильных кислот в качестве побочного продукта производства порошков, что негативно сказывается как на экологических аспектах производства, так и на качестве полученного порошка и сроке работы установки. Кроме того, применение специального химического сырья требует повышенных экономических затрат.

Объекты исследования – Высококремнеземистые сырьевые материалы (кварцит Чупинского месторождения, обогащенный кварцевый песок Туганского месторождения, диатомит Камышловского месторождения), наноразмерный порошок диоксида кремния, полученный с использованием низкотемпературной плазмы электродугового разряда.

Предмет исследования – Фазовые процессы, протекающие во время получения нанопорошка диоксида кремния. Оптимальные режимы работы плазменной установки при получении наночастиц диоксида кремния из различных видов сырья.

Цель работы – Разработка плазменно-дуговой технологии получения нанопорошка диоксида кремния из природного высококремнеземистого сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Термодинамическое моделирование равновесных составов конденсированных и газообразных фаз при плазменной переработке сырья;
2. Разработка установки для плазменного получения нанодисперсного диоксида кремния;
3. Отработка режимов плазменного способа получения наноразмерного диоксида кремния;
4. Изучение физико-химических процессов получения нанопорошка диоксида кремния по плазменной технологии;
5. Определение закономерностей влияния различных видов сырья на морфологию и размер частиц нанодисперсного SiO_2 ;
6. Определение влияния добавки нанодисперсного диоксида кремния на физико-механические характеристики строительных материалов.

Научная новизна

1. Установлено, что удельные тепловые потоки величиной $1-1,5 \cdot 10^6$ Вт/м², достигаемые комбинацией технологических параметров плазменной установки (мощность 24–37 кВт; расход плазмообразующего газа (воздуха) 0,8 л/с; давление – атмосферное), обеспечивают температуру в плазменном реакторе 2750–3400 К, приводящую к испарению из расплава диоксида кремния и образованию его газообразного состояния с последующей конденсацией в виде наночастиц сферической формы, распределяющихся по размерам от 10 до 300 нм.

2. Установлено, что в процессе испарения из расплава кремнезема Al_2O_3 остается в расплаве, а содержание FeO_2 в составе получаемого нанопорошка

диоксида кремния минимизируется в интервале температур 2750–3400 К, что подтверждено термодинамическим моделированием данного процесса.

3. Установлено, что под действием плазмы электродугового разряда происходят фазовые переходы (испарение и конденсация), которые приводят к образованию аморфизированных наночастиц диоксида кремния из исходного кристаллического β -кварца в природных высококремнеземистых материалах.

Практическая значимость работы

1. Разработана конструкция установки для получения нанопорошка диоксида кремния с размером частиц 10–300 нм, удельной поверхностью 32–36 м²/г, испарением и конденсацией тугоплавких высококремнеземистых материалов в плазме электродугового разряда атмосферного давления.

2. Предложены способ и режимы плазменной установки для получения из порошкообразных природных высококремнеземистых материалов (80–99 мас.% SiO₂) нанопорошка диоксида кремния, который может быть использован в качестве нанодобавки в строительные гидравлические вяжущие (цемент, бетон) и обжиговые (керамический кирпич) материалы.

3. Добавка 0,05 мас.% нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности увеличивает прочностные показатели изделий на 34–38 %. В образцах, модифицированных данным нанопорошком, повышается интенсивность фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.

4. Введение наноразмерного диоксида кремния в цементную смесь в количестве 0,03 % от массы цемента приводит к росту прочности цементного камня на всех стадиях твердения: на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 сутки за счет ускорения процессов гидратации и структурообразования, особенно в ранние сроки твердения.

Методология диссертационного исследования

Исходя из рабочей гипотезы, температура плазмы электродугового разряда 3000–5000 К потенциально пригодна для получения нанопорошка диоксида кремния путем испарения расплавленного кремнезема и его конденсации из газовой фазы была разработана методология работы. На начальном этапе исследования проведен анализ существующих методов получения нанодисперсных порошков оксидов, после чего обоснован плазменно-дуговой метод получения нанопорошка диоксида кремния. Обоснован выбор и проведено физико-химическое исследование сырьевых материалов, отобранных для получения нанодисперсного SiO₂. Термодинамическим моделированием процесса переработки сырьевых кремнеземистых материалов получены оптимальные условия для практической реализации метода. Согласно результатам моделирования разработана установка, на которой осуществлялся процесс получения нанопорошка SiO₂, отработаны оптимальные режимы переработки высококремнеземистого сырья с использованием плазмы. Образцы полученных продуктов исследованы современными взаимодополняющими методами анализа наноматериалов. После определения физико-химических характеристик полученных нанопорошков они были применены в качестве модифицирующих добавок для конструкционных материалов. На финальном этапе исследования проводилась оценка влияния нанодобавки, получаемой плазменно-дуговым методом, путем анализа данных физико-механических испытаний наноструктурированных материалов и материалов без добавления нанокремнезема.

Методы исследования

Экспериментальные исследования проведены на сертифицированном оборудовании с использованием аттестованных методик методами просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, определения удельной поверхности, ИК-Фурье спектроскопии.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Получение нанопорошка диоксида кремния по плазменно-дуговому методу с учетом минимизации примесей в целевом продукте обеспечивается граничными энергетическими условиями – удельными тепловыми потоками $1-1,5 \cdot 10^6$ Вт/м².
2. Средний размер получаемых наночастиц диоксида кремния уменьшается от 60–70 нм до 30–40 нм с повышением содержания кремнезема в исходном сырьевом материале от 80 до 99 мас. %.
3. Под действием плазмы электродугового разряда происходит образование аморфизированных наночастиц диоксида кремния из исходного кристаллического β -кварца в природных сырьевых материалах.

Достоверность научных положений и выводов обеспечена привлечением современных стандартизированных методов и взаимодополняющих методик исследования, применением высокоточных приборов, а также необходимым количеством экспериментальных данных для корректной статистической обработки.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, планировании исследований, получении объектов исследования, проведения экспериментов, обсуждении и интерпретации результатов, написании статей и докладов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях различного уровня: Международной научно-практической конференции «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине» (Томск, 2015); Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и образовании» (Улан-Удэ, 2015); Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2016, 2017); Международной конференции «Наночастицы, наноструктурированные покрытия и микроконтейнеры: технология, свойства, применение» (Томск, 2016); 2nd International Young Scientists School «Nanostructured Materials» (Томск, 2016);

Университетской конференции студентов и молодых ученых ТГАСУ (Томск, 2016, 2017); 13th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (Томск, 2016); Международной научная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: новые идеи и перспективы» (Томск, 2016); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016); XIII Международной конференции «Газоразрядная плазма и её применение» (Новосибирск, 2017).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 печатных работ в научных журналах, сборниках и трудах конференций, в том числе 2 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК, 3 статьи, индексируемые в базах данных Scopus и Web of Science. Результаты исследований защищены 2 патентами РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографии. Общий объем диссертации 141 страница, из них 119 страниц текста, включая 37 рисунков, 6 формул и 14 таблиц. Библиографический список включает 160 наименований.

1. СОСТОЯНИЕ НАУКИ И ПРАКТИКИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

В настоящее время значительное внимание уделяется исследованиям в области нанотехнологий и наноматериалов. Область применения данных материалов охватывает все отрасли современной промышленности. Это обусловлено появлением уникальных свойств, которыми обладают объекты в нанодиапазоне. Под словом «наноматериал» понимают объект, структурные элементы которого имеют, по крайней мере, один из геометрических размеров менее 100 нм. Морфология наночастиц может быть различной: сферы, стержни, проволоки, трубки и др. Существуют также гибридные структуры (частицы одного соединения в оболочке другого) [1].

Интерес к изучению наноструктур главным образом связан с возможностью получать материалы с новыми, отличными от макрокристаллических, физико-химическими свойствами [2–11]. Особенностью нанообъектов является возможность регулировать физический отклик материала в зависимости от размера частиц. Таким образом, контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне могут привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях [12].

Так, нанопорошки SiO_2 широко применяются в самых различных областях промышленности и науки. Наноразмерный диоксид кремния активно используют в качестве добавок в лакокрасочные изделия, антикоррозийные, антифрикционные и гидрофобные покрытия, резиновые изделия. Широкое распространение нанодобавки SiO_2 получили в строительной области – их используют в качестве добавок для бетонов, сухих строительных смесей, термостойких и теплоизоляционных материалов [13].

1.1 Способы получения нанодисперсных порошков оксидов

В современной литературе существует около десятка классификаций различных способов получения наноразмерных объектов, которые группируют их по тем или иным признакам. Всех их объединяют два общих принципа получения наноматериалов, в которых, в свою очередь, можно выделить остальные подразделы. «Сверху вниз» («top-down») и «снизу вверх» («bottom-up») – это подходы, которые классифицируют способы по признаку изменения размера частиц в ходе процесса получения [14–15]. Принцип «снизу вверх» основан на построении наночастиц из отдельных атомов, а методы, относящиеся к группе «сверху вниз», предполагают измельчение частиц вещества до нанодисперсного состояния (Рисунок 1.1) [12].

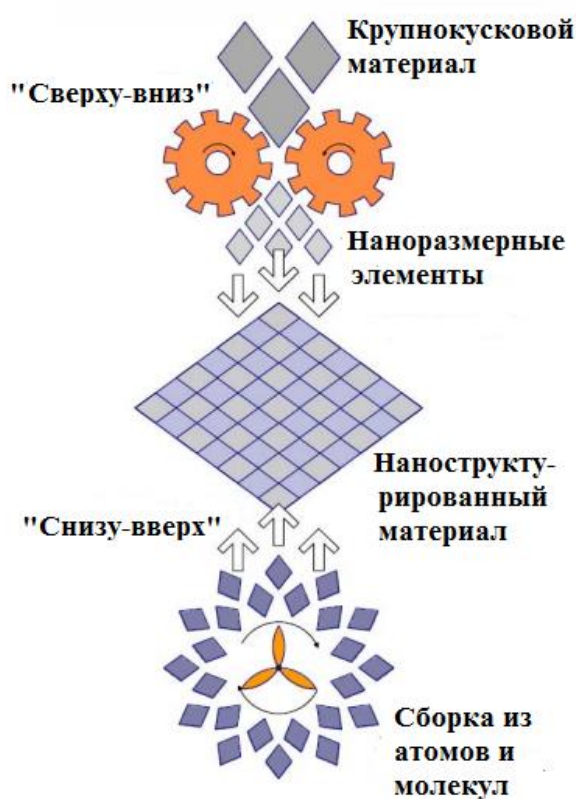


Рисунок 1.1 – Подходы получения нанодисперсных материалов: «сверху вниз» и «снизу вверх» [16]

Согласно другой классификации методы получения нанопорошков можно разделить на химические и физические – по способу получения и стабилизации наночастиц. Иногда в отдельную группу выделяют диспергационные. Однако границы между этими группами методов весьма условные, поскольку часто одни и те же методы по разным признакам можно определить в несколько групп. К чисто химическим методам относятся те способы получения, где наночастицы образуются из специального химического сырья (прекурсоров), без участия сильного энергетического воздействия.

К химическим методам относятся золь-гель синтез, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы. При этом существует ряд методов, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, таких как ультразвук, микроволны и др. Микроструктура получаемых в результате нанообъектов во многом будет определяться параметрами этих физических воздействий: частотой, интенсивностью и так далее. Но главную роль в формировании материала с особенной микроструктурой, фазовым составом и уникальными функциональными свойствами в данном случае будут играть именно химические реакции, инициируемые физическими воздействиями. Зачастую, без этих воздействий получить аналогичные по свойствам материалы невозможно. По этой причине данные методы можно отнести к промежуточной группе – физико-химической. В эту группу можно выделить пиролиз аэрозолей и большинство методов роста наночастиц из газовой фазы.

Также существует группа методов, которые можно отнести к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, в них не происходит образования новых соединений в ходе химических реакций, при этом новые связи безусловно образуются. Среди примеров таких методов можно привести различные способы испарения исходных сырьевых материалов с последующим образованием наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить

различные химические реакции, что, например, используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода [12].

Схема деления методов получения нанопорошков оксидов на «химические» и «физические» представлена на Рисунке 1.2.

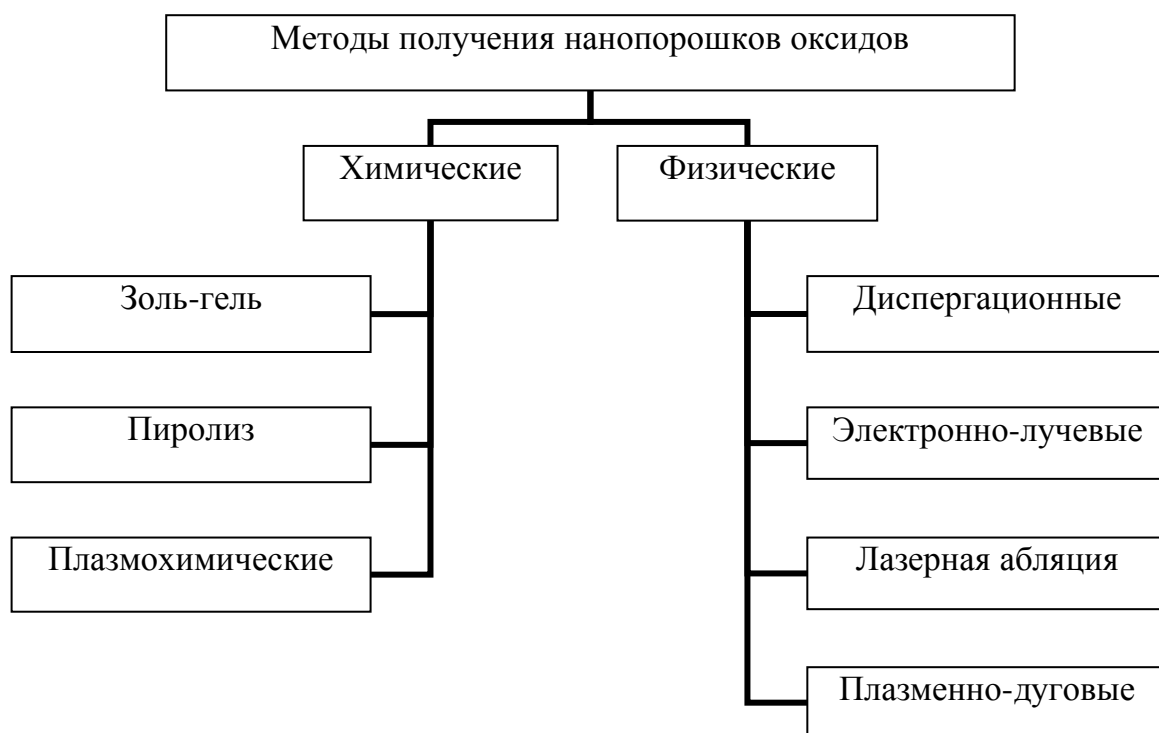


Рисунок 1.2 – Основные методы получения нанопорошков

Далее в данной работе будут рассмотрены те методы, которые подходят для получения нанопорошков диоксида кремния.

1.1.1 Химические методы получения нанопорошков оксидов

Золь-гель метод получения нанопорошков

Эффективным способом получения наночастиц является золь-гель метод. Он был разработан специально для получения оксидной керамики [17]. Процесс образования нанодисперсного материала данным методом многостадийный и

включает в себя следующие этапы: приготовление растворов алкоксидов, их каталитическое взаимодействие с последующим гидролизом, конденсационная полимеризация, дальнейший гидролиз. В качестве продукта процесса получают оксидный полимер (гель). Его подвергают старению, промывке, сушке и термообработке, в результате чего на выходе получают целевой продукт.

Золь-гель процесс широко применим для получения диоксида кремния, стекла и керамических материалов благодаря способности производить чистый и гомогенный продукт в мягких условиях [18]. Данный процесс включает в себя гидролиз и конденсацию металлических алкоксидов вида $(\text{Si}(\text{OR})_4)$, например $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ – тетраэтоксисилана (ТЭОС) или неорганических солей, например Na_2SiO_3 в присутствии минеральной кислоты (например HCl) или базы (например NH_3) в качестве катализатора. На Рисунке 1.3 приведена блок-схема типичного золь-гель процесса получения нано- SiO_2 , используя в качестве алкоксида ТЭОС.

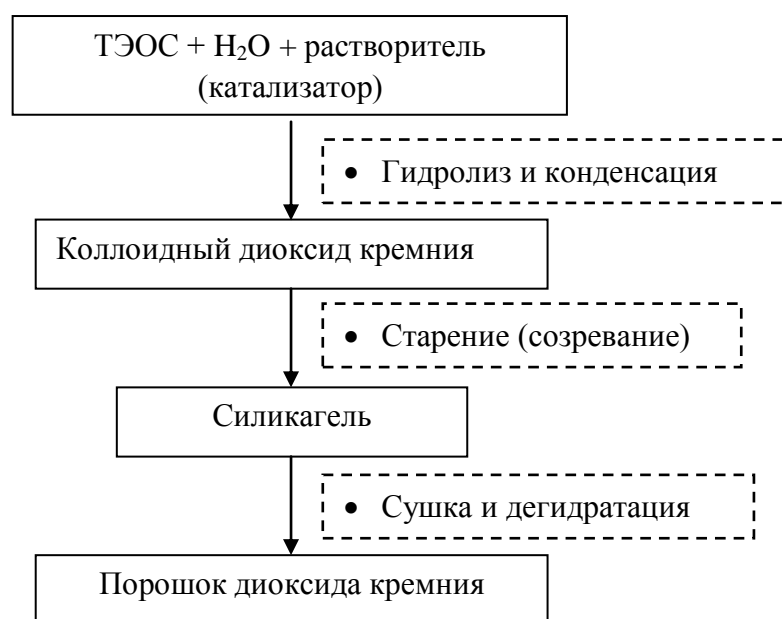


Рисунок 1.3 – Блок-схема золь-гель процесса [18]

Как видно из приведенной схемы, процесс многостадийный и для получения нанопорошка SiO_2 требует дорогостоящих химических реагентов, что является недостатками данного метода.

Более подробно золь-гель процесс получения диоксида кремния описан в работе [19].

Коллективом [20] описан синтез наночастиц SiO_2 из ТЭОС (99.9%, Fluka), этанола (99.5%, System), гидроксида аммиака (NH_3 25%, Merck) и дистиллированной воды при помощи оптимизированного золь-гель метода. При оптимальных экспериментальных условиях были получены гомогенные и стабильные наночастицы диоксида кремния со средним размером $7,1 \pm 1,9$ нм. Размер, распределение по размерам и выход наночастиц контролировался концентрацией реагентов, скоростью подачи аммиака, температуры и режима смешения. Было обнаружено, что увеличение концентрации ТЭОС приводило к увеличению размеров порошка и различному характеру распределения по размерам, в то время как повышение температуры и магнитное перемешивание приводили к агломерации продукта. Тем не менее, большее соотношение $\text{H}_2\text{O}/\text{ТЭОС}$ и меньшая концентрация аммиака позволили получать частицы порядка 10–14 нм. Также было обнаружено, что концентрация силанольных групп увеличилась значительно с уменьшением размеров частиц, особенно ниже 40 нм.

Популярность золь-гель метода связана с тем, что он позволяет получать продукты высокой химической однородности и чистоты, а также контролировать размер частиц и структуру пор материалов на разных стадиях синтеза, а также разнообразие нанодисперсных порошков, которые возможно получить данным образом. Особенно важным преимуществом золь-гель метода перед остальным является то, что благодаря механическим свойствам золи и гели можно применять и для получения волокон, пленок и композитов путем нанесения золя на подложку или пропитки пористого материала [12, 17].

Однако присутствуют определенные сложности в контроле формы и размера частиц при высушивании и термообработке гелей. Метод не позволяет получать двумерные и одномерные наноструктуры и контролировать их

параметры анизотропии. Кроме того, необходимо учитывать, что получение требуемых систем в ряде случаев невозможно из-за химического взаимодействия прекурсоров или продуктов синтеза с гелеобразующим агентом [12, 17].

Получение нанопорошков методом пиролиза

Получение нанодисперсных порошков металлов и соединений методом пиролиза (термическое разложение в специальной атмосфере) связано с использованием прекурсоров, которыми обычно служат сложные элементо- и металлоорганические соединения, полимеры, гидроксиды, карбонилы, формиаты, нитраты, оксалаты, амиды, имиды, азиды металлов. Как правило, прекурсоры содержат все или почти все химические элементы, которые должны присутствовать в получаемом продукте. Нагрев прекурсоров до определенной температуры приводит к их разложению с образованием синтезируемого вещества и выделением газовой фазы [17].

Наиболее широко пиролиз используется для получения нанокристаллических порошков керамических материалов, т. е. различных оксидов, карбидов, нитридов, боридов, карбонитридов, борокарбидов, борокарбонитридов и др. Например, данным методом эффективно получают гомогенные керамические порошки [21].

В распылительном пиролизе (спрей-пиролизе) можно выделить несколько основных этапов. Первым этапом является отбор и доставка химического прекурсора, который, в данном случае является исходным материалом. До попадания в камеру горения он испаряется или сублимируется в газ-носитель (например, кислород), который затем подается в реактор. В распылительном пиролизе жидкостный прекурсор обычно получают путем растворения или смешивания металлсодержащего компонента с органическим растворителем, который подают в сопло. Несколько прекурсоров могут перерабатываться одновременно с образованием сегрегированных или смешанных нанодисперсных оксидов. Итоговый продукт собирают фильтрацией или термофорезом [22–25].

Получение нанодисперсных частиц диоксида кремния из тетраэтоксисилана (ТЭОС) при помощи методов термического разложения, таких как

распылительный пиролиз, является одним из самых популярных способов синтеза данного продукта [26].

Высокопроизводительный синтез методом распылительного пиролиза нанодисперсных SiO_2 и ZrO_2 описан в работах [18, 27, 28], где рассматривалось влияние расхода прекурсора и дисперсионного газа на размер частиц получаемого продукта и его морфологию. Как для SiO_2 , так и для ZrO_2 увеличение концентрации прекурсора приводит к увеличению размера синтезируемых наночастиц. Однако авторами не представлен физический механизм образования этих частиц.

К преимуществам пиролиза можно отнести разнообразие ассортимента получаемых нанодисперсных материалов, возможность получения многосоставных частиц, хорошую контролируемость свойств получаемых частиц, высокую чистоту продукта, термическую стабильность порошков, экологическую чистоту производственного процесса, короткую производственную цепь, недорогие источники энергии для осуществления процесса.

Кроме того, стоит отметить, что метод распылительного пиролиза подходит для полупромышленного производства наноматериалов для катализа, пигментов, керамики, оптики, биоматериалов и так далее. Авторами работ [28, 29] описывается возможность создания такого комплекса с производительностью до 10 тонн продукта ежегодно.

Недостатки пиролиза включают необходимость большого количества растворителей и определенные сложности в масштабировании производства, поскольку использование большого количества безводных растворителей увеличивает производственные затраты из-за высокой стоимости чистых растворителей и необходимости их надлежащей утилизации [30].

Плазмохимические методы получения нанопорошков

Все известные плазмохимические методы получения нанопорошков могут быть классифицированы по трем направлениям в зависимости от агрегатного состояния, вводимого в плазму исходного сырья:

- 1) переработка газообразных соединений;

- 2) переработка капельно-жидкого сырья;
- 3) переработка твердых частиц, взвешенных в потоке плазмы.

Однако, поскольку в плазме и жидкое, и твердое сырье переходит в газообразное состояние, то все три вышеперечисленные способа можно отнести к методу конденсации из газовой фазы [31].

Данные методы получили широкую распространенность в настоящее время. Очевидным преимуществом этих методов является возможность варьирования параметрами получаемого продукта (форма, размер и распределение по размерам) в зависимости от термодинамических условий процесса синтеза, при котором происходят химические реакции образования паров и дальнейшая их конденсация. Другое важное преимущество плазмохимических методов — быстрота протекания реакций. Это обуславливается тем, что процесс осуществляется при высоких температурах (3000–10000 К), что, в свою очередь, способствует интенсификации процессов парообразования и конденсации.

Характеристики получаемых дисперсных материалов зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа плазмотрона [31]. В качестве источников низкотемпературной плазмы используют электродуговые (ЭД), высокочастотные (ВЧ) и сверхвысокочастотные (СВЧ) плазмотроны [32, 33].

Процесс воздействия плазмы на обрабатываемое вещество заключается в прохождении нескольких основных стадий, среди которых: плавление, диспергирование, испарение, а затем восстановление и синтез целевого продукта с размером частиц до нанометров, включая параметры критического зародыша. Наиболее универсальный способ получения нанопорошков металлов, сплавов и соединений — восстановление и синтез в химически активной плазме, при этом наблюдается относительно небольшой разброс по дисперсности и форма частиц, близкая к сферической [34, 35].

Часто используемым типом плазмы является высокочастотная индуктивно-связанная плазма, так как она предлагает более длительное время пребывания вещества в плазме в силу ее большего объема и более низких скоростей, чем в других типах термической плазмы. Кроме того, данный тип плазмы по своей

природе свободен от загрязнений, так как она может быть сгенерирована без каких-либо внутренних электродов [36]. При этом КПД у ВЧ-плазмотронов, по сравнению с дуговыми плазмотронами, более низкий.

Коллективом авторов [37] разработана плазменная установка для получения нанодисперсных порошков, с помощью которой были получены порошки металлов, оксидов, карбидов, нитридов, карбонитридов из оксидов, галогенидов, гидридов при взаимодействии с водородом, метаном, аммиаком, азотом и кислородом.

Известна работа [38], где нанопорошок SiO_2 получали как из молотого до микрометровой размерности стекла флуоресцентных ламп, так и из жидкого прекурсора ТЭОС в плазме высокочастотного разряда на установке мощностью 30 кВт. Авторами установлено, что соотношение между количеством подаваемого сырья и выходом конечного продукта выше для жидкого прекурсора, чем для твердого. В случае использования молотого стекла, частицы сырья попадали в сборники итогового продукта, тем самым загрязняя его, в то время как использование ТЭОС позволяло получать только наноразмерный порошок.

В работе [39] рассматривается получение нанодисперсного порошка диоксида олова (SnO_2), синтезированного из тетрахлорида олова (SnCl_4 98%) и кислорода (O_2) в дуговой плазме (плазмообразующий газ – аргон) при атмосферном давлении. Получены агломерированные наноразмерные частицы со средним диаметром порядка 20 нм.

Основным недостатком электродугового способа является эрозия электродов, снижающая ресурс их работы и иногда приводящая к загрязнению целевого продукта. Этот факт стоит учитывать, если для целевого продукта важна высокая химическая чистота.

Однако в некоторых случаях в электродуговом способе возможно избежать большинства недостатков, присущих другим методам. Так, например, в случае получения нанодисперсных материалов (TiN , TiO_2 , ZnO , Cu_2O) при помощи дугового разряда низкого давления [40, 41] отсутствует загрязнение порошков продуктами химических реакций; частицы имеют предельно узкое распределение

(средний размер менее 10 нм) благодаря высокой температуре в зоне конденсации; установки высокопроизводительны; имеется возможность проведения прямого плазмохимического синтеза благодаря высокой ионизации плазмы, получение нанодисперсного материала из сложных сплавов; полученные частицы можно внедрять в любую матрицу, создавая тем самым наноконпозиционные материалы непосредственно в плазменном реакторе [42].

Известна работа [43], в которой описан способ полупромышленного получения нанодисперсных порошков SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , B_4C при помощи установки на основе дугового плазмотрона косвенного действия. Для получения нанодисперсного порошка диоксида кремния в качестве сырьевых материалов использовали SiCl_4 , процесс синтеза проходил согласно реакции (1) :



Производительность установки составляла 2 кг/ч при температуре процесса порядка 1100 °С и мощности плазмотрона в 15 кВт. Белый аморфный нанодисперсный порошок SiO_2 собирали при помощи циклона и рукавных фильтров. Сканирующей электронной микроскопией установлено, что средний размер частиц был порядка 60 нм при распределении частиц от 45 до 80 нм. Удельная поверхность составляла 170 м²/г. Продукт обладал химической чистотой >99,5%, которая определяется степенью чистоты сырьевого тетрахлорида кремния. В случае применения в качестве сырьевого материала тетрафторида кремния (SiF_4) синтез осуществляли согласно реакции (2):



Эксперименты проводились на пилотной установке мощностью 150 кВт при температуре реакции порядка 1200 °С, при этом производительность составляла 12 кг/ч. В результате был получен порошок со средним диаметром 20 нм и удельной площадью поверхности 250–300 м²/г [43].

Известны работы [44, 45], в которых проведено исследование цепных плазмохимических процессов для синтеза нанодисперсных оксидов (SiO_2 , TiO_2 и $(\text{TiO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$) с размером частиц менее 100 нм при помощи импульсного

сильноточного ускорителя (плотность тока $0.2\text{--}0.4\text{ кА/см}^2$, импульсная мощность $2\text{--}3\text{ ГВт}$, площадь сечения пучка более 15 см^2). Для получения нанодисперсного диоксида кремния был использован тетрахлорид кремния в качестве прекурсора (исходная смесь $\text{O}_2+\text{H}_2+\text{SiCl}_4$). В результате был получен порошок со средним диаметром порядка 90 нм .

При использовании азота в качестве буферного газа средний размер частиц уменьшился до 43 нм , а дальнейшее уменьшение содержания тетрахлорида кремния привело уменьшению размера синтезируемого порошка до 27 нм . Химический состав продукта: Si – $99,50$, Fe – $0,22$, Cu – $0,058$, Zn – $0,04\text{ мас.}\%$ (данные по элементам с порядковым номером менее 10 недоступны). Полученный порошок имел аморфную структуру. Для данного способа характерны низкие энергозатраты (5кДж/моль) и существенное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (например TiO_2). Таким образом, в сравнении с другими способами плазмообразования сильноточный импульсный электронный пучок позволяет существенно снизить энергозатраты на проведение химического процесса, что является важным в условиях ограниченного энергопотребления [45].

Главным преимуществом плазмохимического способа является отсутствие температурных ограничений, которые характерны для всех остальных технологий (температура плазменных теплоносителей достигает $\sim 10^4\text{ К}$, значения их энтальпии составляют $(1\text{--}2)\cdot 10^2\text{ ккал/моль}$ [32]), что позволяет интенсифицировать физико-химические процессы и обеспечивает создание продуктов требуемого химического состава, агрегатного состояния и форморазмеров. Реакции происходят с высокой скоростью, что обуславливает высокую производительность плазменных реакторов. Плазменные реакторы позволяют проводить процесс в бескислородной среде и таким образом получать неоксидные керамические и металлические нанопорошки. Кроме того, данный метод позволяет синтезировать сложные вещества путем смешения исходных паров.

Недостатком плазменных методов является достаточно широкий разброс по размерам (от 5 нм до 5 мкм) для оксидов и сложных композиций, и вследствие этого наличие довольно крупных частиц, т.е. низкая селективность процесса. В итоговом продукте часто присутствуют примеси [31, 46]. Кроме того, имеются определенные ограничения ресурса непрерывной работы плазменного реактора.

Среди ведущих российских организаций, занимающихся разработкой технологии получения функциональных материалов плазмохимическим методом, можно выделить Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, ОАО «Сибирский химический комбинат», Институт сильноточной электроники СО РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Сибирский федеральный университет, Днепропетровский химико-технологический институт (ДХТИ). При этом ряд технических вопросов в области разработки плазменной технологии по-прежнему не был решен, что не позволяет применять её в промышленности. Так, существуют проблемы в масштабировании производства, непрерывной работы установок и т.д. [31].

1.1.2 Физические методы получения нанопорошков

Диспергационные методы получения нанопорошков

Среди физических методов получения нанодисперсных материалов наиболее простым подходом является измельчение исходного материала до более мелкой (в нашем случае нанодисперсной) фракции. Этот принцип лежит в основе методов механического диспергирования.

Процесс механического воздействия на сырьевой материал при его измельчении имеет импульсный характер, вследствие чего возникающее поле напряжений в кристалле существует только в момент соударения частиц [12]. Последующая релаксация упругих напряжений, вследствие анизотропии

кристаллической решетки материалов и различий существующих в ней химических связей может протекать согласно различным механизмам: электронному и колебательному возбуждениям, изменению степени ионности химических связей, их разрыву, перегруппировке атомов и т.д. Изменяя интенсивность и характер механического воздействия на вещество, можно контролировать свойства получаемых в результате данного метода материалов. Механическое дробление применяют для получения порошков оксидов, металлов, сплавов и интерметаллидов, которые потом используют при изготовлении керамики и композитных материалов [47].

Авторами работы [48] проведены исследования по получению частиц нанодисперсного диоксида кремния методом механического размолла из природного песка пляжа Малп (Карнатака, Индия) дисперсностью в диапазоне от 1 до 3 мкм. Для этого научным коллективом применялись планетарные мельницы со стальными шариками диаметром 10 мм при скорости вращения 250 оборотов в минуту. Получаемый в результате помола продукт исследовали спустя разные временные интервалы вплоть до 150 часов.

СЭМ изображения показали, что получаемый порошок имеет грубую и различную морфологию и варьируется по размерам в зависимости от времени помола (становится мельче со временем). В результате, дисперсность продукта порядка сотен нанометров была получена спустя лишь 150 часов. Авторами отмечено возникновение явления весьма выраженной агломерации между нанодисперсными частицами продукта уже спустя 100 часов помола, мешающей добиться хорошей однородности продукта.

Однако простой механический размол низкоэффективен при синтезе нанодисперсных порошков, так как он ограничен неким «пределом размалываемости» (в большинстве случаев порядка 100–500 нм), при котором возникает определенное равновесие между скоростями разрушения частиц и их агломерацией [49].

Говоря о механохимическом синтезе, подразумевают некую модификацию механического метода, при котором возникают химические реакции между

взаимодействующими в процессе размола веществами. Образование дисперсных частиц в процессе механической активации происходит благодаря химическому взаимодействию между различными компонентами смеси. Частицы продуктов реакции образуются на контактах реагентов в виде двумерных зародышей, которые в дальнейшем растут в объеме [50].

