

На правах рукописи



ДУШКИНА МАРИЯ АЛЕКСЕЕВНА

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КРЕМНЕЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск
2015 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов и наноматериалов
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический
университет»

Научный руководитель

Казьмина Ольга Викторовна

доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты

Яценко Елена Альфредовна

доктор технических наук, профессор
зав. кафедрой «Общая химия и технология
силикатов» ФГБОУ ВПО Южно-
Российского государственного
университета (НПИ) им. М.И. Платонова
(г. Новочеркасск)

Казанцева Лидия Константиновна

доктор технических наук, научный
сотрудник Института геологии и
минералогии им. В.С. Соболева
Сибирского отделения Российской
академии наук (г. Новосибирск)

Ведущая организация

Белгородский государственный
технологический университет им.
В. Г. Шухова

Защита состоится «6» октября 2015 г. в 14.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу:
634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
ФГАОУ ВО «Национального исследовательского Томского политехнического
университета» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «....» 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета
д.т.н., доцент



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время актуальными являются вопросы разработки эффективных материалов полифункционального назначения, получаемых по технологиям, основанным на принципах ресурсосбережения и энергоэффективности. Реализация энергоэффективности осуществляется путем использования теплоизоляционных материалов и уменьшения энергоемкости их производства. Эффективными теплоизоляторами, обладающими важным комплексом свойств, являются пеностекольные материалы. Обладая низкими значениями теплопроводности и плотности при относительно высокой прочности, материал относится к классу экологически безопасных и долговечных.

Ресурсосбережение предполагает использование отходов и побочных продуктов обогащения минерального сырья, которые имеются в значительных объемах. Предварительные исследования, проводимые в Томском политехническом университете, показали, что предпочтительны тонкодисперсные (менее 100 мкм) кремнеземистые материалы с высокой долей аморфной составляющей. На основе такого сырья синтез стеклогранулята, являющегося исходным сырьем для пеностеклокристаллических материалов, можно осуществлять при температурах ниже 950 °С без применения стекловаренных печей, что значительно снижает энергозатраты.

Степень разработанности. Исследования по разработке составов и технологии получения пеностекольных материалов ведутся научными коллективами БГТУ им. В.Г. Шухова г. Белгород (Н.И. Минько, О.В. Пучка и др.), ПГУ г. Пермь (А.А. Кетов, А.И. Пузанов), ВСГУ г. Улан-Удэ (Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов и др.), ВлГУ г. Владимир (А.И. Христофоров, А.Ю. Канаев и др.), СФУ г. Красноярск (А.Е. Бурученко А.А. Середкин и др.), ЮРГТУ г. Новочеркасск (Е. А. Яценко, В.А. Смолий и др.), ИГМ СО РАН г. Новосибирск (Л.К. Казанцева, Г. И. Стороженко и др.) и др.

В случае расширения сырьевой базы за счет использования кристаллического кремнеземистого сырья с дисперсностью до 300 мкм необходимо проведение дополнительных исследований по разработке составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов.

Актуальными являются исследования важных функциональных характеристик пеностекольных материалов, в частности способности поглощать электромагнитное излучение, расширяющих области применения материала.

Цель работы: разработка составов и технологии получения пеностеклокристаллических материалов с повышенными физико-техническими характеристиками на основе кремнеземистого сырья.

Для достижения цели были поставлены и решены **задачи**:

- Исследование возможности использования кремнеземистого сырья для низкотемпературного синтеза стеклогранулята;
- Разработка составов стеклогранулята и шихт для его получения;
- Исследование физико-химических процессов синтеза стеклогранулята;
- Установление оптимальных параметров подготовки кремнеземистого компонента и получения стекольных шихт на его основе;
- Разработка технологии получения пеностеклокристаллических материалов на основе кремнеземистого сырья и определение их основных свойств,
- Исследование биостойкости, химической устойчивости пеностекольных материалов модельных составов к действию различных реагентов и радиопоглощающей способности материала.

Научная новизна

1. Установлены области составов гранулята по основным оксидам Na_2O 16 – 21, CaO 5 – 11, SiO_2 73 – 74 мас. %, обеспечивающие получение стеклофазы более 75 мас. % при температуре 850 ± 20 °С с использованием стекольного песка ($\text{SiO}_2 \geq 98$ мас. %) и шихтофа ($\text{SiO}_2 \geq 92$ мас. %). Синтез гранулята на основе строительного песка ($\text{SiO}_2 \geq 75$ %), отличающегося повышенным содержанием CaO (> 7 мас. %) и Al_2O_3 (> 7 %), осуществляется из двухкомпонентной шихты при более высоких температурах 930 ± 20 °С.

2. Установлено, что гранулят с необходимым количеством стеклофазы при температурах синтеза до 900 °С не образуется из шихты на основе кварцосодержащего сырья с дисперсностью до 300 мкм. Достаточное количество стеклофазы (85 ± 5 %) достигается при совместной механоактивации песка с содой в соотношении 95:5 мас. % соответственно, что интенсифицирует процессы силикатообразования, при этом температура плавления шихты снижается с 864 до 776 °С, а содержание стеклофазы в среднем на 5 и 15 % выше по сравнению с использованием отдельно активированного песка и активированной смеси песка с содой в полном объеме.

3. Установлено, что коэффициент поглощения электромагнитного излучения (26 – 260 ГГц) пеностеклокристаллического материала увеличивается в 1,6 раза, по сравнению с пеностеклом, и приближается к коэффициенту поглощения пеностекла с добавкой ильменита (FeTiO_3) в количестве 1,5 мас. %, что связано с присутствием в межпоровой перегородке материала частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой.

Теоретическая значимость работы заключается в выявлении особенностей физико-химических процессов силикато- и стеклообразования, протекающих при термообработке шихт на основе тонкодисперсного

кремнеземистого сырья, особенностей его подготовки, в установлении зависимости свойств пеностеклокристаллических материалов от состава, макроструктуры и способа получения стеклогранулята.

Практическая значимость:

1. Предложены составы стекольных шихт для синтеза гранулята по низкотемпературной технологии (при температурах, не превышающих 950 °С) при содержании стеклофазы не менее 75 %;

2. Предложен способ механоактивации тонкодисперсного стекольного песка совместным помолом с содой в соотношении 95:5 мас.%, позволяющий синтезировать из шихты на его основе не менее 75 % стеклофазы при температурах 850 ± 20 °С;

3. Предложена технология получения пеностеклокристаллических материалов, предусматривающая синтез гранулята путем низкотемпературной обработки шихты или с использованием энергии низкотемпературной плазмы, что важно при использовании сырья дисперсностью 150 – 300 мкм.

