

Еремина Наталия Владимировна

**ОГНЕЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ЖИДКОГО СТЕКЛА И МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ
ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ**

05.17.11 – технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов.

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2007

Работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук,
профессор
Аввакумов Евгений Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Плетнев Петр Михайлович

доктор химических наук
Полубояров Владимир Александрович

Ведущая организация: Ивановский государственный химико-технологический университет, г.Иваново

Защита диссертации состоится « 27 » февраля 2007 года в 14 ч 30 мин на заседании диссертационного Совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « 26 » января 2007 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы В современных условиях важное значение имеет массовая противопожарная профилактика, которая должна обеспечиваться новым поколением экологически безопасных, рентабельных огнезащитных композиций (ОК) с высокими эксплуатационными показателями. Используемые для этого составы после нанесения на поверхность горючих материалов повышают их огнестойкость, а для металлов замедляют прогрев и развитие пластических деформаций в очаге пожара. Жидкое стекло (ЖС), как основа таких композиций почти с 50-ти летней практикой применения в качестве связующего, соответствует всем требованиям по экологии, сырьевой обеспеченности и возможности применения низкочастотных технологий. При температурном воздействии жидкое стекло образует пенообразное покрытие, что позволяет в совокупности со специальными добавками получить определенный уровень огнезащитных свойств. Улучшение свойств жидкого стекла и композиций на его основе, в основном достигается использованием модифицирующих добавок и наполнителей с разной химической активностью. Однако сложные топочимические процессы твердения жидкого стекла не позволяют выйти на необходимый уровень свойств, особенно по группе эксплуатационных параметров. Изменение химической активности порошкообразных сред методами механической активации во многих случаях дает положительный результат, но применительно к жидкостекляным огнезащитным композициям практически не рассматривалось.

Работа выполнена по плану НИР Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (проект 4.11, постановление Президиума СО РАН от 18.03.2004 г №99).

Цель работы Разработка составов и технологии получения огнезащитных композиций на основе жидкого стекла и механически активированных оксидов алюминия и магния.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование влияния механической активации оксидов на адгезионные свойства жидкостекляных композиций.
2. Изучение химических превращений при твердении и высокотемпературной обработке композиций.
3. Определение энергии активации процессов смачивания частиц наполнителя связующим и твердения композиций.
4. Изучение влияния карбамида на физико-химические процессы в композициях с механически активированными оксидами.
5. Разработка составов и технологических режимов получения силикатных огнезащитных композиций на основе механически активированных порошков и функциональных добавок.

Научная новизна полученных результатов состоит в следующем:

1. Установлено, что механическая активация наполнителей: Al_2O_3 и MgO улучшает основные технологические параметры огнезащитных жидкостекляных композиций (увеличивает жизнеспособность композиций,

повышает адгезию и долговечность покрытий, понижает температуропроводность покрытий).

2. Показано, что сорбция ион-силикатов механически активированной поверхностью частиц Al_2O_3 происходит за счет образования координационной связи между Al^{3+} частицы и O^{2-} силоксановых звеньев жидкого стекла.
3. Разработана модель модифицирования композиции карбамидом, включающая сорбцию амидной группы катионами поверхности частиц с увеличением координационного числа азота и вхождением в полимер-ион в реакции поликонденсации.
4. Установлена стадийность процессов при высокотемпературной обработке жидкостекольных композиций с механически активированными оксидами алюминия и магния, включающая дегидратацию, аморфизацию жидкого стекла, гетеродиффузионный обмен катионами между реагентами и синтез продуктов.

Практическая ценность работы Предложены составы и технологическая схема получения эффективных огнезащитных композиций по древесине и металлу на основе жидкого стекла и механически активированных оксидов алюминия и магния. Результаты работы внедрены на ТОО «Корунд Ltd» (г. Усть-Каменогорск).

На защиту выносятся:

- результаты исследования процессов смачивания наполнителей жидким стеклом и твердения композиций с механически активированными Al_2O_3 и MgO , на основании которых улучшены характеристики покрытия;
- модель модифицирования жидкого стекла карбамидом;
- стадийность химических процессов, протекающих в жидкостекольных композициях при термообработке до высоких температур;
- состав и основы технологии получения силикатных огнезащитных композиций с механически активированными оксидами магния и алюминия.

Апробация работы Результаты работы докладывались на конференциях: «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 16-18 August, 2001); VI Всероссийская (международная) конференция «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (Томск, 19-23 августа, 2002); X APAM Topical Seminar and III Conference «Materials of Siberia» «Nanoscience and Technology» (Novosibirsk, June 2-6, 2003); Fourth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (Braunschweig, Germany, September 7-11, 2003); VIII International Conference on Sintering and II International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies «Mechanochemical Synthesis and Sintering» (Novosibirsk, June 14-18, 2004); V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (Novosibirsk, Russia, July 3-6, 2006); III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2-4 сентября, 2004); IV Всероссийская (международная) научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 11-16 сентября, 2006); «Молодые ученые – 10-летию независимости Казахстана». Международная конференция (Алматы, 2001).

Публикации Результаты диссертации представлены в 13 работах, опубликованных в российских и зарубежных научных журналах, сборниках,

трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций. На разработку получено 3 патента.

Личный вклад соискателя заключается в участии в постановке задачи, проведении экспериментов и обсуждении результатов. Приведенные в диссертации результаты получены либо самим автором, либо при его непосредственном участии.

Объем работы Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы и приложений. Общий объем диссертации 120 страниц (включая 32 рисунка, 11 таблиц, 1 схему, 113 библиографических ссылок).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждена научная и практическая актуальность, сформулированы цели, задачи и выносимые на защиту основные положения работы.

В первой главе в объеме рассматриваемых вопросов по жидкому стеклу и механически активированным наполнителям, приводится обзор свойств растворимых щелочных силикатов, закономерностей основных процессов, протекающих в жидкостекольных композициях в зависимости от их состава и состояния, влияние модифицирования карбамидом, а так же методам активирования минеральных порошков и влияние механической активации на свойства. По результатам анализа публикаций обосновывается выбор направления исследований и практического применения жидкостекольных огнезащитных композиций.

Во второй главе содержатся сведения об экспериментальных методиках и материалах, использованных в работе. Наполнителями в составе композиций были взяты оксидные формы магния и алюминия, обладающие разной химической активностью по отношению к жидкому стеклу. Для состава Al - O наиболее активным наполнителем был $\text{Al}(\text{OH})_3$. Глинозем состава $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 100 мас. % (марка ГК) относился к химически инертным наполнителям. В глиноземе марки Г-00 совместно содержались фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 25 мас. % и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - 75 мас. %. В наполнителях состава Mg - O, более активный содержал $\text{Mg}(\text{OH})_2$, а пассивный - монофазный порошок MgO. В MgO технической чистоты ($\text{MgO}_{\text{тех}}$), производства завода «Красный химик», по данным рентгенофазового анализа содержались совместно 60 мас. % - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и 40 мас. % - MgO.

Наполнители близкого химического состава, но с широким диапазоном химической активности по отношению к жидкому стеклу, в дальнейшем должны были способствовать получению более полных представлений о влиянии механической активации на процессы в жидкостекольных композициях. Для механической активации использовали препараты, содержащие как активные, так и пассивные фазовые формы, соответственно α - и γ - Al_2O_3 в глиноземе Г-00, а также MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в MgO технической чистоты.