Авторами работы [51] рассмотрены вопросы применения методов механической активации для переработки циркон-ильменитовых месторождений, показана возможность получения из россыпных компонентов широкой номенклатуры материалов.

В работах [52–54] описаны аппараты, используемые для механохимического синтеза сложных оксидов и приведены основные представления о пороговом механизме сверхбыстрых механохимических превращений в оксидных системах.

Авторами работы [55] рассматривается возможность применения механохимического синтеза как метода получения нанодисперсных порошков на примере получения муллита с помощью трехфазной обменной реакции хлорида аммония с силикатом натрия в присутствии гидроксида натрия, протекающая при химической активации. Однако порошки, полученные по данной технологии, обладали удельной поверхностью не более $16 \text{ м}^2/\text{г}$.

В работе [56] проведен механохимический синтез нанодисперсных щелочных оксидных бронз, в результате которого были получены кристаллические материалы со средним размером зерен 100 нм, однако также имелись и более крупные скопления кристаллитов. Авторы заключили, что большой разброс по размерам частиц обусловлен склонностью наноразмерных частиц к агрегации.

Работа [57] обобщает результаты многолетних исследований в области механохимического синтеза. Авторами приведены результаты исследований изменения структуры, электронных и магнитных свойств и реакционной способности твердых тел.

К недостаткам диспергационных методов можно отнести и то, что используемое в них для получения нанодисперсного порошка диоксида кремния природное кремниевое сырье содержит примеси металлов, которые, в свою очередь, переходят и в конечный продукт [48, 58]. К тому же в процессе размола происходит загрязнение целевого порошка кислородом (что в ряде случаев существенно мешает получать неоксидные целевые продукты), материалами шаров и футеровки мельниц. Для получения наноразмерных продуктов требуется осуществлять помол в течение длительного времени (вплоть до 100–150 часов).

Для размола и механохимического синтеза применяют планетарные, шаровые и вибрационные мельницы. При этом средний размер частиц получаемых порошков варьируется от 5 до 200 нм [12].

Электронно-лучевой метод получения нанопорошков

Особую популярность среди физических методов набирают электронно-лучевые способы получения нанопорошка диоксида кремния [44, 59]. Их основные преимущества перед плазменно-дуговым методом – высокая степень чистоты продукта, возможность более узкого распределения по размерам, большой КПД процесса [60].

Авторами работ [59, 61–63] описан способ получения нанодисперсных порошков SiO_2 , SiO , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , Gd_2O_3 , Si , AlN , TiN , а также различных металлов (тантала, молибдена, никеля, алюминия, меди, серебра). Для этого авторы применяют установки на базе ускорителей электронов типа, особенностью которых является высокая энергия электронов (1–4 МэВ), позволяющая испарять тугоплавкие материалы, и возможность применения электронного пучка непосредственно в атмосферных условиях. В данном методе сырьевой материал испаряется под воздействием мощного релятивистского пучка электронов (до 5 мВт/см^2) внутри реактора при атмосферном давлении, при этом скорость нагрева материала выше 1000 К/с . Затем образовавшийся в результате испарения высокотемпературный пар транспортируется в зону охлаждения, где быстро охлаждается газом-носителем (воздухом или другим). Твердые наночастицы, конденсируясь, образуют порошкообразный продукт. Авторы разработали

различные типы реакторов, в которых возможен синтез как в воздушной среде, так и в азоте, гелии, аргоне и ксеноне.

Таким способом был получен [59, 62] нанодисперсный порошок SiO_2 из кварцевого песка (99,6% SiO_2 , Ташлинское месторождение, Россия) при температуре 3000 °С в воздушной среде. Производительность процесса составила 6–7 кг/ч при мощности ускорителя 70 кВт. Полученный порошок был рентгеноаморфным, представлен в виде агломератов, с размером частиц от 14 до 140 нм. БЭТ-анализ показал удельную площадь поверхности 200 м²/г. Содержание примесей уменьшилось в несколько раз по сравнению с их исходным содержанием в сырьевом продукте.

Проанализировав все вышесказанное, можно выделить универсальность электронно-лучевого способа в возможности получения различных нанодисперсных материалов практически из любого вида сырья, в том числе, что особенно важно, из тугоплавкого. Преимуществами данного способа также являются высокий КПД, поскольку при обработке материала происходит прямое преобразование электрической энергии в тепловую, в то время как нагрев материала происходит в считанные секунды (до 1000 град/с). Кроме того, существенным преимуществом является то, что электронный пучок химически чист. Так же стоит отдельно отметить то, что производительность электронно-лучевых установок может достигать нескольких килограммов в час [63].

Среди недостатков, в первую очередь, стоит отметить высокую стоимость оборудования (вместе со всей радиационной защитой), необходимого для проведения процесса электронно-лучевого процесса [63], изготовление которого с целью реализации промышленного получения нанопорошков нецелесообразно. Получаемые порошки, как правило, сильно агломерированы и имеют достаточно широкое распределение по размерам [45, 62, 63].

Лазерный метод получения нанопорошков

Лазерный метод заключается в испарении сырьевого материала при помощи высокоэнергетических импульсных лазеров. Температура в точке фокусировки может достигать 10000 К и испарять любое вещество [64]. Множество

нанодисперсных материалов было получено при помощи метода лазерного испарения, включая SiO_2 , ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , CuO , MgO [65].

В работах [65, 66] описано получение наночастиц (10–20 нм) нитридов, карбидов и оксидов с помощью импульсного лазерного нагрева металлов в разреженной атмосфере азота или аммиака (в случае нитридов), метана (в случае карбидов) и кислорода (в случае оксидов). Испарение металлов при помощи импульсных лазеров в атмосфере инертного газа (Ar или He) и газа-реагента (O_2 , N_2 , NH_3 , CH_4) приводит к получению смеси нанокристаллических оксидов различных металлов, оксидно-нитридные или карбидно-нитридные смеси.

Состав и размер нанодисперсных частиц можно контролировать изменением давления и состава атмосферы (инертный газ и газ-реагент), мощностью лазерного импульса, температурного градиента между испаряемой мишенью и поверхностью, на которую происходит конденсация [67].

Методы лазерного синтеза для получения нанодисперсного материала напрямую из насыщенных паров имеют много преимуществ по сравнению с другими методами – они универсальны (возможность получать различные нанодисперсные продукты), легки в исполнении и анализе. Варьируя состав смеси инертного газа-носителя и газа-реагента в камере и изменяя температурный градиент и мощность лазерного импульса, можно контролировать элементный состав и размеры получаемых наночастиц [31]. И, что особенно важно, получаемые целевые порошки обладают высокой чистотой. Благодаря высокоэнергетическому воздействию лазеров, процесс синтеза происходит в предельно короткие промежутки времени. Данные методы также применимы для получения пленок и покрытий [68].

Несмотря на вышеописанные преимущества, лазерный метод обладает существенным недостатком – затраты на производство таким способом крайне высоки. Выход целевого продукта относительно невелик и масштабировать производство достаточно проблематично. К тому же, данный метод обладает рядом других недостатков. Так, например, не исключены реакции между парами испаряемых веществ и материалами источника лазера. Стоит также учитывать,

что температура технологического процесса зачастую ограничена выбором материала источника, а это, в свою очередь, сказывается на температурных или химических ограничениях в синтезе различных продуктов. Кроме того, в работах по данной тематике не описаны механизмы испарения и конденсации целевых продуктов.

Плазменно-дуговой метод получения нанопорошков

Электродуговые плазмотроны, в отличие от других нагревательных устройств, обладают целым рядом преимуществ. Они позволяют нагревать газ практически при любом давлении среды до температуры порядка 10^4K , при этом коэффициент преобразования электрической энергии источника питания в тепловую энергию газа достигает 70–90 %. Параметры нагретого газа легко регулируются изменением режима работы плазмотрона, что позволяет полностью автоматизировать технологический процесс в целом. Ресурс плазмотрона в основном определяется жизнестойкостью электродов и в настоящее время достигает десятков и сотен часов. Дуговые плазмотроны являются наиболее доступными и производительными [69].

Стоит также отметить, что эффективность электродугового метода во многом определяется правильным выбором типа дугового плазмотрона. Так, применение дуговых плазмотронов прямого действия позволяет получать экстремально высокие температуры за счет того, что дуга формируется за пределами водоохлаждаемого корпуса плазмотрона. Это означает, что плазмотроны прямого действия, по определению, куда более энергоэффективны по сравнению с плазмотронами косвенного действия, поскольку потери тепла к охлаждаемому корпусу за счет излучения минимальны. При этом также используют холодный (водоохлаждаемый) катод с очень высокой теплопроводностью (наиболее распространены медные, с теплопроводностью $385\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$). Всё это увеличивает предельные значения генерируемой энергии и позволяет получать энергетическую плотность до 2800 МДж/м^3 , в то время как неохлаждаемые элементы выдержали бы лишь 750 МДж/м^3 [70].

На сегодняшний день известны работы по получению нанопорошков оксидов металла в плазме дугового разряда, которое осуществляется путем испарения металла с последующим окислением паров или частиц металла в кислородсодержащей плазме. Так, например, образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (10–30 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного вдувания воздуха, за счет чего происходит быстрое снижение температуры. Резкое охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы. Плазменный способ с окислением частиц алюминия в потоке кислородсодержащей плазмы приводит к образованию более крупных частиц оксида по сравнению с окислением предварительно полученного пара металла [42, 71].

При этом установлено, что плазменно-дуговой метод не применялся для получения нанодисперсного порошка диоксида кремния, основываясь на физических принципах испарения из расплава с последующей конденсацией наночастиц, и данное направление исследований является актуальным.

1.2 Промышленное получение аэросила

В настоящее время пламенный гидролиз, относящийся к методам химического осаждения из газовой фазы (Chemical Vapour Deposition – CVD), – наиболее распространенный метод промышленного получения нанодисперсного порошка диоксида кремния [58]. Данный подход представляет собой высокотемпературное разложение металл-органических прекурсоров. При синтезе нанодисперсного порошка диоксида кремния реакции (3)–(4) между тетрахлоридом кремния (SiCl_4), водородом и кислородом происходят в высокотемпературной камере горения:





При пламенном гидролизе нанодисперсные частицы формируются путем коагуляции и/или поверхностными реакциями испаряемых твердых веществ. Конечный продукт, известный как пирогенный коллоидный диоксид кремния, очень многофункциональный материал со стабильным поведением и гидрофильными свойствами. Недостатками пламенного гидролиза являются сложности контроля размера частиц, морфологии и фазового состава.

На сегодняшний день, лидером на рынке нанодисперсного диоксида кремния является порошок, производимый компанией Evonik Industries AG (Германия), занимающейся синтезированием нанодисперсного порошка диоксида кремния по вышеописанной технологии с 1941 года, с 1943 года зарегистрированного под брендом «аэросил» (AEROSIL®) [72]. Аэросил представляет собой очень чистый аморфный непористый диоксид кремния с размером частиц от 5 до 40 нм. Частицы аэросила образуют физические хлопьевидные агрегаты, что приводит к тому, что объем аэросила фактически на 98% заполнен воздухом: если пикнометрическая плотность SiO_2 составляет $2,2 \text{ г/см}^3$, то насыпная плотность аэросила порядка $0,04\text{--}0,06 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность более $300 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний диаметр наночастиц – 5 нм [73].

Компания производит широкую линейку различных модификаций аэросилов, обладающих различными характеристиками и предназначенных для различных сфер применений, некоторые примеры которых будут описаны в параграфах ниже.

Таким образом, недостатком процесса получения аэросила является невозможность его получения из природных сырьевых материалов, поскольку для данного процесса требуется специальное химическое сырье.

1.3 Применение нанодисперсных порошков диоксида кремния

Уменьшение вещества до наноразмеров способно придать ему новые, исключительные свойства. Особенно важным является соотношение между площадью поверхности к объему материала. Изменения в поверхностной энергии, химии и морфологии поверхности также изменяют основные свойства и реакционную способность вещества. Вышеперечисленные характеристики в значительной степени улучшают механические характеристики различных материалов – бетонов, керамики, металлов и полимеров [74–81].

1.3.1 Добавка в бетоны

Добавка нанодисперсных материалов способна улучшить свойства бетона благодаря эффекту увеличения площади его поверхности. Так, наноразмерный порошок диоксида кремния может применяться для создания высококачественных и самоуплотняющихся бетонов с улучшенными эксплуатационными свойствами [77–81].

В работах [79, 80] исследованы низкотемпературные самоуплотняющиеся бетоны с минеральными добавками (известняк, зола), модифицированные нанодисперсным SiO_2 размерностью 5–50 нм. Добавление наноразмерного диоксида кремния увеличило связываемость смеси, уменьшило сегрегацию и выделение воды на поверхности бетона, при этом также наблюдалась небольшая потеря текучести в первые полчаса. Лучший результат показали образцы с добавками из молотой золы, 1,5 % суперпластификатора и 2 % нанопорошка диоксида кремния, что достаточно много. Такой бетон обладал хорошей связываемостью, расплывом и текучестью, при этом предел прочности при сжатии был равен 55 МПа (спустя 28 дней). Испытания показали, что добавление нанодисперсного SiO_2 не влияет на долговечность бетона.

Авторы [81] исследовали механические свойства цементного раствора с добавками нанодисперсных порошков оксида железа и диоксида кремния. Экспериментальные данные показали, что в образцах, содержащих нанодобавки, возрастает прочность при сжатии и на изгиб. Причем результаты испытаний демонстрируют показатели выше, чем в случае, когда в качестве добавки применяли микрокремнезем. Показано, что добавление 10% нанодисперсного SiO_2 приводит увеличению предела прочности при сжатии цементного раствора на 26% спустя 28 дней, в то время как добавление 15% микрокремнезема приводит к увеличению данного показателя на 10%. Микроскопия показала, что такие показатели обусловлены тем, что нанодобавки лучше заполняют поры материала. Кроме того, авторы делают вывод о том, что нанодисперсные порошки оксида железа и диоксида кремния уменьшают содержание гидроокиси кальция во время гидратации. Данные эффекты нанодобавок позволяют получать цементные растворы с улучшенными механическими характеристиками. Однако необходимо отметить, что авторы использовали достаточно высокую массовую долю добавленного нанопорошка (10%).

В работе [82] исследованы высокопрочные бетоны с высоким содержанием золы-уноса, модифицированные нанодисперсным SiO_2 . В процессе изучения процесса гидратации авторы пришли к выводу, что добавка в виде нанодисперсного порошка диоксида кремния значительно улучшает пуццоланическую активность золы-уноса. Было установлено, что наноразмерный SiO_2 сокращает сроки твердения и предел прочности исследуемых бетонов. Наномодифицированные образцы после 3-дневного твердения оказались прочнее на 81% в сравнении с обычным бетоном. Спустя 2 года образцы показали прочность в 115,9 МПа, в то время как обычный бетон на портландцементе показал результаты в 103,7 МПа. Положительное влияние нано- SiO_2 на пуццоланическую активность также описано в работе [83].

Таким образом, нанодисперсные порошки, такие как диоксид кремния, являются эффективной добавкой для придания улучшенных свойств строительным материалам. Лучшее понимание строения и свойств материала на

наноуровне позволяет создавать новое поколение бетонов, которые прочнее и долговечнее, устойчивее ко внешним воздействиям, обладающих заданными свойствами [82], такими как, например, электрическая проводимость, температуро-, влаго- и стрессоустойчивость.

1.3.2 Наполнители в полимерах

Широкое применение нанодисперсный порошок диоксида кремния нашел в качестве наполнителя в композиционных материалах. Благодаря большой удельной поверхности наноматериала кремнезем-полимерные композиты приобретают улучшенные или новые свойства. Исследование в данной области вызывает большой интерес среди исследователей [58, 85–103].

В обзорных работах [58, 85] представлена обширная информация по применению нанодисперсного порошка SiO_2 в качестве добавки в различные виды полимеров. Некоторые примеры изменения свойств композитов после добавления нанокремнезема представлены в Таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Типы SiO_2 /полимерных нанокompозитов в литературе [58]

Полимерная матрица	Размер частиц SiO_2 (нм)	Содержание нанопорошка SiO_2 , мас.%	Изменения основных свойств (с увеличением содержания наполнителя)	Ссылка
Полиуретан	175, 395 и 730	1–10 мас.%	Постоянная температура стеклования (T_g) при различных размерах частиц и их концентрации	[86]
Диглицидиловый эфир бисфенола А	400	50–70 мас.%	1. Уменьшение $K_{тр}$ и увеличение T_g 2. Увеличение хрупкости	[87]
Диглицидиловый эфир бисфенола F	90	1–7 мас.%	1. Увеличение изломостойкости 2. Больше сопротивление деформации (до 3 мас.%)	[88]

Продолжение Таблицы 1.1

Полиимид	20	10–50 мас. %	1. Увеличение диэлектрической проницаемости 2. Улучшение термоустойчивости	[89]
Промышленный эпоксид	25	1–14 % об.	1. Уменьшение T_g и увеличение T_β 2. Увеличение микротвердости, изломостойкости, модуля упругости	[90]
Термопластичный полиуретан	7	10 мас. %	1. Уменьшение T_g 2. Увеличение модулей поперечной и динамической упругостей 3. Увеличение прочности на разрыв и адгезии	[91]
Диглицидиловый эфир бисфенола А	240 и 1560	30 % об.	1. Увеличение модуля динамической упругости и модуля потерь 2. Уменьшение T_g с увеличением во фракции 1560 нм.	[92]
Промышленный эпоксид	Н/Д	10–30 масс. ч.	1. Уменьшение T_g (до 20 масс. ч) 2. Уменьшение динамического модуля упругости и модуля нормальной упругости (до 20 масс. ч)	[93]
Диглицидиловый эфир бисфенола А	75 и 330	1–5 мас. %	1. Увеличение уровня агрегации 2. Увеличение модуля упругости (смоделировано) 3. Модуль упругости выше для более мелких частиц	[94]
Тетраглицидил диаминодифенилметан	12.5	5 и 10 мас. %	1. Уменьшение T_g и постоянная T_β 2. Увеличение модуля упругости и модуля сдвига 3. Увеличение ломкости	[95]
Диглицидиловый эфир бисфенола А	10–20	10–70 мас. %	1. Уменьшение T_g 2. Увеличение термоустойчивости	[96]
Полиакрилат	15–20	10–50 мас. %	1. Увеличение термоустойчивости 2. Повышение твердости 3. Превосходная оптическая прозрачность	[97]
Эпоксид	4000	14–39 % об.	1. Увеличение модуля Юнга 2. Неравномерное изменение предела текучести	[98]

Продолжение Таблицы 1.1

Бисфенол А	9	2,17 % об.	1.Снижение коэффициента трения и удельной скорости износа 2.Модифицированный нанопорошок SiO ₂ способствует застыванию эпоксида	[99]
Пенополиуритан	14–260	1–4 мас.%	1.Увеличение Tg 2.Увеличение размера частиц Tg до 66 нм, а далее уменьшение 3.Уменьшение свободной поверхностной энергии и энергии межфазного взаимодействия при введении SiO ₂	[100]
Полистирол	25–200	5–10 мас.%	1.Увеличение ДТА–пиков 2.Сильное взаимодействие между силановыми группами и полимерной цепочкой	[101]
Полиуретан	30	5	Увеличение дисперсии SiO ₂	[102]
Полипропилен	50–110	1–5 мас.%	1.Большое снижение термической стабилизации 2.Увеличение модуля упругости	[103]

Анализируя представленные в таблице данные, можно сделать вывод, что нанодисперсный порошок диоксида кремния является эффективной добавкой для полимеров, повышает их термостойкость, изломостойкость, модуль упругости, предел текучести, изменяет температуру стеклования, и т.д.

Однако следует иметь в виду, что важным аспектом в данном случае является возможность достижения гомогенной дисперсии наполнителя, что определяет общие свойства нанокompозита. Химическая модификация поверхности нанодисперсного кремнезема и применение эффективного метода смешивания – два основных пути, которые могут привести к равномерному распределению наполнителя. С другой стороны, свойства нанокompозита также зависят от типа используемой полимерной матрицы [58].

Рассматриваемый в качестве потенциально перспективного материала, нанодисперсный диоксид кремния в настоящее время наиболее популярен по

сравнению с остальными наполнителями для нанокомпозитов. Во многих случаях эффект добавления нанокремнезема приводит к успешному застыванию, укреплению и усилению системы на основе эпоксидной матрицы. Исследования указывают, что использование частиц нанокремнезема вызывает наиболее значительное увеличение жесткости в сравнении с микронаполнителями [85].

1.3.3 Гидрофобные покрытия

Особым спросом в промышленности пользуются гидрофобные нанодисперсные порошки SiO_2 . Однако, как правило, получаемые различными методами порошки обладают гидрофильными свойствами. Образуя большие агломераты, они и легко абсорбируют воду из окружающей среды, а в случае добавления в жидкую среду сокращают ее текучесть. Такие порошки успешно находят свое применение, например, в лакокрасочной промышленности (предотвращают растекание продукции после нанесения на обрабатываемые материалы). Но для того, чтобы применять нанодисперсный диоксид кремния в полимерах и органических растворителях, чтобы предотвратить агломерацию частиц, необходимо модифицировать поверхностные свойства наночастиц SiO_2 из гидрофильных в гидрофобные [104].

Авторами [105] проведены исследования по получению гидрофильных нанопорошков диоксида кремния, предложена методика гидрофобизации наночастиц. Для этого была проведена замена поверхностных OH-групп на CH_3 -группы путем продувки паров $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$ над поверхностью модифицируемых порошков.

В работе [104] описан способ получения гидрофобного наноструктурированного диоксида кремния из распыленного коллоидного раствора (содержащего гидрофильные наночастицы со средним диаметром 20 нм), обработанного триметилхлорсиланом (в качестве поверхностного агента) и этиловым спиртом (в качестве растворителя). В результате были получены

сферические частицы SiO_2 , содержащие микро-, мезо- и макропоры. В результате, порошок, обработанный триметилхлорсиланом с концентрацией выше 0,25 мас.% показал гидрофобные свойства плавал на поверхности воды, в отличие от осажденного необработанного образца.

Гидрофобный диоксид кремния AEROSIL® [72] производится при помощи химической обработки гидрофильных сортов силанами или солоксанами. Обработывающее вещество в итоговом продукте химически связано с ранее гидрофильным оксидом. Гидрофобные продукты AEROSIL® также характеризуются низким влагопоглощением, превосходной дисперсностью и способностью регулировать реологическое поведение даже полярных систем.

После добавления гидрофобного нанопорошка SiO_2 материал изменяет текстуру и шероховатость своей поверхности, в результате чего также приобретает гидрофобные свойства, поскольку вода вступает в контакт с шероховатой поверхностью, но затрагивает только ее кончики, не проникая вглубь наполненной воздухом структуры и не имея возможности распространяться сквозь нее [106].

1.3.4 Антифрикционные покрытия

Сокращение трения и износа является актуальным направлением исследований в сфере применений нанодисперсного порошка SiO_2 . Найденные решения по созданию с его помощью антифрикционных покрытий успешно реализуют себя в промышленности.

Авторы [107] наполняли нейлон 11 нанокремнеземом (7 и 12 нм) в количестве 0–15 %.об. Исследование показало, что износостойкость образцов с наполнением возрастала до 67% с увеличением концентрации наноразмерного оксида кремния до 15% по объему, стойкость к царапанию при этом увеличивалась до 35%. Было установлено, что коэффициент трения нанокompозита был ниже, чем у исходного нейлона.

В работе [108] представлены результаты исследования влияния нанопорошка SiO_2 «Таркосил» на триботехнические характеристики модельных систем «сталь – антифрикционное покрытие». Получены зависимости коэффициента трения, износостойкости и микротвердости опытных образцов от содержания нанопорошка диоксида кремния в тонкослойных покрытиях. Показано, что 1%-я модификация покрытий диоксидом кремния способствует повышению их микротвердости и снижению коэффициента трения. При предельных значениях нанонаполнения и больших удельных нагрузках происходит хрупкое разрушение покрытий.

Коллектив авторов [109] исследовал влияние нанопорошка диоксида кремния размером 100–800 нм на трение и износ PI гибридов, полиимид/диоксид кремния (PI/SiO₂) гибридов с различным содержанием нанодобавки. Испытания показали, что коэффициент трения и интенсивность изнашивания PI гибридов сначала уменьшается, а затем увеличивается с увеличением размера добавленного кремнезема. Коэффициент трения образцов гибридов, наполненных порошком с размером частиц 100 нм оказался на 20% (расчет) меньше образцов без наполнителей. Тем не менее, наименьшие показатели в износе показали образцы гибридов, имеющих в составе нанопорошок со средним размером частиц 300 нм – их износ был на 20% (расчет) по сравнению с образцом без наполнителей.

1.3.5 Термостойкие материалы

Не менее эффективно применение нанодисперсного диоксида кремния в качестве наполнителя для термостойких композиционных материалов. Особенно широкое распространение он получил в технологиях получения термостойких полимеров [110–112]. Ниже будут рассмотрены выборочные работы по данному направлению.

Авторами [110] разработан новый высокопористый полиимид (PI)- SiO_2 композиционный материал путем фазового разделения смеси PI прекурсора

(полиамидокислоты) и алкоксида кремния, индуцированного CO_2 под высоким давлением (40 °С, 20 МПа), золь-гель образованием наночастиц SiO_2 (< 100 нм в диаметре), равномерно распределенных в матрице PI, и сверхкритического извлечения CO_2 растворителя. Полученный композит обладал повышенной пористостью (на 78% выше, чем у обычного пористого PI), пониженной диэлектрической проницаемостью (<1,4 на частоте 1 МГц), гибкостью, позволяющей складывать его без образования трещин. Модуль Юнга (0,80 ГПа) и температурой начала разложения (600 °С) PI- SiO_2 композита были выше, чем у обычного пористого PI с подобной пористостью, соответственно. Авторы заключили, что пористый PI-кремнеземистый композит перспективен в качестве гибкого теплового изолятора для высокотемпературного применения и в качестве термостойкого низкокалийевого материала.

В работе [111] рассматривается получение гибридов эпоксид-кремнезем, полученных методом безводного золь-гель процесса, демонстрирующих высокую термостабильность. Гибриды с низким содержанием (~ 10 мас.%) нанокремнезема обладали высоким модулем упругости (335 МПа) вплоть до температур порядка 300 °С.

Авторы [112] получили оптически прозрачные термостойкие композиты на основе эпоксидной смолы, структурированной нанопорошком диоксида кремния. Показано, что добавление нанонаполнителя вызывает увеличение термостойкости композита. В результате, температура размягчения данных композитов совпадала с началом термического разложения при 325 °С.

Перспективным является применение нанодисперсного порошка SiO_2 в качестве добавки в огнеупорные материалы для повышения их физико-механических характеристик [113, 114]. Наноразмерные частицы кремнезема, добавленные в огнеупорную смесь, могут инкапсулировать агрегаты по механизму гелеобразования. Свободные силанольные группы (SiOH) на поверхности нанокремнезема изменяют связи Si-O-Si и затем трансформируют трехмерные сети по этому механизму. Данный процесс помогает предотвратить образование неоднородностей и образование трещин.

Так, например, плавнелитые огнеупоры, структурированные коллоидными наночастицами диоксида кремния, были исследованы в работе [113]. Авторы пришли к выводу, что огнеупоры, содержащие оптимальное количество золя диоксида кремния, показывают значительное увеличение в литьевой текучести и механической прочности. Было также установлено, что частицы нанокремнезема увеличивают скорость образования муллита во время спекания при 1400 °С.

Исследования [114] показывают, что нанопорошок диоксида кремния может быть использован в составах торкрет-масс футеровок тепловых промышленных агрегатов, повышая их показатели термостойкости.

Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования

Анализ научно-технической литературы показывает, что на сегодняшний день существует достаточно большое количество методов и технологий получения нанодисперсных оксидов и, в частности, диоксида кремния. Наиболее распространёнными являются методы: механического и механохимического синтеза, пиролиз и гидролиз, золь-гель синтез, лазерная абляция и плазменные методы.

Одним из наиболее надёжных и довольно производительных методов является плазмохимический. Он обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами. Химические реакции, протекающие во время получения нанопорошка данным методом происходят в газовой фазе, что обуславливает их высокую скорость и, как следствие, производительность процесса. Плазменные методы основаны на использовании высокоэнергетических процессов, температура которых может достигать 10^4 К. Это позволяет использовать в качестве сырьевых материалов абсолютно любые материалы, будь то жидкость, газ или твердые вещества, в том числе и тугоплавкие. Путем смешивания исходных паров метод позволяет получать на выходе сложные вещества, твердые

растворы и композиты. Большинство плазмохимических процессов позволяет получать продукты высокой чистоты. Для нагрева в данном методе могут быть использованы различные виды плазмотронов (ЭД, ВЧ и СВЧ), каждый из которых обладает определенными преимуществами и недостатками, которые определяют области их применения.

По сравнению с механическими методами плазменные процессы позволяют получать порошки большей дисперсности и чистоты, причем в существенно более короткие сроки. По сравнению с лазерными методами, они не требуют применения дорогостоящего оборудования (исключение – электронно-лучевой метод). Для протекания процессов используются небольшие по размеру реакторы и технологическое оборудование, что также экономит общие затраты на производство. В сравнении с золь-гель методом, плазменный также выигрывает в скорости, поскольку процесс получения нанопорошков в нем одностадийный и все реакции происходят в считанные секунды. Более того, золь-гель процесс, как и методы термического разложения, очень ограничены в выборе сырьевых материалов, которые, к тому же, весьма дорогостоящие.

Можно заключить, что плазменные методы – одни из наиболее быстрых способов получения наноразмерного диоксида кремния и одни из немногих, которые позволяют эффективно перерабатывать тугоплавкие материалы, температура плавления которых 1600–1700 °С. Широкое распространение получили плазмохимические методы, при этом в настоящее время в полной мере не исследованы процессы плазменного получения нанодисперсного порошка SiO_2 , основанные на физических процессах испарения из расплава с последующей конденсацией наночастиц из газовой фазы, и, в частности, с использованием высококремнеземистого сырья, содержание оксида кремния в которых от 80 до 99 %.

Анализ литературы также показал, что нанодисперсный порошок диоксида кремния имеет широкую сферу применения, а значит и высокую востребованность в промышленности. Исследования показывают, что нанокремнезем может успешно применяться в строительной отрасли в качестве

наполнителей для строительных смесей, цементов и бетонов, термостойких материалов, полимеров, а также для создания гидрофобных и антифрикционных покрытий.

Анализ литературы также показал, что нанодисперсный порошок диоксида кремния имеет широкую сферу применения, а значит и высокую востребованность в промышленности. Исследования показывают, что нанокремнезем может успешно применяться в строительной отрасли в качестве наполнителей для строительных смесей, цементов и бетонов, термостойких материалов, полимеров, а также для создания гидрофобных и антифрикционных покрытий.

Рабочая гипотеза

Температура плазмы электродугового разряда 3000–5000 К позволяет испарять расплавленный кремнезем, что потенциально пригодно для получения нанопорошка диоксида кремния путем дальнейшей конденсации SiO_2 из газовой фазы. Полученные нанопорошки могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки для строительных материалах.

Целью диссертационной работы является разработка научно-технических основ плазменно-дугового метода получения нанопорошка диоксида кремния из природного высококремнеземистого сырья.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Термодинамическое моделирование равновесных составов конденсированных и газообразных фаз при плазменной переработке сырья;
2. Разработка установки для плазменного получения нанодисперсного диоксида кремния;
3. Отработка режимов плазменного способа получения наноразмерного диоксида кремния;
4. Изучение физико-химических процессов получения нанопорошка диоксида кремния по плазменной технологии;
5. Определение закономерностей влияния различных видов сырья на морфологию и размер частиц нанодисперсного SiO_2 ;

6. Определение влияния добавки нанодисперсного диоксида кремния на физико-механические характеристики строительных материалов.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ

Чтобы определить сферу применения полученного материала, необходимо с высокой точностью охарактеризовать его физико-химические и механические свойства. Для этого необходимо использовать современные методы исследования и высокоточное аналитическое оборудование. Однако свойства получаемых нанопорошков во многом определяются выбором сырьевого материала.

Данный раздел содержит описание используемых в работе сырьевых материалов, применяемых методов исследования и его методологии. Описаны технологические особенности получения нанопорошков в плазменном реакторе.

2.1 Характеристика сырьевых материалов

Для получения нанопорошка диоксида кремния использовались природные сырьевые материалы с высоким содержанием кремнезема:

- кварцит Чупинского месторождения (Карелия);
- диатомит Камышловского месторождения (Свердловская область);
- обогащенный кварцевый песок Туганского месторождения (Томская область).

Кварцит — плотная твердая метаморфическая горная порода, состоящая в основном из зерен кварца (95–100% SiO_2). Основные примеси в кварците — мусковит, хлорит, гематит, графит и др. [115]. Чупинское месторождение расположено на северо-востоке Республики Карелия, на берегу Чупинской губы Кандалакшского залива Белого моря. ЗАО «Чупинский ГОК» создан на базе ГП ГОК «Карелслюда» в 1999 году. В настоящее время на данном месторождении ведется добыча таких видов сырья, как полевой шпат, пегматит, кварц. Кварциты

являются основным сырьем в производстве динаса, их также применяют как флюс (в металлургии); кислотоупорный материал, строительный (в том числе декоративный) камень.

Диатомит (кизельгур, горная мука) — рыхлая пористая осадочная горная порода, образованная из остатков микроскопических панцирей диатомовых водорослей и скелетов радиолярий, содержит: 75—90% SiO_2 , до 5% Al_2O_3 , до 7% Fe_2O_3 и до 7% оксидов щелочных металлов [115]. Камышловское месторождение расположено на северо-восточной окраине г. Камышлова Свердловской области. Месторождение представляет собой крупную пластообразную залежь диатомитов, мощность которой в пределах участка исследований не подвергается существенному изменению. Диатомит — это тонкодисперсный, легкоплавкий и малопрочный материал. Он применяется как адсорбент и фильтр в текстильной, нефтехимической, пищевой промышленности, в производстве антибиотиков, бумаги, различных пластических материалов, красок, как сырье для жидкого стекла и глазури, в качестве строительного тепло- и звукоизоляционного материалов, добавок к некоторым типам цемента и бетона, в качестве полировального материала (в составе паст) для металлов и мраморов.