Методология и методы исследования. Исследования выполнены с помощью комплекса физико-химических методов, включающих рентгенофазовый, химический, гранулометрический, комплексный термический анализ, ИК–спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию.

Основные положения выносимые на защиту

1. Результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке составов шихт для получения низкотемпературного стеклогранулята, синтезируемого при температурах не превышающих 950 °С на основе отсевов стекольных, строительных песков и шихтофа.

2. Особенности технологии пеностеклокристаллических материалов и стеклогранулята, полученного в зависимости от вида и дисперсности используемого сырья по способу низкотемпературного синтеза или низкотемпературной плазмы, обеспечивающих содержание стеклофазы от 75 до 100 %.

3. Влияние фазового состава пеностеклокристаллического материала на способность поглощать электромагнитное излучение. Увеличение коэффициента поглощения по сравнению с пеностеклом в 1,6 – 1,7 раза достигается за счет присутствия в межпоровой перегородке частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой или при дополнительном введении ильменита.

Степень достоверности. Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе подтверждается использованием комплекса современных физико-химических методов исследований, воспроизводимостью экспериментов

и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикациях в соответствующих журналах.

Апробация работы. Результаты исследований, приведенные в диссертационной работе, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: XIX, XX Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Современные техника и технологии» (Томск, 2013, 2014); XIV, XV, Всероссийских научно-практических конференциях студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2013, 2014); 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials: October (Berlin, 2013); X Международная конференция студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2013) Всероссийская научная конференция с международным участием «Полифункциональные материалы и технологии» (Томск, 2013), 24-ая Международная Крымская конференция «СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии» (Севастополь, 2014); Международная конференция многоуровневых систем-2014. «Моделирование, эксперимент, приложения» (Томск, 2014 г); 2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014) (Madrid, 2014); I Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Молодежь, наука, технологии: идеи и перспективы» (Томск, 2014), а также на семинарах кафедры технологии силикатов и наноматериалов ТПУ.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликована 21 работа в сборниках тезисов и докладов, трудах и материалах всероссийских и международных конференций, в том числе 8 статей в журналах по списку ВАК, получено 2 патента РФ. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Душкиной М.А. или при ее непосредственном участии.

Диссертационная работа выполнялась при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК 02.740.11.0855); ГЗ «Наука» (№ 1235, 2014 г.); в рамках совместного Немецко-Российского проекта по теме "Разработка новых способов производства легких стеклокристаллических материалов из природного и техногенного сырья" (проект 01DJ12087, 2012 – 2013 гг.).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения и пяти глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 165 наименований и 8 приложений. Работа изложена на 197 стр. машинописного текста, включая 94 рисунка, 44 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы, дано обоснование ее выбора, сформулирована цель и определены основные задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе (*Аналитический обзор, обоснование цели и задач исследований*) рассмотрен и проанализирован отечественный и зарубежный опыт расширения сырьевой базы производства пеностеклокристаллических материалов.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета в области пеностеклокристаллических материалов (ПСКМ). Рассматриваемая в данной работе двухстадийная технология ПСКМ включает стадию синтеза низкотемпературного (до 950 °С) стеклогранулята, и стадию вспенивания пенообразующей смеси, полученной на его основе. Стеклогранулят должен отвечать определенным требованиям по фазовому составу, содержание стеклофазы не менее 75 %, и быть пригодным для вспенивания.

Получение пеностеклокристаллического материала по данной технологии позволяет существенно расширить сырьевую базу производства и вовлечь в технологию распространенное, относительно дешевое, некондиционное для классического стекловарения сырье. В настоящей работе в качестве основного кремнеземистого компонента шихты рассмотрены отсеvy стекловых и строительных песков, шихтоф, отличающиеся по дисперсности и химическому составу. Работа основана на принципах ресурсосбережения и энергоэффективности технологии получения полифункциональных материалов. Энергоэффективность заключается в низкотемпературном синтезе стеклогранулята. Ресурсосбережение предусматривает использование доступного и распространенного природного сырья, а также промышленных отходов. Полифункциональность предполагает широкий спектр свойств пеностеклокристаллического материала и различные области его применения.

На основании анализа литературных данных сформулированы цели и задачи работы.

Во второй главе (*Характеристика сырьевых материалов, методология работы и методы исследования*) представлена характеристика используемых для синтеза стеклогранулята сырьевых материалов, приведены методы исследования и обоснована структурно-методологическая схема работы.

В качестве объектов исследования выбраны: побочный продукт обогащения циркон-ильменитовой руды Туганского месторождения в виде отсеvов стекловых песков; побочный продукт обогащения кварцевой породы,

обозначенный как отсеvy строительных песков; а также отход кислотной переработки алюминийсодержащего сырья – сиштоф.

Исследуемые кремнеземистые материалы отличаются по химическому, фазовому составу и дисперсности. По химическому составу стекольный песок и сиштоф относятся к высококремнеземистым материалами, строительный песок отличается высоким содержанием оксида алюминия и кальция (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав кремнеземистого сырья

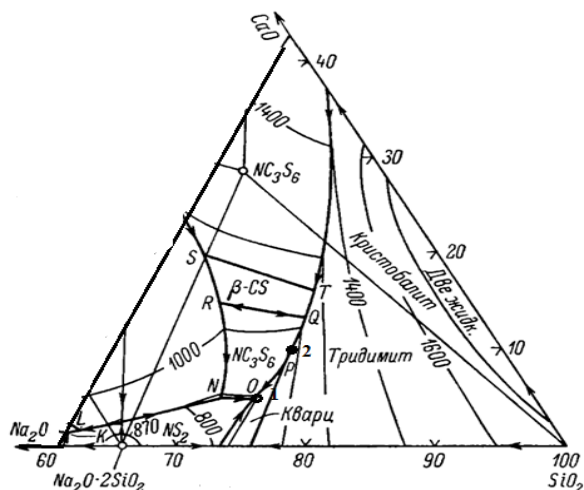
Сырьё	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	Na ₂ O+K ₂ O	Δm _{пр}
Стекольный песок	98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	-	0,06	-	0,94
Строительный песок	75,70	7,74	4,27	7,45	0,97	0,10	0,51	2,89	0,37
Сиштоф	92,92	2,26	0,21	0,1	-	-	0,72	-	3,8

Пески относятся к кристаллическому сырью. Кристаллическая фаза стекольных песков представлена кварцем, с примесями полевошпатовых минералов, слюды, титанистых минералов, строительных песков – кварцем со значительными примесями иллита, плагиоклаза, полевого шпата и кальцита. Сиштоф является аморфно-кристаллическим материалом, кристаллическая фаза представлена кварцем. По дисперсности стекольные пески представлены частицами до 300 мкм, строительные пески частицами до 100 мкм, сиштоф частицами до 60 мкм.