Выбор связующего для композиций объяснялся возможностью наиболее полного накопления воды в гидратационном окружении катиона. Установлено, что для Na^+ доля кристаллизационно-связанной воды гораздо выше чем для K^+ ,

поэтому связующим было взято жидкое натриевое стекло с силикатным модулем 2,8 и плотностью 1340 кг/м^3 .

Для исследования процессов, происходящих при смешении оксидов с жидким стеклом, измеряли адгезию в затвердевших композициях. Как интегральный метод анализа адгезия дает сведения о совокупности параметров состояния пленки покрытия. Готовые композиции наносилась на деревянный образец стандартного размера. Толщина слоя составляла 0,5 мм, что обеспечивало максимальное значение адгезии. После полного высыхания образец разрывали на установке, определяя растяжение тарированной пружины в момент разрыва покрытия. Относительная ошибка измерений не превышала 5% при доверительной вероятности результата 0,95 и числе повторных измерений не менее трех. Концентрационная зависимость адгезии от содержания наполнителя обнаруживает переход от когезионного типа разрушения пленки при малых концентрациях к адгезионному при 52 об. %. Данный состав обладал максимальной адгезией и использовался при получении композиций. Модифицировали жидкое стекло добавкой карбамида, часто применяемой в растворах силикатных композиций.

Механическую активацию оксидов проводили в лабораторной планетарно-центробежной мельнице в гуммированных барабанах с корундовыми шарами при соотношении материал/шары – 1/3 и ускорении вращения барабанов 18g. Активировали оксиды на воздухе и в воде, что оказывало разное влияние на процессы разрушения и агрегирования порошков. В композиции вводили предварительно активированные порошки. Из-за высокой вязкости жидкого стекла его совместная механическая активация с наполнителем не проводилась. Степень диспергирования порошков при механической активации регистрировали по изменению удельной поверхности ($S_{уд}$) методом газовой адсорбции (ГОСТ 23401). Для Al_2O_3 удельная поверхность порошка активированного на воздухе достигала $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$, а в воде – $7,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Образование плотных агрегатов при активации Al_2O_3 на воздухе снижало $S_{уд}$ до $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$, а в воде до $5,9 \text{ м}^2/\text{г}$.

Динамику процессов смачивания частиц наполнителя жидким стеклом и твердение композиций изучали методом изотермической кинетики, контролируя изменение адгезии. Исследования проводили при температурах 9, 22 и 40 °С. Охлаждение ниже 9°С останавливало процессы в композициях из-за резкого увеличения вязкости, а нагрев выше 40 °С – из-за быстрого возрастания потерь воды. Кажущуюся энергию активации процессов смачивания и твердения находили методом коэффициентов трансформации. Точность измерений адгезии и определения энергии активации составляла $\pm 5 \%$.

Кроме того, в работе использовались стандартные методики: рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектроскопия, дифференциальный термический и термогравиметрический анализы, микрозондовый анализ. Композиции отжигали в лабораторной печи сопротивления на воздухе при 200, 500, 800 и 1100 °С. Оптимальный состав композиций определяли методом полного факторного эксперимента, а температуропроводность композиций – по ГОСТ 30247.0.

В третьей главе рассматриваются процессы смачивания частиц наполнителя связующим и твердения композиций в зависимости от вида наполнителя и присутствия карбамида, модифицирующего жидкое стекло.

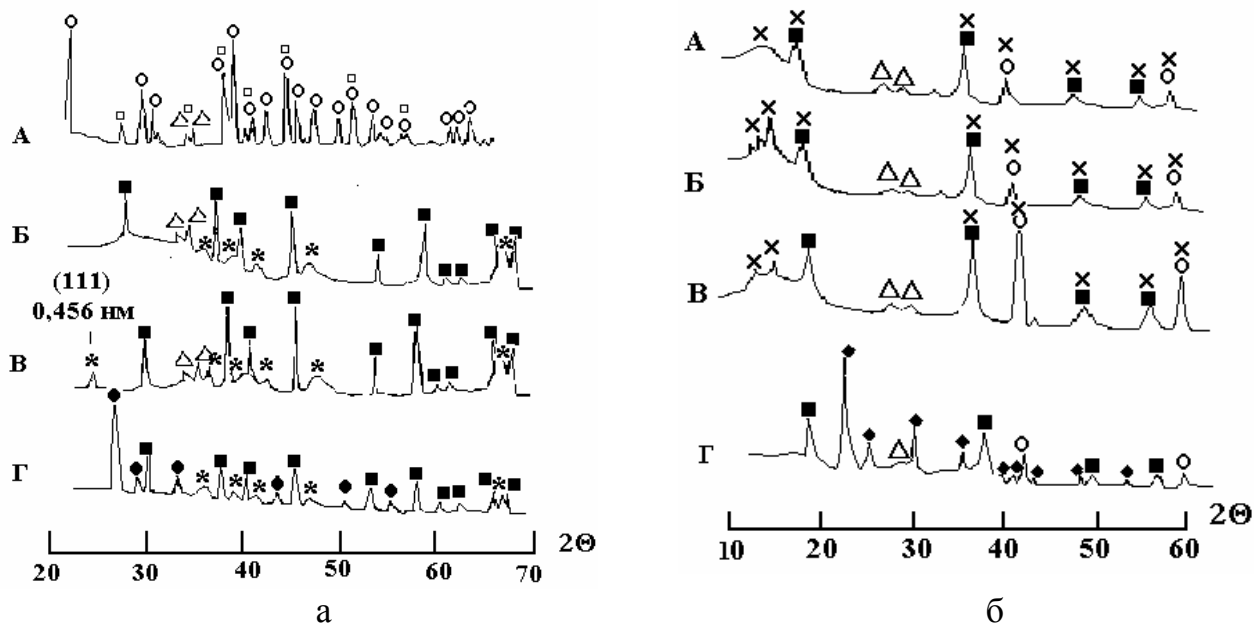


Рис.1 – Рентгенограммы жидкостекольных композиций с соединениями алюминия (а) и магния (б), 2Θ - угол Брэгга, (град)

А – композиция с $\text{Al}(\text{OH})_3$;

Б – композиция с активированным Al_2O_3 (Г-00);

В – композиция с неактивированным Al_2O_3 (Г-00);

Г – композиция с активированным на воздухе Al_2O_3 (Г-00) и добавкой карбамида
 $\circ$ – $\text{Al}(\text{OH})_3$; $\blacksquare$ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\triangle$ – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
 $*$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\square$ – $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ и $1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$; $\bullet$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

А - композиция с неактивированным $\text{MgO}_{\text{тех}}$;

Б – композиция с активированным 30 мин $\text{MgO}_{\text{тех}}$;

В – композиция с активированным 120 мин $\text{MgO}_{\text{тех}}$;

Г – композиция с активированным 30 мин на воздухе $\text{MgO}_{\text{тех}}$ и добавкой карбамида
 $\blacksquare$ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\circ$ – MgO ; $\triangle$ – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
 $\times$ – $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\bullet$ – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

В составах на основе химически активных наполнителей $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{MgO}_{\text{тех}}$, MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ смачивание практически не развивается, сразу начинают протекать химические реакции между наполнителем и жидким стеклом, образуются фазы нерастворимых гидросиликатов состава $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, $1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (рис.1 а и б), что приводит к снижению адгезии и последующему разрушению композиций (рис.2 и 3а).