Кварцевый песок — рыхлое сыпучее образование, состоящее из мелких обломков и зерен. По составу пески могут быть мономинеральными (только кварц) или содержать примеси других минералов — халцедона, кремня, глины, полевых шпатов, слюды и др. [115]. Туганское месторождение циркон-ильменитовых песков находится на северо-востоке Томского района, на сочленении Колывань-Томской складчатой зоны и Западно-Сибирской плиты, фациально приурочено к зоне замещения прибрежно-морских отложений континентальными. Туганский горно-обогатительный комбинат «Ильменит» ведет опытно-промышленное производство на месторождении с 2005 года. По минералогическому составу туганский песок на 98 % состоит из кварцевых минералов, остальное составляют полевые шпаты, слюда, титанистые минералы. Кроме того, единичными зернами встречаются циркон, турмалин, пироксен, андалузит, графит и растительные остатки. Содержание тяжелой фракции не

превышает 0,1 %. Кварцевый песок является ценным сырьем для промышленности. Он применяется для производства стеклотары, листового стекла, автомобильного стекла, стекловолокна для специальных изделий и др. Чистые кварцевые пески являются основным сырьем для получения непрозрачного кварцевого стекла, глазурей и отощающими материалами в производстве фарфора и фаянса, при этом они не должны содержать более 0,2 % оксида железа. Менее чистые пески применяют в качестве отощающих добавок в производстве кирпича, черепицы, плиток для полов, дренажных труб и др. [115].

Химический состав перечисленных материалов представлен в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав исходных сырьевых материалов до плазменной обработки

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	п.п.п.
Кварцит (Чупинское месторождение)	99,96	следы	-	следы	следы	0,03	-
Обогащенный кварцевый песок (Туганское месторождение)	98,15	0,67	0,12	0,07	0,05	0,01	0,93
Диатомит (Камышловское месторождение)	80,40	7,27	4,41	1,27	1,64	1,53	3,48

Из данных, представленных в Таблице 2.1 следует, что все рассматриваемые сырьевые материалы содержат более 80% SiO₂. Примеси других оксидов в кварците <0,5 мас.%, в обогащенном кварцевом песке присутствуют: Al₂O₃ – 0,67 мас.%, Fe₂O₃ – 0,12 мас.%, примеси CaO, MgO, R₂O < 0,1 мас. %, в диатомите

присутствует наибольшее количество примесей: Al_2O_3 – 7,27 мас.%, Fe_2O_3 – 4,41 мас.%, CaO – 1,27 мас.%, MgO – 1,27 мас.%, R_2O – 1,53 мас.%

Для отбора порошкообразных материалов фракцией не более 2 мм применялся набор сит с известными размерами ячеек. С целью удаления содержащейся в материалах влаги после помола и просева проводилась сушка при температуре 115–120 °С в течение 12 часов в сушильном шкафу.

2.2 Методы анализа основных свойств нанопорошков SiO_2

Для получения комплексной характеристики полученных материалов применялись современные экспериментальные методы исследования. Для анализа морфологии и микроструктуры образцов использовалась просвечивающая электронная микроскопия. Для определения фазового состава порошков применялся рентгенофазовый анализ с использованием дифракции рентгеновского излучения. С целью получения дополнительных данных о распределении наночастиц по размерам применялся метод лазерной дифракции. Для определения удельной поверхности нанопорошка применялась методика БЭТ-анализа. Энергодисперсионный анализ и инфракрасная спектроскопия применялись для определения химического состава и строения молекул исследуемых проб материалов.

Применение совокупности различных методик, которые подтверждают друг друга, позволяет получить наиболее полное и достоверное представление об изучаемом материале.

2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия

Микроскопия является одним из основных методов получения информации о структуре наночастиц. Метод просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) обеспечивает чрезвычайно широкие возможности получения такой информации. Он позволяет наглядно наблюдать морфологию и степень агломерированности исследуемого объекта.

Формирование изображения в ПЭМ происходит в результате взаимодействия образца и электронного пучка. Энергетический анализатор ПЭМ отделяет рассеянные в образце электроны от электронов, не претерпевших рассеяния. Измерением потерянной электронами при рассеянии энергии получается информация об образце. Потери энергии, характеризующие возбуждение рентгеновского излучения или выбивание вторичных электронов, позволяют судить о химических свойствах вещества в проходящей электронным пучком области [116–118].

Проба нанопорошка исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе CM 12 (Philips, Нидерланды), 120 кВ.

Электронный микроскоп представляет собой сложный прибор, в составе которого можно выделить 4 системы.

1) Электронно-оптическую систему, предназначенную для формирования монохроматического электронного пучка, освещающего объект, и получения изображения объекта в различных режимах. В качестве линз в микроскопе используются неоднородные магнитные поля с вращательной симметрией от электромагнитных катушек, намотанных на специальных магнитопроводах.

2) Вакуумную систему, предназначенную для получения в колонне вакуума $\approx 10^{-7}$ Торр и позволяющую производить шлюзование объекта и фотопластин без нарушения вакуума в колонне.

3) Систему электропитания, обеспечивающую получение стабильного ускоряющего напряжения до 120 кВ и необходимых напряжений для питания электромагнитных линз, стигматоров, вакуумной системы и т.д.

4) Систему водяного охлаждения.

Качество получаемого с помощью ПЭМ изображения во многом определяется этапом подготовки образца, что является весьма непростой задачей. В данной работе образец порошка предварительно диспергировался в спирте с

использованием ультразвуковой ванны. Полученная дисперсия наносилась на медную сетку для микроскопии с аморфной пленкой углерода на поверхности и затем высушивалась. На основании полученных микрофотографий проводилось построение диаграммы распределения наночастиц по размерам по данным не менее чем для 1000 частиц с использованием программного обеспечения iTEM (Olympus, Japan).

2.2.2 Рентгенофазовый анализ

Одним из основных методов исследования твердых тел является рентгенофазовый анализ (РФА) [117]. РФА применяется как самый надежный из всех используемых методов анализа при идентификации всех равновесных фаз, как в исходных порошках, так и в синтезируемых материалах [120].

Метод основан на получении и анализе дифракционной картины, возникающей в результате интерференции рентгеновских лучей, рассеянных электронами атомов облучаемого объекта. Целью данного анализа является определение вещества в смеси по характерным для него набору межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям, присутствующих на исследуемой рентгенограмме. У каждой фазы существует определенная кристаллическая решетка, которая характеризуется своим набором межплоскостных расстояний. Соответственно, для того, чтобы определить, какая фаза присутствует в исследуемом образце, достаточно сравнить рассчитанные по дифрактограмме значения межплоскостных расстояний и интенсивностей с табличными значениями для того или иного вещества. Совпадение (в пределах ошибок эксперимента) экспериментальных и табличных значений позволяет однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу [121].

В работе использовался компактный рентгеновский дифрактометр общего назначения с вертикальным гониометром XRD 6000 (Shimadzu, Япония). Применение прецизионного вертикального гониометра позволяет проводить

анализ различных образцов, таких как порошки, тонкие пленки, труднорастворимые и легкоплавкие образцы.

Исследование фазового состава и структурных параметров полиуретановых покрытий проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Для определения структур по данным дифрактограмм в исследовании использовался наиболее полный и постоянно обновляемый определитель фаз – картотека JCPDS (PDF-4+) Международного центра дифракционных данных (ICDD). В карточках для каждого соединения указываются химическая формула, пространственная группа, периоды элементарной ячейки, межплоскостные расстояния и индексы дифракционных рефлексов.

В процессе анализа также применялся программный пакет полнопрофильного анализа PowderCell 2.5, позволяющий проводить автоматическую обработку дифрактограмм согласно методу Ритвельда [122–123].

2.2.3 Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

Для определения элементного (химического) состава исследуемого объекта применялся метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Метод позволяет проводить качественный и количественный анализ. Он считается неразрушающим методом исследования, так как при его применении в исследуемом объекте не происходит необратимых изменений.

Задачей качественного анализа является определение всех химических элементов, входящих в состав исследуемого объекта. Процедура качественного анализа состоит в получении спектра рентгеновского излучения образца и последующей расшифровке. Расшифровка спектров представляет собой идентификацию линий. Положения (длины волн) всех линий для каждого элемента известны. Поэтому идентификация представляет собой сравнение положения линии спектра с положениями линий разных элементов в специальной таблице. Качественный анализ применяют в тех случаях, когда о составе объекта

неизвестно. Он также необходим для последующего количественного анализа [124].

Количественный анализ определяет, в каких количественных соотношениях находятся элементы, образующие исследуемое вещество. То есть результатом количественного анализа может быть химическая формула вещества или доли (проценты) каждого химического элемента [125]. Данная часть анализа заключается в сравнении интенсивности полученных рентгеновских линий для исследуемого образца с интенсивностями соответствующих линий в эталонном образце для того или иного вещества (табличные данные).

ЭДС проводилась на системе рентгеновского энергодисперсионного микроанализа QUANTAX (Bruker, Германия). Универсальная система микроанализа для сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии представляет собой программно-аппаратный комплекс на основе детекторов 6-го поколения XFlash 6 с активными зонами площадью от 10 до 100 мм² и программного обеспечения ESPRIT с интуитивным интерфейсом, который включает количественный анализ, расширенную библиотеку линий для области низких энергий, картирование и т.д. [126].

Исследуемые образцы бомбардировались высокоэнергетическими электронами с энергией 15 кэВ. Образцы для ЭДС должны иметь ровную гладкую поверхность. Кроме того, должно быть выполнено условие стока отрицательного заряда, приносимого электронами пучка, с поверхности образца, иначе фокусировка электронного пучка становится невозможной. В случае металлических или полупроводниковых образцов это условие выполняется при закреплении образца в держателе. Для диэлектрических образцов необходима дополнительная подготовка [124, 125]. На поверхность такого образца предварительно напыляется тонкая проводящая плёнка, поэтому на исследуемые нанопорошки диоксида кремния предварительно наносился углерод.

2.2.4 Лазерная дифрактометрия

Гранулометрический состав (размер частиц) исследуемого порошкообразного материала может быть определен методом лазерной дифракции. В основе метода лежит процесс измерения угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец. С использованием теории светорассеяния определяют размеры присутствующих в кювете частиц, формирующих индикатрису рассеяния, совпадающую с измеренными данными об угловой зависимости интенсивности рассеянного света [127].

Большинство лазерных дифракционных анализаторов позволяют определять дисперсность частиц в диапазоне от сотых до тысяч микрометров. Существенным преимуществом метода также является то, что за короткий промежуток времени (порядка пары минут) анализатор успевает провести несколько тысяч измерений. Ни один другой метод дисперсионного анализа (микроскопический, седиментационный, ситовой) не позволяет выполнить подобное количество измерений в столь короткий промежуток времени.

Построение гистограмм распределения частиц по размерам проводилось на анализаторе Mastersizer 2000 (Malvern instruments, Великобритания). Модульная конструкция анализатора размеров частиц (лазерного гранулометра) Mastersizer 2000 и наличие ряда автоматических диспергаторов обеспечивают оптимальные условия для измерения распределения частиц по размерам различных образцов: суспензий, эмульсий и сухих порошков. Управление осуществляется с использованием стандартизированных протоколов измерений (SOP), обеспечивающих простоту разработки и копирования методик.

Рабочий диапазон определения размеров частиц: от 0,02 до 2000 мкм.

Образцы для анализа готовятся в виде суспензий. Обычно, для исследований достаточно навески порошка массой 1 мг, в который добавляют в дистиллированную воду. Суспензия тщательно перемешивается и дезагрегируется

в диспергаторе, после чего попадает в измерительную зону, в которой диспергированный образец попадает под лазерный луч. Набор светочувствительных детекторов измеряет интенсивность рассеяния света на частицах порошка. Полученные данные используются для построения гистограммы распределения частиц исследуемого образца по размерам.

Для снижения эффекта агрегации наночастиц в жидкой среде рекомендуется перед проведением дисперсионного анализа провести обработку ультразвуком. Также часто используют совместную обработку ультразвуком и поверхностно-активным веществом (ПАВ). При воздействии ультразвука на дисперсную систему возникают силы, способствующие разрушению крупных агрегатов и объединению небольших групп частиц. Блок питания ультразвукового устройства переводит линейное напряжение с частотой 50/60 Гц в высокочастотную электроэнергию, которая впоследствии передается на пьезоэлектрический преобразователь в конвертере, где она переводится в механические вибрации. Вибрации конвертера усиливаются зондом, создавая в жидкости волны давления. Это действие ведет к созданию миллионов микроскопических пузырьков (полостей), которые расширяются при отрицательном отклонении давления и сжимаются при положительном. Данный процесс, названный кавитацией, создаёт миллионы ударных волн в жидкости, вместе с увеличенной температурой и давлением в зонах сжатия. Кавитационное воздействие длится несколько микросекунд, и количество высвобождаемой каждым пузырьком энергии минимально, но кумулятивный эффект создает в жидкости очень высокие уровни энергии [128, 129].

2.2.5 Определение удельной поверхности методом БЭТ

Наиболее распространённым методом для определения удельной поверхности дисперсных материалов является метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Он основан на сравнении объемов газа-адсорбата, сорбируемого

анализируемым и контрольным (с известной удельной поверхностью) образцами [130–132].

Методика БЭТ предполагает три важных допущения.

1. Полагается, что поверхность адсорбента является однородной и, соответственно, все центры адсорбции энергетически равнозначны.

2. Молекулы адсорбата послойно заполняют центры адсорбции, при этом во всех последующих за первым слоях молекулы рассматриваются как абсолютно идентичные.

3. Модель учитывает только силы взаимодействия между молекулами адсорбата и адсорбента («вертикальные» силы) и не рассматривает межмолекулярные силы взаимодействия адсорбата на поверхности в данном адсорбционном слое («горизонтальные» силы). В реальных условиях на поверхности твёрдых тел всегда присутствуют неоднородности, а взаимодействие молекул адсорбата с поверхностью существенно уменьшается по мере удаленности от поверхности [130].

Процессы адсорбции-десорбции проводятся циклично при нескольких составах газовой смеси, соответствующих нескольким парциальным давлениям адсорбата. Начальный цикл проводится при парциальном давлении, при котором на поверхности образца завершается процесс образования мономолекулярного слоя адсорбата. В одноточечном методе удельная поверхность определяется этим измерением. Данный результат метрологически не нормируется и применяется в оценочных целях.

Объемы сорбируемого газа измеряются при различных значениях парциального давления, и затем при помощи уравнения БЭТ для монослойной адсорбции (формула 5) вычисляется удельная поверхность.

$$\frac{p/p_0}{W} = \frac{1}{CW_m} + \frac{p/p_0}{W_m}, \quad (5)$$

где W – вес адсорбата при некотором p/p_0 ; W_m – вес монослоя, C – безразмерный энергетический коэффициент Ленгмюра, зависящий от теплоты адсорбции и температуры.

Данная методика общепринята и позволяет с высокой точностью оценить значение удельной поверхности в интервале от единиц до тысяч м²/г.

Для определения удельной поверхности нанопорошка применялась установка NOVA 2000 (Quantachrome instruments, США). Данный прибор позволяет измерять сорбцию газов твердофазными материалами.

Анализатор снабжен жидкокристаллическим дисплеем и встроенной клавиатурой, что позволяет управлять процессом без применения дополнительного оборудования. Контроллеры станций дегазации позволяют задавать температуру с точностью ±1 °С. Предел измерений прибора: 10 – 2000 м²/г.

Измерение проводилось по 5-точечному методу БЭТ. В качестве газа-адсорбата использовался азот. Температура ванны 77 К. Для анализа отбирали навески массой 0,5 г. В качестве стандартного материала использовался государственный стандартный образец гранул оксида алюминия ГСО-64 с удельной поверхностью 64 м²/г.

Зная удельную площадь поверхности порошка, можно оценить средний размер частиц (или размер, если порошок монодисперсный), при этом принимается предположение об одинаковой форме частиц [133]. Согласно полученным данным, при микроскопии образцов можно заключить, что большинство частиц имеют сферическую форму, поэтому вышеописанное допустимо воспользоваться выражением b при оценке среднего размера частиц:

$$D_{BET} = \frac{6 \cdot 10^6}{\rho \cdot S_{уд}}, \quad (6)$$

где D_{BET} – средний диаметр частицы согласно БЭТ-расчету, нм; ρ – теоретическая плотность материала, кг/м³; $S_{уд}$ – удельная поверхность образца, м²/г.

Таким образом, средний размер частиц может быть определен как методом лазерной дифракции, основываясь на данных о распределении частиц по размерам, так и согласно методике БЭТ, основываясь на данных об удельной поверхности порошков. При этом методом БЭТ, благодаря адсорбции азота на

поверхности частиц, рассчитывается средний размер частиц, находящихся в агломератах, в то время как лазерная дифракция основывается на оптическом эффекте дифракции и не способна различать частицы и агломераты.

2.2.6 Инфракрасная Фурье-спектроскопия

В основе метода инфракрасной (ИК) Фурье-спектроскопии лежит то, что излучению каждой длины волны λ_i соответствует своя определенная интерференционная кривая. Инфракрасный спектр соединения является его характеристикой и может использоваться для идентификации точно так же, как используется температура плавления, показатель преломления, температура кипения, рентгенограмма и другие физические константы. Поэтому, если сравниваются 2 соединения, то идентичность инфракрасных спектров указывает, за редкими исключениями, на идентичность соединений [134].

Для регистрации характерных спектров веществ, то есть зависимости интенсивностей излучения от его длины волны (или волнового числа), применяют специальные спектральные приборы – ИК спектрометры. В данной работе ИК спектры записывались на Tensor 27 Фурье-спектрометре (Bruker, Германия) в диапазоне от 600 до 4000 см^{-1} .

ИК Фурье-спектрометр Tensor-27 работает в одноканальном режиме, то есть для получения спектра пропускания сначала, при отсутствии образца в кюветном отделении, регистрируют сравнительный спектр (спектр излучения источника и поглощения атмосферы). Затем в кюветное отделение помещают образец и регистрируют спектр, который является суперпозицией исходного спектра сравнения и спектра пропускания образца. Спектр пропускания образца вычисляется автоматически спектрометром и есть отношение второго спектра к первому [135].

2.3 Методология работы

Исходя из рабочей гипотезы, что температура плазмы электродугового разряда 3000–5000 К потенциально пригодна для получения нанопорошка диоксида кремния путем испарения расплавленного кремнезема и его конденсации из газовой фазы, была разработана методология работы. На начальном этапе исследования проведен анализ существующих методов получения нанодисперсных порошков оксидов, после чего обоснован плазменно-дуговой метод получения нанопорошка диоксида кремния. Обоснован выбор и проведено физико-химическое исследование сырьевых материалов, отобранных для получения нанодисперсного SiO_2 . Термодинамическим моделированием процесса переработки сырьевых кремнеземистых материалов получены оптимальные условия для практической реализации метода. Согласно результатам моделирования, разработана установка, на которой осуществлялся процесс получения нанопорошка SiO_2 , отработаны оптимальные режимы переработки высококремнеземистого сырья с использованием плазмы. Образцы полученных продуктов исследованы современными взаимодополняющими методами анализа наноматериалов: РФА, ПЭМ, ЭДА, БЭТ, динамического рассеяния света и ИК-Фурье спектроскопии. После определения физико-химических характеристик полученных нанопорошков они были применены в качестве модифицирующих добавок для конструкционных материалов. На финальном этапе исследования проводилась оценка влияния получаемой плазменно-дуговым методом нанодобавки путем анализа данных физико-механических испытаний наноструктурированных материалов и материалов без добавления нанокремнезема.

Диссертационная работа проводилась согласно структурно-методологической схеме, обобщающей вышеописанную методологию исследования (Рисунок 2.1).

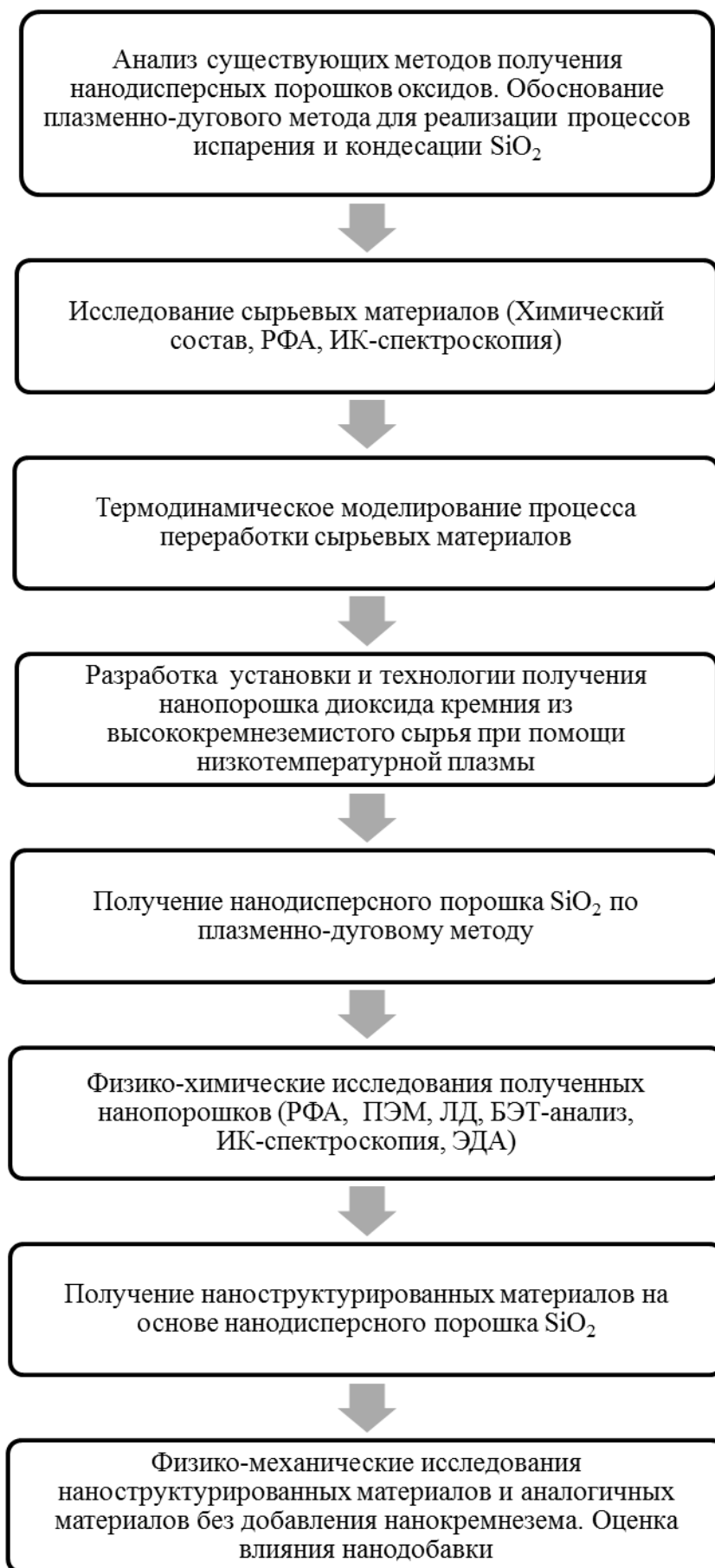


Рисунок. 2.1 – Методологическая схема работы

Проведение работы согласно разработанной методологии позволило получить комплексные данные о процессах, протекающих при плазменной переработке высококремнеземистых материалов с образованием нанопорошка диоксида кремния и установить их закономерности.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПЛАЗМЕННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для успешной реализации технологии получения нанопорошка важно понимать физические процессы, лежащие в основе рассматриваемого плазменного метода. В первую очередь, необходимо иметь представление о механизме испарения кремнеземистых материалов с последующей конденсацией в плазменном реакторе, контролировать химический состав материалов в диапазоне используемых температур, а также оценивать фазовые превращения диоксида кремния.

Несмотря на определенную распространенность плазменных процессов в наше время, способы управления ими и пути регулирования свойств получаемых веществ изучены еще очень слабо.

С удорожанием и усложнением экспериментальных исследований, а также развитием аппарата моделирования все больший упор делается на аналитические методы и численный расчет плазменных процессов. Здесь важную роль играют термодинамические методы исследования, позволяющие устанавливать основные закономерности протекания реакций и тем самым намечать пути интенсификации производственных процессов. При этом во многих исследованиях электродуговых плазменных процессов по-прежнему преобладают экспериментальные методы ввиду сложности построения точной теоретической модели [136].

Таким образом, особое значение стоит уделить исследованию плазменных процессов от этапа моделирования переработки сырья и изучения эмпирических характеристик плазменной установки, до подробного изучения полученных нанопорошков в сравнении с исходными сырьевыми материалами.

3.1 Плазменные процессы при получении нанопорошков

В основе процесса получения нанопорошков диоксида кремния лежит испарение кремнеземистого материала из расплава под действием плазмы и последующая его конденсация из газовой фазы в виде нанодисперсного порошка SiO_2 . Механизм процесса испарения состоит в вылете за пределы твердого вещества наиболее «быстрых» атомно-ионных частиц, кинетическая энергия которых обеспечивает преодоление сил притяжения остальных частиц вещества.

Плавление и испарение – эндотермические процессы. При подводе энергии (нагрев плазменным излучением) происходит разрыв межмолекулярных связей. В качестве теплоносителя в исследуемом методе применяется воздух, что позволяет получать температуру $(3-5) \cdot 10^3$ К, которой достаточно для плавления и испарения тугоплавких материалов.

Наночастицы формируются при конденсации газовой фазы в охлаждаемой части аппаратуры, а также за счет возникновения зародышей при флуктуациях плотности (конденсация в объеме). Большую роль при получении нанопорошков играет процесс закалки – быстрого охлаждения газовой фазы. Он приводит к интенсивному росту зародышей и препятствует процессу слипания растущих частиц. При этом возникают Ван-дер-Ваальсовы связи между отдельными молекулами вещества с выделением энергии, которую отводят непосредственным контактом его с охлаждаемой твердой поверхностью. Кроме того, при переработке твердого сырья более крупные частицы с размерами от 100 до 300 нм, могут образовываться при гетерогенном взаимодействии твердых частиц и жидких капель того же вещества.

Для подробного исследования процессов, протекающих при переработке твердофазных природных высококремнеземистых материалов в плазменном реакторе при атмосферном давлении было проведено термодинамическое моделирование с применением универсальной программы TERRA, предназначенной для расчета многокомпонентных гетерогенных систем [137].

Программа термодинамических расчетов TERRA базируется на принципе максимума энтропии для изолированных термодинамических систем, находящихся в состоянии равновесия, она обладает собственной базой термодинамических свойств индивидуальных веществ. В базе данных содержатся термодинамические функции для 3500 индивидуальных веществ в интервале температур 300–6000 К. В качестве исходных данных для моделирования плазменного процесса задавался интервал температур 300–5000К, атмосферное давление 0,1 МПа и химический состав используемого сырья при соотношении: 10% – сырье, 90% – воздушный теплоноситель.

Результаты расчета равновесного состава получаются в виде матрицы основных параметров состояния термодинамической системы, содержания компонентов, соответствующих одному из равновесных состояний, заданных температурой и давлением. На их основе для каждого из видов сырья построены графики зависимостей массового содержания образующихся конденсированных и газообразных фаз от температуры в диапазоне 300–5000 К (Рисунки 3.1–3.3). Значения массовых долей компонент представлены в логарифмических координатах для наглядности.

На Рисунке 3.1 а, б представлены результаты термодинамического моделирования равновесных составов при переработке кварцита Чупинского месторождения.

Согласно полученным результатам моделирования, при температурах 2500–2750 К сырьевой материал – кварцит, изначально представленный конденсированными фазами $\text{SiO}_2(\text{с})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{с})$ (Рисунок 3.1 а), полностью переходит в газообразное состояние. При этом изначально содержание глинозема в сырье чрезвычайно мало (0,00036 мас.%). Состав газовой смеси (Рисунок 3.1 б) в основном представлен следующими фазами: O_2 , N_2 , NO , SiO_2 , Al_2O_3 , AlO , SiO . Наличие N_2 , O_2 , NO , O обусловлено воздушной атмосферой реактора. При температурах 1000–1500 К начинают образовываться фазы SiO_2 , SiO , AlO , Al_2O_3 . При температурах порядка 2750 К и выше содержание AlO , Al_2O_3

в газовой композиции начинает сокращаться, что может быть объяснено процессами перехода соединений в атомарно-ионное состояние.

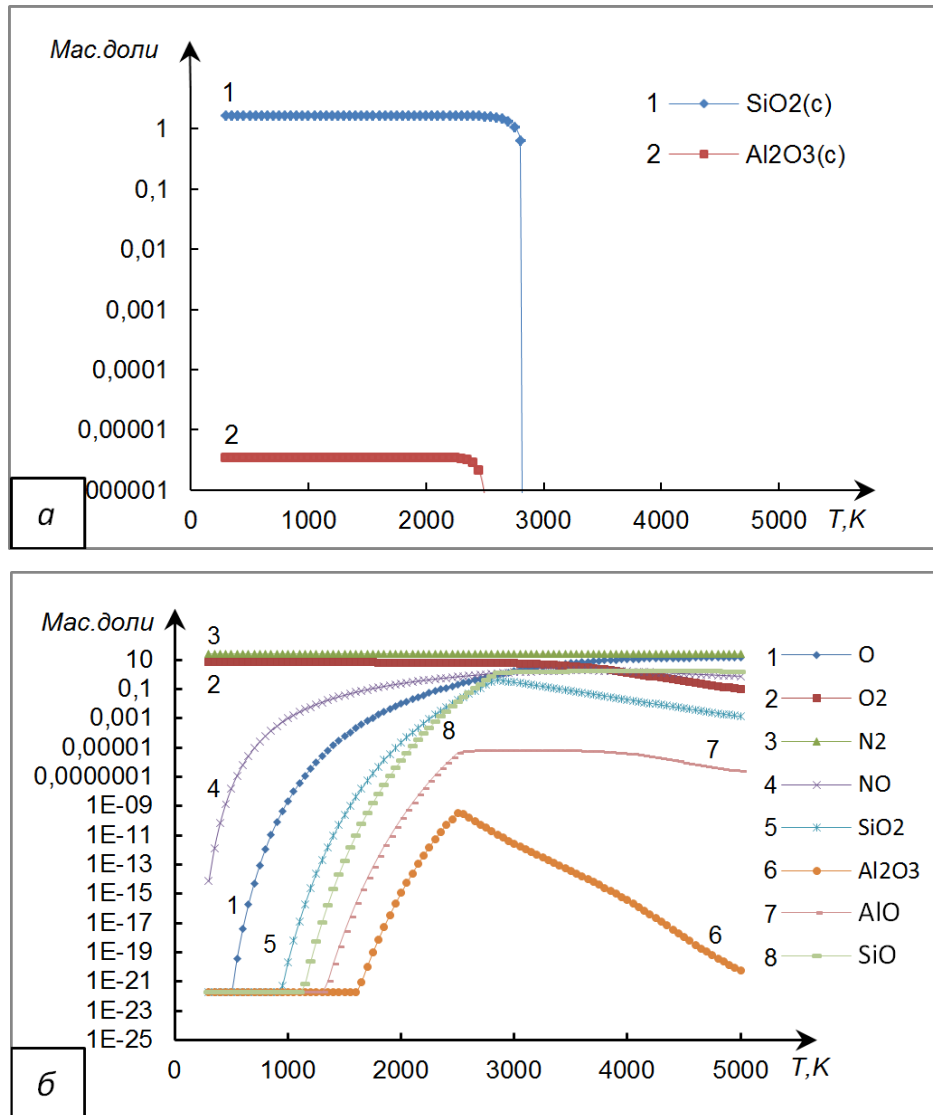


Рисунок 3.1 – Зависимости равновесных составов от температуры при переработке кварцита: а) конденсированные фазы
б) газообразные фазы

Таким образом, в случае переработки кварцита рекомендуется придерживаться температурного режима более 2750 К для полного перехода конденсированного SiO_2 в газообразное состояние с целью последующей закалки и образования наночастиц. При этом изначально небольшое содержание примесей

(Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , R_2O менее 0,1%) в данном температурном интервале будет улетучиваться.

Результаты термодинамического моделирования равновесных составов при переработке обогащенного кварцевого песка Туганского месторождения представлены на Рисунке 3.2 а, б.