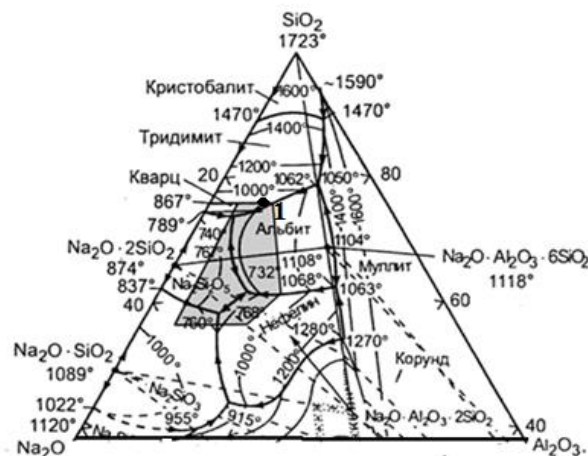
Исследования сырья, исходных шихт, промежуточного продукта – стеклогранулята и готовых ПСКМ, проведены с помощью таких физико-химических методов анализа, как химический (атомно-эмиссионный спектрометр iCAP 6300), гранулометрический (лазерный дифракционный анализатор размеров частиц Shimadzu SALD-710), рентгенофазовый (ДРОН – 3М), комплексный термический (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDT Q600) анализ; ИК–спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700); сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп JCM – 6000).

В третьей главе (*Тонкодисперсное кремнеземистое сырьё и физико-химические процессы, протекающие при синтезе низкотемпературного стеклогранулята на его основе*) разработаны составы шихт на основе кремнеземистого сырья, исследованы процессы, протекающие при синтезе стеклогранулята. Исследуемое кремнеземистое сырьё разделено на группы по: 1) дисперсности – мелкое (0,3 – 0,1), тонкое (0,06 – 0,1) и пылевидное (менее 0,06); 2) химическому составу – кварцсодержащее (SiO₂ > 92 мас. % и R₂O₃ < 3мас. %), алюмо- и железосодержащие 74 < SiO₂ < 92 мас.% и R₂O₃ > 3 мас. %).

С целью выбора базовых составов стекла для получения гранулята и уменьшения количества предварительных экспериментов проведен анализ диаграмм состояния трехкомпонентных систем: $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ – для составов на основе стекольных песков и сиштофа, $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – для составов на основе строительных песков (рисунок 1).



а) Фрагмент диаграммы
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$



б) Фрагмент диаграммы
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Рисунок 1 – Расположение составов стеклогранулята на диаграммах состояния тройных систем.

Составы исходных шихт для синтеза стеклогранулята (таблица 2), являющегося основой для получения ПСКМ, разрабатывались с учетом теоретических данных об условиях стеклообразования и получении более 75 % стеклофазы при температурах, не превышающих 950 °С. Для стекольного песка и сиштофа шихты являются трехкомпонентными и делятся на высоко- (точка 1, рисунок 1а) и низкощелочные (точка 2, рисунок 1а). Шихта на основе строительного песка является двухкомпонентной (точка 1, рисунок 1б).

Таблица 2 – Компонентный состав шихт и стекла на их основе

Кремнеземистый компонент (песок)	Обозначение шихты*	Состав стекла, мас. %					Компонентный состав шихты, мас. %		
		SiO_2	Al_2O_3	$\text{CaO} + \text{MgO}$	Na_2O	Fe_2O_3	Песок	Доломит	Сода
Стекольный песок	ШПН	73,33	0,69	9,74	16,12	0,12	60	17	23
	ШПВ	74,76	0,59	4,03	20,53	0,09	63	7	30
Сиштоф	ШСН	71,47	1,92	10,1	16,37	0,07	61,6	16,2	23,01
	ШСВ	71,84	1,83	4,74	21,44	0,08	63,0	7,4	30,6
Строительный песок	ШСП	66,7	6,79	7,45	13,4	3,75	81	-	19

*Н – низкощелочной состав, В – высокощелочной состав.

Учитывая распространенность песков с повышенным содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 , в работе установлено допустимое содержание данных оксидов в

кремнеземистом сырье пригодном для низкотемпературного гранулята. Определение проводили согласно схеме представленной на рисунке 2. Для модельных составов песков определены области повышенного содержания оксидов алюминия и железа, максимальное количество которых в сырье составляет 14 и 11 мас. % соответственно при содержании SiO_2 не менее 74 мас. %.

Проведены исследования процессов силикато- и стеклообразования, протекающих при термообработке разработанных шихт. Термообработка шихт на основе активированных стекольных песков позволяет получать гранулят с содержанием стеклофазы 80 % для высокощелочных составов при температурах 850 °С, и более 75 % для низкощелочных составов при 870 °С, что обеспечивается завершением силикатообразования при температурах порядка 800 °С.

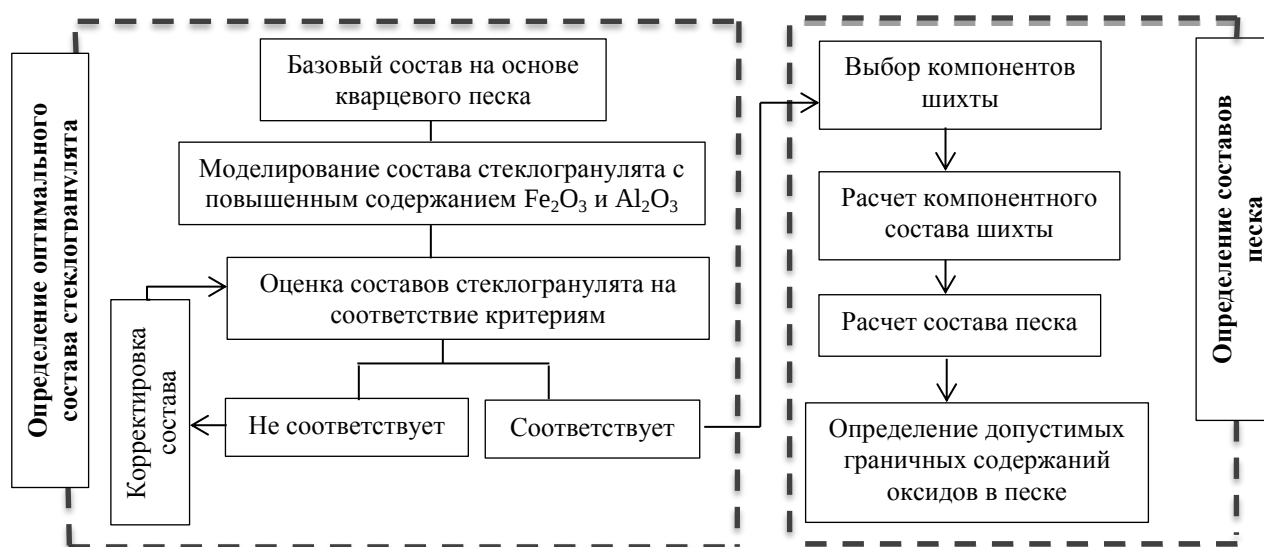


Рисунок 2 – Алгоритм определения составов песков пригодных для низкотемпературного синтеза стеклогранулята

Использование тонкодисперсного шихтофа не требует дополнительной подготовки и обеспечивает завершение силикатообразования в шихтах при температурах порядка 770 °С, что в совокупности, с содержащейся в сырье аморфной составляющей, позволяет получить не менее 75 % стеклофазы при температурах порядка 850 °С – для высокощелочных шихт и 870 °С – для низкощелочных шихт.