В композициях с малоактивными и инертными наполнителями: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, совместные фазы с жидким стеклом не образуются, процесс смачивания частиц связующим протекает в течение 6–7 суток, а параметр адгезии за это время возрастает в 3–5 раз. Механическая активация частиц Al_2O_3 до момента образования агрегатов увеличивает адгезию. Влияние механической активации наиболее заметно для порошка активированного на воздухе.

На рентгенограммах композиции с механически активированным на воздухе Al_2O_3 (Г-00), наблюдается погасание рефлекса γ - фазы от плоскости (111) с $d = 0,456$ нм и $I_{\text{от}} = 12$ % до фонового уровня (рис.1). Тот же рефлекс отсутствует в порошках глинозема Г-00, прошедших механическую активацию в среде воды и на воздухе. Для плоскостей ближнего порядка кристаллической структуры снижение интенсивности дифракционного профиля преимущественно связано с

возникновением среднеквадратичных статических смещений. Данный вид структурных дефектов возникает вследствие внешних воздействий и не чувствителен к изменению температуры. При экспериментально наблюдаемом снижении интенсивности профиля в точке максимума на 5–7 % рассчитанная величина смещений составила 0,03 нм.

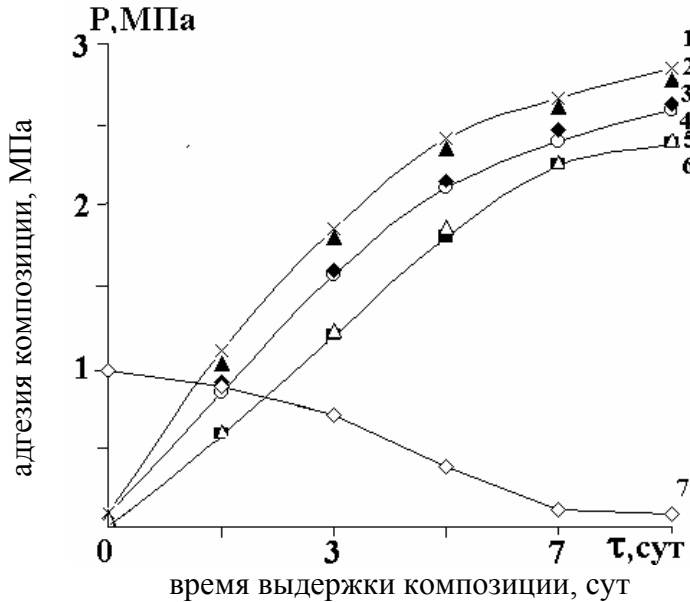


Рис.2 – Изменение адгезии жидкостекольных композиций на этапе смачивания частиц в зависимости от времени выдержки

1 / 2 – композиции с механически активированным на воздухе / в воде Al_2O_3 (Г-00) и добавкой карбамида;
 3 / 4 – композиции с активированным в воде / на воздухе Al_2O_3 (Г-00);
 5 – композиция с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ГК);
 6 – композиция с неактивированным Al_2O_3 (Г-00);
 7 – композиция с $\text{Al}(\text{OH})_3$

Возникновение среднеквадратичных статических смещений в плоскости малозаселенной атомами с относительно невысокими внутрикристаллическими связями указывает на возможность образования хемосорбционных связей. При образовании таких связей межатомное расстояние между ее участниками должно уменьшаться, что экспериментально обнаруживается в снижении интенсивности рефлекса рентгенограммы (рис.1). В композиции с неактивированным Al_2O_3 (Г-00) этот рефлекс погасает только после протекания процесса смачивания, то есть через 7 суток.

Принимая во внимание протекание химических реакций связующего с Al^{3+} в составе с $\text{Al}(\text{OH})_3$, со стороны жидкого стекла хемосорбционную связь могут образовывать ионы кислорода O^{2-} силоксановых звеньев, а со стороны частиц глинозема катионы - Al^{3+} из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Таким образом, механическая активация ускоряет протекание процесса хемосорбции, поскольку переводит относительно упорядоченную γ - фазу в частицах глинозема в активное состояние, достаточное для образования хемосорбционных связей.

В составе с химически инертным наполнителем профиль рентгенограмм не меняется, что характеризует адсорбцию в композиции с ним, как чисто физический процесс, основанный на действии сил поверхностного натяжения в зонах фазового контакта.

В отличие от Al_2O_3 , механическая активация химически активного наполнителя $\text{MgO}_{\text{тех}}$, приводит к еще большему снижению адгезии по сравнению с обычным наполнителем (рис.3а).

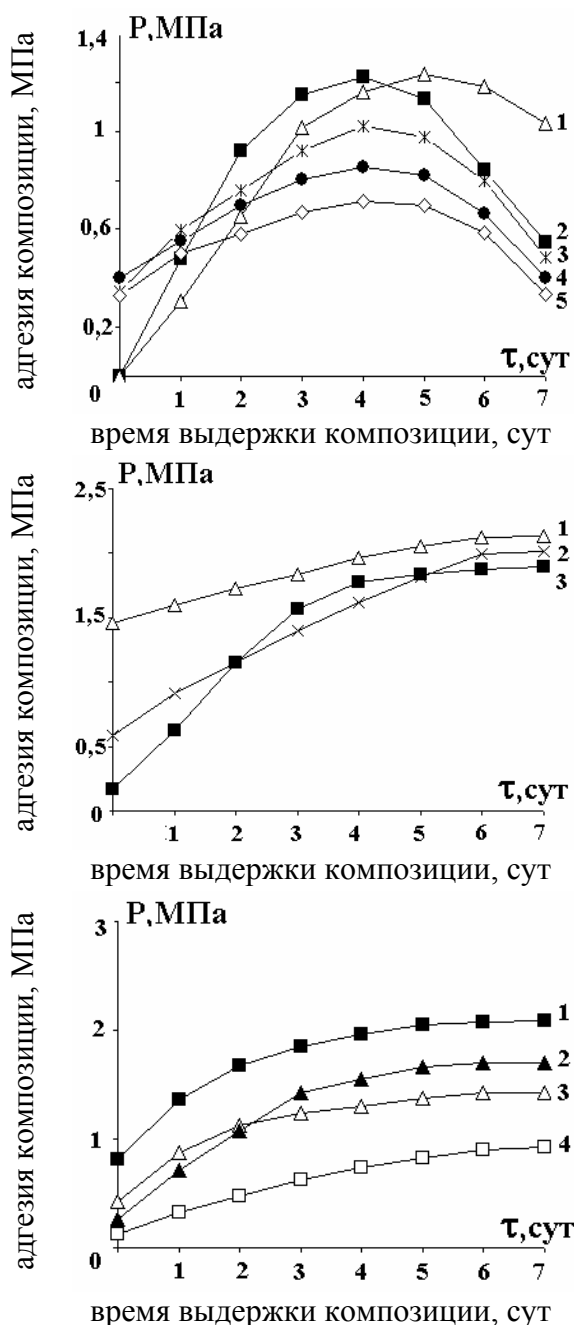


Рис.3 – Изменение адгезии жидкостекольных композиции на этапе смачивания частиц

а – композиции с наполнителем:
 1 – MgO_{тех};
 2 – MgO;
 3 – Mg(OH)₂;
 4 – MgO_{тех} активирован 120 мин;
 5 – MgO_{тех} активирован 30 мин

б – композиции с добавкой карбамида и наполнителем:
 1 – MgO_{тех};
 2 – Mg(OH)₂;
 3 – MgO