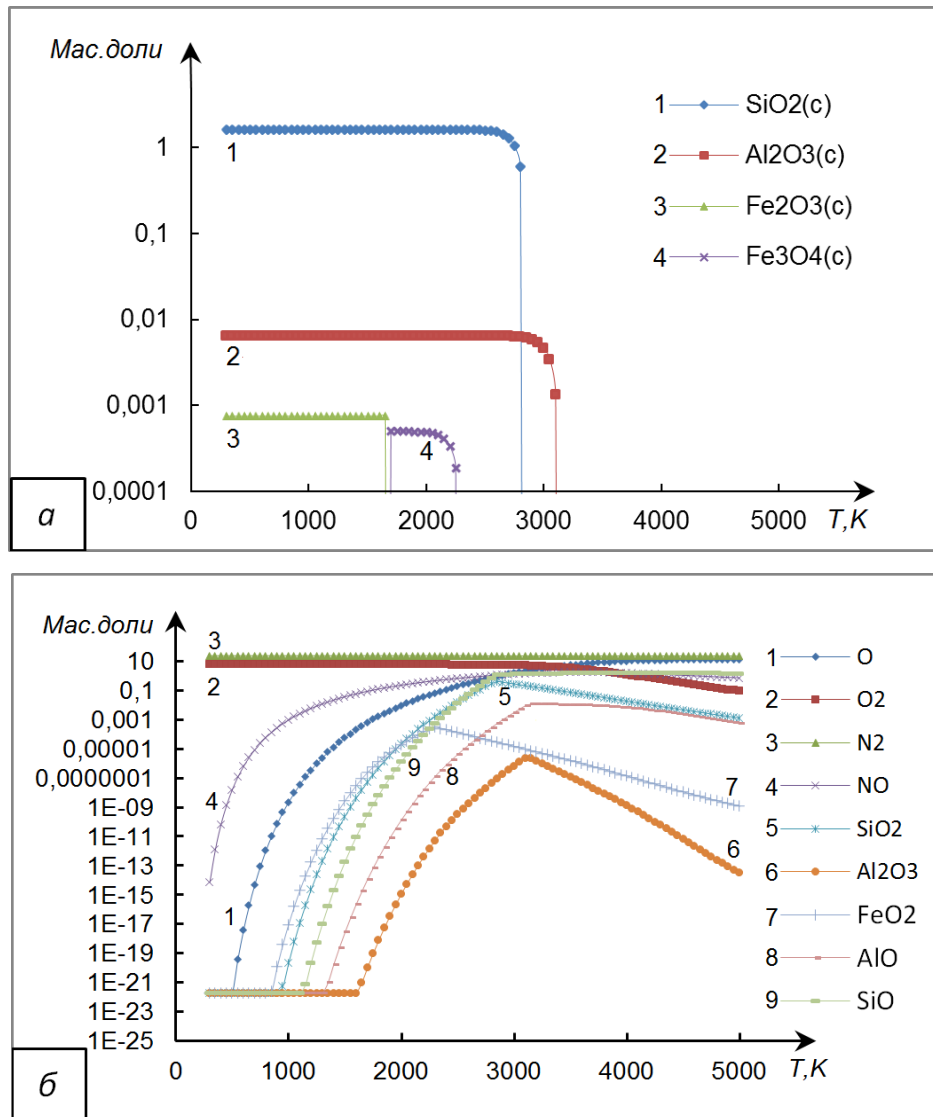


Рисунок 3.2 – Зависимости равновесных составов от температуры при переработке обогащенного кварцевого песка: а) конденсированные фазы
б) газообразные фазы

Анализ результатов термодинамического моделирования показывает, что при получении нанопорошка SiO_2 из кварцевого песка при различных температурных режимах присутствуют следующие фазы: конденсированные $\text{SiO}_2(\text{c})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{c})$ и газообразные O , O_2 , N_2 , NO , SiO_2 , Al_2O_3 , AlO , FeO_2 . Согласно Рисунку 3.2 б, при температурах 1000–1500 К начинают образовываться газовые фазы SiO_2 , SiO , AlO , Al_2O_3 . При температурах порядка 3400 К и выше содержание AlO , Al_2O_3 в газовой композиции начинает сокращаться ввиду их перехода в атомарно-ионное состояние, а содержание газообразного FeO_2 сокращается при температурах свыше 2750 К.

Исходя из данных, представленных на Рисунках 3.2 а, б следует, что в интервале температур от 2750 до 3400 К диоксид кремния переходит в газообразное состояние, при этом Al_2O_3 остается в конденсированном. Таким образом, для того чтобы исключить переход Al_2O_3 в состав нанопорошка SiO_2 , необходимо осуществлять процесс испарения в данном интервале температур.

На Рисунке 3.3 а, б представлены результаты термодинамического моделирования равновесных составов при переработке диатомита Камышловского месторождения.

Согласно результатам моделирования, диатомит, изначально представленный конденсированными фазами $\text{SiO}_2(\text{c})$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{c})$ Рисунок 3.3, а, полностью переходит в газообразное состояние в интервале температур 1700–3400 К. Полный переход фазы $\text{SiO}_2(\text{c})$ в газообразное состояние происходит при температурах свыше 2750 К. Содержащиеся в исходном составе примеси $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{c})$ переходят в газообразное состояние в интервале 1700–2500 К, а $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ при температурах свыше 3400 К.

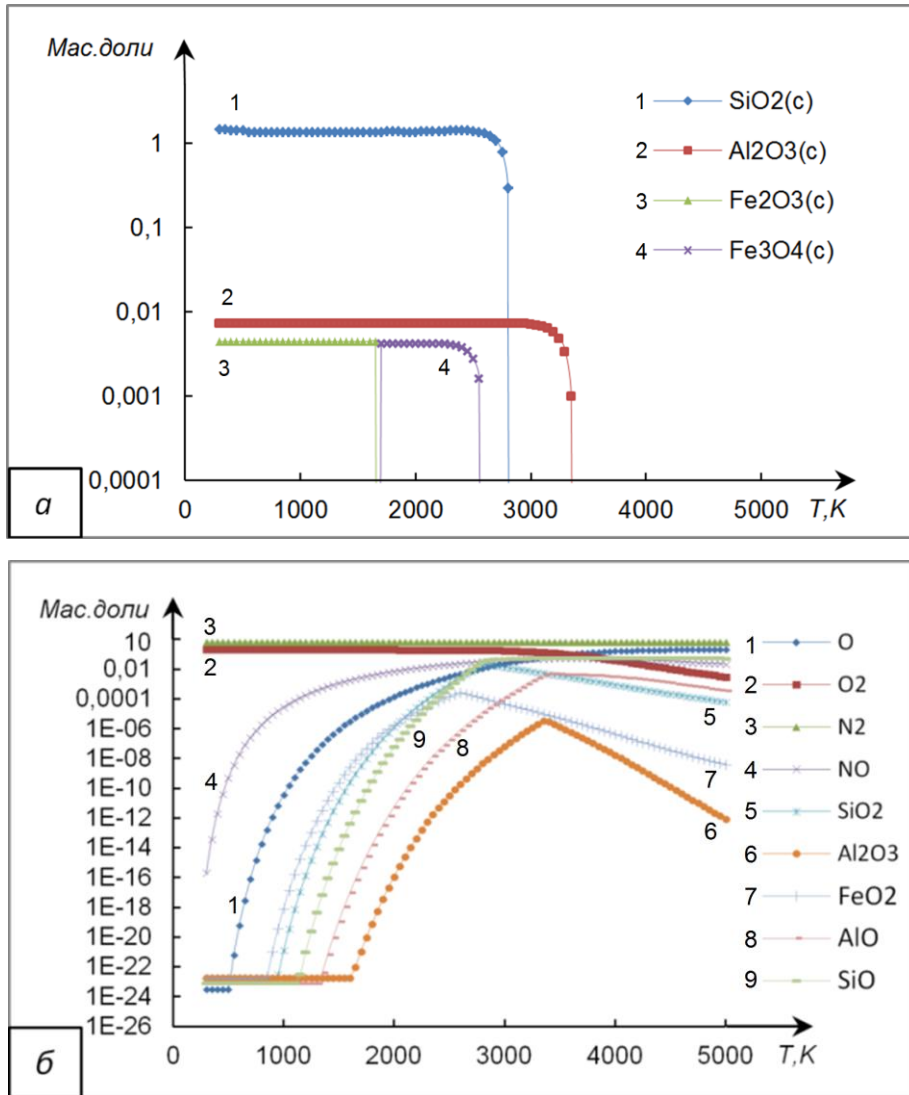


Рисунок 3.3 – Зависимости равновесных составов от температуры при переработке диатомита: а) конденсированные фазы
б) газообразные фазы

Состав газовой смеси (Рисунок 3.3 б) в основном представлен следующими фазами: O₂, N₂, NO, SiO₂, Al₂O₃, FeO₂, AlO, SiO. При температурах 1000–1500 К начинают образовываться фазы SiO₂, SiO, AlO, Al₂O₃. При температурах порядка 3400 К и выше содержание AlO, Al₂O₃ в газовой композиции начинает сокращаться, что может быть объяснено процессами перехода соединений в атомарно-ионное состояние. По этой же причине содержание FeO₂ в газовой фазе начинает снижаться при температурах свыше 2750 К.

В случае переработки диатомита, который отличается от кварцита и кварцевого песка повышенным содержанием оксида железа (4,41 мас.%), рекомендуется придерживаться температурного режима 2750–3400 К для полного перехода конденсированного SiO_2 в газообразное состояние, при недопущении полного перехода Al_2O_3 в газовую фазу и сокращении содержания газообразных оксидов железа в процессе получения нанопорошка SiO_2 .

Таким образом, по представленным результатам термодинамического моделирования можно заключить, что наиболее оптимальным рекомендованным режимом переработки сырьевых материалов с целью получения наиболее чистых нанопорошков диоксида кремния является режим работы плазменной установки в интервале температур от 2750 до 3400 К, когда диоксид кремния полностью переходит в газообразное состояние, при этом Al_2O_3 еще остается в конденсированном состоянии, оседая на дне реактора, не попадая в состав итогового нанопорошка, а содержание газообразного FeO_2 минимизируется.

Установив необходимый интервал температур, необходимо подобрать технологические режимы плазменной установки, которые обеспечивали бы работу в данных пределах.

3.2 Основные технологические режимы плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния

С целью получения нанопорошка SiO_2 использовалась экспериментальная плазменная установка [138] для переработки тугоплавких высококремнеземистых сырьевых материалов. Установка на базе дугового плазмотрона предназначена для генерирования потоков воздушной плазмы с температурой до 5000 К.

В общем случае экспериментальная система представляет собой функциональное объединение нескольких блоков:

- источник питания АПР–404;

- водоохлаждаемый плазменный реактор с модифицированным дуговым плазмотроном ВПР-410;

- система подачи сырья;
- узел закалки (теплообменник);
- электрофильтр;
- система откачки.

Система источника питания АПР-404 размещена в экранированном металлическом шкафу, обеспечивающем надёжную защиту от электромагнитного излучения, и предназначена для питания установки. Основные технические характеристики АПР-404 приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Технические характеристики источника питания АПР-404

Величина	Ед. изм.	Значение
Номинальный рабочий ток при ПВ=100%	А	400
Пределы регулирования рабочего тока	А	200 – 500
Условное номинальное рабочее напряжение	В	270
Напряжение холостого хода	В	320
Плазмообразующий газ		Воздух
Давление на входе	Па	$5 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$
Расход воздуха	л/с	0,083
Габаритные размеры источника питания	мм	1040x890x1706
Масса источника питания	кг	1400

Используемый в системе дуговой плазмотрон ВПР-410 (Рисунок 3.4) был модифицирован путем увеличения диаметра отверстия сопла до $d = 6$ мм с целью увеличения пятна дуги.



Рисунок 3.4 – Плазматрон ВПР–410

Основные технические характеристики плазматрона ВПР–410 приведены в Таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Технические характеристики плазматрона ВПР–410

Величина	Ед. изм.	Значение
Род тока		постоянный
Полярность рабочей дуги		прямая
Номинальный рабочий ток, при ПВ=100%	А	370
Максимальный рабочий ток	А	500
Плазмообразующий газ		сжатый воздух
Давление воздуха на входе	кгс/см ²	3,0–6,0
Расход воздуха	м ³ /ч (л/с)	2,5–8,0 (0,7–2,3)
Охлаждение плазматрона		жидкостное (водяное) принудительное
Давление охлаждающей жидкости на входе в плазматрон	кгс/см ³	2,0–4,0
Расход охлаждающей воды, не менее	л/мин (м ³ /ч)	7,0 (0,42)
Масса (без пакета кабелей и шлангов)	кг	1,4
Габаритные размеры:		
высота,	мм	245
диаметр наружный	мм	45

Как видно из таблицы, плазмотрон ВПР–410 работает на постоянном токе с прямой полярностью рабочей дуги, что позволяет концентрировать максимум энергии именно на анодном пятне. В качестве плазмообразующего газа применяется сжатый воздух с давлением на входе 3–6 кгс/см². Для охлаждения плазмотрона используется водяное охлаждение с расходом 0,42 м³/ч.

С целью изучения энергетических характеристик плазмотрона в процессе исследования определялась вольт-амперная характеристика (ВАХ) при различных расходах плазмообразующего газа (Рисунок 3.5).

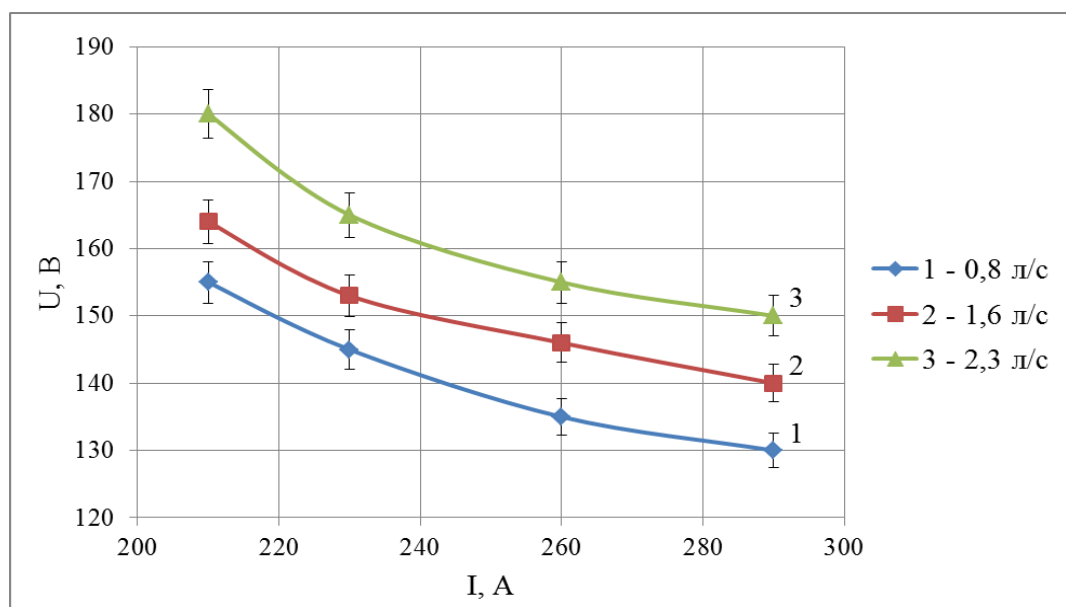


Рисунок 3.5 – ВАХ плазмотрона при различном расходе плазмообразующего газа: 1– 0,8 л/с, 2 – 1,6 л/с, 3 – 2,3 л/с

Было установлено, что вольт-амперная характеристика дугового разряда существенно зависит от величины расхода газа. Так, при токе дуги 290 А изменение расхода газа от 0,8 до 1,6 л/с приводит к повышению напряжения на дуге от 130 до 140 В. Это позволяет дополнительно регулировать мощность плазмотрона при выборе оптимального режима его работы. Знание вольт-амперных характеристиках дуги при различном расходе газа обеспечивают также

выбор необходимого источника питания. С учетом того, что в плазмотронах данного типа значительная часть дуги (около 90 %) находится вне зоны катодного и анодного узлов, коэффициент полезного действия (КПД) таких плазмотронов достаточно высок (0,8–0,9), а это позволяет осуществлять эффективную переработку сырьевого тугоплавкого материала [69].

При оптимальном расходе плазмообразующего газа (воздуха) 0,8 л/с, изменение энергетических режимов источника питания АПР–404 позволяло реализовывать удельные тепловые потоки в диапазоне 1–3 МВт/м² (Таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Режимы и теплофизические параметры плазмотрона

№	Мощность плазмотрона, кВт	Удельный тепловой поток, МВт/м ²	Температура дуги, К
1	24±0,5	$1,0 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	2800±30
2	37±0,6	$1,5 \pm 6 \cdot 10^{-4}$	3400±32
3	56±0,8	$2,5 \pm 8 \cdot 10^{-4}$	4600±40
4	59±0,7	$3,0 \pm 5 \cdot 10^{-4}$	4900±45

На основании полученных данных и с учетом результатов термодинамического моделирования был выбран режим работы плазмотрона при мощности 24–37 кВт, на котором проводились все дальнейшие эксперименты по получению нанопорошков. Данный технологический режим позволяет реализовать процесс переработки подаваемого в плазменный реактор сырья в интервалах температур от 2750 до 3400 К так, чтобы исключить переход примесей в состав нанопорошка SiO₂.

Общий вид плазменной установки [138] для получения [139–149] нанопорошка диоксида кремния представлен на Рисунке 3.6.

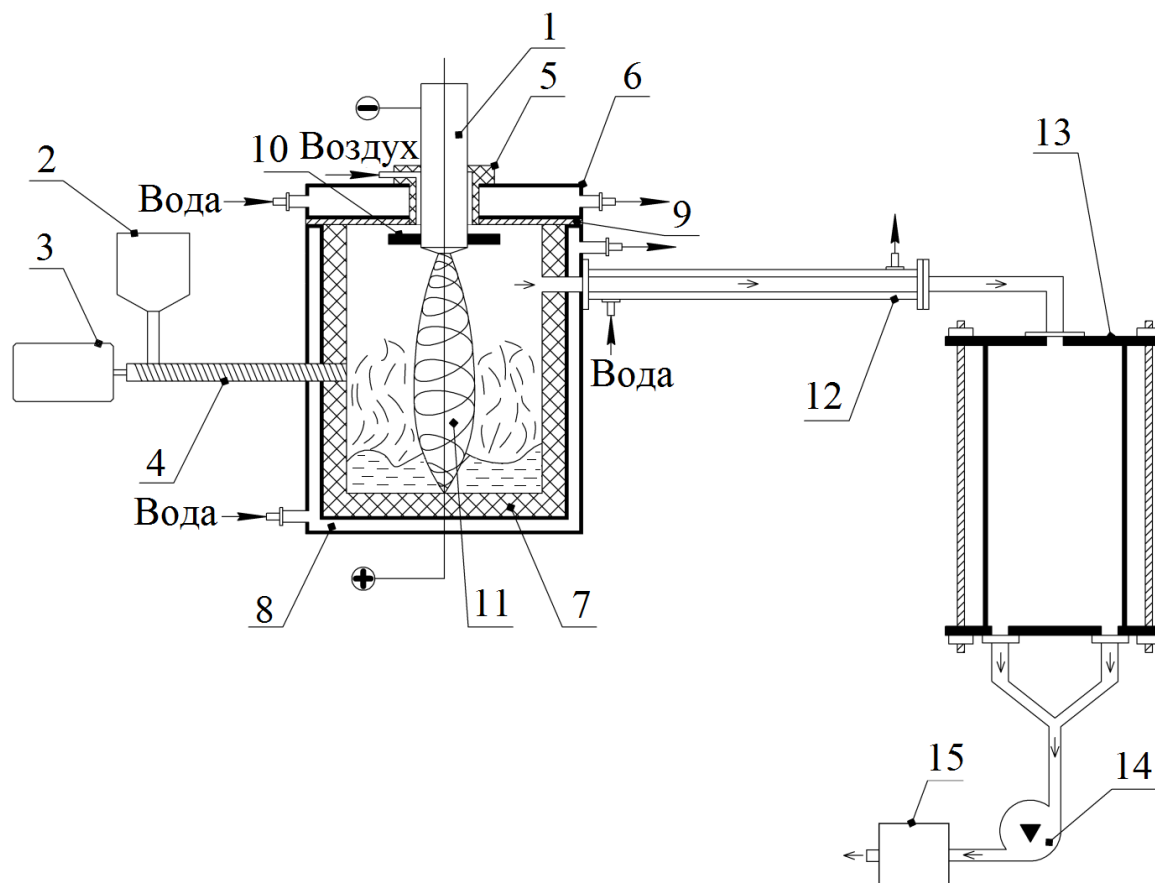


Рисунок 3.6 – Схема плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния из природных высококремнеземистых сырьевых материалов:

- 1 – плазмоторн, 2 – воронка для подачи сырья, 3 – электродвигатель,
 4 – дозатор, 5 – изолятор, 6 – крышка реактора, 7 – графитовый анод,
 8 – водоохлаждаемый реактор, 9 – изолятор, 10 – защитная бленда плазмоторна,
 11 – плазменная дуга, 12 – теплообменник, 13 – электрофильтр, 14 – вентилятор
 откачки, 15 – воздушный фильтр

Представленная установка состоит из генератора низкотемпературной плазмы электродугового разряда – плазмоторна (1), инициирующего плазменную дугу (11) внутри водоохлаждаемого реактора (8). В реакторе расположен графитовый тигель (7), который служит анодом плазменной дуги. В боковую стенку реактора через отверстие вмонтировано устройство подачи сырьевого материала, состоящее из шнекового дозатора (4) с воронкой (2) и электропривода (3). Сырьевой высококремнеземистый материал, после предварительной

подготовки (помол, просев до фракции не более 2 мм и сушка при температуре 115–120°C в течение 12 часов с целью удаления содержащейся влаги), подается через воронку. Под действием плазмы сырье плавится, испаряется и переходит в газовую фазу, которая проходит через теплообменник (12) и подвергается закалке с последующим образованием наночастиц. Целевой продукт осаждается в электрофильтре (13). Вентилятор (14) направляет поток газовой фазы в системе.

Таким образом, в основу работы экспериментальной установки для получения нанопорошка диоксида кремния положен процесс испарения из расплава используемого твердофазного сырья под действием низкотемпературной плазмы дугового разряда и его последующая конденсация из газовой фазы и формирование наночастиц целевого продукта.

Особенностью разработанного метода является то, что в качестве сырья возможно использовать природные тугоплавкие сырьевые материалы, переработка которых традиционными методами (золь-гель, пиролиз, механохимический) получения нанопорошка SiO_2 невозможна или неэффективна.

3.3 Фазовые изменения при плазменном воздействии на кремнеземистое сырье

Для исследования процессов фазовых переходов в сырьевых материалах после плазменной обработки применялся метод рентгенофазового анализа. Исследовались фазовые составы сырьевых материалов до плазменного воздействия и полученных из них нанопорошков.

На Рисунке 3.7 представлены результаты рентгенофазового анализа для пробы исходного кварцита.

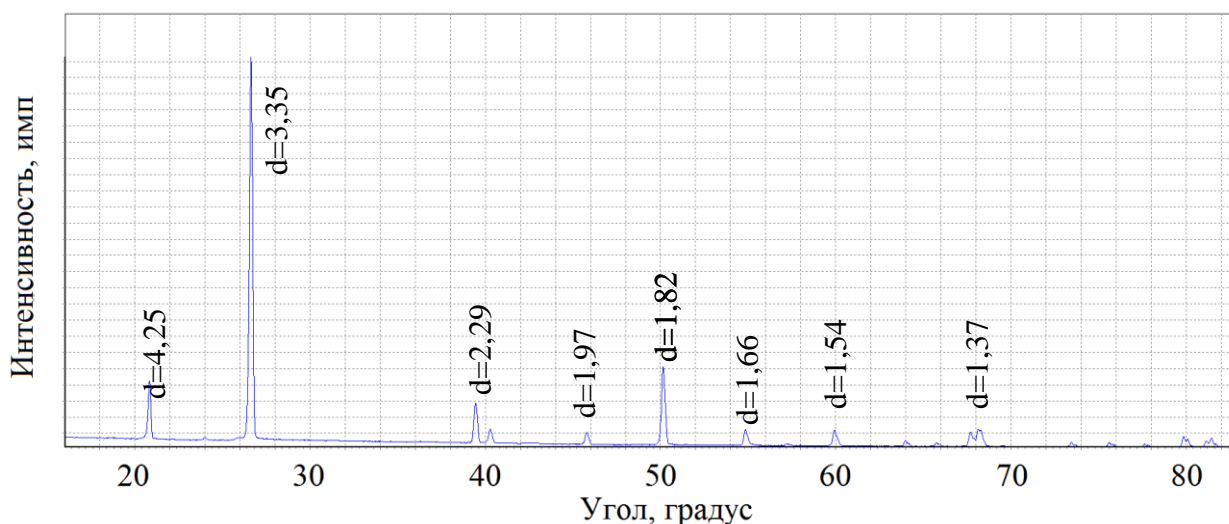


Рисунок 3.7 – Рентгеновская дифрактограмма исходного кварцита

На дифрактограмме исходного кварцита выделяются хорошо разрешенные системы рефлексов, которые свидетельствуют о высокой кристалличности фаз в исследуемом состоянии. Качественный фазовый анализ показал, что присутствующие рефлексны характерны для β -кварца ($d = 4,25; 3,135; 2,29; 1,82; 1,66; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$).

На Рисунке 3.8 представлены результаты рентгенофазового анализа для нанопорошка диоксида кремния, полученного из кварцита.

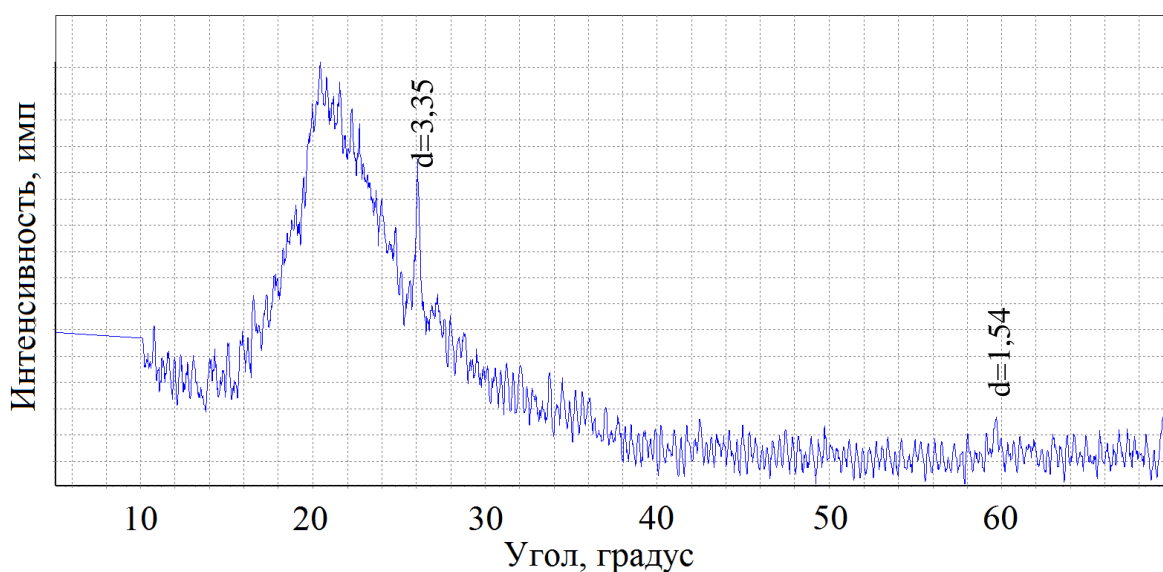


Рисунок 3.8 – Рентгеновская дифрактограмма нанопорошка диоксида кремния ($d_{\text{ср}} = 30\text{--}40 \text{ нм}$), полученного из кварцита

Дифрактограмма нанопорошка SiO_2 , полученного после плазменной обработки кварцита, соответствуют аморфизированному (95%) состоянию с небольшой кристаллическостью по фазе β -кварца ($d = 3,35; 1,54 \text{ \AA}$), при этом соответствующие исходному кристаллическому состоянию рефлексы значительно снизили свою интенсивность.

Фазовые составы исходного обогащенного кварцевого песка и полученного в результате его плазменной переработки нанопорошка диоксида кремния представлены на Рисунках 3.9 и 3.10.

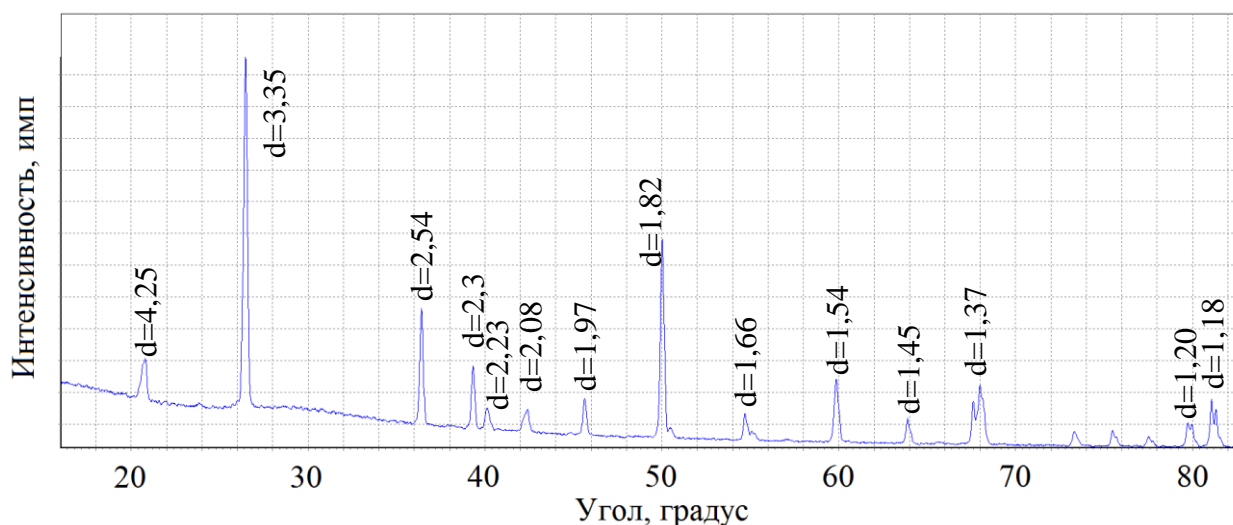


Рисунок 3.9 – Рентгеновская дифрактограмма исходного обогащенного кварцевого песка

Из данных дифрактограммы исходного кварцевого песка видно, что в материале преимущественно присутствуют кристаллические фазы β -кварца ($d = 4,25; 3,35; 2,3; 2,23; 1,97; 1,82; 1,66; 1,54; 1,45; 1,37; 1,20; 1,18 \text{ \AA}$), также присутствует фаза Al_2O_3 ($d = 2,08; 2,54 \text{ \AA}$).

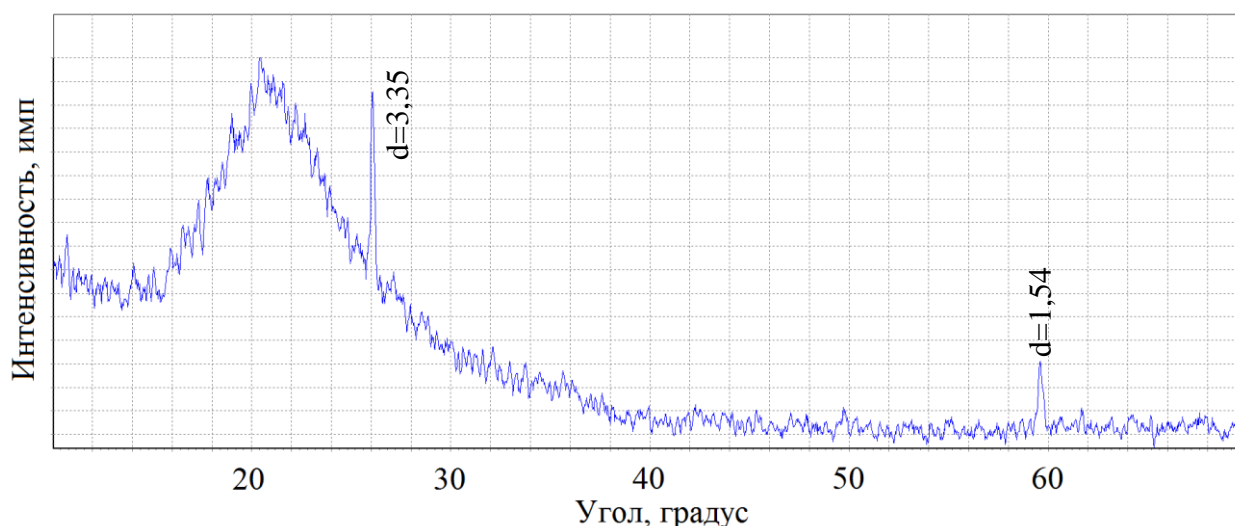


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифрактограмма нанопорошка диоксида кремния ($d_{\text{ср}} = 30\text{--}40$ нм), полученного из обогащенного кварцевого песка

Анализируя результаты РФА для полученного из кварцевого песка нанопорошка SiO_2 видно, что уширение дифракционной линии и образование диффузного гало на рентгенограмме нанопорошка, полученного из кварцевого песка, указывает на наличие нанокристаллического (аморфного) SiO_2 . Аналогичный аморфный пик с эквивалентным углом Брэгга в $2\theta = 21,8^\circ$ получен в работе [148]. Доля аморфизации составила 94 %.

Кроме того, на рентгенограмме нанопорошка присутствуют 2 пика, характерные для кристаллической формы β -кварца SiO_2 ($d = 3,35; 1,54 \text{ \AA}$). Это свидетельствует о том, что происходит образование 6 % кристаллических наночастиц SiO_2 . Согласно теории Лебедева [151], галокривая говорит о том, что при плазмохимическом синтезе образуются высокодисперсные кристаллы – кристаллиты.

Результаты РФА для образцов диатомита и полученного на его основе нанопорошка диоксида кремния представлены на Рисунках 3.11 и 3.12.

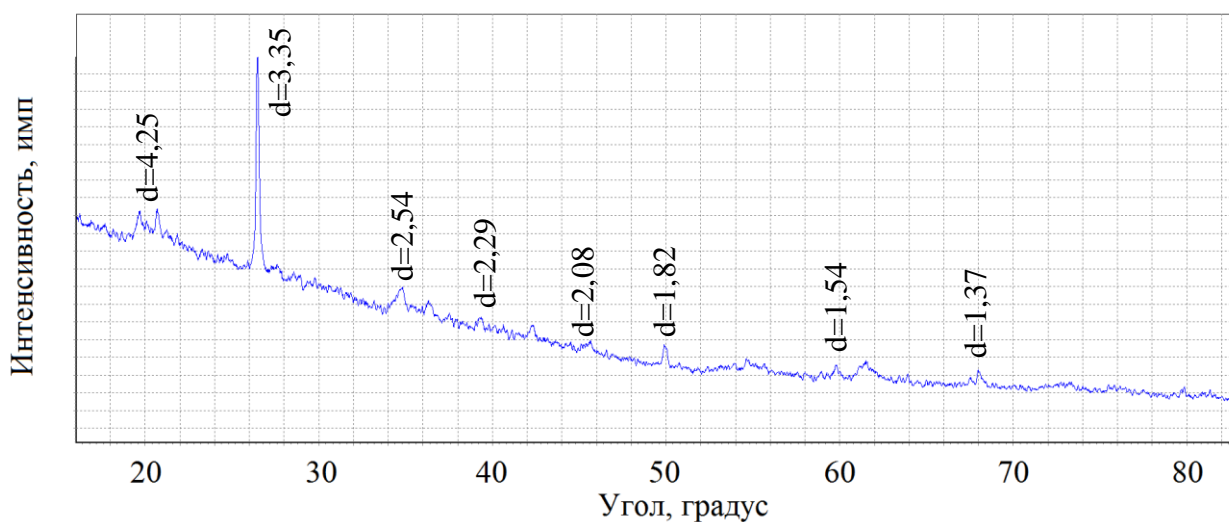


Рисунок 3.11 – Рентгеновская дифрактограмма исходного диатомита

На дифрактограмме исходного диатомита наблюдаются кристаллические рефлексы ($d = 4,25; 3,35; 2,29; 1,82; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$), соответствующие фазе β -кварца, а также рефлексы фазы Al_2O_3 ($d = 2,08; 2,54 \text{ \AA}$).