Использование отсеков строительных песков дисперсностью до 60 мкм, содержащих в своем составе повышенное количество тугоплавкого оксида алюминия, приводит к смещению синтеза стеклофазы в область более высоких температур. Минимально допустимое содержание стеклофазы на уровне 75 % удастся получить при температуре не менее 900 °С.

Исследование процессов силикато- и стеклообразования в шихтах с повышенным содержанием оксидов железа и алюминия, проводили на модельных составах (таблица 3). Для этого были приготовлены шихты с дополнительно введенным каолином и железной рудой.

Таблица 3 – Составы стеклогранулята

Обозначение шихты	Химический состав стеклогранулята, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	TiO ₂
Ш М1	67,27	4,50	6,00	5,89	3,30	13,00	0,04
Ш М2	59,93	12,00	10,00	2,28	1,27	14,48	0,04

По результатам ДТА установлено, что силикатообразование завершается при температурах до 800 °С, а данные РФА подтвердили возможность синтеза стеклофазы в количестве не менее 75 % при температурах порядка 900 °С.

В четвертой главе (*Влияние температурного режима вспенивания на свойства пеностеклокристаллических материалов и технологические особенности их получения*) рассмотрены особенности вспенивания пенообразующих смесей и структуры ПСКМ на основе стеклогранулята, а также описана технология получения.

Предварительные исследования по получению гранулята на основе стекольного песка дисперсностью до 300 мкм показали необходимость его механоактивации. Для определения оптимальных параметров активации сырья в планетарной мельнице типа «Активатор-4М» проведен ряд экспериментов, включающий изменение продолжительности помола, соотношения массы и диаметра шаров. На основании результатов гранулометрического анализа измельченного песка и РФА стеклогранулята на его основе выбраны следующие параметры измельчения: шары диаметром 8 мм, соотношение $m_{ш.з.}:m_{и.м} = 3:1$,

Таблица 4 – Содержание стеклофазы в грануляте, на основе активированных смесей

Содержание соды в смеси, мас. %	Количество стеклофазы в грануляте, (%)		
	850 °С	900 °С	930 °С
5	72	84	90
9	67	76	83
12	65	74	80
23	63	72	77
28	61	70	75

продолжительность помола 15 минут, что позволяет получить песок с преобладающим размером частиц менее 27 мкм, обеспечивающий образование не менее 75 % стеклофазы в грануляте из шихт на его основе при температуре синтеза не более 900 °С. Активация песка с различным количеством соды показала, что при совместной активации песка с содой в соотношении 95:5 по массе количество стеклофазы на 5 и 15 % выше

по сравнению с активацией одного песка и песка активированного совместно с содой, введенной в полном объеме (таблица 4).

Данный эффект подтвержден результатами ДТА, согласно которым шихта на основе активированной смеси песок–сода (95:5) имеет максимальную степень завершенности реакций силикатообразования при температуре 700 °С (57 %) и минимальную температуру плавления (рисунок 3) 776 °С по сравнению с температурой плавления шихты на основе отдельно активированного песка (800 °С). При использовании шихтофа и строительных песков дисперсностью менее 100 мкм предварительная активация не требуется.

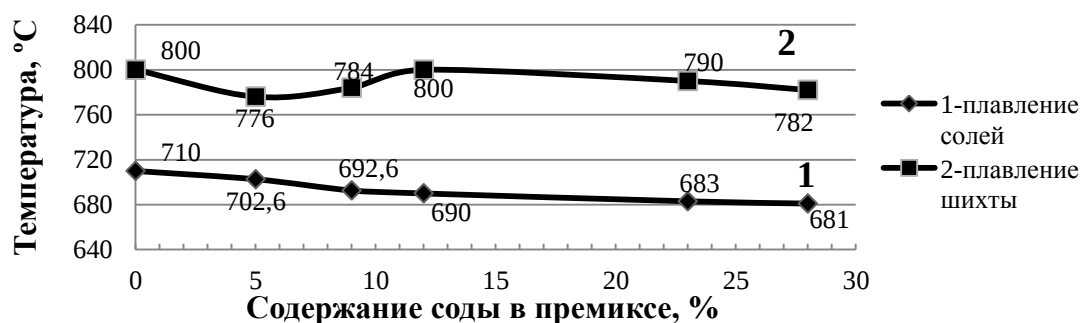
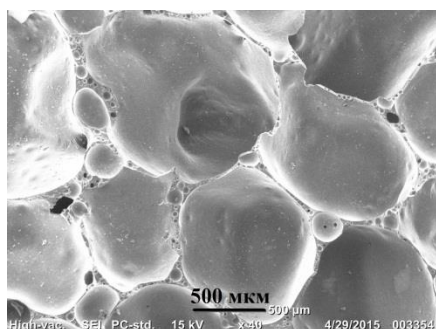


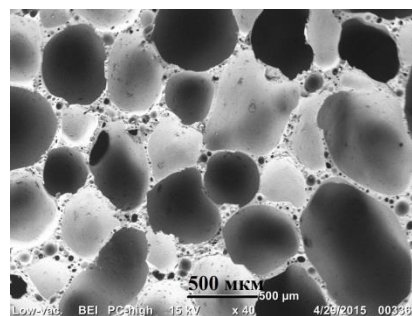
Рисунок 3 – Зависимость температуры эндозффектов от количества соды в смеси

Пенообразующие смеси, приготовленные из гранулята высокощелочного состава (содержание Na_2O 16 – 20 мас. %) вспениваются с образованием равномерной мелкопористой структуры (степень неоднородности 9 – 10, размер пор менее 1 мм) при температурах порядка 830 ± 10 °С (рисунок 4), что в среднем на 35 ± 5 °С ниже по сравнению с низкощелочными составами (содержание Na_2O 14 – 16 мас. %). Это обусловлено более низким значением вязкости стеклогранулята (значение вязкости 10^6 Па·с достигается при температуре 758 °С – для высокощелочного и 806 °С для низкощелочного состава).