в – композиции с добавкой карбамида и механически активированным MgO_{тех},

MgO_{тех} активирован:
 1 – 30 мин на воздухе;
 2 – 120 мин на воздухе;
 3 – 120 мин в воде;
 4 – 30 мин в воде

Введение карбамида в жидкое стекло увеличивает адгезию (рис.2, 3). Оптимальная концентрация добавки составляет 3,0 - 3,5 мас. % и не зависит от вида наполнителя. Эффективность действия карбамида на адгезию в композициях с активированным Al₂O₃ возрастает, по сравнению с неактивированным порошком (рис.2). В композициях с MgO, Mg(OH)₂ и активированным MgO_{тех}, карбамид, останавливая образование Na₂Mg₃Si₆O₁₆·8H₂O и разрушение пленки при твердении, повышал адгезию (рис.2, 3 б, в). Влияние карбамида на длительность процесса смачивания обнаружено не было. При твердении композиции, карбамид кристаллизовался в собственную фазу, с соответствующими ему рефлексам. Причем, в композициях с активированными наполнителями интенсивность его рефлексов возрастала до 30 %, для Al₂O₃ и в 2-3 раза для MgO_{тех}, что могло быть следствием преимущественной кристаллизации добавки на поверхности частиц (рис.1).

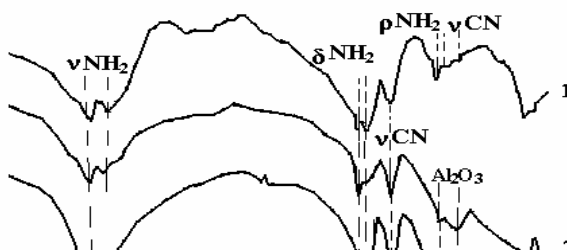
Сорбция молекул карбамида на поверхности частиц наполнителя и влияние на данный процесс механической активации подтверждается данными ИК спектроскопии (рис. 4). Наиболее полно в спектрах представлены различные виды колебаний групп NH_2 и CN карбамида. При 1057 см^{-1} наблюдается поглощение оксида. Полоса поглощения карбонильной группы CO накладывается на деформационные (δ) колебания группы NH_2 . В композициях, в отличие от чистого карбамида, отсутствуют валентные (ν) колебания группы CN и вторые обертоны ν колебаний группы NH_2 . Использование Al_2O_3 механически активированного на воздухе приводит к погасанию симметричной полосы ν колебаний группы NH_2 . Подобное наблюдалось при увеличении координационного числа атомов азота с 3, для молекулы NH_3 , до 4, для катиона $(\text{NH}_4)^+$.

Дополнительная хемосорбционная связь в композиции с карбамидом может возникнуть между N^{3-} амидной группы и разупорядоченными в плоскости (111) с $d = 0,456\text{ нм}$ катионами Al^{3+} фазы $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Г-00). Появление новой связи объясняет сорбцию молекул карбамида на границах контакта раствора с частицами наполнителя, что увеличивает долю кристаллической фазы при твердении и, как следствие этого, приводит к возрастанию наблюдаемой экспериментально интенсивности рефлексов дифракционного профиля. ИК спектры композиций с $\text{MgO}_{\text{тех}}$, как и для композиций с Al_2O_3 , подтверждают образование хемосорбционной связи Mg^{2+} с группой NH_2 (рис.5).

Кинетика процессов смачивания частиц наполнителя связующим и твердения композиций исследовалась только на составах с Al_2O_3 , так как с более активным наполнителем $\text{MgO}_{\text{тех}}$, параллельно протекающее химическое взаимодействие, приводило к коагуляции композиции и искажению кинетических кривых. Полученные значения кажущейся энергии активации смачивания (E_m) приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Кажущиеся энергии активации процессов смачивания частиц наполнителя связующим (E_m) и твердения композиций (E_c)

Состав	E_m , кДж·моль ⁻¹	E_c , кДж·моль ⁻¹	
		Композиции с карбамидом	Композиции без карбамида
Жидкое стекло		67	65
Композиции с Al_2O_3 (Г-00), активированным в воде.	35	32	63
Композиции с Al_2O_3 (Г-00), активированным на воздухе.	25	38	72

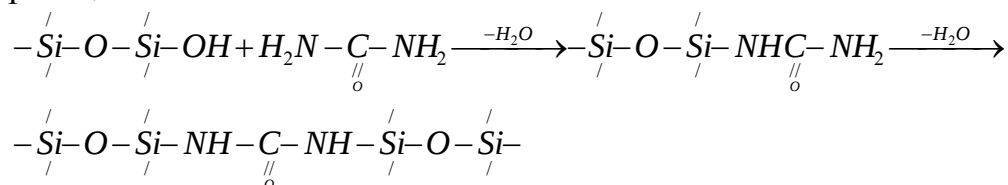


Композиции с Al ₂ O ₃ (Г-00), неактивированным.	45	72	73
--	----	----	----

Согласно данным табл.1, величина E_m снижается для композиций, содержащих механически активированный наполнитель, и достигает минимума при активировании на воздухе. Причиной уменьшения E_m может служить среднеквадратичное статическое смещение атомов плоскости (111) с $d = 0,456$ нм γ - фазы Al₂O₃ при механической активации, снижающее энергетический барьер хемосорбции. В неактивированном порошке такое смещение происходит в составе композиции после смешивания наполнителя со связующим, и завершения процесса смачивания частиц, т.е. через 6-7 сут.

Рассчитанные значения кажущейся энергии активации процесса твердения композиции (E_c) для составов без добавки карбамида практически одинаковы и не зависят от условий активации (см. табл. 1). Снижение E_c более чем в два раза происходило при введении карбамида в композиции с активированным порошком. Добавка не влияла на величину E_c , если использовался неактивированный наполнитель.

В композиции с активированным наполнителем может наблюдаться увеличение сорбционной активности амидной группы NH₂ карбамида вследствие образования хемосорбционной связи. Локальное повышение концентрации полимер-анионов связующего в приповерхностной области приводит к выпадению осадка. Ослабление ионной связи N–H в хемосорбированном на поверхности частиц Al₂O₃ N³⁻ делает вероятным участие добавки карбамида в реакции:



В дальнейшем такие частицы будут выполнять роль центров роста твердой фазы.

В четвертой главе приведены результаты исследования процессов в жидкостекольных композициях при термообработке. По данным ДТА до 500 °С наблюдается дегидратация различных форм воды, содержащейся в композициях. Для кристаллической фазы жидкого стекла состава Na₂SiO₃·xH₂O это приводит к аморфизации структуры, и начиная с 200 °С его рефлекссы на рентгенограммах композиции не регистрируются (рис.5). Стабилизация массы композиций наступает для: ЖС - Al₂O₃ при 550 – 600 °С, после удаления кристаллизационно-связанной воды, а для: ЖС – MgO_{тех} при 750 – 800 °С. Непосредственно Mg(OH)₂ по данным РФА полностью дегидратируется до температуры 500 °С, а наблюдаемые на термограммах потери массы в более высокотемпературной области связаны с диффузионным удалением воды из композиций.