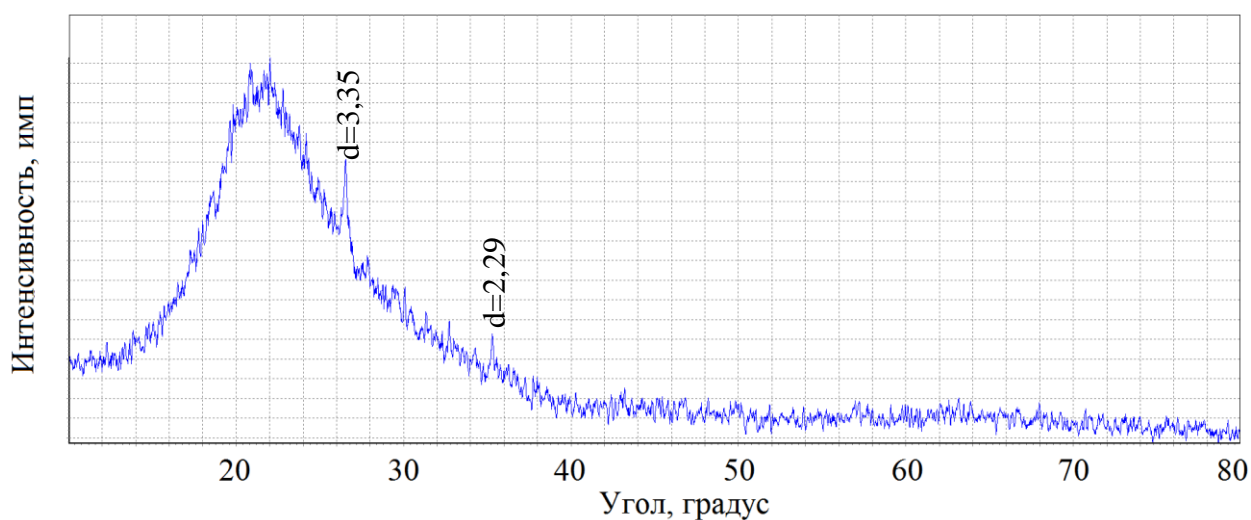


Рисунок 3.12 – Рентгеновская дифрактограмма полученного на основе диатомита нанопорошка диоксида кремния ($d_{\text{cp}} = 60\text{--}70 \text{ нм}$)

Как видно из дифрактограммы, после плазменной переработки диатомита наблюдается переход материала в аморфную фазу (96%) с небольшим смещением

пика аморфного гало к 22° . Также наблюдается легкая кристалличность по фазе β -кварца ($d = 3,35; 2,29 \text{ \AA}$).

Отразим фазовые процессы на диаграмме состояния SiO_2 (Рисунок 3.13), взяв за основу систему, построенную К. Феннером [152]. Согласно диаграмме Феннера, сплошными линиями показаны области стабильного существования при нормальном давлении кристаллических форм SiO_2 до их момента перехода в расплавленное состояние при температуре 2001 К. Пунктиром обозначены формы, существующие в метастабильном состоянии. Также отметим известные данные о температуре стеклования SiO_2 1475–1482 К [153] и температуру кипения, равную 3223 К [154]. Температурный режим согласно плазменно-дуговому методу получения нанопорошка отметим заштрихованной зоной.

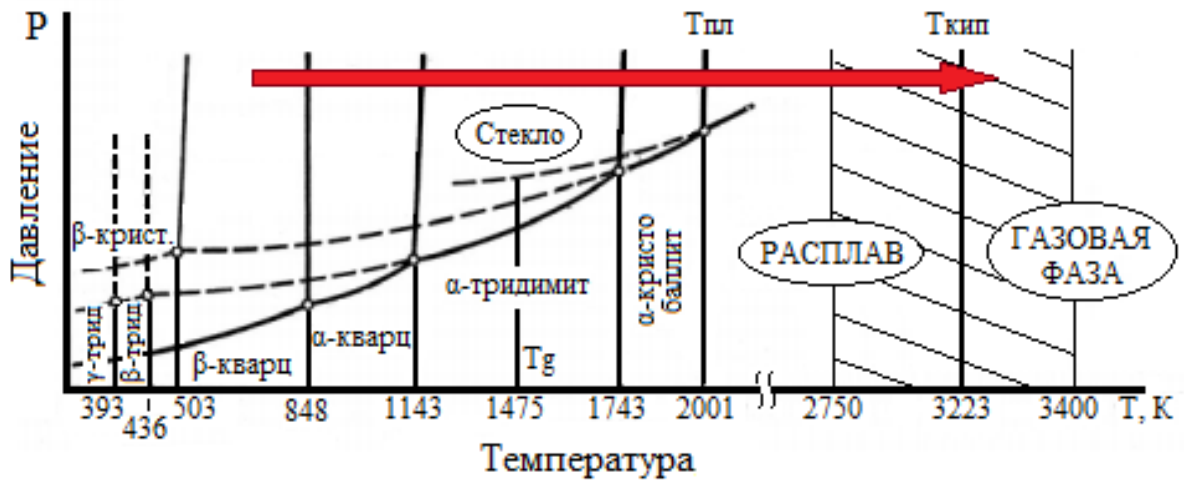


Рисунок 3.13 – Фазовые состояния SiO_2

Необходимо уточнить, что последовательность фазовых изменений, осуществляемая в соответствии с диаграммой Феннера, относится только к равновесным условиям. Однако в реальных условиях в этой системе, как и во многих других силикатных системах, наблюдаются существенные отклонения от равновесных состояний [152]. Подтверждением этому являются результаты

рентгенофазового анализа, согласно которым установлено, что плазменное воздействие на природное кристаллическое (β -кварц) кремнеземистое сырье приводит к получению аморфизированных нанопорошков со следами кристалличности по фазе β -кварца. Можно заключить, что под действием плазмы, твердое сырье (β -кварц) подвергается мгновенному переходу в расплавленное, а затем, испаряясь, и в газообразное состояние. На схеме данный переход обозначен стрелкой. Процессы сублимации возможны, но лишь на начальном этапе плазменного воздействия на твердое сырье, ввиду полного плавления частиц сырья за 0,2 с [155]. В процессе резкого охлаждения (заковки) газовая фаза SiO_2 конденсируется в виде аморфизированных наночастиц. Легкая кристалличность по фазе β -кварца может быть объяснена процессами кристаллизации в объеме частиц при росте зародышей через определенное время.

Фазовые переходы обуславливаются изменением структуры связей, которые определяют свойства материалов.

3.4 Изменение связей в кремнеземе при плазменном воздействии

Эффективным способом исследования структурных связей в исходных материалах и полученных из них нанопорошков является метод инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Результаты инфракрасного анализа для кварцита и полученного из него нанопорошка представлены на Рисунке 3.14.

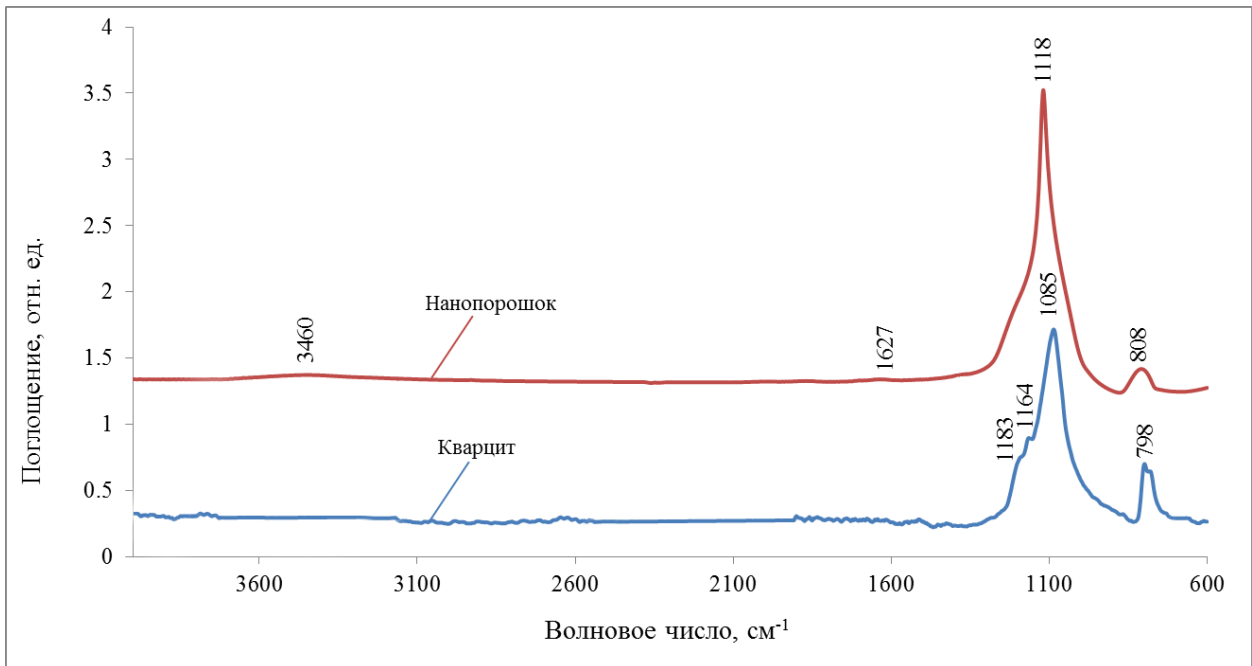


Рисунок 3.14 – ИК Фурье-спектр поглощения кварцита и нанопорошка SiO_2 , полученного из него

ИК Фурье-спектроскопия показала в сырьевом кварците и в полученном из него нанопорошке диоксида кремния полосы поглощения с частотами $980\text{--}1250\text{ см}^{-1}$, присущие валентным колебаниям связи Si-O-Si и частоты $750\text{--}850\text{ см}^{-1}$, характерные для тетраэдров SiO_4 . В результате плазменного воздействия наблюдается смещение максимума пика 1085 см^{-1} к 1118 см^{-1} , а пика 798 см^{-1} в сторону максимума пика 808 см^{-1} , что указывает на разупорядочение структуры в связи с аморфизацией оксида кремния в процессе плазменной обработки. В спектре нанопорошка наблюдаются очень слабые пики около 1627 см^{-1} и 3460 см^{-1} , соответствующие колебаниям O-H и указывающие на сорбцию воды за счет гидрофильных свойств полученного нанопорошка SiO_2 .

Результаты инфракрасного анализа для кварцевого песка и полученного из него нанопорошка в спектральном диапазоне $600\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ представлены на Рисунке 3.15.

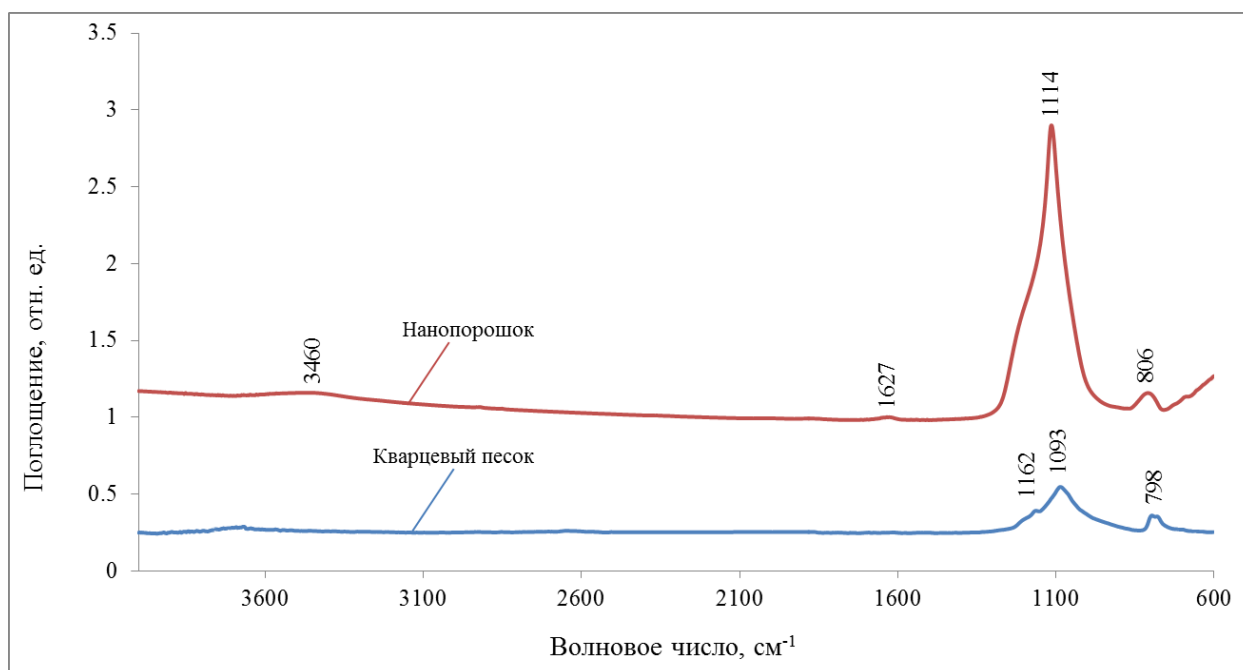


Рисунок 3.15 – ИК Фурье-спектр поглощения кварцевого песка и нанопорошка SiO_2 , полученного из него

Проведенный анализ показал как в сырьевом кварцевом песке, так и в полученном из него нанопорошке SiO_2 полосы поглощения с частотами $980 \dots 1250 \text{ см}^{-1}$, присущими для валентных колебаний связи Si-O-Si , и частоты $750 \dots 850 \text{ см}^{-1}$, характерные для тетраэдров SiO_4 . В результате плазменного воздействия наблюдается смещение максимума пика 1093 см^{-1} к 1114 см^{-1} , сглаживания пика плеча 1162 см^{-1} , а также смещение пика 798 см^{-1} в сторону максимума пика 806 см^{-1} , что указывает на уменьшение разупорядочение структуры путем аморфизации оксида кремния в процессе плазменной обработки. Кроме того, после плазменного воздействия начинается просматриваться небольшой пологий пик с максимумом 3460 см^{-1} и пик с максимумом в 1627 см^{-1} , что соответствует валентным колебаниям O-H и объясняется гидрофильными свойствами полученного нанопорошка, начинающего сорбировать воду.

На Рисунке 3.16 представлены ИК Фурье-спектры поглощения диатомита и нанопорошка SiO_2 , полученного из него.

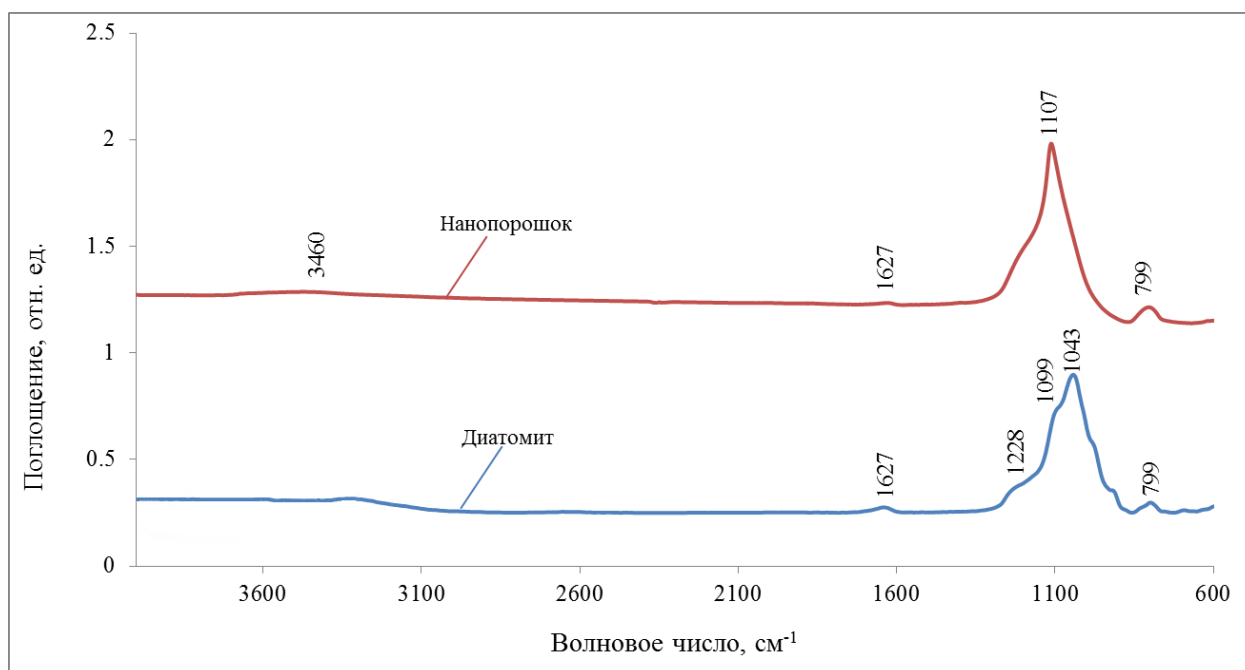


Рисунок 3.16 – ИК Фурье-спектр поглощения диатомита и нанопорошка SiO_2 , полученного из него

ИК Фурье-спектроскопия показала в сырьевом диатомите и в полученном из него нанопорошке диоксида кремния полосы поглощения с частотами $980\text{...}1250\text{ см}^{-1}$, которые отвечают поперечным, продольным и смешанным колебаниям Si-O-Si, частоты $750\text{...}850\text{ см}^{-1}$, характерные для тетраэдров SiO_4 . В результате плазменного воздействия произошло увеличение доли поглощения в области $980\text{...}1250$, что свидетельствует об увеличении массовой доли SiO_2 в пробе нанопорошка по сравнению с его долей в исходном диатомите. Также наблюдается смещение максимума пика 1043 см^{-1} к 1107 см^{-1} , что указывает на разупорядочение структуры в связи с аморфизацией оксида кремния в процессе плазменной обработки. В спектре нанопорошка наблюдаются слабовыраженный пик с максимумом 3460 см^{-1} и пик с максимумом 1627 см^{-1} , наличие которых обусловлено захватом паров воды аморфным нанопорошком SiO_2 .

Таким образом, методом ИК-Фурье спектроскопии установлено, что плазменное воздействие на рассмотренные сырьевые материалы: кварцит,

кварцевый песок и диатомит приводит к смещению максимумов пиков спектральных полос, характерных для диоксида кремния вследствие аморфизации материалов. Также наблюдается увеличение доли поглощения в области $980...1250\text{ см}^{-1}$, что указывает на рост массового содержания доли SiO_2 в нанопорошках относительно их количества в сырьевых материалах. Кроме того, заметно появления пиков (1627 см^{-1} , 3460 см^{-1}) указывающих на наличие в нанопорошках полярных групп $-\text{OH}$, а значит, материалы после плазменной обработки обладают гидрофильными свойствами.

При сравнении полученных спектров нанопорошков со спектром для кварцевого стекла (Рисунок 3.17) наблюдается совпадение по полосам поглощения с частотами $980...1250\text{ см}^{-1}$ и $750...850\text{ см}^{-1}$. Это говорит о завершенности процессов структурных преобразований материалов.

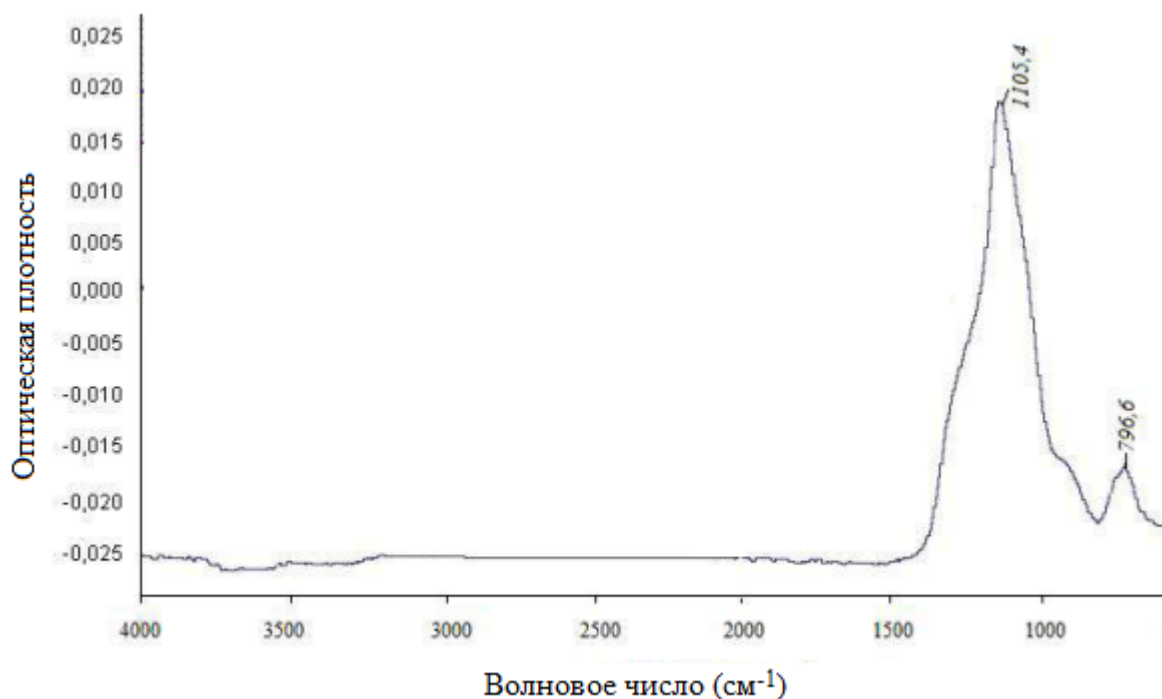


Рисунок 3.17 – ИК Фурье-спектр поглощения кварцевого стекла

Проведенные РФА и ИК Фурье-спектроскопия показали, что при плазменном воздействии на высококремнеземистые материалы происходят процессы аморфизации кристаллического сырья, приводящие к образованию

нанодиоксида кремния, качественные и количественные характеристики состава которого можно определить методами ЭДА и РФЭС.

3.5 Изменение элементного состава

Результаты качественного элементного состава нанопорошка диоксида кремния были получены методом энергодисперсионного анализа (ЭДА). Энергетический спектр нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из кварцита, представлен на Рисунке 3.18

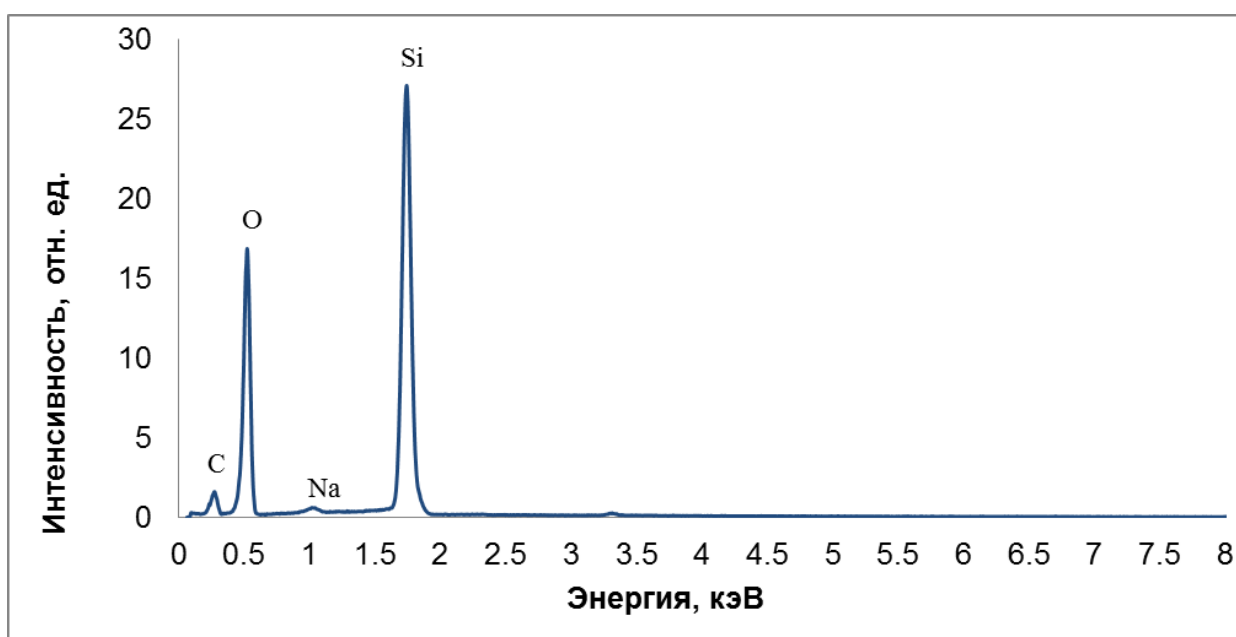


Рисунок 3.18 – Энергетический спектр нанопорошка SiO_2 , полученного из кварцита (по результатам энергодисперсионного анализа)

Как видно по полученному спектру, нанопорошок SiO_2 , произведенный из кварцита, представлен следующим элементным составом: характерные для диоксида кремния Si, O, следы Na, содержащегося в исходном природном кварците, а также небольшое количество графита C, содержание которого объясняется применением графитового анода в плазменной технологии.

Энергетический спектр нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из обогащенного кварцевого песка, по результатам энергодисперсионного анализа представлен на Рисунке 3.19.

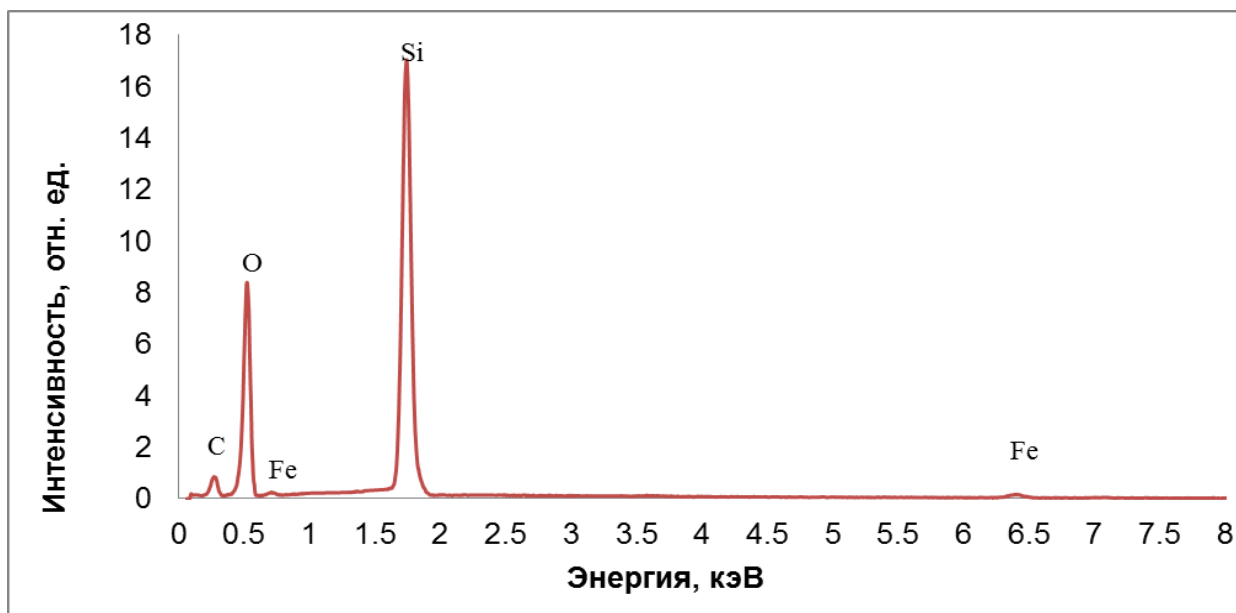


Рисунок 3.19 – Энергетический спектр нанопорошка SiO_2 , полученного из обогащенного кварцевого песка (по результатам энергодисперсионного анализа)

Энергодисперсионный анализ показал, что полученный из обогащенного кварцевого песка нанопорошок SiO_2 , содержит незначительные примеси железа, которое присутствовало в сырьевом материале, а также небольшое количество С, что обусловлено наличием графитового анода в реакторе. Полученные данные согласуются с Таблицей 2.1 о составе сырьевого кварцевого песка. Остальные элементы связываются в расплаве в процессе плазменной обработки и не входят в состав частиц порошка.

Энергетический спектр нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из диатомита, по результатам энергодисперсионного анализа представлен на Рисунке 3.20.

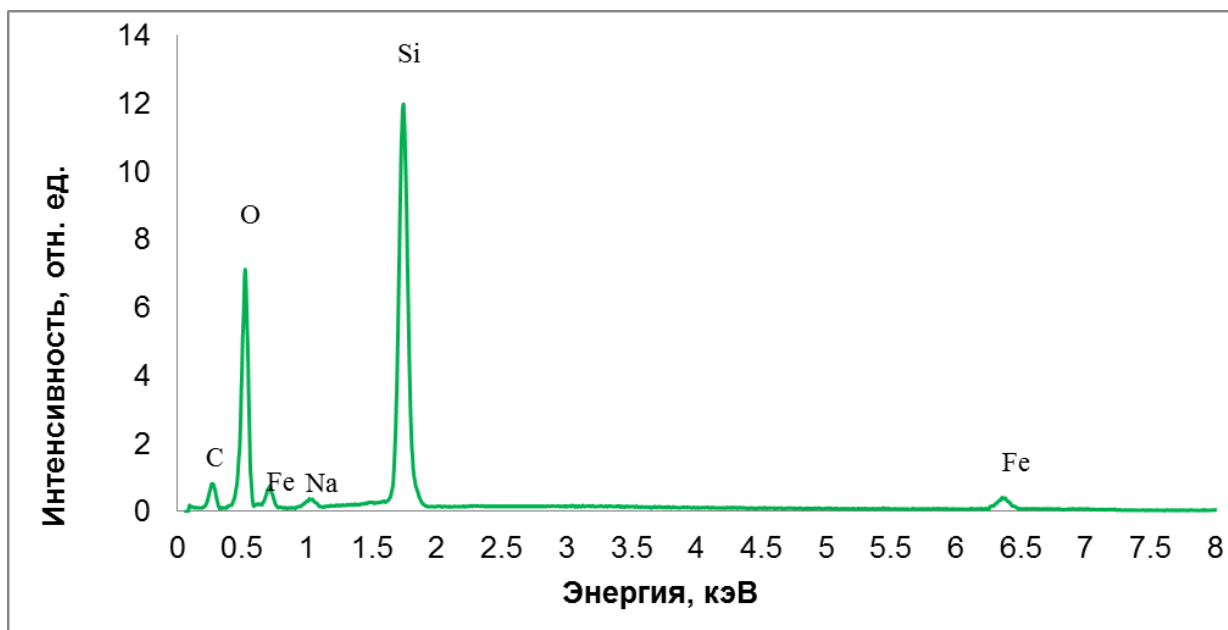


Рисунок 3.20 – Энергетический спектр нанопорошка SiO_2 , полученного из диатомита (по результатам энергодисперсионного анализа)

По спектру видно, что нанопорошок диоксида кремния, полученный плазменным методом из диатомита, преимущественно состоит из кремния и кислорода. В нем также присутствует углерод, попадающий в материал из графитового анода установки, а также небольшое количество железа и следы натрия, изначально присутствующие в сырьевом диатомите.

Количественные данные об элементном составе сырья и исследуемых нанопорошков диоксида кремния были получены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Данные об элементном составе состава нанопорошка SiO_2 , полученного из кварцита, представлены в Таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Элементный состав нанопорошка SiO_2 , полученного из кварцита в сравнении с исходным кварцитом

Материал	Элементный состав, мас.%					
	O	Si	Al	C	Fe	Na
Кварцит	61,50±0,06	38,25±0,03	0,06±0,01	0,10±0,01	0,10±0,01	0,09±0,01
Нано- SiO_2 из кварцита	60,31±0,05	37,78±0,04	–	1,85±0,02	–	0,06±0,01

Как видно из таблицы, результаты РФЭС соответствуют результатам ЭДА. Содержание кислорода в составе нанопорошка составляет 60,3 мас.%, кремния – 37,8 мас. %, углерода – 1,8 мас. %. Примесь натрия сократилась – менее 0,1 мас. %. Остальные элементы не вошли в состав частиц порошка, они остаются в виде расплава в реакторе.

Данные об элементном составе состава нанопорошка SiO_2 , полученного из кварцевого песка, представлены в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Элементный состав нанопорошка SiO_2 , полученного из кварцевого песка в сравнении с исходным кварцевым песком

Материал	Элементный состав, мас.%					
	O	Si	Al	C	Fe	K
Кварц. песок	64,63±0,06	34,31±0,03	0,24±0,01	0,11±0,01	0,69±0,01	0,02±0,01
Нано- SiO_2 из кварц. песка	59,98±0,06	35,95±0,04	–	1,54±0,02	0,02±0,01	–

Как видно из таблицы, результаты РФЭС подтверждают результаты ЭДА. Содержание кислорода в составе нанопорошка составляет 59,9 мас.%, кремния – 35,9 мас. %, углерода – 1,5 мас. %. Примесь железа сократилась до количества менее 0,1 мас. %. Примеси алюминия и калия не вошли в состав нанопорошка.