Получение мелкопористой (размер пор менее 1 мм) однородной (степень неоднородности ниже 15) структуры достигается для пеноматериала на основе шихтофа при условии дополнительного введения в пенообразующую смесь окислителя (1 % K_2SO_4), в то время как для пеноматериала на основе песка введение добавок не требуется.



а



б

Рисунок 4 – Электронно-микроскопические снимки образцов ПСКМ из гранулята на основе: а) стекольного песка, б) шихтофа

Температура вспенивания пенообразующих смесей на основе строительных песков смещается в область высоких температур ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$), что обусловлено низким содержанием стеклофазы в грануляте (75 мас. %) и ее высокой вязкостью (значение модуля вязкости 1,8).

В результате проведенных исследований по синтезу низкотемпературного стеклогранулята на основе различных видов кремнеземистого сырья была разработана технологическая схема получения ПСКМ, предусматривающая различные варианты синтеза гранулята (рисунок 5).

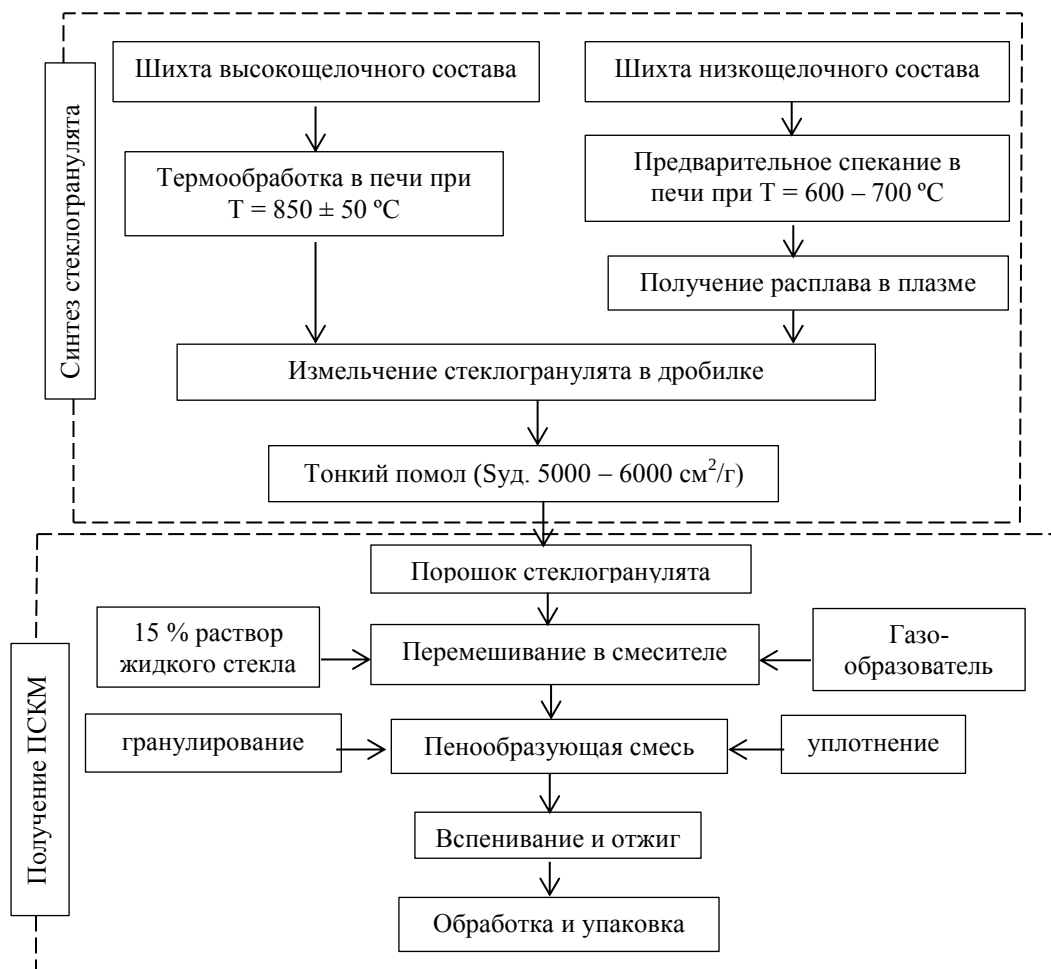


Рисунок 5 – Технологическая схема получения ПСКМ

Предлагаемая двухстадийная технология имеет ряд особенностей. При подготовке шихты на основе кварцосодержащего кристаллического сырья для низкотемпературного синтеза рекомендуется стадия совместной механоактивации с содой в соотношении 95:5, в случае использования аморфно-кристаллического шихтофа активация не требуется. При использовании низкощелочных составов на основе кварцосодержащего кристаллического сырья синтез гранулята рекомендуется осуществлять в плазменном реакторе. Применение низкотемпературной плазмы позволяет получить полностью аморфный материал, исключая стадию механоактивации.

Согласно разработанным составам по предложенной технологии получены образцы пеностекольных материалов с широким диапазоном физико-механических характеристик (таблица 5). Наибольшими значениями коэффициента прочности обладают пеноматериалы, полученные на основе стекольного песка и сиштофа.

Таблица 5 – Свойства пеностеклокристаллических материалов

Свойства	ПСКМ из гранулята, полученного				Пеностекло
	по низкотемпературной технологии на основе			по технологии низкотемпературной плазмы	
	стекольного песка	сиштофа	строительного песка		
Режим вспенивания	860 ± 20°С, 15 ±5 мин	850 ± 20°С, 15 ±5 мин	950 ± 20°С, 20 ±5 мин	840 ± 20°С, 10 ±5 мин	850 ± 20°С, 15 ±5 мин
ρ, кг/ м ³	220 – 280	310 – 400	580 – 600	170	180
σ, МПа	3,1 – 3,5	4,2 –4,8	5,3 –5,4	1	0,7
λ, Вт/м·К	0,07 – 0,08	0,08 – 0,1	0,17 – 0,18	0,07	0,09
W, %	1 – 2	3 – 4	1 – 2	1	не более 5
K _{пр} ,	1,25 – 1,4	1,2 – 1,35	0,9	0,59	0,39

В пятой главе (*Комплексная оценка устойчивости к внешним факторам пеностеклокристаллических материалов модельных составов*) приведены результаты исследований биологической, химической устойчивости и радиопоглощающей способности пеностекольных материалов модельных составов.



Исследования химической устойчивости по отношению к различным группам реагентов показали, что ПСКМ, полученный из гранулята, за счет содержания кристаллической фазы обладает более высокой химической устойчивостью по отношению к реагентам с pH менее 7 и меньшим значением

сорбционной влажности (в 3,5 раза ниже) по сравнению с пеностеклом. Потери массы образцов после обработки в кислой и щелочной среде составляют от 1 до 10 % для пеностекла и от 1 до 8 % для ПСКМ.