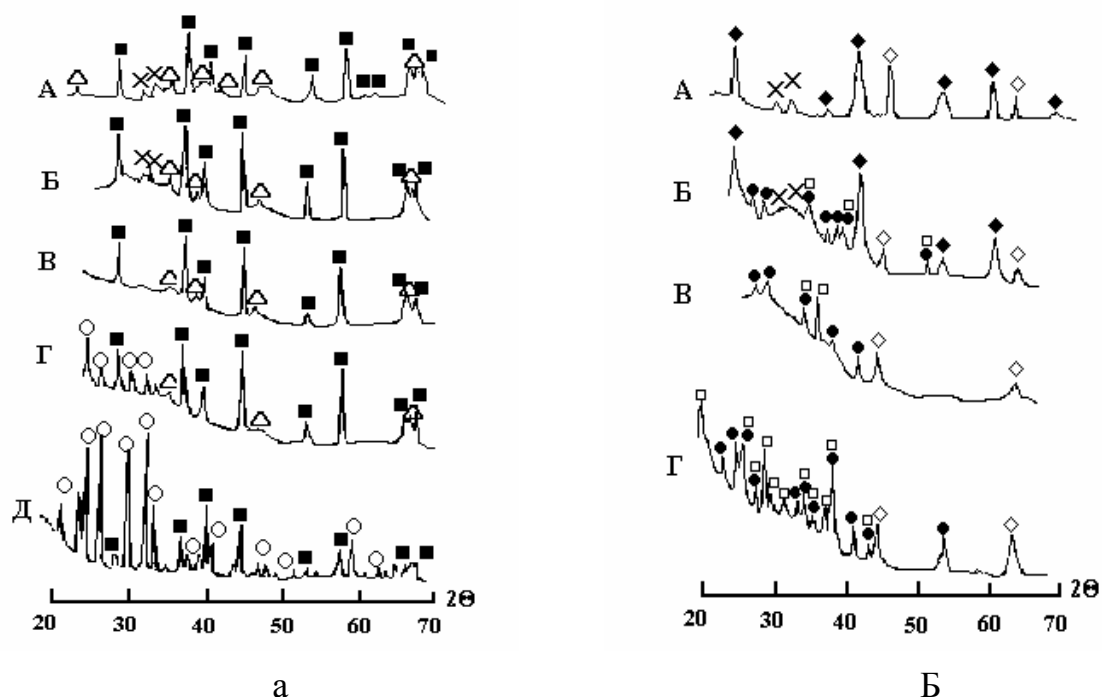


Рис. 5 – Рентгенограммы композиций с Al_2O_3 (Г-00) - (а), и с $\text{MgO}_{\text{тех}}$ - (б), подвергнутых термообработке, 2θ - угол Брэгга, (град)

А – без термообработки;

А – без термообработки;

Термообработка композиций при:

Термообработка композиций при:

Б – 200 °C; В – 500 °C; Г – 800 °C;

Б – 200 °C; В – 500 °C; Г – 800 °C

Д – 1000 °C

■ – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; Δ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\times$ – $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\circ$ – $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; $\diamond$ – MgO ;

◆ – $\text{Mg}(\text{OH})_2$; $\square$ – $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$; $\bullet$ – $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$

В композициях с Al_2O_3 в области 800 °C, синтезируется фаза $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (нефелин), а в композициях с MgO при 200 – 500 °C, фазы $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ и $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$ (рис.5). При более низких температурах наблюдается преимущественно расходование исходных компонентов.

На выход продукта, в первую очередь, влияет величина поверхности частиц наполнителя, что свойственно процессам, протекающим на границе фаз. Синтез $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ замедляется при уменьшении фазовой границы из-за агрегирования частиц Al_2O_3 активированного в течение 120 мин на воздухе. После дезагрегирования того же порошка (механическая активация в водном растворе жидкого стекла) выход $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ возрастает. Использование мелкодисперсного порошка, активированного 30 мин в воде, дает лучший результат по сравнению с порошком, активированным 30 мин на воздухе. Степень участия в синтезе γ и α - фаз механически активированного Al_2O_3 оказывается не одинаковой. В большей части в составе глинозема Г-00 расходуется γ - Al_2O_3 . В композициях с неактивированным наполнителем расход оксидных фаз практически одинаков. При 1000 °C не происходит полного взаимодействия Al_2O_3 с жидким стеклом из-за значительного превышения содержания оксида от стехиометрического количества. Расход исходных реагентов в композициях с MgO заметно выше, чем с Al_2O_3 , а при использовании активированного MgO и температуре отжига 1000 °C приближается к 100 %.

В табл.2 приведены данные по составу жидкостекольных композиций с Al_2O_3 после отжига, полученные электронно-микронзондовым анализом.

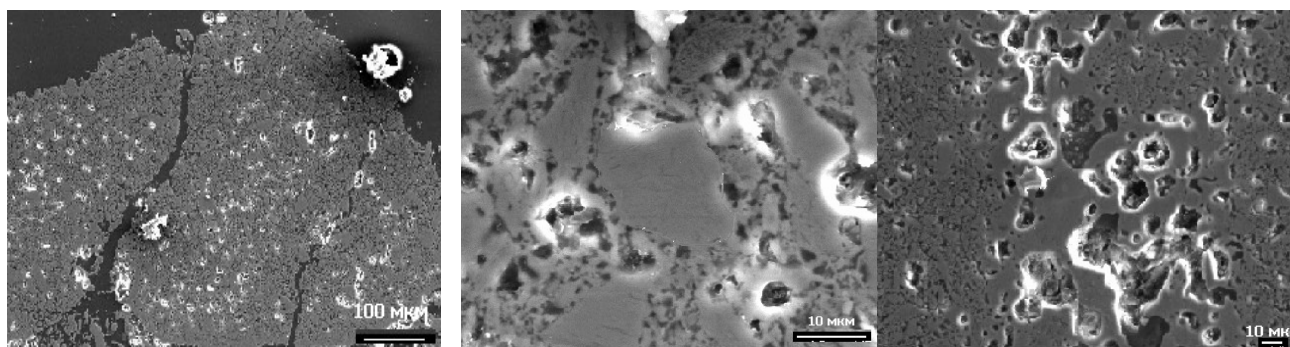
Таблица 2 – Состав жидкостекольных композиций после термообработки при разных температурах

Оксид ^(*)	Температура термообработки композиций								
	500 °С			800 °С			1000 °С		
	сумма, мас. %	ср.знач мас. %	вариация, %	сумма, мас. %	ср.знач мас. %	вариация, %	сумма, мас. %	ср.знач мас. %	вариация, %
Na_2O	30-98	3,4	30,7	85-86	2,1	9,2	86-89	3,4	0,4
Al_2O_3		63,4	26,8		68,5	0,02		70,4	1,2
SiO_2		14,6	45		14,7	7,8		13,3	22,6

(*) – содержание элементов в композициях пересчитано на соответствующие оксиды.

Сканирование зондом проводилось по всей поверхности образца, отожженного при температуре 500°С, и по поверхности крупных микрокристаллов, в образцах отожженных при 800 и 1000 °С. Наблюдаемый экспериментально состав жидкостекольных композиций нестабилен, суммарное содержание компонентов не достигает 100 мас. %. Такое становится возможным при дефокусировке электронного пучка микронзонда в результате выхода поверхности из фокальной плоскости. Дефекты поверхности, приводящие к дефокусировке, возникают из-за дегидратации жидкого стекла при разогреве образца электронным пучком. Состав микрокристаллов более постоянен, но содержание Al_2O_3 в 5 - 6 раз превышает стехиометрическое в синтезируемой фазе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. С ростом температуры эта пропорция практически не меняется. Избыток Al_2O_3 в фазе продукта становится возможным при протекании синтеза нефелина в режиме гетеродиффузии. Фаза $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ образуется как в среде жидкого стекла, так и в микрокристаллах Al_2O_3 . При 500 - 800 °С диффундируемый из жидкого стекла Si^{4+} относительно равномерно растворяется в структуре γ - Al_2O_3 , а с ростом температуры до 1000 °С, совместно с другими компонентами, образует фазу $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, что приводит к увеличению вариации содержания SiO_2 в объеме микрокристалла, табл. 2. Полученные результаты объясняют задержку синтеза $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, в течение которой происходит только растворение Si^{4+} в микрокристаллах Al_2O_3 и Al^{3+} в жидком стекле. Использование более дисперсного порошка, полученного механической активацией в среде воды, повышает растворимость Si^{4+} и выход продукта.

Микроструктура композиций после термообработки представляет собой зерна полидисперсного состава и микропоры разной конфигурации (рис.6). Диапазон размеров зерен составляет 1,5 – 25 мкм.



а

Б

в

Рис.6 – Микрофотографии композиций с механически активированным Al_2O_3 (Г-00), после термообработки при: а – 500 °С; б – 800 °С; в – 1000 °С

Поры правильной конфигурации являются следами выхода дегидратируемой воды, а неправильной – расслоениями фазовых границ. Отрыв границ происходит вследствие больших различий в молекулярных объемах исходных компонентов и продуктов реакции. Повышение температуры отжига ускоряет спекание структуры и сокращает размеры пор.

Пятая глава содержит сведения по технологическому применению результатов исследований в производстве огнезащитных композиций.

Таблица 3 - Направления использования механически активированных наполнителей и карбамида в огнезащитных композициях

Вид воздействия	Физико–химический процесс	Технологическое применение
Механическая активация Al_2O_3	1. Ускорение смачивания частиц наполнителя связующим 2. Ускорение твердения композиции 3. Ускорение синтеза $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ при отжиге	1. Увеличение жизнеспособности композиций (на 300 сут) 2. Нанесение композиций на поверхность при более низких температурах среды (до - 5°С) 3. Снижение температуропроводности композиций при высоких температурах (в 1,5 раза)
Механическая активация Al_2O_3 и модифицирование жидкого стекла $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Образование хемосорбционной связи N^{3-} амидной группы с разупорядоченными в плоскости (111) с $d = 0.456 \text{ нм}$ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Al^{3+}	1. Увеличение адгезии (в 1,5 раза) 2. Увеличение жизнеспособности композиций (на 400 сут) 3. Увеличение долговечности покрытий (до 8 лет) 4. Снижение температуропроводности (в 2 раза)
Механическая активация MgO и модифицирование жидкого стекла $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Локализация химического взаимодействия и коагуляции композиции	1. Увеличение адгезии (в 2 раза) 2. Увеличение жизнеспособности композиций (на 300 сут) 3. Увеличение долговечности покрытия (до 8 лет) 4. Снижение температуропроводности (в 2 раза)

Огнезащитный эффект композиций обеспечивается образованием пористого, теплоизолирующего слоя, и выделением локализирующих пламя негорючих газов. Механическая активация наполнителей и модифицирование жидкого стекла карбамидом оказывает влияние на протекание ряда физико-химических процессов в жидкостекольных композициях, и представляется технологически перспективным при производстве огнезащитных композиций в следующих основных направлениях (табл. 3).

Согласно табл. 3, повышение эксплуатационных свойства огнезащитных композиций по сравнению с имеющимися аналогами, достигается при комплексном использовании механически активированного наполнителя и модифицированного карбамидом жидкого стекла. Экспериментально установлено, что содержание активированного порошка в остальном наполнителе, может составлять только 10-12 об. %.

Температуропроводность огнезащитных композиций определяется толщиной вспененного слоя (h), и существенно зависит от силикатного модуля (n) жидкого стекла, влияющего на потери массы (Δm) композиции при нагревании (рис.7). Природа Δm связана с удалением химически связанной воды после твердения композиции в области температур 100 – 600 °С. При уменьшении силикатного модуля ее доля увеличивается. Наиболее эффективный теплоизолирующий слой образуется для жидкого стекла с $n = 2,2 - 2,5$. При $n < 2$ возрастает водоудерживающая способность среды и останавливается твердение и высыхание пленки покрытия (рис.7).

Повышенная теплоизоляция поверхности при защите металлических конструкций возможна для огнезащитной композиции с механически активированным MgO и жидким стеклом с модулем 2,2 (рис. 8).

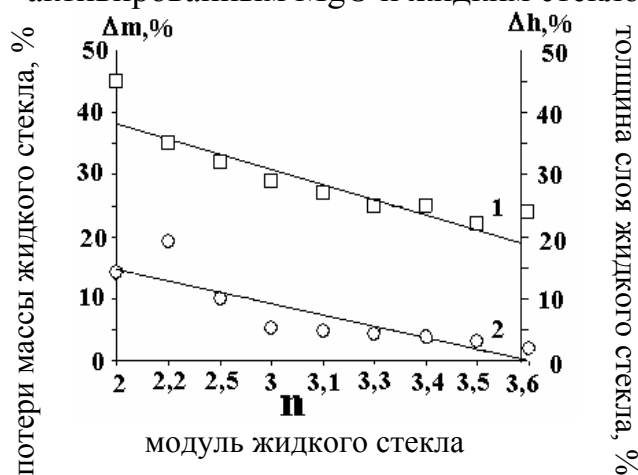


Рис. 7 – Потери массы жидкого стекла (1) и толщина его вспененного слоя (2) в зависимости от модуля, при нагревании до температуры 600 °С

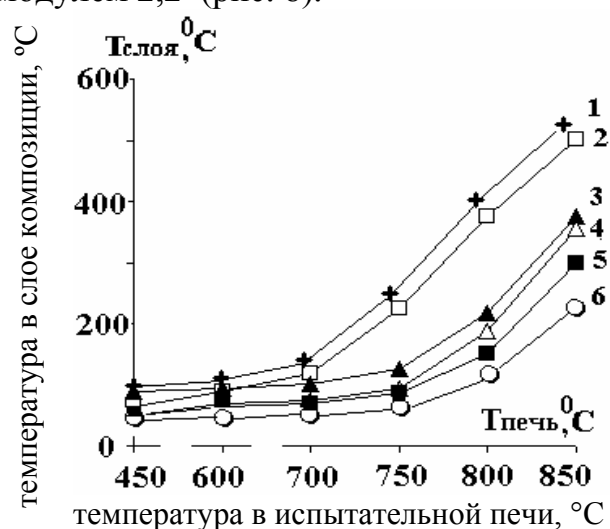


Рис.8 – Температуропроводность покрытий (исходный слой в 1 мм):

Жидкое стекло с разным модулем (n):

1 – 3,6; 2 – 3,1; 3 – 3; 4 – 2,2

Огнезащитные композиции:

5 – с жидким стеклом ($n = 2,2$) и механически активированным Al_2O_3 (Г-00);

6 – с жидким стеклом ($n = 2,2$) и механически активированным $MgO_{\text{тех}}$

Эффективность формирования защитной атмосферы при огнезащите древесины, исследовалась на группе термочувствительных соединений, обладающих огнезащитным эффектом: H_3BO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Было установлено, что весь процесс деструкции древесины от начала горения (первые 2 минуты тепловой обработки) и последующего развития (после 4 минут), не перекрывается температурными интервалами разложения ни одного из соединений. В тоже время, начало горения максимально совпадает с разложением карбамида, а стадия развития – с разложением борной кислоты (рис.9).

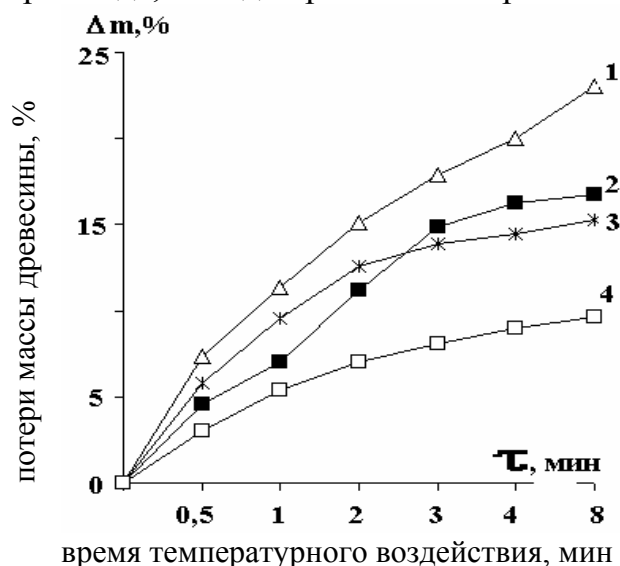


Рис.9 – Потери массы древесины при нагревании до 200 °C

- 1 – чистой
 Пропитанной:
 2 – карбамидом;
 3 – борной кислотой;
 4 – карбамидом и борной кислотой

Оптимальное содержание этих добавок определяли методом полного факторного эксперимента. Функциями отклика были взяты адгезия и огнезащитная эффективность покрытия. Полученные экспериментально матрицы планирования для выбранных уровней плана адгезии и огнезащитной эффективности приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Матрицы планирования состава добавок

Карбамид, X_1		Борная кислота, X_2		Адгезия, МПа			Огнезащитная эффективность, сек		
Концентрация, мас. %	Уровень	Концентрация, мас. %	Уровень	Опыт 1	Опыт 2	Сред	Опыт 1	Опыт 2	Сред
1,5	-	3	-	9,83	9,67	9,75	106	108	107
3,5	+	3	-	13,40	13,25	13,33	98	101	100
1,5	-	5	+	1,25	1,40	1,33	57	59	58
3,5	+	5	+	6,55	6,78	6,67	68	71	70
2,5	0	4	0	8,17	8,67	8,42	80	76	78

Для определения огнезащитной эффективности деревянные пластинки, защищенные композицией, прожигались на термовесах от 200 °C со скоростью охлаждения 9 град/мин. Контролировалось время, за которое образец теряет до 9 мас. %, что соответствует 1 группе огнезащитной эффективности (ГОСТ 16363). Как первый фактор использовалась концентрация карбамида, как второй фактор – концентрация борной кислоты. Верхние значения уровней (+) выбирались исходя

из максимально возможного предела растворимости карбамида и борной кислоты в огнезащитной композиции. Основной уровень (0) соответствовал концентрации карбамида и борной кислоты в стандартном составе огнезащитной композиции.

Рассчитанные методом регрессионного анализа функции отклика для средних значений параметров адгезии (Y_1) и огнезащитной эффективности (Y_2) имеют вид:

$$Y_1 = 21,79 + 0,48X_1 - 4,86X_2 + 0,44X_1X_2, \quad (1)$$

$$Y_2 = 206,0 - 17,8X_1 - 31,6X_2 + 4,8X_1X_2 \quad (2)$$

Статистическая проверка уравнений подтвердила адекватность моделей и значимость коэффициентов регрессии. Анализ уравнений показывает, что в выбранной области варьирования параметров (X_1 и X_2) оптимальные значения функций отклика достигается для второй строки матрицы. Отрицательные значения коэффициентов факторов в уравнении огнезащитной эффективности (2) свидетельствует о близости выбранной области варьирования оптимальным значениям параметров. На особую роль карбамида при кристаллизации указывает положительное значение коэффициента при параметре в уравнении адгезии (1). Оптимальная комбинация добавок карбамида и борной кислоты составила соответственно 3,5 и 3 мас. %.

В огнезащитной композиции по древесине в виде основных компонентов необходимо использовать жидкое стекло с $n = 2,8$, глинозем марки Г-00 и функциональные добавки карбамида и борной кислоты. Огнезащитная композиция данного состава обладает повышенной огнезащитной эффективностью. Потери массы древесины после нанесения покрытия не превышают 5-6 мас. %.

Результаты исследований составили основу технологии получения огнезащитных композиций по металлу и древесине. Основные переделы технологического процесса приведены на рис.10.

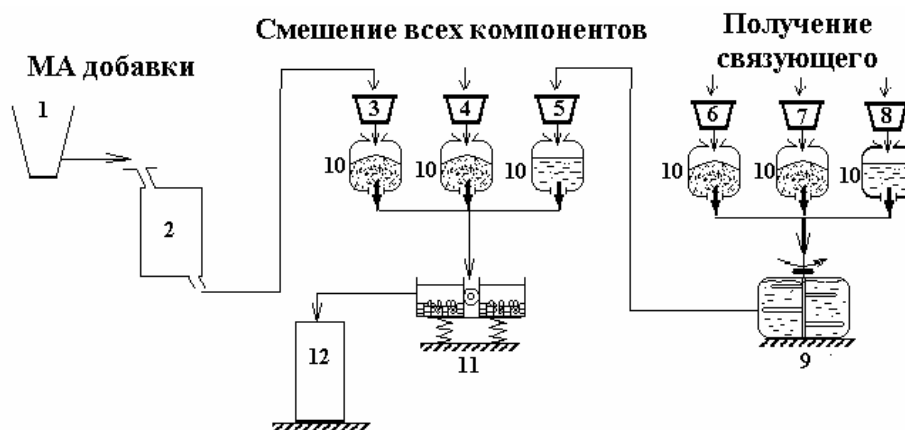


Рис.10 – Технологическая схема получения огнезащитных композиций

1 – емкость с оксидом (наполнителем); 2 – центробежная мельница непрерывного действия (АГО-9); 3 – емкость с механически активированным оксидом; 4 – неактивированный наполнитель заданной дисперсности; 5 – емкость со связующим, содержащим добавки; 6 – емкость с карбамидом; 7 – емкость с борной кислотой; 8 – емкость с жидким стеклом; 9 – механическая лопастная мешалка; 10 – дозаторы; 11 – вибрационная мельница; 12 – емкость с готовой композицией

Композиции прошли государственные сертификационные испытания и их выпуск освоен ТОО «Корунд Ltd». В приложении к диссертации содержатся копии технической документации, материалов государственного сертифицирования и производственного внедрения.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Свойства огнезащитных композиций на основе жидкого стекла и оксидов Al_2O_3 или MgO определяются составом и химической активностью наполнителей. Активные наполнители взаимодействуя с жидким стеклом образуют нерастворимые щелочные гидросиликаты алюминия: $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ и $1,08\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,68\text{SiO}_2 \cdot 1,8\text{H}_2\text{O}$, а также магнезия $\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, что приводит к расслаиванию композиций. Химически инертный и малоактивные наполнители образуют с жидким стеклом устойчивые композиции в которых компоненты взаимодействуют соответственно на уровне сил поверхностного натяжения или хемосорбционных связей между Al^{3+} и силоксановыми звеньями.

2. Механическая активация γ - Al_2O_3 в составе глинозема Г-00, снижает величину кажущейся энергии активации процесса смачивания частиц наполнителя связующим, ускоряя образование хемосорбционных связей и увеличивая адгезию композиций. В жидкостекольных композициях с MgO , механическая активация наполнителя ускоряет образование нерастворимых щелочных гидросиликатов и расслоение композиций. Агрегирование активированного порошка приводит к снижению площади фазового контакта и для композиций с γ - Al_2O_3 снижает адгезию, а с MgO увеличивает устойчивость.

3. Добавление карбамида в состав композиций приводит к образованию хемосорбционной связи с поверхностными атомами оксидов и увеличению координационного числа азота с 3 до 4. В образовании связи участвует N^{3-} амидной группы и поверхностные атомы механически активированного γ - Al_2O_3 . α - Al_2O_3 является химически инертным наполнителем и хемосорбционные связи с карбамидом не образует. Хемосорбированный карбамид в композициях с химически активными наполнителями тормозит образование продуктов химического взаимодействия и обеспечивает высокую устойчивость композиций. Концентрируясь в поверхностной области оксидных частиц, карбамид взаимодействует с полимер-анионами жидкого стекла и, входя в состав полимерной цепи реакции поликонденсации, уменьшает кажущуюся энергию активации процесса твердения и повышает адгезию композиций.

4. Термообработка огнезащитных жидкостекольных композиций сопровождается процессами дегидратации $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с аморфизацией структуры и диффузионным удалением H_2O , синтезом новых фаз и спеканием. Установлено, что продуктами синтеза в жидкостекольных композициях с Al_2O_3 являются $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (нефелин), а в композициях с MgO - $\text{Na}_2\text{Mg}_5\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ и $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$. В композициях с Al_2O_3 дегидратация и диффузионное удаление воды заканчивается до 600°C , в температурном интервале $600 - 800^\circ\text{C}$ происходит гетеродиффузионный обмен катионами между реагентами и начинается образование нефелина. Выход $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ возрастает с увеличением дисперсности и активности наполнителя.

5. В композициях с MgO дегидратация и диффузионное удаление H_2O происходит при температурах около 700 °С. Синтез продуктов протекает одновременно с дегидратацией. Механическая активация увеличивает выход продуктов и приближает расход MgO в реакции к 100%.

6. Рациональный состав огнезащитных композиций включает в виде основных компонентов: жидкое стекло, механически активированный наполнитель и функциональные добавки. Теплоизолирующие свойства покрытий при 200 – 700 °С создаются порами, образующимися при удалении химически связанной воды, а при 700 – 1000 °С – расслоением фазовых границ продукта с реагентами. Доля пор первой группы зависит от силикатного модуля жидкого стекла. Максимальная пористость образуется при $n = 2,2-2,5$. Вторая группа пор образуется из-за разницы объемов элементарных ячеек продуктов синтеза и реагентов. Доля этих пор зависит от вида наполнителя и степени синтеза. Максимальная пористость образуется в композициях с жидким стеклом и MgO активированным на воздухе.

7. Эффективная защитная атмосфера, препятствующая горению покрытых жидкостекольными композициями материалов, создается добавками карбамида и борной кислоты. Карбамид задерживает возгорание, а борная кислота развитие горения. Оптимальное количество добавок в композиции составляет соответственно 3,5 и 3 мас. %.

8. Технологическая схема приготовления огнезащитных композиций включает стадию механической активации наполнителя, приготовление связующего с добавками, смешение всех компонентов композиции. В огнезащитной композиции по древесине в виде основных компонентов необходимо использовать жидкое стекло с $n = 2,8$, глинозем марки Г-00 и функциональные добавки. В огнезащитной композиции по металлу - жидкое стекло с $n = 2,2$ и MgO. Доля механически активированного порошка в основных наполнителях может составлять 10-12 об.%.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Огнезащитная композиция на основе жидкого стекла и механически активированного оксида алюминия // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. - №12. - С.331-337.
2. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Жидкостекольная огнезащитная композиция на основе механически активированного глинозема // Стекло и керамика.- 2005. - №2. - С. 28-30.
3. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Свойства огнезащитной композиции на основе жидкого стекла и механически активированного оксида алюминия // ЖПХ. – 2005. - Т.78, вып.7. - С. 1065 – 1069.
4. Еремина Н.В., Зелинский В.Ю., Шевляков В.В. Рациональные условия регистрации дифракционного профиля // Вестник Восточно-Казахстанского технического университета. - 2000. - №2.- С. 86-92.
5. Патент Республики Казахстан № 14301. Состав огнезащитной композиции / Зелинский В.Ю., Еремина Н.В. // А62 С 2/06 от 24.05.2002.

6. Патент РФ № 2223244. Способ приготовления силикатной огнезащитной композиции / Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю.// опубл. 10.02.2004. - Бюл. №4.
7. Патент Республики Казахстан № 48436. Состав огнезащитной композиции / Зелинский В.Ю., Еремина Н.В. // А62 С 2/06 от 26.01.2004
8. Еремина Н.В., Жумаканов А.Е., Шевляков В.В., Зелинский В.Ю. Механически активированный шлак алюмотермического восстановления ниобия – эффективный наполнитель огнеупорных, абразивных и огнезащитных материалов // Сборник. Молодые ученые – 10-летию независимости Казахстана: Труды международной конференции. - Алматы: КазНТУ, 2001. - ч.2. – С.417-421.
9. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinsky V.Yu. The effect of mechanical activation of filler on the properties of fireproofing composition. International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. - Novosibirsk, 16-18 August. – 2001. - P.125.
10. Еремина Н.В., Аввакумов Е.Г., Зелинский В.Ю. Технология получения огнезащитной композиции на основе щелочных силикатов и механически активированного оксида алюминия. Материалы VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. - Томск, 19-23 августа. – 2002. - С. 375-376.
11. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinsky V.Yu. The effect of disperse oxide particles on solidification kinetics of silicate solutions. X APAM Topical Seminar and III Conference “Materials of Siberia” “Nanoscience and Technology”. - Novosibirsk, June 2-6. - 2003. - P.185.
12. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinsky V.Yu. The technology of obtaining fire-protective composition based on alkaline silicates and mechanically activated aluminium oxide. Fourth International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. – Braunschweig, Germany, September 7-11. – 2003. - P. 82.
13. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinsky V.Yu. Physicochemical processes in liquid glass and mechanically activated oxides. VIII International Conference on Sintering and II International Conference on Fundamental bases of Mechanochemical Technologies “Mechanochemical Synthesis and Sintering”. - Novosibirsk, June 14-18. – 2004. - P.198.
14. Еремина Н.В., Зелинский В.Ю. Функциональный состав силикатной огнезащитной композиции. Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». - Томск, 2-4 сентября. – 2004. - С. 21-22.
15. Eremina N.V., Avvakumov E.G., Zelinsky V.Yu. Synthesis of nepheline from a composition based on liquid glass with mechanically activated aluminium oxide. V International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying. - Novosibirsk, Russia, July 3-6. – 2006. - P. 135.
16. Еремина Н.В., Зелинский В.Ю., Аввакумов Е.Г. Синтез соединений при термической обработке огнезащитных жидкостекольных композиций. Международная научная конференция «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 11-16 сентября. - 2006. - Т.1. - С.55-56.