Данные об элементном составе состава нанопорошка SiO_2 , полученного из диатомита, представлены в Таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Элементный состав нанопорошка SiO_2 , полученного из диатомита в сравнении с исходным диатомитом

Материал	Элементный состав, мас.%						
	O	Si	Al	C	Fe	Na	K
Диатомит	61,13±0,05	30,11±0,05	3,07±0,02	0,03±0,01	5,56±0,02	0,61±0,01	0,70±0,01
Нано- SiO_2 из диатомита	59,78±0,06	36,45±0,05	–	1,63±0,02	0,84±0,01	0,11±0,01	–

Как видно из таблицы, результаты РФЭС соответствуют результатам ЭДА. Содержание кислорода в составе нанопорошка составляет 59,8 мас.%, кремния – 36,4 мас. %, углерода – 1,6 мас. %. Количество железа и натрия сократилось до уровня менее 1 мас. % и 0,1 мас. % соответственно. Примесь алюминия не вошла в состав продукта.

Таким образом, плазменные процессы переработки природных кремнеземистых материалов протекают с увеличением массовой доли оксида кремния за счет сокращения массовой доли содержащихся в получаемых нанопорошках примесей.

Выводы по главе 3

1. Получение нанопорошков диоксида кремния с обогащением по SiO_2 происходит при переработке высококремнеземистых сырьевых материалов в интервале температур от 2750 до 3400 К. В условиях данных температур диоксид кремния полностью переходит в газообразное состояние, из которого, в дальнейшем, осуществляются процессы конденсации с образованием наночастиц SiO_2 . При этом Al_2O_3 еще остается в конденсированном состоянии, оседая на дне реактора, не попадая в состав итогового нанопорошка, а содержание газообразного FeO_2 минимизируется.

2. Основными технологическими параметрами плазменной установки, удовлетворяющими работу в заданном интервале температур (от 2750 до 3400 К),

являются : удельные тепловые потоки плазмы $q = 1-1,5 \cdot 10^6$ Вт/м², мощность 24–37 кВт, расход воздуха 0,8 л/с, давление – атмосферное.

3. Основной кристаллической фазой исходного кремнеземистого сырья (кварцита, кварцевого песка и диатомита) является β -кварц. После плазменной обработки получают аморфизированные нанопорошки SiO₂ со следами кристалличности по фазе β -кварца.

4. Плазменное воздействие на кварцит, обогащенный кварцевый песок и диатомит приводит к смещению максимумов пиков спектральных полос, характерных для диоксида кремния вследствие аморфизации материалов. Также наблюдается увеличение доли поглощения в области 980...1250 см⁻¹, что указывает на рост массового содержания доли SiO₂ в нанопорошках относительно их количества в сырьевых материалах. Кроме того, заметно появление пиков (1627 см⁻¹, 3460 см⁻¹), указывающих на наличие в нанопорошках небольшого количества воды, а значит материалы после плазменной обработки обладают гидрофильными свойствами.

5. Плазменные процессы переработки природных высококремнеземистых материалов протекают с увеличением массовой доли SiO₂, поскольку в интервале температур от 2750 до 3400 К примеси не успевают переходить в конечный продукт.

6. Физические процессы происходят в условиях плазмы при температурах, приводящих к испарению диоксида кремния из расплава и образованию его газообразного состояния с последующей конденсацией в виде наночастиц.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ SiO₂ И ИЗДЕЛИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИХ ПРИМЕНЕНИЕМ

Аморфный (некристаллический) диоксид кремния с высокой удельной поверхностью в природе в чистом виде почти не встречается. Его можно получить только технологическим способом. Среди твёрдых тел аморфный диоксид кремния отличается: самыми низкими теплопроводностью (0,02 Вт/(м·К)), скоростью распространения звука (100 м/с) и диэлектрической проницаемостью. Аморфный кремнезем при нагревании (при температуре свыше 1000 градусов по С) переходит в кристаллическую форму [156].

Для получения информации о размерах, морфологии и удельной поверхности полученного нанопорошка применялись методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), лазерная дифрактометрия (ЛД) и анализ Брунауэра - Эмметта - Теллера (БЭТ).

4.1 Исследование структурно-морфологических характеристик нанопорошка диоксида кремния

Морфология и микроструктура являются одними из важнейших характеристик получаемых нанопорошков. Так, размеры наночастиц и их форма влияют на химическую активность вещества, на их расположение в структуре композиционного материала. Нанопорошки с наименьшими размерами частиц и с наибольшей удельной поверхностью являются наиболее реакционноспособными, поскольку в системе реагентов таким образом увеличивается количество контактов при неизменном количестве самих материалов. Кроме того, важную роль играет распределение частиц по размерам. Монодисперсное распределение по размерам важно при создании материалов, где важна однородность свойств в

каждой точке. Например, при создании прозрачных пленок и покрытий. В большинстве конструкционных материалов строительной отрасли, при этом ценятся полидисперсные наполнители, обеспечивающие более плотную упаковку частиц вещества, повышая прочностные характеристики модифицированного нанодобавкой материала. Благодаря сферической форме и широкому диапазону размеров, частицы имеют высокую удобоукладываемость и поверхностную энергию.

ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного из кварцита, представлена на Рисунке 4.1.

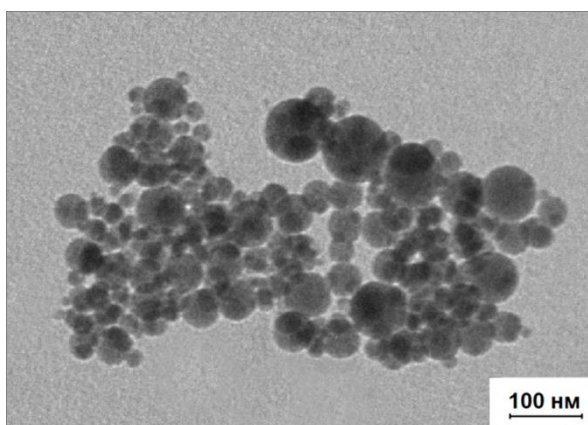


Рисунок 4.1 – ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного из кварцита

Микроскопия показала, что наночастицы порошка сферической формы полидисперсны и подвержены агломерации. Все это характерно для нанопорошков SiO_2 , полученных газофазными методами.

Для оценки распределения по размерам наночастиц SiO_2 , полученных плазменным методом из кварцита, была проведена статистическая обработка, в результате чего получена следующая диаграмма (Рисунок. 4.2).

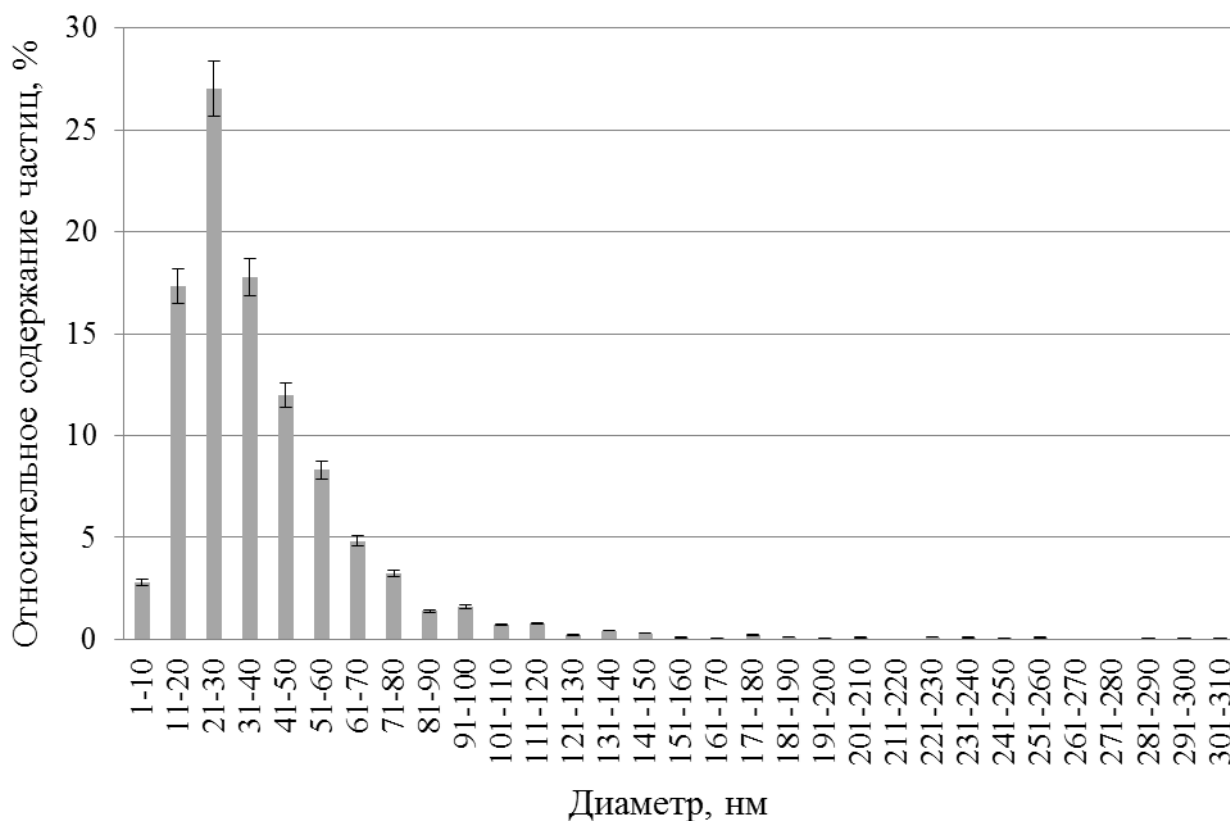


Рисунок 4.2 – Диаграмма распределения по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при плазменной переработке кварцита

Как видно из диаграммы, распределение по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при переработке кварцита, близко к нормальному. В нанопорошке присутствуют частицы с размерами от 10 до 300 нм, большая их часть (94–96 %) находится в интервале до 100 нм, в интервале 11–50 нм находится 73–75 % частиц, в интервале 51–100 нм находится 18–20 % частиц. Пик распределения (26–28 %) приходится на размеры частиц 21–30 нм, а средний размер частиц 30–40 нм.

ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из обогащенного кварцевого песка, представлено на Рисунке 4.3.

Как видно из представленного изображения, полученный нанопорошок состоит из сферических агломерированных полидисперсных наночастиц.

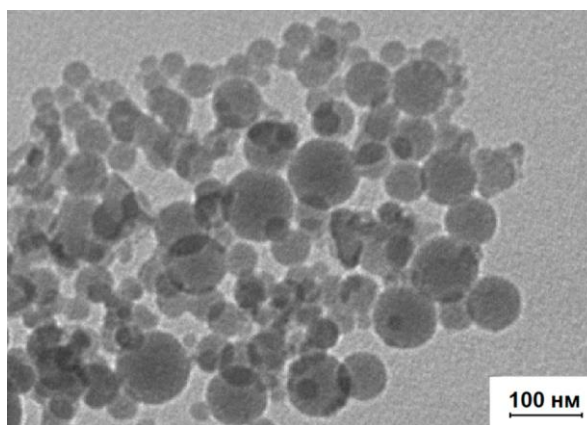


Рисунок 4.3 – ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного из обогащенного кварцевого песка

На основании статистических данных об измеренных диаметрах частиц была построена диаграмма распределения по размерам (Рисунок 4.4).

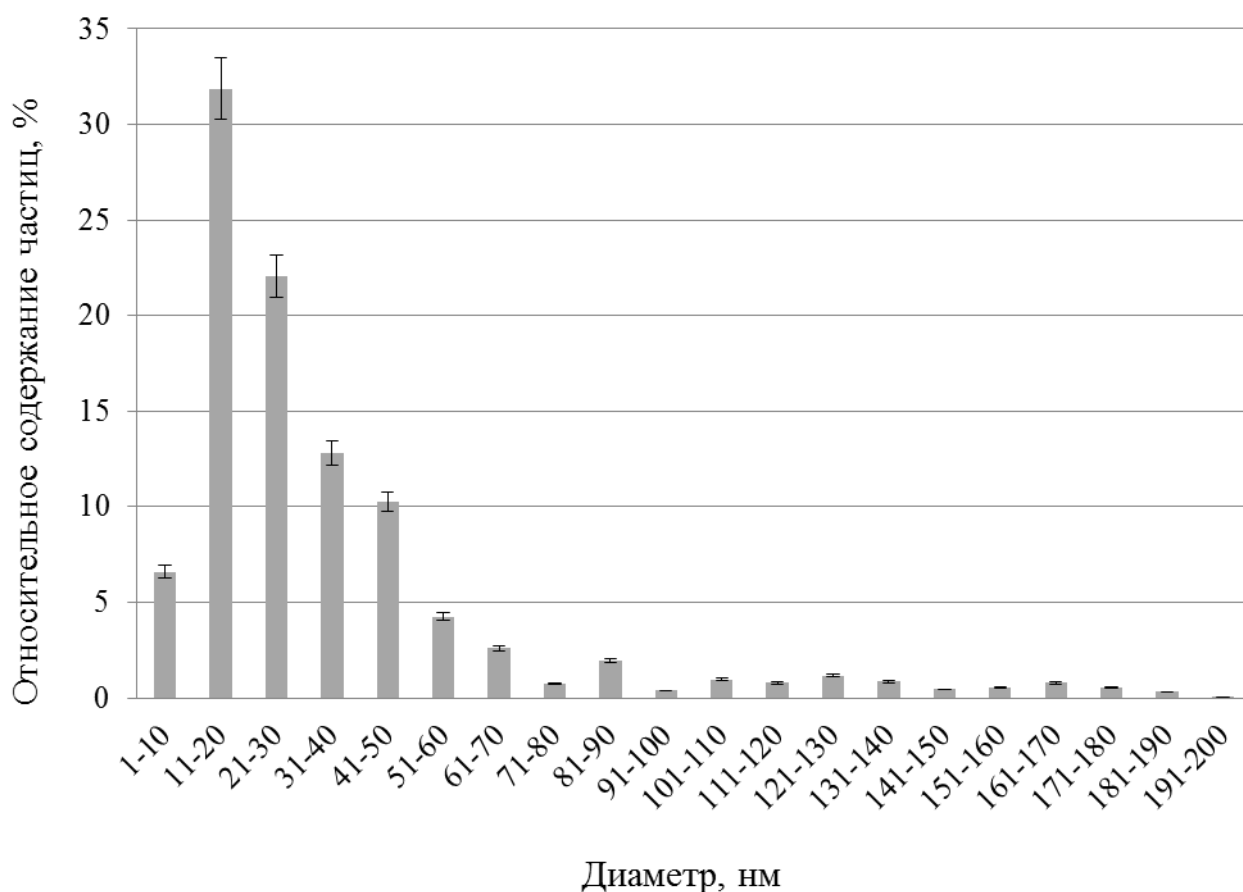


Рисунок 4.4 – Диаграмма распределения по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при плазменной переработке обогащенного кварцевого песка

Как видно из диаграммы, нанопорошок SiO_2 , полученный при переработке кварцевого песка, состоит из частиц, лежащих в диапазоне размеров от 10 до 200 нм, большая их часть (93–95 %) находится в интервале до 100 нм. В интервале 11–50 нм находится 76–78 % частиц, в интервале 51–100 нм находится 15–19 % частиц. Пик распределения (30–34 %) приходится на размеры частиц 11–20 нм, а средний размер частиц 30–40 нм.

ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного из диатомита, представлено на Рисунке 4.5.

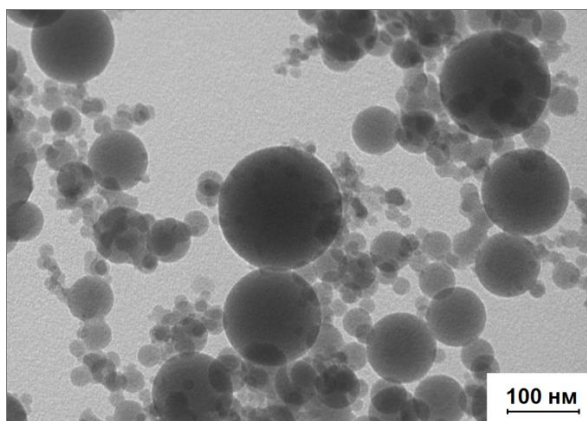


Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображение нанопорошка диоксида кремния, полученного из диатомита

По фотографии видно, что наночастицы имеют характерную для SiO_2 сферическую форму, представлены в виде агломератов и полидисперсны.

На основании статистических данных об измеренных диаметрах частиц была построена диаграмма распределения по размерам (Рисунок 4.6).

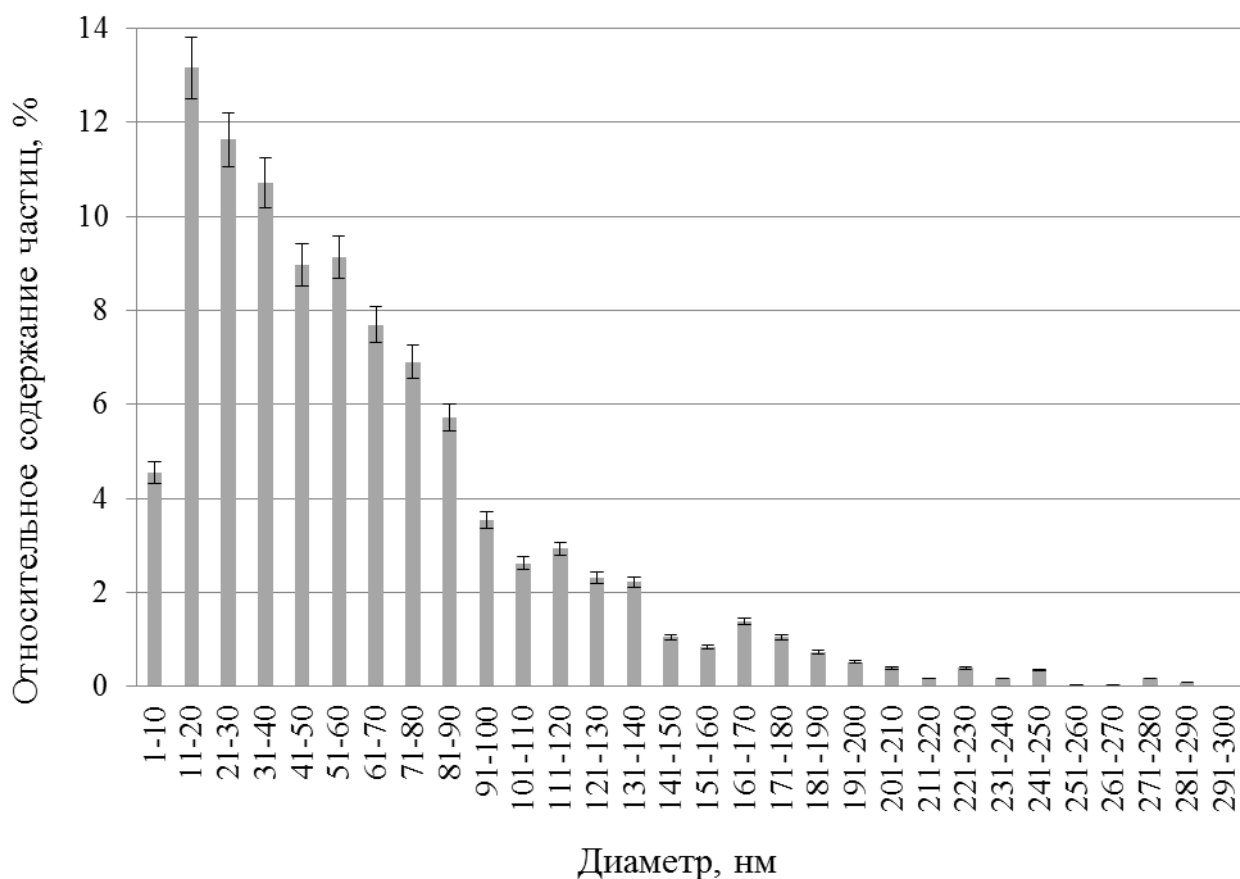


Рисунок 4.6 – Диаграмма распределения по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при плазменной переработке диатомита

Как видно из диаграммы, наночастицы порошка, полученного плазменным методом из диатомита, имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, наибольшее их количество (80–84 %) имеют размеры до 100 нм, в интервале 11–40 нм находится 35–40 % частиц, в интервале 41–100 нм находится 40–44 % частиц. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (12–14 %). При этом наблюдается более равномерное распределение по размерам – на каждые 10 нм размера доля частиц данного размера уменьшается в среднем на 1–5 %. Средний размер частиц 60–70 нм.

Отдельные наночастицы SiO_2 не существуют в изоляции, слипаясь в агрегаты. Несколько агрегатов, в свою очередь, образуют агломерат, удерживаясь в нем под действием слабых межмолекулярных связей. С целью оценки размеров

агломератов наночастиц была произведена лазерная дифрактометрия полученных образцов нанопорошков SiO₂. Результаты представлены в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Размеры агломератов наночастиц SiO₂ по результатам лазерной дифрактометрии

№	Проба	Объем, %	Размер, мкм	
			Суспензия	+ ультразвук
1.	Нанопорошок SiO ₂ , полученный из кварцита	10	9,02±0,03	0,38±0,01
		50	75,86±0,04	2,17±0,02
		90	338,28±0,08	42,36±0,04
2.	Нанопорошок SiO ₂ , полученный из кварцевого песка	10	9,54±0,03	0,94±0,01
		50	82,13±0,06	5,90±0,03
		90	382,19±0,08	42,41±0,05
3.	Нанопорошок SiO ₂ , полученный из диатомита	10	10,78±0,04	1,74±0,02
		50	100,28±0,07	10,90±0,03
		90	507,91±0,09	42,56±0,04

Как видно из таблицы, агломерированные в водной суспензии наночастицы диоксида кремния преимущественно (90 % об.) достигают размеров 338–508 мкм. Это обусловлено тем, что в жидкой среде наночастицы подвержены сильной агломерации. По этой причине в случае необходимости применения нанопорошка в суспензии целесообразно использовать поверхностно-активные вещества (ПАВ) для уменьшения поверхностной энергии частиц и препятствованию их агломерации. Также эффективным инструментом является предварительная обработка суспензии нанопорошка ультразвуком. Согласно проведенному исследованию, воздействием ультразвука удалось добиться размеров 42–43 мкм, что в 10 раз меньше размеров агломератов частиц в необработанных суспензиях.

Таким образом, установлено, что содержание 0,04–2 % примесей в природном кремнеземе не приводит к увеличению среднего размера наночастиц (30–40 нм). Увеличение примесей до 20% в сырьевом кремнеземе приводит к увеличению среднего диаметра частиц до 60–70 нм. Это можно объяснить тем, что наличие загрязняющих веществ (примесей) расширяет температурный интервал плавления кремнезема и снижает граничное значение температуры плавления по сравнению с чистым веществом. В связи с этим, процессы испарения и конденсации протекают быстрее, что вызывает более интенсивный рост наночастиц SiO₂ в единицу времени.

Согласно проведенному БЭТ-анализу были установлены значения удельной поверхности полученных плазменным методом нанопорошков SiO₂. Результаты представлены в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Удельная поверхность и диаметр частиц по БЭТ

№	Проба	Удельная поверхность, м ² /г	Объемная плотность, г/см ³	БЭТ-диаметр (расчетный), нм
1.	Нанопорошок SiO ₂ из кварцита	71±4	2200	38±3
2.	Нанопорошок SiO ₂ из обогащенного кварцевого песка	67±5		41±4
3.	Нанопорошок SiO ₂ из диатомита	37±3		74±6

Проведенный БЭТ-анализ показал, что удельная поверхность нанопорошков равна 37–71 м²/г, что весьма характерно для приведенных выше распределений частиц по размеру. Вычисленный средний диаметр по БЭТ для нанопорошков SiO₂ составляет 38–74 нм, что согласуется с данными, полученными по результатам микроскопии.

4.2 Сравнение нанопорошков диоксида кремния, полученных плазменно-дуговым методом, с аналогами

В ходе исследования были получены образцы нанопорошков SiO_2 , произведенных плазменно-дуговым методом из природных высококремнеземистых материалов, таких как кварцит, кварцевый песок и диатомит. Установленные характеристики данных нанопорошков можно сравнить с характеристиками известных нанопорошков диоксида кремния, полученных по другим технологиям.

Сравнительная характеристика нанопорошков-аналогов SiO_2 представлена в Таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Сравнительная характеристика нанопорошков SiO_2

Характеристика	Средний размер, нм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
SiO_2 по плазменно-дуговому методу получения	30–70	37–71
Таркосил Ts38 [155]	20–40	37–39
SiO_2 по электронно-лучевой технологии, НИ ТПУ, г. Томск [156]	40–80	34–68
AEROSIL® OX 50 [73]	5–40	35–65

Как можно видеть из таблицы, получаемые по плазменно-дуговой технологии нанопорошки SiO_2 не уступают по своим характеристикам (среднему размеру частиц и удельной поверхности) таким нанопорошкам как таркосил Ts38, полученному по электронно-лучевой технологии в г. Новосибирске [61, 157], нанопорошку диоксида кремния, полученному по электронно-лучевой технологии в г. Томске [158], а также коммерческому нанопорошку AEROSIL® OX 50 [72].

Все перечисленные порошки схожи по среднему размеру частиц и, соответственно, удельной поверхности.

4.3 Применение нанодисперсного SiO₂ для получения строительных материалов различного назначения

В наши дни особое внимание многих ученых направлено на исследование и разработку нанопорошковых технологий. Даже небольшие (сотые доли %) добавки нанопорошков способны повысить характеристики технологических изделий, в том числе строительных материалов различного назначения, улучшая их физико-механические и эксплуатационные свойства. Изменения дисперсности вещества приводит к существенному изменению его реакционных свойств за счет изменения удельной поверхности, плотности, газонасыщенности и других характеристик. Все это приводит к более интенсивному взаимодействию с окружающей средой. Умение управлять характеристиками создаваемой продукции позволяет получать материалы нового поколения с улучшенными свойствами.

4.3.1 Применение нанодисперсного SiO₂ для получения керамического кирпича с доменным шламом металлургической промышленности

В настоящее время в связи с истощением высококачественного сырья, при производстве керамического кирпича все в больших объемах вовлекается сырье низкого качества, использование которого без корректирующих добавок не позволяет получать изделия с требуемыми характеристиками. Использование отходов металлургических комбинатов может стать одним из решений указанной проблемы. Помимо этого применение отходов металлургической промышленности при производстве строительных материалов позволит

предотвращать негативное воздействие на окружающую среду, а также развивать экологически безопасные и энергоэффективные технологии.

В рамках работ по разработке составов и изучению свойств керамического кирпича с использованием отходов металлургической промышленности также проводились исследования влияния модифицирующей добавки в виде нанопорошка SiO_2 , вводимой в состав керамического кирпича с отходами металлургических комбинатов – доменных шламов [159].

Для получения керамических образцов были использованы глина Верхового месторождения Томской области, доменный шлак металлургических комбинатов и нанопорошок диоксида кремния, полученный плазменно-дуговым методом. Химический состав глинистого сырья представлен в Таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Химический состав глинистого сырья [159]

Наименование сырья	Химический состав, мас. %							
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	ППП
Глина	64,05	12,10	4,53	3,08	2,97	0,70	0,75	5,92

Как видно из таблицы, химический состав глины, в основном, представлен следующими оксидами: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , TiO_2 . Преимущественное содержание SiO_2 (64%) в глине говорит о ее запесоченности. Содержание Al_2O_3 в количестве 12% придает материалу огнеупорные свойства и характеризует глину как кислую ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 14\%$). Красящие оксиды Fe_2O_3 и TiO_2 придают цвет керамическим изделиям: содержание Fe_2O_3 в количестве более 3% придаст черепку красноватый оттенок. CaO и MgO , скорее всего, находятся в качестве карбонатных соединений. Их количество в сочетании с оксидом железа свидетельствует о легкоплавкости (температура плавления менее 1350 °С) глинистого сырья.

С целью идентификации кристаллических фаз и определения их относительных концентраций, полученный доменный шлам был отправлен на рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на Рисунке 4.7.

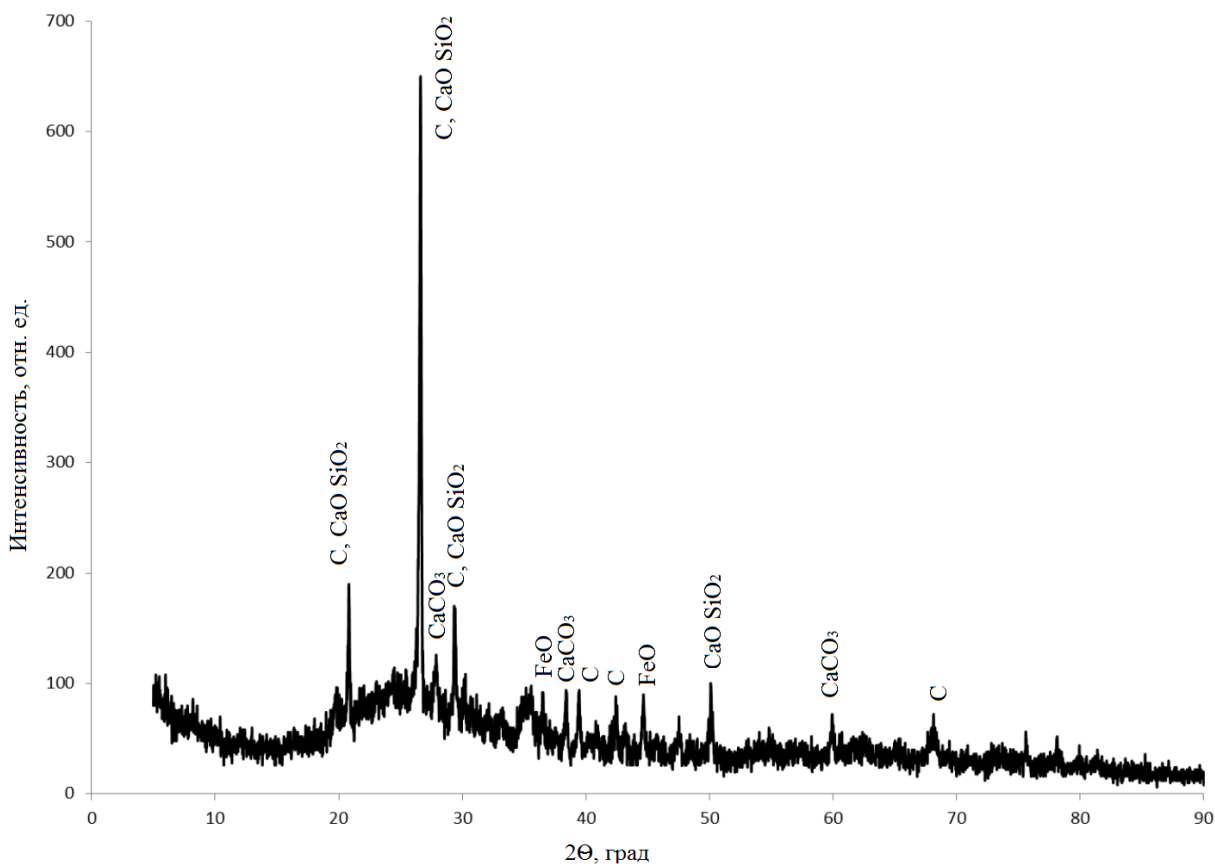


Рисунок 4.7 – Рентгеновская дифрактограмма доменного шлама [159]

Как видно из дифрактограммы, доменный шлам представлен углеродсодержащими соединениями (С – графит), волластонитом ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), вюститом (FeO) и аморфной стеклофазой, что выражено в виде характерного гало.

Гранулометрический состав сырья играет важную роль в реакционной способности сырьевых компонентов – у смеси, прошедшей помол, она резко возрастает. В своем исходном состоянии проба доменный шлам металлургической промышленности представляет собой тонкодисперсную скоагулированную массу. Поэтому предварительно сырье необходимо было подвергнуть обработке.

Первым этапом подготовки глинистого сырья и шлама была сушка в течение 18 часов при температуре 110 °С в сушильном шкафу. После просушивания сырье подвергалось тонкому помолу в шаровой вращающейся мельнице, после чего просеивалось через сито с отверстием в 14 мкм.

Следующим технологическим этапом была гомогенизация сырья в сухом виде путем смешивания в различном соотношении. В процессе исследования было решено использовать количество шлама в количестве 5, 10, 20 и 30% от общей массы шихты. Нанопорошок SiO₂ добавлялся в количестве 0,05 мас.%. Затворение водой проводилось в количестве 10% от общей массы сырья.

В ½ часть шихты вместе с водой затворения вводилась добавка нанопорошка SiO₂, предварительно диспергированная в ультразвуковой ванне в течение 1 минуты. Равномерное распределение нанопорошка позволяет добиться более полной гомогенизации, а следовательно, более высоких механических показателей. Затворенная смесь выдерживалась 24 часа с целью равномерного распределения влаги в шихте.

Формование лабораторных образцов осуществлялось полусухим способом, поскольку представленное сырье относится к классу непластичного. На основе предварительных результатов физико-механических испытаний готовых образцов было установлено оптимальное давление прессования 20–25 МПа. При больших значениях давления наблюдалось выдавливание шихты из пресс-формы. В работе использовался гидравлический пресс ПСУ-50. В результате формования изготавливались образцы (по 5 штук каждого состава) размерами 50x50x20 мм.

Заформованные образцы с 10%-й влажностью проходили этап сушки с целью удаления излишней влаги для придания изделию механической прочности. Эмпирически был подобран оптимальный режим сушки: в течение 4 часов постепенный прогрев изделия до 80 °С, затем длительная термическая выдержка в течение 16 часов при этой температуре. После выдержки образцы охлаждаются до комнатной температуры и направляются к следующему этапу – обжигу.

Обжиг изготовленных образцов проводился в электропечи СНОЛ 12/16. Согласно режиму, сначала осуществлялся равномерный нагрев в течение 4 часов

с часовыми выдержками при температуре 200 и 400 °С. Далее был более интенсивный подъем температуры до 750 °С в течение 1 часа и полуторачасовая выдержка при этой температуре. На данном этапе обжига происходят процессы дегидратации шихты и удаление химически связанной воды. При этом разрушается кристаллическая решетка минерала, и глина теряет пластичность. На следующем этапе обжига температура повышается до 950 °С в течение 1 часа, в результате чего происходит разрушение кристаллической решетки. После выдержки изделие охлаждается путем свободного остывания. Визуальная оценка образцов после обжига позволяет сделать вывод о том, что изделия показывают прочный керамический черепок.