В последнее время актуальность приобретают разработки радиопоглощающих материалов, что обусловлено проблемами вредного биологического воздействия электромагнитного излучения, необходимостью решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств и защиты информации от несанкционированного доступа. Низкая диэлектрическая проводимость стекольной матрицы, пористая структура пеностекла, а также возможность его модифицирования проводящими частицами показывает перспективность использования ПСКМ в качестве радиопоглощающего материала.

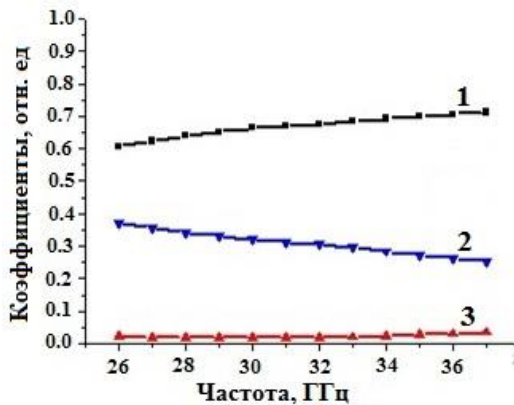
Экспериментальные данные показали, что коэффициент поглощения электромагнитного излучения в диапазоне частот 26 – 260 ГГц увеличивается для пеностекла при добавке ильменита в 1,7 раза, для ПСКМ увеличивается в 1,6 раза, по сравнению с пеностеклом без добавок (таблица 6). В первом случае эффект обусловлен поглощением излучения частицами ильменита (FeTiO_3), во втором – дефектами кристаллической структуры остаточного кварца, содержащегося в межпоровой перегородке ПСКМ.

Таблица 6 – Зависимость коэффициента прохождения ЭМИ от плотности пеноматериала

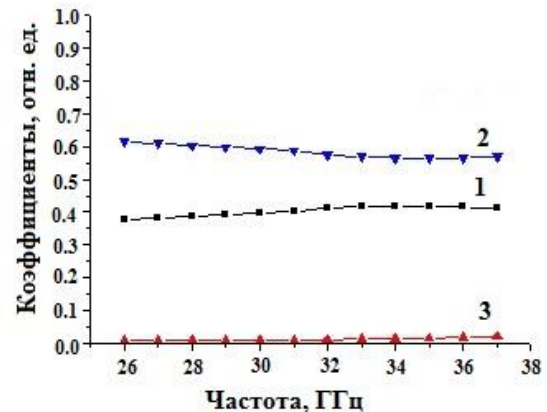
Образец	Количество ильменита, мас. %	Средний размер зерен ильменита, мкм	Плотность средняя, $\frac{3}{\text{кг/м}}$	Пористость, %	Коэффициент прохождения ЭМИ дБ/см на частоте	
					26 ГГц	260 ГГц
Пеностекло	–	–	180	93	–8,9	– 11,2
Модифицированное пеностекло	0,5	50	133	95	–10,5	– 15,2
		3	115	95	–7,7	– 8,5
	1,0	50	138	95	–8,6	– 9,95
		3	123	95	–9,3	– 10,9
	1,5	50	196	92	–5,9	– 7,3
		3	137	95	–7,2	– 9,2
ПСКМ	–	–	220	90	–7,1	–8,9

Результаты измерений коэффициентов отражения, поглощения и прохождения электромагнитного излучения в диапазоне СВЧ от 26 до 36 ГГц для образцов пеностекла без добавок, пеностекла, содержащего ильменит в количестве 1,5 мас. % и ПСКМ на основе гранулята показали (рисунок 8), что коэффициенты отражения для всех образцов стремятся к нулю; коэффициенты прохождения для образцов ПСКМ и модифицированного пеностекла

практически не отличаются, по сравнению с ними наблюдается повышение значений данного показателя для пеностекла.



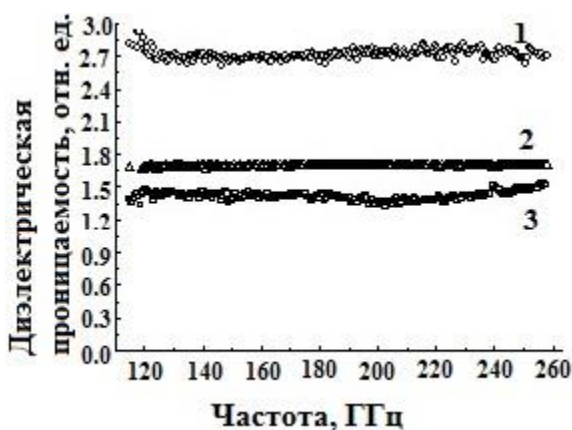
пеностекло



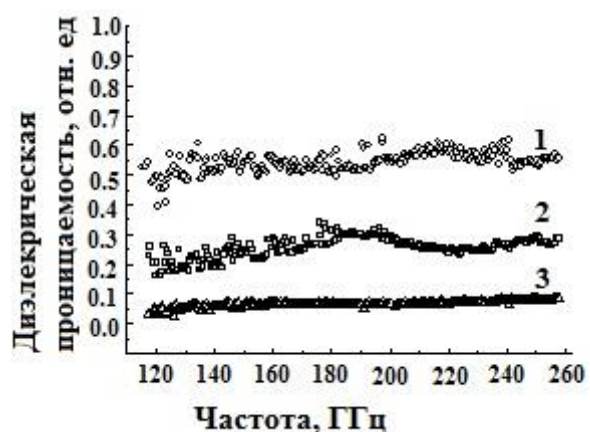
пеностеклокристаллический материал

Рисунок 8 – Параметры электромагнитного отклика пеностекла, отн. ед.:
1 – прохождения; 2 – отражения; 3 – поглощения.

Значение коэффициента поглощения модифицированного пеностекла и ПСКМ в среднем в два раза выше по сравнению с пеностеклом без добавок. На основании проведенных измерений электромагнитного отклика рассчитана величина диэлектрической проницаемости исследуемых образцов (рисунок 9): мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости увеличивается от 0,1 отн. ед. для пеностекла, до 0,3 отн. ед. – для пеностеклокристаллического материала и до 0,6 отн. ед. для пеностекла модифицированного введением ильменита.



а



б

Рисунок 9 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости модифицированного пеностекла (1), ПСКМ (2) и пеностекла (3), отн. ед.:
а – действительная; б – мнимая составляющие.

Для более эффективного поглощения сверхвысокочастотного излучения предпочтительно использовать материал с более высоким значением мнимой

составляющей диэлектрической проницаемости. Учитывая это, исследуемые материалы по возрастанию эффективности можно расположить в следующем ряду: пеностекло, пеностеклокристаллический материал, модифицированное пеностекло.