Далее проводились исследования по определению прочностных характеристик образцов. Прочность при сжатии определялась в соответствии с ГОСТ 8462–85. На Рисунке 4.8 представлена зависимость прочности при сжатии от содержания шлама и нанопорошка SiO_2 в керамическом кирпиче. На основании полученных данных можно подобрать необходимое количество шлама и согласовывать результат с требуемой прочностью образца.

Установлено, что образцы керамического кирпича с содержанием шлама в количестве 5 мас.% обладают пределом прочности при сжатии 38–40 МПа, при увеличении содержания шлама в образцах до 10 мас.%, их предел прочности при сжатии возрастает до 40–42 МПа. При дальнейшем увеличении содержания шлама до 20 и 30 мас.% предел прочности при сжатии образцов падает до 37–39 МПа и 30–32 МПа соответственно. При этом образцы, полученные с введением в их состав нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из диатомита, по результатам испытаний на сжатие показывают большие значения.

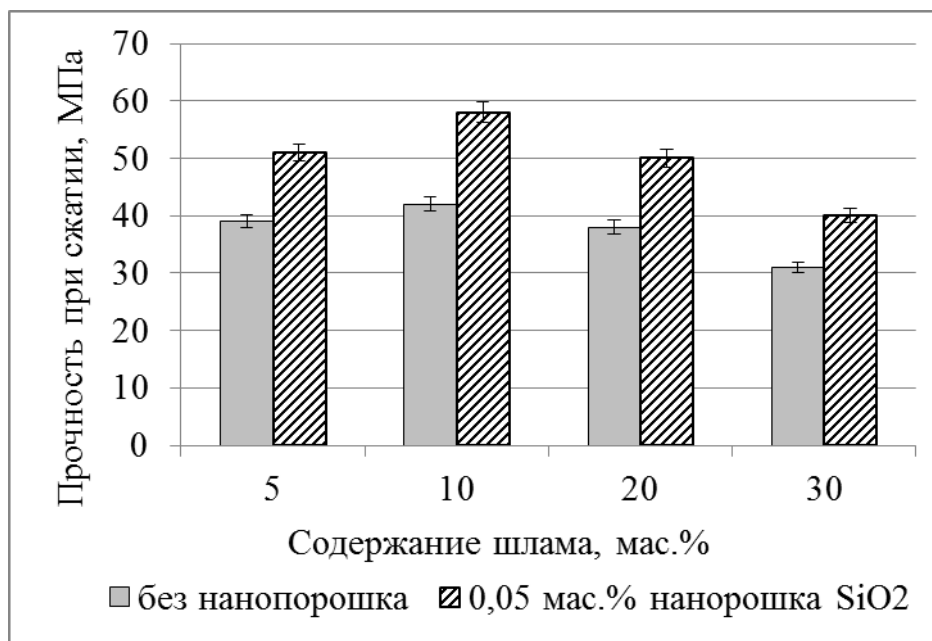


Рисунок 4.8 – График зависимости предела прочности при сжатии от содержания шлама (5, 10, 20, 30 мас.%) и нанопорошка SiO₂ (0,05 мас.%) в керамическом кирпиче [159]

У образцов с содержанием нанопорошка SiO₂ в количестве 0,05 мас.% при количестве шлама 5%, предел прочности при сжатии составил 50–52 МПа, у образцов с добавкой 0,05 мас.% нанопорошка SiO₂ и 10 мас.% шлама предел прочности при сжатии возрос до 56–60 МПа. У образцов с содержанием с содержанием нанопорошка SiO₂ 0,05 мас.% при количестве шлама 20 и 30 мас.% предел прочности при сжатии понизился до 49–51 МПа и 39–41 МПа соответственно.

Одним из основных методов исследований, описывающих физико-химические процессы, происходящие при обжиге керамических изделий, является рентгенофазовый анализ, позволяющий определить изменения в образовании кристаллических фаз анализируемых образцов и объяснить различия в прочностных показателях полученных материалов. Исследования проводились для образцов, показавших наибольшие результаты в испытаниях на прочность при сжатии. Данные РФА для образца состава с содержанием 10 мас.% шлама представлены на Рисунке 4.9.

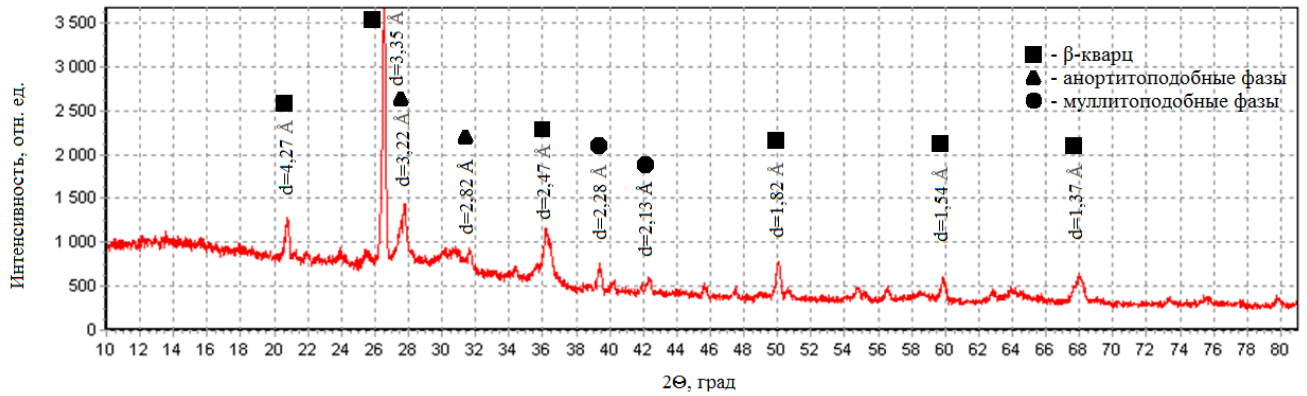


Рисунок 4.9 – Рентгеновская дифрактограмма керамического кирпича с добавлением 10 мас.% доменного шлама [159]

По данным РФА обожженных керамических образцов с 10 мас.% доменного шлама основными кристаллическими фазами являются: β -кварц ($d = 4,27; 3,35; 2,47; 1,82; 1,54; 1,37 \text{ \AA}$), анортитоподобные ($d = 3,22; 2,82 \text{ \AA}$) и муллитоподобные фазы ($d = 2,28; 2,13 \text{ \AA}$).

Данные РФА для образца состава, содержащего 10 мас.% доменного шлама с добавлением 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 , представлены на Рисунке 4.10.

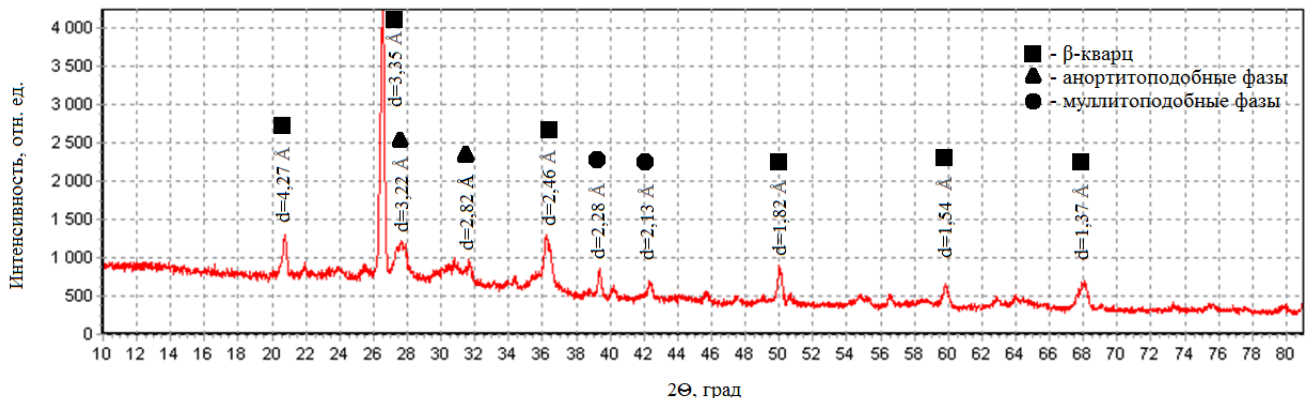


Рисунок 4.10 – Рентгеновская дифрактограмма керамического кирпича с добавлением 10 мас.% доменного шлама и 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 [159]

При обжиге образцов состава, содержащего 10 мас.% доменного шлама с добавлением 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 , образовались фазы β -кварца ($d = 4,27;$

3,35; 2,47; 1,82; 1,54; 1,37 Å), муллитоподобные ($d = 2,28; 2,13$ Å) и анортитоподобные ($d = 3,22; 2,82$ Å) фазы.

Сравнивая фазовый состав двух исследованных образцов можно заключить, что при спекании обоих составов появляются анортитоподобные ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) соединения, однако при спекании состава с добавлением нанопорошка SiO_2 количество этих соединений значительно увеличено по сравнению с образцами без нанодобавки. Наличие анортитоподобных соединений в керамических изделиях связано с присутствием в сырье кальцийсодержащих компонентов, способных реагировать с другими соединениями, образуя при этом упрочняющие кристаллические фазы. При спекании образцов обоих составов также наблюдается появление муллитоподобных ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) соединений, дополнительно упрочняющих материал. При добавлении нанопорошка SiO_2 интенсивности данных фаз увеличиваются.

Таким образом, результаты показывают, что добавление 0,05 мас.% нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом из диатомита, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности увеличивает прочностные показатели до 36%. Обусловлено это тем, что нанопорошок диоксида кремния является катализатором образования единого алюмосиликатного каркаса. По результатам РФА было установлено, что в образцах, модифицированных нанопорошком SiO_2 повышается интенсивность фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.

4.3.2 Применение нанопорошка SiO_2 в качестве добавки в композиционные материалы на основе цемента

В настоящее время актуальными исследованиями в России и за рубежом является получение различных форм нано- SiO_2 и обоснование областей его

применения. Одним из направлений использования наномодификаторов является производство композиционных материалов на основе цемента с улучшенными эксплуатационными свойствами. Известны исследования свойств цементных систем с добавками фуллероидного типа. Влияние углеродных наночастиц обусловлено их воздействием на воду затворения. Недостаточными являются исследования об изменении свойств цементного камня, образующегося в результате накопления продуктов гидратации клинкерных минералов в присутствии оксидных наномодификаторов схожих с продуктами их гидратации, таких как нанодисперсный диоксид кремния, полученный плазменным методом [160].

В рамках работы [160] проводились исследования по модифицированию цементной смеси нанопорошком SiO_2 , полученным плазменным методом.

Для оценки влияния наночастиц на свойства цементного камня использовался портландцемент ПЦ 400 Д0, ЦЕМ I (ГОСТ 31108–2003) на основе клинкера с содержанием $\text{C}_3\text{S} = 55\text{--}58\%$, $\text{C}_3\text{A} = 4,9\text{--}5,1\%$, $\text{C}_2\text{S} = 30\text{--}33\%$, $\text{C}_4\text{AF} = 10\text{--}12\%$. Элементный состав нанодисперсного диоксида кремния: $\text{O} = 59\%$, $\text{Si} = 36\%$, $\text{C} = 1,6\%$, $\text{Fe} < 1\%$, $\text{Na} < 1\%$, $\text{K} < 1\%$.

Данные о среднем размере и удельной поверхности используемых материалов представлены в Таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Размерная характеристика материалов [160]

Характеристика	Материал	
	Портландцемент	Нано- SiO_2
Средний размер частиц	10 мкм	10–300 нм
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	0,36	34

Для гомогенного распределения наночастиц в объёме цементного теста, цемент с добавкой предварительно перемешивали в лабораторном смесителе гравитационного типа «Турбула» при частоте вращения 42 об/мин в течение

5 минут. После чего полученная смесь затворялась водой. Исследования проводились на стандартных образцах – кубиках размером 20x20x20 мм, изготовленных из цементного теста нормальной плотности. Содержание добавки нанодиоксида кремния варьировалось от 0,01 до 0,03 % от массы цемента. Образцы после формования твердели в нормальных условиях ($T = 18-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 90-100\%$).

Прочность при сжатии образцов оценивалась через 1, 7, 28 суток твердения. В каждой серии испытывалось по 5 образцов, средние значения результатов представлены в Таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Прочностные показатели образцов [160]

Серия	SiO ₂ , % от Ц	В/Ц	Прочность при сжатии, МПа		
			1 сутки	7 суток	28 суток
1	–	0,26	34 ± 1	38 ± 2	43 ± 3
2	0,01	0,27	34 ± 2	41 ± 3	55 ± 5
3	0,02	0,27	35 ± 3	44 ± 2	50 ± 3
4	0,03	0,27	40 ± 2	52 ± 1	73 ± 2
5	0,04	0,27	41 ± 3	53 ± 2	74 ± 2
6	0,05	0,28	42 ± 1	53 ± 2	75 ± 2

Из данных таблицы 4.6 видно, что введение добавки 0,01 % приводит к повышению прочности цементного камня только в поздние сроки твердения (28 суток) на 25–29 %. Введение добавки в количестве 0,02 % приводит к стабильному увеличению прочности на всех контрольных сроках твердения (1, 7, 28 суток) на 13–17 %. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента на всех стадиях твердения существенно повышает прочность цементного камня на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 суток. Дальнейшее увеличение добавки (0,04–0,05 % от массы цемента) не приводит к

существенному повышению прочностных показателей и экономически невыгодно (см. Таблицу 4.6.).

Полученные результаты можно связать, предположительно, с высокой пуццолановой активностью нанокремнезема в цементной матрице. Для подтверждения данной гипотезы исследован фазовый состав цементного камня и определена степень его гидратации. Рентгеновские дифрактограммы контрольного и наноструктурированного образцов цементного камня представлены на Рисунках 4.11 и 4.12.

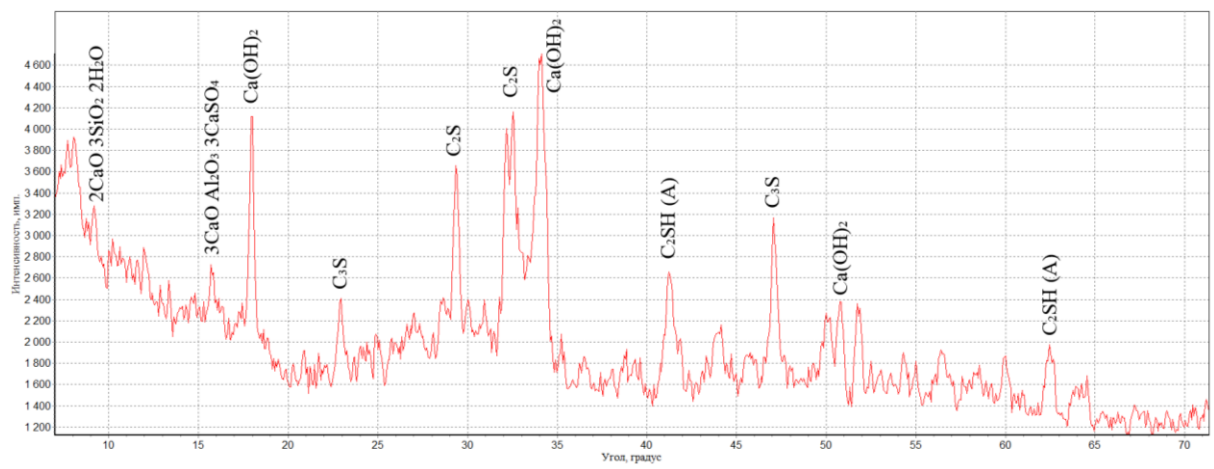


Рисунок 4.11 – Рентгеновская дифрактограмма цементного камня на 28 суток твердения: контрольный образец [160]

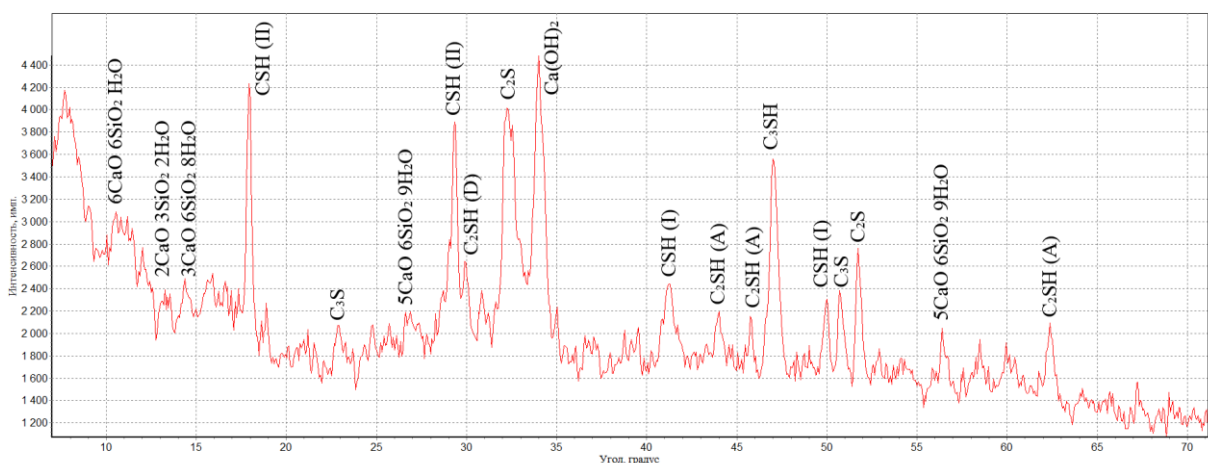


Рисунок 4.12 – Рентгеновская дифрактограмма цементного камня на 28 суток твердения: цемент с 0,03 % добавкой нанокремнезема [160]

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что модифицирование цементного камня добавкой нанопорошка SiO_2 обеспечивает формирование стабильных гидросиликатов кальция ($d = 8,5; 7,31; 6,61; 3,33; 3,04 \text{ \AA}$), низкоосновных гидросиликатов кальция типа C-S-H ($d = 4,94; 2,92; 2,18; 2,06; 1,98; 1,82 \text{ \AA}$), способствует аморфизации структуры цементного камня, что подтверждается на дифрактограммах повышенным фоном в области малых углов и снижением интенсивности пиков кристаллических фаз Ca(OH)_2 ($d = 4,9; 2,63; 1,79; 1,48 \text{ \AA}$).

Таким образом, проведенными исследованиями установлено, что введение в цементную композицию наноразмерных порошков диоксида кремния, получаемых плазменно-дуговым методом из природных высококремнеземистых материалов, способствует формированию стабильных и низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе гидратации цементного камня и появлению дополнительных центров кристаллизации, что обеспечивает существенное повышение прочности цементного камня и возможность снижения его содержания в композиционных материалах (растворах, бетонах). Соответственно, исследования в данном направлении являются перспективными.

Обобщая описанные выше технологические процессы можно составить схему получения и применения нанопорошка SiO_2 , представленную на Рисунке 4.13.

Согласно данной схеме, подготовленный плазмообразующий газ подается в плазмотрон для инициации плазмы в реакторе, куда через систему подачи подается подготовленное сырье. Под действием концентрированных тепловых потоков плазмы происходит переработка кремнеземистого сырья: осуществляются процессы плавления, испарения расплава и образование газообразной фазы SiO_2 , которая под действием закалки конденсируется в виде нанопорошка и собирается электрофильтром. Отходящие газы очищаются.



Рисунок 4.13 – Технологическая схема получения и применения нанопорошка диоксида кремния

Полученный нанопорошок используется в качестве добавки для упрочнения керамического кирпича и композиционных материалов на основе цемента.

Выводы по главе 4

1. Наночастицы порошков, полученных из кварцита, обогащенного кварцевого песка и диатомита, по плазменно-дуговому методу имеют характерную для SiO_2 сферическую форму, представлены в виде агломератов и полидисперсны в интервале от 10 до 300 нм. Удельная поверхность полученных нанопорошков в диапазоне 37–71 м²/г.

2. Распределение по размерам наночастиц SiO_2 , полученных при переработке кварцита, близко к нормальному. В нанопорошке присутствуют частицы с размерами от 10 до 300 нм, большая их часть (94–96 %) находится в интервале до 100 нм, в интервале 11–50 нм находится 73–75 % частиц, 51–100 нм находится 18–20 % частиц. Пик распределения (26–28 %) приходится на размеры частиц 21–30 нм, а средний размер частиц 30–40 нм.

3. Нанопорошок SiO_2 , полученный при переработке обогащенного кварцевого песка, состоит из частиц, лежащих в диапазоне размеров от 10 до 200 нм, большая их часть (93–95 %) находится в интервале до 100 нм. В интервале 11–50 нм находится 76–78 % частиц, в интервале 51–100 нм находится 15–19 % частиц. Пик распределения (30–34 %) приходится на размеры частиц 11–20 нм, а средний размер частиц 30–40 нм.

4. Наночастицы порошка, полученного плазменно-дуговым методом из диатомита имеют распределение по размерам в диапазоне от 10 до 300 нм, наибольшее их количество (80–84 %) имеют размеры до 100 нм, в интервале 11–40 нм находится 35–40 % частиц, в интервале 41–100 нм находится 40–44 % частиц. Пик распределения приходится на частицы размерами 11–20 нм (12–14 %). При этом наблюдается более равномерное распределение по размерам: на каждые 10 нм размера доля частиц данного размера уменьшается в среднем на 1–5 %. Средний размер частиц 60–70 нм.

5. Получаемые по плазменно-дуговой технологии нанопорошки SiO_2 аналогичны по своим характеристикам (средний размер 30–70 нм, удельная

поверхность 37–71 м²/г) таким нанопорошкам, как таркосил Ts38, полученный по электронно-лучевой технологии в г. Новосибирске, нанопорошку диоксида кремния, полученному по электронно-лучевой технологии в г. Томске, а также коммерческому нанопорошку AEROSIL® OX 50. Все перечисленные порошки схожи по среднему размеру частиц и, соответственно, удельной поверхности.

6. Добавление 0,05 мас.% нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом из диатомита, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности увеличивает прочностные показатели изделий на 35–38%. В образцах, модифицированных данным нанопорошком, повышается интенсивность фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.

7. Введение в цементную композицию нанопорошка SiO₂, полученного плазменным методом из диатомита, способствует накоплению стабильных и низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе гидратации цементного камня и появлению дополнительных центров кристаллизации. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03 % от массы цемента на всех стадиях твердения повышает прочность цементного камня, на 15–19% в первые сутки, на 67–71% на 28 сутки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе решены актуальные задачи процесса получения нанопорошка диоксида кремния плазменно-дуговым методом из природных высококремнеземистых материалов и исследования их физико-химических свойств.

Проведен анализ существующих методов получения нанодисперсных порошков оксидов, после чего обоснован плазменно-дуговой способ получения нанопорошка диоксида кремния. В основе процесса получения нанопорошков диоксида кремния по разработанному методу лежит испарение кремнеземистого материала из расплава под действием плазмы и последующая его конденсация из газовой фазы в виде нанодисперсного порошка SiO_2 .

Для получения нанопорошка диоксида кремния использовались природные сырьевые материалы, с различным содержанием кремнезема (80–99 %): кварцит Чупинского месторождения (Карелия), диатомит Камышловского месторождения (Свердловская область), обогащенный кварцевый песок Туганского месторождения (Томская область).

Согласно проведенному термодинамическому моделированию, была создана плазменная установка на основе дугового плазмотрона, которая позволяет реализовать температуры 2750–3400 К, оптимальные для переработки тугоплавкого сырья с целью получения нанопорошка, обогащенного по фазе SiO_2 .

Выявлено влияние плазменной обработки на кристалличность, морфологию, фазовый состав получаемых наночастиц. Обнаружена зависимость в размерных характеристиках получаемого нанопорошка от наличия примесей в природном кремнеземе.

Полученные по разработанной методике нанопорошки диоксида кремния были применены в качестве модифицирующей (упрочняющей) добавки в строительные гидравлические вяжущие (цемент) и обжиговые (керамический

кирпич) материалы, в результате чего был обнаружен положительных эффект от введенной нанодобавки на прочностные характеристики (повышается прочность при сжатии) модифицированных продуктов. Проведённые опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность результатов проведенных исследований по получению сухих строительных смесей с использованием добавок на основе нанопорошка диоксида кремния, полученного плазменным методом. Предложенная технология получения сухих смесей внедрена в ООО «ИСЦ «Стройпроект» (Приложение 1).

Разработанная экспериментальная установка для получения нанопорошка диоксида кремния внедрена в научно-исследовательскую работу и учебный процесс университета по дисциплинам «Плазменные технологии», «Новые строительные материалы, полученные по плазменной технологии», «Плазмохимия». Установка используется для учебной подготовки бакалавров и магистров, проведения лабораторных работ, наработки опытных партий нанопорошка диоксида кремния для применения их в строительных материалах (Приложение 2).

Перспективы развития работы заключаются в дальнейшем углубленном исследовании закономерностей приобретаемых свойств, получаемых плазменным методом наночастиц диоксида кремния, от технологических условий процесса. Возможна модернизация плазменной установки. Так, после доработки узла закалки с целью гибкого регулирования температуры (например, введением инертного газа заданной температуры) или более резкого охлаждения жидким азотом появится дополнительная возможность регулировать размер получаемых наночастиц. Для повышения точности установленных закономерностей между видом перерабатываемого сырья и характеристиками получаемого продукта возможны дополнительные исследования с кремнеземистыми материалами состава, отличного от изученных кварцита, кварцевого песка и диатомита.

Обширной областью будущих исследования является нахождение новых сфер применения получаемого наноматериала. Планируются дальнейшие исследования в области создания модифицированных нанопорошком SiO_2

композиционных материалов на основе цемента, керамических материалов различного назначения. Перспективным видится направление исследований по проектированию дисперсно-упрочненных полифункциональных композиционных резистивных материалов, применяемых в виде термоактивных или радиопоглощающих покрытий.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Удельные тепловые потоки величиной $1-1,5 \cdot 10^6$ Вт/м², достигаемые комбинацией технологических параметров плазменной установки (мощность 24–37 кВт; расход плазмообразующего газа (воздуха) 0,8 л/с; давление – атмосферное), обеспечивают температуру в плазменном реакторе 2750–3400 К, приводящую к испарению из расплава диоксида кремния и образованию его газообразного состояния с последующей конденсацией в виде наночастиц сферической формы, распределенных по размерам от 10 до 300 нм.

2. Термодинамическое моделирование процесса переработки сырьевых материалов подтверждает возможность минимизации попадания примесей в получаемый нанопорошок SiO₂ путем выбора рабочего интервала температур (2750–3400 К). При этом примеси в виде Al₂O₃ еще остаются в конденсированном состоянии, оседая на дне реактора, не попадая в состав итогового нанопорошка, а содержание газообразного FeO₂ минимизируется.

3. Нанопорошки, получаемые при плазменном воздействии на кварцит, обогащенный кварцевый песок и диатомит характеризуются спектральными полосами поглощения в ИК-диапазоне как диоксид кремния (980...1250 см⁻¹, 750...850 см⁻¹) со смещенными, вследствие аморфизации материалов, максимумами пиков (1085 см⁻¹ к 1107–1118 см⁻¹, 798 см⁻¹ к 806–808 см⁻¹). Также наблюдается увеличение доли поглощения в области 980...1250 см⁻¹, что указывает на рост массового содержания SiO₂ в нанопорошках относительно их количества в сырьевых материалах. Кроме того, заметно появление пиков (1627 см⁻¹, 3460 см⁻¹), указывающих на наличие в нанопорошках небольшого количества воды, а значит материалы после плазменной обработки обладают гидрофильными свойствами.

4. Содержание диоксида кремния в исходных материалах влияет на распределение наночастиц по размерам. Наличие 0,04–2 % примесей в природном

кремнеземе приводит к получению плазменно-дуговым методом нанопорошка SiO_2 со средним размером наночастиц 30–40 нм. Увеличение примесей до 20% в сырьевом кремнеземе приводит к увеличению среднего размера частиц до 60–70 нм.

5. Добавка 0,05 мас.% нанопорошка SiO_2 , полученного плазменным методом, в шихту керамического кирпича с содержанием доменного шлама металлургической промышленности обеспечивает увеличение прочностных показателей изделий на 35–38% за счет повышения интенсивности фазообразования муллито- и анортитоподобных соединений, ответственных за прочностные характеристики керамических материалов.

6. Введение в цементную композицию нанопорошка SiO_2 , полученного плазменным методом из диатомита, способствует образованию стабильных и низкоосновных гидросиликатов кальция в процессе гидратации цементного камня и появлению дополнительных центров кристаллизации. Добавка нанодиоксида кремния в количестве 0,03% от массы цемента, на всех стадиях твердения повышает прочность цементного камня на 15–19 % в первые сутки, на 67–71 % на 28 сутки.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НТП – низкотемпературная плазма;

ВЧ – высокочастотный;

СВЧ – сверхвысокочастотный;

EDX – энергодисперсионный рентгеновский анализ;

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;

ИК Фурье-спектроскопия – инфракрасная Фурье-спектроскопия;

отн. ед. – относительные единицы;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия;

КС – кремнеземистое сырье;

БЭТ – Брунауэра - Эмметта – Теллера;

Å – ангстрем;

мас.% – массовый процент;

% об. – процент от объема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов, Д. А. Наноматериалы. Обзор О-102 / Д. А. Карпов, В. Н. Литуновский. – СПб. : ФГУП НИИЭФА им. Д. В. Ефремова, 2007. – 82 с.
2. Абрамчук, Н. С. Нанотехнологии. Азбука для всех / Н. С. Абрамчук [и др.] ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – Изд. 2-е, испр. и доп. – М. : Физматлит, 2010. – 367 с. – ISBN 978-5-9221-1048-8.
3. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси ; под ред. Л. Н. Патрикеева ; пер. с яп. А. В. Хачояна. – 2-е изд. – М. : Бином. Лаб. знаний, 2008. – 134 с. – ISBN 978-5-94774-841-3.
4. Фостер, Н. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / Л. Фостер ; пер. с англ. А. Хачояна. – М.: Техносфера, 2008. – 349 с.– ISBN 978-5-94836-161-1.
5. Суздаев, И. П. Нанотехнология : физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. – 2-е изд., испр. – М. : URSS, 2009. – 589 с. – ISBN 978-5-397-00217-2.
6. Таланов, В. М. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов : учеб. пособие / В. М. Таланов, Г. П. Ерейская, Ю. И. Юзюк. – М. : Акад. Естествознания, 2008. – 389 с. – ISBN 978-5-91327-029-0.
7. Андриевский, Р. А. Наноструктурные материалы : учеб. пособие / Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 178, [1] с. – ISBN 5-7695-2034-5.
8. Бойнович, Л. Б. Дальнодействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л. Б. Бойнович // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 510–528.
9. Чеховой, А.Н. Синергетика наноструктурирования (нанотехнологии для машиностроения) // Прил. к журналу Справочник. Инженерный журн. – 2006. – № 9. – С. 2-24.

10. Чураев, Н. В. Поверхностные силы в нанодисперсиях / Н. В. Чураев, В. Д. Соболев // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, № 6. – С. 839–843.
11. Кабалдин, Ю. Г. Синергетическая модель наноструктурных состояний / Ю. Г. Кабалдин // Вестник машиностроения. – 2008. – № 4. – С. 51–58.
12. Лукашин, А. В. Физические методы синтеза наноматериалов: методические материалы / А. В. Лукашин, А. А. Елисеев. – М. : Факультет наук о материалах МГУ, 2007. – 32 с.
13. Космачев, П. В. Синтез нанодисперсного порошка диоксида кремния в плазменном реакторе при атмосферном давлении / П. В. Космачев, Н. К. Скрипникова // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – С. 148–150.
14. Wang, Y. Bottom-up and top-down approaches to the synthesis of monodispersed spherical colloids of low melting-point metals / Y. Wang, Y. Xia // Nano Letters. – 2004. – Vol. 4, Iss. 10. – P. 2047–2050.
15. Edwards, S. A. The nanotech pioneers: where are they taking us / S. A. Edwards. – Weinheim : Wiley-VCH, 2006 – 257 p. – ISBN: 3527312900.
16. Sanchez, F. Nanotechnology in concrete – a review / F. Sanchez, K. Sobolev // Construction and Building Materials. – 2010. – Vol. 24, Iss. 11. – P. 2060–2071.
17. Ремпель, А. А. Материалы и методы нанотехнологий: учеб. пособие / А. А. Ремпель, А. А. Валеева. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 136 с. – ISBN 978-5-7996-1401-0.
18. Gröhn, A. J. Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: the high-temperature particle residence time / A. J. Gröhn [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53, Iss. 26. – P. 10734–10742.
19. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2004. – 208 с. – ISBN 5-94628-168-2.

20. Rahman, I. A. An optimized sol-gel synthesis of stable primary equivalent silica particles / I. A. Rahman [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2007. – Vol. 294, Iss. 1. – P. 102–110.
21. Messing, G. L. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis / G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi // *Journal of American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76, Iss. 11. – P. 2707–2726.
22. Pratsinis, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders / S. E. Pratsinis // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 1998. – Vol. 24, Iss. 3. – P. 197–219.
23. Strobel, R. Flame aerosol synthesis of smart nanostructured materials / R. Strobel, S. E. Pratsinis // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17 (45). – P. 4743–4756.
24. Teoh, W. Y. Flame spray pyrolysis: an enabling technology for nanoparticles design and fabrication / W. Y. Teoh, R. Amal, L. Mädler // *Nanoscale*. – 2010. – Vol. 2, Iss. 8. – P. 1324–1347.
25. Kammler, H. K. Flame synthesis of nanoparticles / H. K. Kammler, L. Mädler, S. E. Pratsinis // *Chemical Engineering & Technology*. – 2001. – Vol. 24, Iss. 6. – P. 583–596.
26. Stark, W. J. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles / W. J. Stark, S. E. Pratsinis // *Powder Technology*. – 2002. – Vol. 126, Iss. 2. – P. 103–108.
27. Mueller, R. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis / R. Mueller, L. Mädler, S. E. Pratsinis // *Chemical Engineering Science*. – 2003. – Vol. 58, Iss. 10. – P. 1969–1976.
28. Mueller, R. Growth of zirconia particles made by flame spray pyrolysis / R. Mueller [et al.] // *AIChE Journal*. – 2004. – Vol. 50, Iss. 12. – P. 3085–3094.
29. Wegner, K. Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis / K. Wegner [et al.] // *KONA Powder and Particle Journal*. – 2011. – № 29. – P. 251–265.
30. Klabunde, K. J. *Nanoscale materials in chemistry* / K. J. Klabunde. – New York: Wiley-Interscience, 2001. – 285p. – ISBN 9780471383956.

31. Ворожцов, А. Б. Синтез дисперсных металлооксидных материалов. В 2 кн. Кн. 2. Плазмохимический метод получения оксидов титана и циркония / А. Б. Ворожцов [и др.] ; отв. ред. Т. Д. Малиновская. – Томск : Изд-во НТЛ, 2014. – 168 с. – ISBN 978-5-89503-549-8.
32. Тихомиров, И. А. Физика и электрофизика высокочастотного факельного разряда и плазмотроны на его основе / И. А. Тихомиров, В. А. Власов, Ю. Ю. Луценко. – М. : Энергоатомиздат, 2002. – 196 с. – ISBN 5-283-03231-0.
33. Низкотемпературная плазма / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики. В 20 т. Т. 17. Электродуговые генераторы термической плазмы : монография / М.Ф. Жуков [и др.] ; отв. ред. М. Ф. Жуков, И. М. Засыпкин. – Новосибирск : Наука, Сиб. предприятие РАН, 1999. – 711 с. – ISBN 5-02-031247-9.
34. Цветков, Ю. В. Термическая плазма в нанотехнологиях / Ю. В. Цветков // Наука в России. – 2006. – № 2 (152). – С. 4–9.
35. Самохин, А. В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов / А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Цветков // Химия высоких энергий. – 2006. – Т. 40, №2. – С. 120–126.
36. Shigeta, M. Thermal plasmas for nanofabrication / M. Shigeta, A.V. Murphy // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44, №17, 174025
37. Плазменная установка для получения нанодисперсных порошков : пат. 2311225 Рос. Федерация : МПК В01J 19/00 / Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков, Ю. В. ; заявитель и патентообладатель Ин-т металлургии и материаловедениям А. А, Байкова РАН. – № 2006110838/15 ; заявл. 05.04.06 ; опубл. 27.11.07, Бюл. № 33. – 10 с. : ил.
38. Boselli, L. Control of nanoparticle size in RF thermal plasma synthesis of silicon oxide starting from solid and liquid precursors / L. Boselli [et al.] // ISPC 21. – 2013. – P. 1–4.
39. Im, J. H. Synthesis of nano-sized tin oxide powder by argon plasma jet at atmospheric pressure / J. H. Im, J. H. Lee, D. W. Park / Surface & Coatings Technology. – 2008. – Vol. 202, P. 5471–5475.

40. Ушаков, А. В. Получение нанокристаллических материалов при помощи дугового разряда низкого давления / А. В. Ушаков, В. Н. Веселовский, В. Е. Редькин // Достижения науки и техники – развитию Сибирских регионов: материалы Всеросс. научно-практической конф. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2003. – С. 75–79.
41. Определение и обоснование направления исследований в области получения нанодисперсных материалов : отчет о НИР (промежуточ.) – СФУ; Руководитель А. А. Лепешев; ГР № 01201066479; Инв. №02201162138. – Красноярск, 2011. – 124 с.
42. Лепешев, А. А., Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокомпозитов : монография / А.А. Лепешев, А. В. Ушаков, И. В. Карпов ; Сиб. федер. ун-т, Науч.-образоват. центр. – Красноярск : СФУ, 2012. – 328 с. – ISBN 978-5-7638-2502-2.
43. Nell, J. T. The manufacturing of nanoparticles with a plasma process / Nell J. T. [et al.] // The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy. – 2010. – Vol. 10, № 5, P. 231–234.
44. Пушкарев, А. И. Цепные процессы в низкотемпературной плазме / А. И. Пушкарев, Ю. Н. Новоселов, Г. Е. Ремнев ; отв. ред. И. В. Шаманин. – Новосибирск : Наука, 2006. – 221, [4] с. – ISBN 5-02-032536-8.
45. Remnev, G. E. Morphology of particles of nanodispersed titanium dioxide and compositional powder $(\text{SiO}_2)_x(\text{TiO}_2)_{1-x}$ / G. E. Remnev [et al.] // XXIX International Conference of Phenomena in Ionized Gases - Cancun, Mexico, July 12-17. – 2009. – Cancun, 2009. – 4 p. - Режим доступа: <http://www.icpig2009.unam.mx/>
46. Курлов, А. С. Физика и химия карбидов вольфрама / А. С. Курлов, А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2013. – 269 с. – ISBN 978-5-9221-1477-6.
47. Ремпель, А. А. Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов / А. А. Ремпель // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 474–500.

48. Radhip, N. R. Synthesis of silica nanoparticles from malpe beach sand using planetary ball mill method [Electronic resource] / N. R. Radhip [et al.] // *Journal of Pure Applied and Industrial Physics*. – 2015. – Vol. 5 (6). – P. 165–172.
49. Андриевский, Р. А. Порошковое материаловедение / Р. А. Андриевский. – М. : Металлургия, 1991. – 207 с. – ISBN 5-229-00494-0.
50. Аввакумов, Е. Г. Механохимический синтез дисперсных оксидных материалов различного функционального назначения / Е. Г. Аввакумов [и др.] // Вторая Всеросс. конф. по наноматериалам «НАНО 2007» : тез. докл. – Новосибирск, 2007. – С. 321.
51. Аввакумов, Е. Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / Е. Г. Аввакумов, А. А. Гусев ; отв. ред. Н. З. Ляхов. – Новосибирск : Гео, 2009. – 153, [2] с. – ISBN 978-5-9747-0161-0.
52. Зырянов, В. В. Механохимическая керамическая технология: возможности и перспективы / В. В. Зырянов // *Механохимический синтез в неорганической химии* : сб. науч. тр. ; отв. ред. Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, Сиб. отделение, 1991. – С. 102–125.
53. Zyryanov, V. V. Processing of oxide ceramic powders for nanomaterials using high-energy planetary mills / V. V. Zyryanov // *Interceram*. – 2003. – Vol. 52, № 1. – P. 22–27.
54. Zyryanov, V. V. Mechanochemical synthesis of complex oxides / V. V. Zyryanov // *Russian Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 77, Iss. 2. – P. 105-135.
55. Луханин, М. В. Исследование механохимического синтеза как метода получения нанодисперсных частиц сложных оксидов (на примере получения муллита) / М. В. Луханин, С. И. Павленко, Е. Г. Аввакумов // *Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук : отделение металлургии* : сб. науч. тр. – Новокузнецк : Сибирский гос. индустриальный ун-т, 2009. – Вып. 23. – С. 136–146.
56. Павлова, С. С. Получение и исследование нанопорошков оксидных бронз переходных металлов / С. С. Павлова, М. К. Котванова, Э. Х. Ильясова // *Вестник Югорского государственного университета*. – 2010. – Вып. 4 (19). – С. 84–87.

57. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий : монография / В. В. Болдырев [и др.] ; отв. ред. Е. Г. Аввакумов ; Российская акад. наук, Сиб. отд.-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии [и др]. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2009. – 343 с. – (Интеграционные проекты СО РАН; вып. 19). – ISBN 978-5-7692-0669-6.
58. Rahman, I. Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites – a review / I. Rahman, V. Padavettan // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – Vol. 2012. – P. 1 – 15.
59. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния : пат. 2067077 Рос. Федерация : МПК С01В 33/18 / Лукашов В. П., Бардаханов С. П., Салимов Р. А., Корчагин А. И., Фадеев С. Н., Лаврухин А. В. ; заявитель и патентообладатель Бардаханов С. П. – № 94002568/26; заявл. 26.01.94; опубл. 27.09.96, Бюл. № 27. – 10 с. : ил.
60. Архипов, В. В. Формирование наноструктур импульсным напылением / В. В. Архипов [и др.] // *Нанотехника*. – 2008. – № 2 (14). – С. 50–61.
61. Бардаханов, С. П. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении / С. П. Бардаханов [и др.] // *Доклады академии наук*. – 2006. – Т. 409, № 3. – С. 320–323.
62. Lysenko, V. I. Possibilities of production of nanopowders with high power ELV electron accelerator / V. I. Lysenko [et al.] // *Bulletin of Materials Science*. – 2011. – Vol. 34, № 4. – P. 677–681.
63. Бардаханов, С. П. Применение мощных ускорителей типа ЭЛВ для получения нанопорошков / С. П. Бардаханов [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-физические исследования*. – 2008. – № 5. – С. 165–168.
64. *Nanotechnology: molecularly designed materials* / ad. by G. M. Chow, K. E. Gonsalves. – ACS : Washington, DC, 1996. – 413 p.
65. El-Shall, M. S. Synthesis of nanoscale metal oxide particles using laser vaporization / condensation in a diffusion cloud chamber / M. S. El-Shall [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, № 12. – P. 3067–3070.

66. El-Shall, M. S. Synthesis and characterization of nanoscale zinc oxide particles: I. laser vaporization / condensation technique / M. S. El-Shall [et al.] // *Nanostructured Materials*. – 1995. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 297–300.
67. Гусев, А. И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М. : Физматлит, 2000. – 222 с., [1] с. – ISBN 5-9221-0075-0.
68. Oliver, J. B. Optimization of laser-damage resistance of evaporated hafnia films at 351 nm / J. B. Oliver [et. al] // *Laser-Induced Damage in Optical Materials*. – 2008. – Vol. 7132. – P. 71320J.
69. Аньшаков, А. С. Электротехнологические установки для плазменно-термической обработки материалов : учеб. пособие с грифом УМО / А. С. Аньшаков, [и др.]. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. – 126 с. – ISBN 978-5-93057-602-3.
70. Gomez, E. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review / E. Gomez [et al.] // *Journal of hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 161, Iss. 2. – P. 614–626.
71. Цветков, Д. С. Термодинамика и структура твердого тела: практикум : практикум / Д. С. Цветков. – Екатеринбург : Изд-во Урал-го ун-та, 2012 . – 129 с. – ISBN 978-5-7996-0808-8
72. Брошюра компании Evonik [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.aerosil.com/product/aerosil/en/services/downloads/Pages/brochures.aspx>
73. AEROSIL® fumed silica [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.aerosil.com/product/aerosil>
74. Cherepanov, A. N. Modifying structure and properties of nickel alloys by nanostructured composite powders / A. N. Cherepanov, V. E. Ovcharenko, G. Liu [et al.] // *Thermophysics and aeromechanics*. – 2015. – Vol. 22, Iss. 1 – P. 127–132.
75. Cherepanov, A. N. Effect of nanostructured composite powders on the structure and strength properties of the high-temperature inconel 718 alloy / A. N.Cherepanov, V. E. Ovcharenko // *Physics of metals and metallography* – 2015. – Vol. 116, Iss. 12. – P. 1279–1284.

76. Ovcharenko, V. E. Nanostructured Hardening of Hard Alloys Surface Layers Through Electron Irradiation in Heavy Inert Gas Plasma Conditions / V. E. Ovcharenko, Yu. F. Ivanov, K. V. Ivanov [et al.] // IOP Conference Series. – Materials Science and Engineering – 2016. – Vol. 142 – P. 012093.
77. Gaitero, J. J. Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles / J. J. Gaitero, I. Campillo, A. Guerrero // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38, Iss. 9. – P. 1112–1118.
78. Ferrada, M.G. U-Silice ISO-14001: Silice a Favor del Medio Ambiente / M. G. Ferrada [et al.] // XIV Jornadas Chilenas del Hormigon, Valdivia, Chili, 2003.
79. M. Collepari, J. J. Ogoumah-Olagot, U. Skarp and R. Troli, “Influence of Amorphous Colloidal Silica on the Properties of Self-Compacting Concretes”; pp 473-483 in Proceedings of the International conference: Challenges in Concrete Construction–Innovations and developments in Concrete Materials and construction (Dundee, U.K.,2002).
80. M. Collepari, U.Skarp and R. Troli, Optimization Silica fume, Fly Ash and Amorphous Nano-Silica in Superplasticized High-Performance Concretes; P.495-506 in Proceedings of 8th CANMET/ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP -221 (Las Vegas, Nev., 2004).
81. Li, H. Microstructure of cement mortar with nano-particles / H. Li [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2004. – Vol. 35, Iss. 2. – P. 185–189.
82. Li, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂ / G. Li // Cement and Concrete Research. – 2004. – Vol. 34, Iss. 6. – P. 1043–1049.
83. Jo, B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles / B. Jo [et al.] // Construction and Building Materials. – 2007. – Vol. 21, Iss. 6. – P. 1351–1355.
84. Flores-Vivian, I. The use of nanoparticles to improve the performance of concrete / I. Flores-Vivian [et al.] // Proc. of Nanocon 2013, Brno, Czech republic. – 2013.
85. Domun, N. Improving the fracture toughness and the strength of epoxy using nanomaterials – a review of the current status / N. Domun [et al.] // Nanoscale. – 2015. – Vol. 7, Iss. 23. – P. 10294–10329.

86. Rodriguez, J. G. I. Nanofiller effect on the glass transition of a polyurethane / J. G. I. Rodriguez [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – Vol. 87, Iss. 1. – P. 45–47.
87. Kang, S. Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalized nanosilica particles obtained via sol–gel process / S. Kang [et al.] // *Polymer*. – 2001. – Vol. 42, Iss. 3. – P. 879–887.
88. Yao, X. F. Macro/microscopic fracture characterizations of SiO₂/epoxy nanocomposites / X. F. Yao, D. Zhou, H. Y. Yeh // *Aerospace Science and Technology*. – 2008. – Vol. 12, Iss. 3. – P. 223–230.
89. Liu, W. D. Preparation and dielectric properties of polyimide/silica nanocomposite films prepared from sol–gel and blending process / W. D. Liu [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2007. – Vol. 18, Iss. 7. – P. 522–528.
90. Zhang, H. Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content / H. Zhang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, Iss. 7. – P. 1833–1842.
91. Vega-Baudrit, J. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives / J. Vega-Baudrit [et al.] // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. – 2006. – Vol. 26, Iss. 5. – P. 378–387.
92. Kwon, S. C. Thermo-viscoelastic properties of silica particulate-reinforced epoxy composites: Considered in terms of the particle packing model / S. C. Kwon [et al.] // *Acta Materialia*. – 2006. – Vol. 54, Iss. 12. – P. 3369–3374..
93. Preghenella, M. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites / M. Preghenella, A. Pegoretti, C. Migliaresi // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, Iss. 26. – P. 12065–12072.
94. Bondioli, F. Epoxy-silica nanocomposites: preparation, experimental characterization, and modeling / F. Bondioli [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 97, Iss. 6. – P. 2382–2386.
95. Ragosta, G. Epoxy-silica particulate nanocomposites: Chemical interactions, reinforcement and fracture toughness / G. Ragosta [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, Iss. 23. – P. 10506–10516.

96. Liu, Y. L. Preparation and thermal properties of epoxy-silica nanocomposites from nanoscale colloidal silica / Y. L. Liu [et al.] // *Polymer*. – 2003. – Vol. 44, Iss. 18. – P. 5159–5167.
97. Yu, Y. Y. Transparent organic–inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica / Y. Y. Yu, W. C. Chen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2003. – Vol. 82, Iss. 2. – P. 388–395.
98. Wang, H. Combined effects of silica filler and its interface in epoxy resin / H. Wang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, Iss. 17. – P. 4369–4377.
99. Zhang, M. Q. Effect of particle surface treatment on the tribological performance of epoxy based nanocomposites / M. Q. Zhang [et al.] // *Wear*. – 2002. – Vol. 253, Iss. 9–10. – P. 1086–1093.
100. Chen, Y. Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane / Y. Chen [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – Vol. 279, Iss. 2. – P. 370–378.
101. Naka, Y. One-pot synthesis of organo-functionalized monodisperse silica particles in W/O microemulsion and the effect of functional groups on addition into polystyrene / Y. Naka, Y. Komori, H. Yoshitake // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2010. – Vol. 361, Iss. 1–3. – P. 162–168.
102. Gao, X. Synthesis and characterization of polyurethane/SiO₂ nanocomposites / X. Gao [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, Iss. 10. – P. 4719–4724.
103. Palza, H. Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles / H. Palza, R. Vergara, P. Zapata // *Composites Science and Technology*. – 2011. – Vol. 71, Iss. 4. – P. 535–540.
104. Jang, H. D. Preparation of hydrophobic nanostructured silica particles by aerosol assisted self-assembly / H. D. Jang [et al.] // *Proceedings of 10th IEEE Conference on Nanotechnology, NANO 2010*. – 2010. – P. 511–514.
105. Бардаханов, С. П. Синтез гидрофобизированных нанопорошков диоксида кремния / С. П. Бардаханов [и др.] // *Вестник НГУ. Серия: Физика*. – 2013. – Т. 8, вып. 1. – С. 92–98.

106. Zhao, Y. Fabrication of super-hydrophobic surfaces with long-term stability / Y. Zhao [et al.] // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2011. – Vol. 32, Iss. 7. – P. 969–973.
107. Petrovicova, E. Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. II. Mechanical and barrier properties / E. Petrovicova [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2000. – Vol. 78, Iss. 13. – P. 2272–2289.
108. Sviridenok, A. I. Tribological properties of thin coatings based on epilams modified by nanosized silica / A. I. Sviridenok [et al.] // *Journal of Friction and Wear*. – 2014. – Vol. 35, Iss. 3. P. 161–169.
109. Lai, S. Q. The effect of silica size on the friction and wear behaviors of polyimide/silica hybrids by sol–gel processing / S.-Q. Lai [et al.] // *Wear*. – 2007. – Vol. 262, Iss. 9-10. – P. 1048–1055.
110. Fukubayashi, Y. Porous Polyimide-Silica Composite: A New Thermal Resistant Flexible Material / Y. Fukubayashi, S.Yoda // *MRS Proc.*– 2014. – P.1645
111. Ponyrko, S. High-Tg, heat resistant epoxy–silica hybrids with a low content of silica generated by nonaqueous sol–gel process / S. Ponyrko [et al.] // *Journal of Applied Polymer science*. – 2014. – Vol. 131, Iss. 20.
112. Skachkova, V. K. Optically transparent heat-resistant nanocomposites based on epoxy resin and silicon dioxide / V. K. Skachkova [et al.] // *Nanotechnologies in Russia*. – 2013. – Vol. 8, Iss. 1–2. – P. 92–98.
113. Yaghoubi, H. Influence of nano silica on properties and microstructure of high alumina ultra-low cement refractory castables / H. Yaghoubi [et al.] // *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 9, № 2. – P. 50–58.
114. Vlasov, V. Obtaining Heat-Resistant Materials with the use of Silica Nanoparticles / V. Vlasov, P. Kosmachev, N. Skripnikova, V. Otmahov, K. Bezukhov // *Key Engineering Materials*. – 2016. – Vol. 683. – P. 150–155.
115. Погребенков, В. М. Технология тонкой и строительной керамики: учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. / В. М. Погребенков, В. В. Горбатенко, Т. В. Вакалова ; Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: 2005. – 109 с.

116. Томас, Г. Просвечивающая электронная микроскопия материалов / Г. Томас, М. Дж. Гориндж ; пер. с англ. под ред. Б. К. Вайнштейна. – М. : Наука, 1983. – 317 с.
117. Пилянкевич, А. Н. Электронные микроскопы / А. Н. Пилянкевич, А. М. Климовицкий. – Киев : Техніка, 1976. – 165 с.
118. Проведение структурных исследований методами ПЭМ и РЭМ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ckp.tsu.ru/services/22/825/>
119. Клопотов, А. А. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении : учеб. пособие / А. А. Клопотов [и др.]. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2012. – 276 с. – ISBN 978-5-93057-457-9.
120. Кузмичева, Г. М. Порошковая дифрактометрия в материаловедении : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1. / Г. М. Кузмичева. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2005. – 84 с.
121. Китайгородский, А. И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А. И. Китайгородский ; ред. Е. В. Кузнецова ; тех. ред. Н. Я. Мурашова. – М. ; Л. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1952. – 588 с.
122. Rietveld, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement // *Acta Crystallographica*. – 1967. – Vol. 22, Iss. 1. – P. 151–152.
123. Kraus, W. POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus and G. Nolze // *Journal of Applied Crystallography* – 1996. – Vol,29. –P. 301-303.
124. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / пер. с англ. Р. С. Гвоздовер, Л. Ф. Комоловой. В 2 кн. Кн. 1. / Дж. Гоулдстейн [и др.]. – М. : Мир, 1984. – 303 с.
125. Малви, Т. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Т. Малви [и др.] ; под ред. В. Скотта, Г. Лава ; перевод с англ. и предисл. А. И. Козленкова. – М. : Мир, 1986. – 351, [1] с.
126. Брошюра компании Bruker [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.bruker.com/ru/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/eds-wds-ebsd-sem-micro-xrf-and-sem-micro-ct/quantax-eds-for-sem/overview.html>

127. Серия анализаторов размеров частиц Mastersizer [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.malvern.com/ru/products/product-range/mastersizer-range>
128. Наумов, В. Н. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. пособие / В.Н. Наумов, В.А. Малов, О.Н. Еронько, Е.Е. Бибики – СПб: СПбГТИ (ТУ). 2007.– 146 с
129. Королев, Е. В. Параметры ультразвука для гомогенизации дисперсных систем с наноразмерными модификаторами / Е. В. Королев, М. И. Кувшинова // Строительные материалы. – 2010. – № 9. – С. 85–88.
130. Вячеславов, А. С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов : методическая разработка / А. С. Вячеславов, М. Ефремова. – М. : Факультет наук о материалах МГУ, 2011. – 65 с.
131. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // Journal of American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60, Iss. 2. – P. 309–319.
132. NOVA operating manual, «Quantachrome Instruments», 2005.
133. Abdali, A. Hybrid microwave-plasma hot-wall reactor for synthesis of silica nanoparticles under well-controlled conditions / A. Abdali [et al] // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.– 2010. – Vol. 12, Is. 3., P.440-444.
134. Кросс, А. Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А. Д. Кросс ; перевод с англ. канд. хим. наук Ю. А. Пентина. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 111 с.
135. Ефимова, А. И. Инфракрасная фурье-спектрометрия : учеб. пособие / А. И. Ефимова [и др.]. – М. : Физический факультет МГУ, 2008. – 133 с.
136. Низкотемпературная плазма / АН СССР. Сиб. отд-ние. Ин-т теплофизики. В 20 т. Т. 20. Генерация низкотемпературной плазмы и плазменные технологии. Проблемы и перспективы : монография / Г. Ю. Даутов [и др.] ; отв. ред. В. М. Фомин, И. М. Засыпкин. – Новосибирск : Наука, Сиб. изд-во, 2004. – 464 с. – ISBN ISBN 5-02-032087-0.

137. Буйновский, А. С. Термодинамическое моделирование плазмохимического процесса синтеза дисперсных оксидов металлов / А.С. Буйновский [и др.] Известия вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8. – С. 111–112.
138. Плазменная установка для переработки тугоплавких силикатсодержащих материалов: пат. 169047 Рос. Федерация : МПК C03B 37/00, C03B 5/16 / Власов В. А., Космачев П. В., Скрипникова Н. К., Волокитин Г. Г., Шеховцов В. В., Есенов Н. С. ; заявитель и патентообладатель Том. гос. архит.-строит. ун-т. – № 2016142147 ; заявл. 26.10.16 ; опубл. 02.03.17, Бюл. №7.
139. Способ получения нанопорошка диоксида кремния : пат. 2588208 Рос. Федерация : МПК C01B 33/18, B28B 3/00 / Власов В. А., Космачев П. В., Скрипникова Н. К., Волокитин Г. Г., Волокитин О. Г., Безухов К. А. ; заявитель и патентообладатель Том. гос. архит.-строит. ун-т. – № 2015115440/05 ; заявл. 23.04.15 ; опубл. 27.06.16, Бюл. №18.
140. Космачев, П. В. Исследование структуры и свойств нанопорошка SiO_2 полученного плазменным методом из природных высококремнеземистых сырьевых материалов / П. В. Космачев, В. А. Власов, Н. К. Скрипникова // Известия вузов. Физика. – 2017. – Т. 60, № 2. – С. 46–50.
141. Kosmachev, P. Technological aspects of obtaining SiO_2 nanoparticles / P. Kosmachev, V. Vlasov, N. Skripnikova // AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1800, – P. 020016-1–020016-5.
142. Kosmachev, P. V. Silica nanoparticles produced by DC arc plasma from a solid raw materials // IOP Conf. Series: Journal of Physics / P. V. Kosmachev, V. A. Vlasov, N. K. Skripnikova. –2017, Vol. 830, Iss. 1012122.
143. Ненашева, Д. Р. Исследование морфологии нанопорошка SiO_2 полученного плазменным методом из кварцевого песка / Д. Р. Ненашева, П. В. Космачев // Материалы 63-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2017. – С. 698–700.
144. Космачев, П. В. Получение наноразмерного диоксида кремния в плазме дугового разряда / П. В. Космачев // Перспективы развития фундаментальных

наук : сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2017. – С. 171–173.

145. Космачев, П. В. Получение наноразмерного оксида кремния сублимацией кремнеземсодержащего сырья в плазменном потоке / П. В. Космачев, В. А. Власов, Н. К. Скрипникова, Г. Г. Волокитин // Газоразрядная плазма и ее применение : тезисы докладов XIII Международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика М. Ф. Жукова. – Новосибирск, 2017. – С. 86.

146. Космачев, П. В. Синтез нанопорошка диоксида кремния в плазме электродугового разряда / П. В. Космачев // Наука. Технологии. Инновации : сборник научных трудов : в 9 ч. – Новосибирск, 2016. – Ч. 5. – С. 19–20.

147. Ненашева, Д. Р. Получение нанодисперсного порошка диоксида кремния из кварцевого песка при помощи низкотемпературной плазмы / Д. Р. Ненашева, П. В. Космачев // Материалы 62-й Университетской научно-технической конференции студентов и молодых ученых. – Томск, 2016. – С. 1041–1043.

148. Волокитин, Г. Г. Исследование процессов плавления кварцевого песка с помощью энергии низкотемпературной плазмы / Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, О. Г. Волокитин, А. В. Бадеников, П. В. Космачев, В. В. Шеховцов // Инновационные технологии в науке и образовании : материалы 4-й международной научно-практической конференции. – Улан-Удэ, 2015. – С. 98–104.

149. Власов, В. А. Технологические аспекты получения наночастиц диоксида кремния / В. А. Власов, П. В. Космачев, Н. К. Скрипникова // Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине : сборник тезисов докладов VII Международной научно-практической конференции. – Томск, 2015. – С. 161.

150. Musić, S. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties / S. Musić, N. Filipović-Vinceković, L. Sekovanić // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2011. – Vol. 28, №1. – P. 89–94.

151. Лебедев, А. А. О полиморфизме и отжиге стекла / А. А. Лебедев // Труды ГОИ. – 1921. – Т. 2. № 10. – С. 1–20.

152. Горшков, В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В.С. Горшков, В.Г. Савельев, Н.Ф. Федоров. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
153. Ojovan, M. I. Glass formation in amorphous SiO_2 as a percolation phase transition in a system of network defects / M. I. Ojovan // *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. – 2004. – Vol. 79, Iss. 12. – P. 632–634.
154. Haynes, W. M., *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (92nd ed.) / W. M. Haynes // Boca Raton, FL: CRC Press. – 2011. – 2656 p. – ISBN 1439855110.
155. Vlasov, V. A. Calculation of the melting process of a quartz particle under low-temperature plasma conditions / V. A. Vlasov [et al.] // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2016. – Т. 89., № 1.– С. 152-156.
156. Тихонов, В. А. Практикум по химии кремния и физической химии силикатов : учеб. пособие для вузов / В. А. Тихонов [и др.].– Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1965. – 292 с.
157. Способ получения наноразмерных оксидов металлов из металлоорганических прекурсоров : пат. 2526552 Рос. Федерация : МПК С01В 13/14, С01G 1/02, В82В 3/00, В82У 40/00 / Сазонов Р. В., Пономарев Д. В., Ремнев Г. Е., Холодная Г. Е. ; заявитель и патентообладатель Нац. исслед. Том. политех. ун-та. – № 2012154442/05 ; заявл. 17.12.12 ; опубл. 27.08.14, Бюл. №24.
158. Demyanenko O. Peculiarities of silica additives application in building mixes production / O. Demyanenko [et al.] // *AIP Conf. Proc.* . – 2017. – Vol. 1800, P. 020010.
159. Космачев, П. В. Применение нанодисперсного SiO_2 для получения обжиговых строительных материалов с отходами металлургической промышленности / П. В. Космачев, М. А. Семеновых // *Проблемы эффективного использования научного потенциала общества : сборник статей Международной научно-практической конференции*. – Уфа, 2017. – С. 28–31.
160. Космачев, П. В. Композиционные материалы на основе цемента с нанодисперсным диоксидом кремния / П. В. Космачев, О. В. Демьяненко, В. А. Власов, Н. О. Копаница, Н. К. Скрипникова // *Вестник ТГАСУ*. – 2017. – № 4 (63). – С. 139–146.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Документы об использовании результатов диссертационной работы

Приложение 1. Акт о проведении опытно-промышленных испытаний сухих строительных смесей

УТВЕРЖДАЮ
 Директор ООО «ИСЦ «Стройпроект»
 С.Л. Капарулин
 « 2017 г.
 г. Томск



АКТ о проведении опытно-промышленных испытаний сухих строительных смесей

Комиссия в составе главного инженера Ермакова Ю.А., со стороны ООО «ИСЦ «Стройпроект»», профессора кафедры ПМиМ, д.т.н. Скрипниковой Н.К., аспиранта кафедры ПМиМ Космачева П.В., со стороны ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет» составила настоящий акт о том, что в период с 15.03.2017 по 18.06.2017 на базе ООО «ИСЦ «Стройпроект» была выпущена партия сухой строительной смеси с модифицирующей добавкой на основе нанопорошка диоксида кремния. Добавка разработана на кафедре прикладной механики и материаловедения ТГАСУ и получена в лабораторных условиях в необходимом количестве

Для приготовления сухой строительной смеси были использованы следующие сырьевые материалы:

- портландцемент 400 Д0, ЦЕМ I;
- песок строительный Кудровского месторождения Томской области по ГОСТ 8736-93;
- добавка нанопорошка SiO₂.

Добавка нанопорошка SiO₂ была получена плазменным методом из высококремнеземистых материалов в лабораторной установке на основе дугового плазмотрона.

Для приготовления смесей использовались составы, приведенные в табл. 1.

Таблица 1. – Составы для получения сухих строительных смесей

	Материалы	Расход на тонну, кг
1 (контрольный)	Портландцемент	250,0
	Песок	750,0
2	Портландцемент	242,5
	Песок	750,0
	Нанопорошок SiO ₂	7,5

Дозирование сырьевых материалов осуществлялось по массе. Сухую смесь готовили в циклическом смесителе принудительного действия EUROMIX 600.300/300M, перемешивание осуществлялось в течение 5 мин.

Для гомогенного распределения наночастиц в объёме цементного теста, цемент с добавкой предварительно перемешивали в смесителе гравитационного типа.

От каждой партии были отобраны пробы и проведены испытания строительной смеси на соответствие требованиям 31357-2007. Испытания проводились в лаборатории ИЦ «Стромтест» ТГАСУ (аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21.СМ69).

Свойства полученных по стандартной методике образцов (средние значения из 5 образцов каждого состава) представлены в таблице 2




Таблица 2. – Прочностные показатели затвердевшего раствора

Состав	Прочность при сжатии, МПа		
	1 сутки	7 суток	28 суток
1 (контрольный)	27	31	34
2	32	41	58

Результаты, приведенные в таблице 2, подтверждают ранее полученные данные об эффективности применения модифицирующих добавок на основе нанопорошка диоксида кремния на свойства цементной смеси. Полученные сухие смеси превышают требованиям по прочности ГОСТ 31357-2007. Полученные смеси рекомендованы к производству и использованию для проведения кладочных работ на строительных объектах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведённые опытно-промышленные испытания подтвердили достоверность результатов проведенных исследований по получению сухих строительных смесей с использованием добавок на основе нанопорошка диоксида кремния полученного плазменным методом. Предложенная технология получения сухих смесей внедрена в ООО «ИСЦ «Стройпроект».


 _____ Ермаков Ю.А.

 _____ Скрипникова Н.К.

 _____ Космачев П.В.

Приложение 2. Акт о внедрении в учебный процесс экспериментальной плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния

УТВЕРЖДАЮ
 Проректор по УР Томского
 государственного архитектурно-
 строительного университета
 _____ С.Н. Постников
 « _____ » 2017 г.



АКТ о внедрении в учебный процесс экспериментальной плазменной установки для получения нанопорошка диоксида кремния

Настоящим актом подтверждается, что разработанная на кафедре прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета на основании аспирантской подготовки и учебного плана по специальности 08.03.01. – «Строительство» экспериментальная установка для получения нанопорошка диоксида кремния внедрена в научно-исследовательскую работу и учебный процесс по дисциплинам «Плазменные технологии», «Новые строительные материалы, полученные по плазменной технологии», «Плазмохимия». Установка используется для учебной подготовки бакалавров и магистров, проведения лабораторных работ, наработки опытных партий нанопорошка диоксида кремния для применения их в строительных материалах.

Представители ТГАСУ:

Зав. каф. ПМиМ, д.т.н., профессор
 _____ Г.Г. Волокитин,
 Руководитель работ, д.ф.-м.н., профессор
 _____ В.А. Власов,
 Ответственный исполнитель
 ассистент каф. ПМиМ
 _____ П.В. Космачев