Проведенные исследования свидетельствуют о широком спектре свойств пеностеклокристаллического материала, что обеспечивает расширение областей его применения. Так материал с плотностью до 300 кг/м^3 можно рассматривать в качестве теплоизоляционного, при плотности выше 300 кг/м^3 и прочности от 3 МПа назначение материала теплоизоляционно-конструкционное. Высокие показатели химической и биологической стойкости позволяют использовать материал при строительстве и изоляции объектов специального назначения. Пеностеклокристаллический материал обладает радиопоглощающими свойствами, что показывает возможность его использования для безэховых камер.

Таким образом, полученные на основе отсеков стекольных и строительных песков и шихтофа, пеностеклокристаллические материалы обладают комплексом свойств, определяющих их полифункциональность.

ОСНОВНЫЕ ВЫВООДЫ

1. Стеклогранулят, полученный на основе отсеков стекольных песков (дисперсность до 300 мкм) при температурах до 950°C , обладает повышенным содержанием остаточной кристаллической фазы (более 25 %) и требует дополнительной активации. Стеклогранулят, полученный на основе шихтофа (дисперсность до 40 мкм) и отсеков строительных песков (дисперсность до 90 мкм) при температурах до 950°C , содержит достаточное количество стеклофазы (более 75 %).

2. Механоактивация отсеков стекольных песков (до 300 мкм) с различным количеством соды ускоряет процессы силикатообразования и обеспечивает содержание стеклофазы в грануляте более 80 % при температуре синтеза $900 \pm 10^\circ\text{C}$. При совместной активации песка с содой в соотношении 95:5 по массе количество стеклофазы на 5 и 15 % выше по сравнению с активацией одного песка и песка с содой в полном объеме. Механоактивация смеси снижает температуру плавления шихты с 864 до 776°C , что обусловлено увеличением поверхности контакта частиц песка с содой и образованием высококремнеземистых силикатов, имеющих более низкую температуру плавления (874°C) по сравнению с мета- и ортосиликатами (плавление 1086°C и 1118°C).

3. Стеклогранулят, полученный при температуре 900°C , на основе шихтофа (дисперсность до 40 мкм), содержит от 80 до 97 % стеклофазы для

низкощелочного (Na_2O 13 – 16 мас. %) и высокощелочного (Na_2O 16 – 20 мас. %) состава соответственно, что обеспечивает пиропластическое состояние композиции при температурах 840 ± 20 °С и создает условия для вспенивания системы.

4. Стеклогранулят, полученный из двухкомпонентной шихты на основе отсеков строительных песков (дисперсность до 90 мкм) с содержанием и дисперсностью менее 90 мкм, содержит необходимое количество стеклофазы 75 % при температуре синтеза 900 °С и вспенивается при температуре 950 ± 20 °С, что обусловлено повышенным содержанием Al_2O_3 8 мас.% и пониженным – SiO_2 75 ± 2 %.

5. Допустимое содержание оксидов железа и алюминия в кремнеземистом сырье пригодном для получения стеклогранулята составляет 11 мас. % Fe_2O_3 и 14 мас. % Al_2O_3 при содержании SiO_2 не менее 74 мас.%. Количество остаточной кристаллической фазы в грануляте, полученном при температуре 900 °С из шихт модельных составов, с повышенным содержанием Fe_2O_3 и Al_2O_3 не превышает 25 % и обеспечивает пиропластическое состояние при температурах 930 ± 20 °С.

6. Отличительной технологической особенностью низкотемпературного (850 ± 50 °С) синтеза стеклогранулята на основе кварцсодержащего сырья дисперсностью до 300 мкм является стадия механоактивации тугоплавкого компонента с содой, или плавление предварительно спеченной при 650 – 750 °С шихты в низкотемпературной плазме. Для трехкомпонентных шихт низкощелочных составов и двухкомпонентных шихт на основе кварцсодержащего сырья (содержание SiO_2 75 ± 2 %) с повышенным содержанием оксидов алюминия Al_2O_3 (8 мас.%) синтез гранулята рекомендуется осуществлять с применением низкотемпературной плазмы.

7. Температура вспенивания смеси из гранулята высокощелочного состава с содержанием Na_2O 16 – 20 мас. %, в среднем на 35 ± 5 °С ниже по сравнению с низкощелочным составом, содержащим Na_2O 13 – 16 мас. %, что связано с более низким значением вязкости гранулята. При вспенивании гранулята на основе шихтофа необходимо введение дополнительного окислителя (K_2SO_4 в количестве 1 мас. %). Температура вспенивания смеси из гранулята на основе строительных песков смещается в более высокую область (950 °С), что обусловлено низким содержанием стеклофазы в грануляте (75 мас. %) и ее высокой вязкостью (значение модуля вязкости 1,8).

8. Пеностеклокристаллический материал, полученный на основе механоактивированного кварцсодержащего сырья (синтез гранулята 850 ± 50 °С) характеризуется пониженной плотностью (220 – 280 кг/см³) и повышенным по

сравнению с пеностеклом коэффициентом поглощения, на основе кремнеземистого сырья с аморфной составляющей (синтез гранулята 850 ± 20 °С) повышенной плотностью ($310 - 400$ кг/см³) и прочностью ($4,2 - 4,8$ МПа), на основе кварцсодержащего сырья (синтез гранулята в плазме) пониженной плотностью (до 170 кг/м³), на основе не активированного кварцсодержащего сырья повышенной плотностью ($580 - 600$ кг/см³) и прочностью ($5,3 - 5,4$ МПа).

9. Пеностеклокристаллический материал обладает более высокой химической устойчивостью по отношению к реагентам с рН менее 7 и меньшим значением сорбционной влажности (в 3,5 раза ниже) по сравнению с пеностеклом, что обусловлено присутствием в межпоровой перегородке кремнеземсодержащей кристаллической фазы. Потери массы образцов после обработки в кислой и щелочной среде составляют от 1 до 10 % для пеностекла и от 1 до 8 % для пеностеклокристаллического материала соответственно.

10. Коэффициент поглощения электромагнитного излучения ($26 - 260$ ГГц) увеличивается для пеностеклокристаллического материала в 1,6 раза по сравнению с пеностеклом и приближается к коэффициенту поглощения пеностекла с добавкой ильменита в количестве 1,5 мас. %, что связано с присутствием в межпоровой перегородке частиц остаточной кристаллической фазы с дефектной структурой.

11. Пеностеклокристаллический материал более устойчив по сравнению с пеностеклом к плесневым грибам *Aspergillus niger*, действие которых связано с разрушением поверхности и ростом сорбционной способности материала, что подтверждается данными ИК – спектроскопии и увеличением сорбционной влажности после воздействия мицелиальной среды в три раза для пеностекла и в два раза для пеностеклокристаллических материалов.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Б.С. Семухин, Казьмина О.В., Г.И. Ковалев, Ю.В. Опаренков, **М.А. Душкина**. Определение акустических свойств пеностеклокристаллических материалов // Известия высших учебных заведений. Физика.-2013, Т. 56, № 7/2, с. 334 – 338.

2. О. В. Казьмина, **М. А. Душкина**, М. В. Чубик. // Биостойкость пеностеклокристаллических материалов в условиях воздействия мицелиальных грибов // Стекло и керамика. –2013, №9, с.

М. А. Dushkina, O. V. Kaz'mina, M. V. Chubik. Bioresistance of Foam Glas crystal Materials to Filamentous Fungi // Glass and Ceramics, Vol. 70, Nos. 9 – 10, January, 2014, s. 333 -337.

3. О.В. Казьмина, С.Н. Волланд, **М.А. Душкина**, В.И. Верещагин. Использование дисперсных отсеков строительных песков для получения

пеностеклокристаллических материалов // Строительные материалы. - 2014 г. №1-2, с. 93-97.

4. **М.А. Душкина**, О.В. Казьмина. Влияние железосодержащих добавок на процесс получения пеностеклокристаллических материалов // Изв. вузов. Химия и химическая технология Т 57 (11) 2014, с. 54- 56.

5. В.И. Суслев, О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, Ю.П. Землянухин, **М.А. Душкина**. Электрофизические характеристики пеностеклокристаллического материала // Изв. вузов. Физика. – 2013. Т.56, №9, с. 17-22.

V. I. Suslyayev, O. V. Kazmina, B. S. Semukhin, Yu. P. Zemlyanukhin, **M. A. Dushkina**. Electrophysical characteristics of a foam glass crystal material // Russian Physics Journal, Vol. 56, No. 9, January, 2014. s. 990-996.

6. **М.А. Dushkina**, O.V. Kazmina. // Use of Byproducts of Acidic Processing of Aluminium – bearing Raw Materials in Production of Heat Insulating Materials Procedia Chemistry 10 (2014) 525 – 529

7. S. Volland, O. Kazmina, V. Vereshchagin, **M. Dushkina**. Recycling of sand sludge as a resource for lightweight aggregates // Construction and Building Materials 52 (2014) 361–365. IF 2,265

8. O. Kazmina, V. Suslyayev, B. Semukhin, **M. Dushkina** Characterization of porous glass-ceramic material as absorber of electromagnetic radiation // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 81 (2015) 012036

Патенты на изобретение

9. Патент № 2494507 РФ МПК С1. Материал для поглощения электромагнитных волн / О.В. Казьмина, В.И. Верещагин, Б.С. Семухин, В.И. Суслев, **М.А. Душкина**, Ю.П. Землянухин. Заявлено 23.04.2012; Опубл. 27.09.2013.

10. Патент № 2540732 РФ МПК С1. Смесь для получения ячеистого теплозвукоизоляционного материала / О.В. Казьмина, Б.С. Семухин, **М.А. Душкина**, Л.М.Алтарева . Заявлено 23.12.2013; Опубл. 10.02.2015.

Статьи в сборниках научных трудов, другие публикации

11. Оценка устойчивости пеностекольных материалов к действию агрессивных жидкостей / **М.А. Душкина** // Современные техника и технологии: сборник трудов XIX Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. В 3 т. Т. 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013г., с. 48-49.

12. Оценка пригодности шламовых отходов строительных песков в производстве пеностекольных материалов / **М.А. Душкина** // Труды X Международной конференции студентов и молодых учёных. Россия, Томск, 23–26 апреля 2013 г. / под ред. Г.В. Ляминой, Е.А. Вайтулевич. – Электрон. текст. дан. (40 Мб). – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2013, с.307-309.

13. Влияние технологических параметров получения пеноматериалов на его плотность и водопоглощение / **М.А. Душкина** // Материалы XIV всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и

молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». Том 1. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013, с.26-28.

14. Properties of lightweight aggregate produced from sand sludge / S. Vollandl, V. Vereshchagin, O. Kazmina, M. Dushkina // 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials: October 7-9, 2013, Berlin с. 411-414.

15. Полифункциональные пеностеклокристаллические материалы на основе кремнеземосодержащего сырья / **М.А. Душкина**, О.В. Казьмина, С.Н. Волланд, В.И. Верещагин. // Труды Всероссийской научной конференции с международным участием «Полифункциональные материалы и технологии». Томск, 21-23 ноября 2013г., с.149.

16. Оценка пригодности песков с повышенным содержанием совместно присутствующих Fe_2O_3 и Al_2O_3 для получения пеностеклокристаллических материалов / **М.А. Душкина** // Материалы XX Международной конференции студентов и молодых ученых «Современная техника и технология». Томск 14-18 апреля 2014., с. 25-26.

17. Влияние железосодержащих добавок на процесс синтеза стеклогранулята для пеностеклокристаллических материалов / **М.А. Душкина** // Материалы XV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке. Г. Томск 26-29 мая 2014 г., с.43-45.

18. Теплоизоляционный материал с радиопоглощающими свойствами / О.В. Казьмина, **М.А. Душкина**, В.И. Суляев, К.В. Дорожкин // Материалы 24-ой Международной Крымской конференции «СВЧ–техника и телекоммуникационные технологии». г. Севастополь 7-13 сентября 2014.

19. Пористый материал для защиты от электромагнитного излучения / О.В. Казьмина, В.И. Суляев, **М.А. Душкина**, К.В. Дорожкин // Материалы Международной конференции многоуровневых систем-2014. «Моделирование, эксперимент, приложения». Томск 3-5 сентября 2014 г., с. 249-250.

20. Low Temperature Synthesis of Composition Poros Materials from Mortar Sand / O. Kazmina, **M. Dushkina**, S. Volland //2nd International Conference on Structural Nano Composites (NANOSTRUC 2014). Madrid 20-21.05.2014 // Электронный доступ: http://iopscience.iop.org/1757-899X/64/1/012015/pdf/1757-899X_64_1_012015.pdf

21. Влияние добавок титанового концентрата на физические и механические характеристики пеностекла / **Душкина М.А.**, Лаврова К. С., Шубина Л. Г. // Материалы I Международной научной конференции студентов и молодых ученых Молодежь, наука, технологии: идеи и перспективы (МНТ-2014) [Электрон. текстовые дан.].– Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2014. 667 с, с. 269 -270.

Подписано к печати 19.02.2012. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 1,33. Уч.-изд.л. 1,21.
Заказ 179-13. Тираж 100 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту BS EN ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  **ТПУ**. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru