

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический  
университет»

На правах рукописи

**СЕМЕНОВА ВАЛЕРИЯ ИГОРЕВНА**

**СОСТАВЫ И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОРИСТОГО  
СТЕКЛОКОМПОЗИТА С РАДИОПОГЛОЩАЮЩИМИ СВОЙСТВАМИ**

05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических  
материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.т.н., профессор Казьмина О.В.

Томск - 2021

Оглавление	
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ</b> .....	11
1.1 Составы, свойства и применение пористых стекломатериалов, полученных на основе сырья различного происхождения .....	11
1.2 Проблемы совершенствования технологии пористых стеклокомпозиов .....	19
1.3 Механизм взаимодействия электромагнитного .....	23
излучения с пористым материалом.....	23
1.4 Электрофизические параметры, обеспечивающие поглощающие свойства материала, при взаимодействии с электромагнитным излучением .....	28
1.5 Постановка цели и задач исследования .....	33
<b>2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	35
2.1 Характеристика сырья и исходных материалов .....	35
2.1.1 Кремнеземистый наполнитель .....	35
2.1.2 Матрица и газообразователь .....	38
2.1.3 Функциональные добавки: карбид кремния, арсенид галлия, оксид железа .....	41
2.2 Методы исследования.....	48
2.2.1 Физико-химические методы исследования.....	49
2.2.2 Методы исследования радиопоглощающих свойств стеклокомпозита .....	54
2.2.3 Методология работы.....	56
<b>3 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА</b> .....	58
3.1 Разработка базового состава композиции для низкотемпературного получения пористого стеклокомпозита .....	58
3.2 Зависимость плотности и прочности стеклокомпозита от температурно-временных условий его синтеза .....	70
3.3 Вязкость жидкостекольной композиции и ее влияние на порообразование стеклокомпозита ..	75
3.4 Влияние добавок жидкостекольной композиции на структуру и свойства пористого стеклокомпозита .....	84
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3</b> .....	96
4.1 Влияние структуры пористого стеклокомпозита на радиопоглощающие свойства.....	99
4.1 Исследование взаимодействия пористого стеклокомпозита с наполнителем с высокочастотным электромагнитным излучением.....	109
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4</b> .....	116
<b>5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО</b> .....	118
<b>ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА</b> .....	118
5.1 Технология получения пористого стеклокомпозита с добавками .....	118
5.2 Экологические аспекты использования отходов .....	122
<b>ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5</b> .....	126

<b>ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ .....</b>	<b>127</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>129</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>130</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....</b>	<b>145</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** В последнее время радиопоглощающие материалы стали востребованы в разных отраслях и получили широкое применение, начиная с медицины и заканчивая высокочастотными устройствами, что объясняет актуальность данного исследования. Особенно это относится к поглотителям крайне высоких частот (30–300 ГГц), как наиболее интенсивно развивающейся и в тоже время наименее изученной группы материалов.

Перспективными поглотителями электромагнитного излучения (ЭМИ) крайне высоко частотной (КВЧ) области являются пористые композиты с малым коэффициентом отражения электромагнитной волны. Пористая структура с размером пор соизмеримым с длиной волны предопределяет поглощение волн. Присутствие в составе матрицы веществ, преобразующих ЭМИ в другие виды энергии, позволяет повысить эффективность и широкополосность поглотителя. С этой целью в состав композита вводят различные наполнители, включая углеродные нанотрубки и волокна, микросферы, ферромагнитные частицы, графитовые и полупроводниковые добавки. К радиопоглотителям данного диапазона частот предъявляют высокие требования.

Установление научных положений по созданию пористых структур, отвечающих современным требованиям, позволит получать эффективные и пожаробезопасные поглотители с заданными характеристиками, которые имеют большие перспективы. Актуальными являются исследования по созданию пористых радиопоглощающих материалов по энергосберегающему способу.

Для решения вышеперечисленных задач в качестве модели предложен пористый неорганический стеклокомпозит, состоящий из стекловидной матрицы и микроразмерных кристаллических частиц в межпоровой перегородке. Пористая структура и частицы, обладающие определенными электрофизическими свойствами, придают материалу способность поглощать электромагнитное излучение.

Диссертационная работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ по теме «Исследование физико-химических процессов формирования структуры пористого стеклокомпозита и разработка научных основ создания новых материалов полифункционального назначения» (№ 3.2121. РФФИ 2.2019).

**Степень разработанности темы.** Существенный вклад в изучение радиопоглотителей внесли ученые ВИАМ (г. Москва), специалисты «Центра радиоизмерений» ТГУ (г. Томск), представители концерна «Вега» (г. Москва) и др. Разработке составов и технологий пористых силикатных материалов посвящены труды ученых РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва), БГТУ им. В.Г. Шухова (г. Белгород), ученых ЮРГПУ им. М.И. Платова (г. Новочеркасск), а также исследования научных групп ПНИПУ (г. Пермь) и ТПУ (г. Томск). Несмотря на многочисленные исследования по радиопоглотителям, пористые стеклокомпозиты с радиопоглощающими свойствами изучены мало, особенно это относится к диапазону более 100 ГГц.

**Объект исследования** – пористый стеклокомпозит, полученный на основе жидкостекольной композиции с радиопоглощающими добавками полупроводникового типа.

**Предмет исследования** – физико-химические процессы формирования пористой структуры стеклокомпозита низкотемпературным способом, обладающего способностью поглощать электромагнитное излучение в диапазоне крайне высоких частот.

**Цель работы** – разработка научных положений по созданию пористых стеклокомпозитов по низкотемпературной технологии с радиопоглощающими свойствами в диапазоне 120 – 250 ГГц.

**Задачи для достижения поставленной цели:**

1. Исследование свойств исходных компонентов и физико-химических процессов, протекающих при получении пористого стеклокомпозита.
2. Разработка базового состава для получения стеклокомпозита и определение условий формирования его пористой структуры.

3. Исследование влияния добавок полупроводникового типа (SiC, GaAs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) на физико-механические и электрофизические свойства композита.

4. Разработка низкотемпературной технологии получения пористого радиопоглощающего стеклокомпозита и исследование его свойств.

#### **Научная новизна работы:**

1. Установлено, что формирование равномерной мелкопористой (размер пор до 2 мм) структуры стеклокомпозита при температуре  $65 \pm 5$  °С из жидкостекольной композиции, включающей  $57 \pm 3$  мас. % стеклопорошка с удельной поверхностью  $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ ,  $35 \pm 1$  мас. % жидкого натриевого стекла с модулем 2,5 и 1 мас. % гидрофильной алюминиевой пудры, обеспечивается при водотвердом соотношении в системе 0,35, при динамической вязкости композиции  $1,5 \pm 0,2$  Па·с и порообразования за счет реакции взаимодействия дисперсной алюминиевой пудры с гидроксидом натрия.

2. Установлено, что с увеличением дисперсности частиц добавки достигается возможность увеличения их количества в композиции. Для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> с размером частиц 160 мкм содержание добавки составляет 10 мас. % от содержания стеклопорошка, для смеси GaAs с SiC (33 мкм) – 20 мас.%, для SiC (6 мкм) – 30 мас. %. При частичной замене стеклопорошка на порошок карбида кремния изменение вязкости жидкостекольной композиции компенсируется дополнительным газообразованием карбида кремния с гидроксидом натрия и увеличением прочности низкотемпературного стеклокомпозита в 1,6 раза за счет армирующей роли игольчатых кристаллов SiC.

3. Установлено, что добавки полупроводникового типа усиливают радиопоглощающие свойства, присущие пористому материалу, за счет дополнительных диэлектрических потерь, связанных с эффектами дипольной поляризации и релаксации. По увеличению коэффициента поглощения электромагнитного излучения добавки располагаются в ряд GaAs–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–SiC и обеспечивают значение коэффициента стеклокомпозита в диапазоне частот 120 – 250 ГГц от 74 до 95 % в зависимости от среднего размера пор. Максимально

эффективное поглощение для образцов с карбидом кремния обусловлено его концентрацией (30 мас. %) и пористостью композита (86 %).

**Теоретическая значимость работы** заключается в получении новых данных по составу и процессам формирования пористой структуры стеклокомпозита по низкотемпературной технологии и управления его радиопоглощающими свойствами путем дополнительного введения в состав частиц SiC, смеси SiC и GaAs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> определенной дисперсности и концентрации.

**Практическая значимость работы:**

1. Предложен состав жидкостекольной композиции для получения низкотемпературного стеклокомпозита и определены условия формирования пористой структуры с заданными характеристиками.

2. Установлены критерии управления процессом порообразования стеклокомпозита с активными добавками полупроводникового типа, способного поглощать электромагнитное излучение в диапазоне крайне высоких частот 120 – 250 ГГц.

3. Предложена низкотемпературная технология получения пористого стеклокомпозита, обладающего улучшенными радиопоглощающими свойствами путем введения активных добавок SiC, смеси SiC и GaAs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> различной дисперсности и электрофизических свойств.

**Методология работы** построена на гипотезе о возможности регулирования пористой структурой и эффективностью поглощения ЭМИ стеклокомпозита путем введения в состав добавок полупроводникового типа с учетом дисперсности их частиц. Этапы работы представляют собой комплексное исследование компонентов и процессов формирования пористого стеклокомпозита базового состава с последующим переходом к введению радиопоглощающих частиц полупроводникового типа и возможностью управления составом и свойствами материала, а также разработку технологической схемы получения материала.

**Методы исследования.** Для исследования состава и свойств исходных компонентов, полученного материала, а также процессов, протекающих при синтезе, использован ряд современных физико-химических методов анализа, таких

как рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, метод лазерной дифракции, термогравиметрический и дифференциальный термический анализы, а также метод квазиоптической спектроскопии для измерения параметров радиопоглощения. Ряд параметров оценивался по общепринятым методикам, согласно ГОСТ 13078-81, ГОСТ 7076-99 и т.д.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Положение о создании условий динамической вязкости  $1,5 \pm 0,2$  Па·с жидкостекольной композиции при температуре  $65 \pm 5$  °С за счет водотвердого соотношения 0,35 и силикатного модуля жидкого стекла 2,5 в процессе реакции газообразования с дисперсной алюминиевой пудрой для получения мелкопористой структуры стеклокомпозита.

2. Положение о граничных размерах частиц добавок и их количестве. При уменьшении среднего размера частиц от 160 мкм до 6 мкм количество добавки в составе композита увеличивается с 10 % до 30 % от массы стеклопорошка, при этом происходит увеличение радиопоглощающих свойств композита.

3. Положение о влиянии добавок полупроводникового типа на радиопоглощающие свойства стеклокомпозита. Введение в состав композита добавок обеспечивает коэффициент поглощения излучения в диапазоне частот 120 – 250 ГГц в зависимости от среднего размера пор 74 – 95 %. Максимально эффективное поглощение для образцов с карбидом кремния обусловлено его концентрацией (30 мас. %) и пористостью композита (86 %).

**Личный вклад автора** – участие в постановке цели, задач исследования, формулирования научной гипотезы диссертационной работы, проведении экспериментов по получению пористого стеклокомпозита с добавками SiC, GaAs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, определению свойств материалов, подготовке публикаций по теме. По полученным результатам автором предложена новая для данных материалов низкотемпературная технология получения и составы стеклокомпозитов с радиопоглощающими свойствами в диапазоне КВЧ. Измерения радиопоглощающих характеристик композита проведены при личном участии автора в «Центре радиоизмерений» ТГУ (г. Томск).

**Степень достоверности результатов работы** подтверждается тем, что все исследования проведены в аттестованных лабораториях на сертифицированном оборудовании; с использованием современных стандартных методик, приборов и технических средств; количеством полученных образцов и проведенных измерений.

**Апробация работы:** Основные результаты исследования были доложены и обсуждены на следующих конференциях: «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2018); «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (г. Чебоксары, 2018); «Международная конференция-конкурс молодых физиков» (г. Москва, 2018); «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2018); «Научная конференция ГНИИ "Нацразвитие» (г. Санкт-Петербург, 2018, 2020); «Международный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина» (г. Томск, 2019); «Химия и химическая технология в XXI веке: XX Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых», (г. Томск, 2019, 2020); «14th International Forum on Strategic Technology IFOST» (г. Томск, 2019); «IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием» (г. Улан-Удэ, 2019); «Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров: X Международная научно-практическая конференция» (г. Томск, 2020); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» (г. Москва, 2020).

**Публикации:** Результаты работы представлены в 18 работах, из них 5 публикаций из списка, рекомендованного ВАК, в том числе 3 публикации, индексируемых в базах Scopus и WoS.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 159

наименований. Работа изложена на 144 листах машинописного текста, содержит 26 таблиц и 76 рисунков.

## **1 СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКОМПОЗИТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

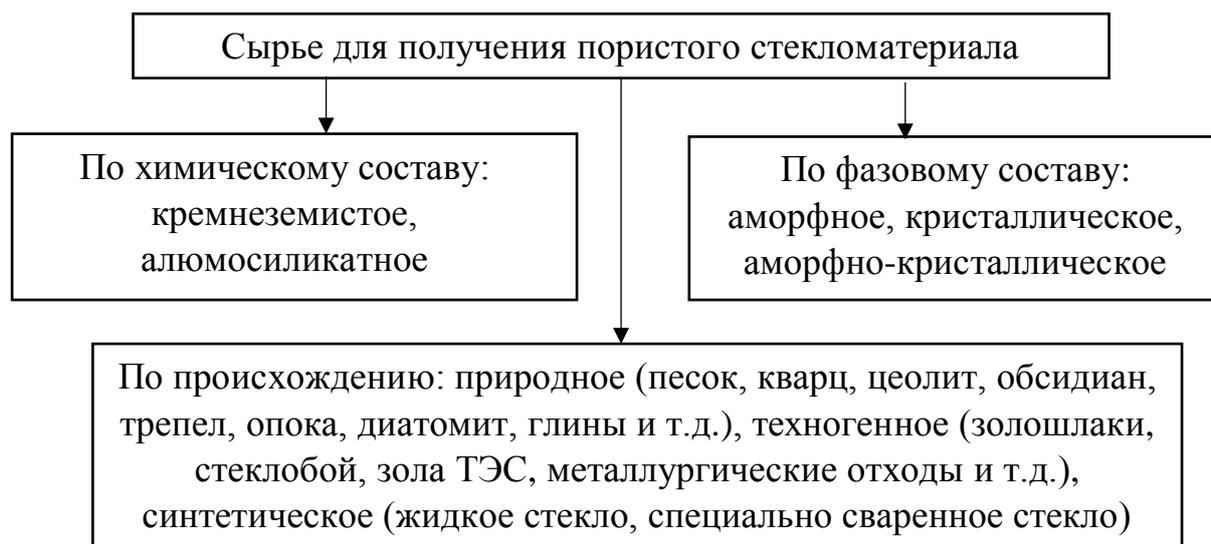
Пористый стеклокомпозит представляет собой жесткий силикатный материал с развитой ячеистой структурой из пор различной формы и размера. Если фазовый состав материала представлен аморфной фазой, то, как правило, речь идет о пеностекле. Если в аморфной составляющей материала присутствуют частицы кристаллической фазы, то продукт относят к группе пеностеклокристаллических материалов [1].

Кристаллическая фаза может, как формироваться в процессе кристаллизации на стадии получения продукта, так и быть введена в исходный состав шихты. В данной работе объектом исследования выбран пеностеклокристаллический материал, в объеме которого распределен наполнитель в виде высокодисперсных частиц кристаллических веществ, влияющих на свойства конечного продукта, поэтому материал рассматривается как пористый стеклокомпозит (далее ПСК).

### **1.1 Составы, свойства и применение пористых стекломатериалов, полученных на основе сырья различного происхождения**

Состав пористого стекломатериала, включая пеностекло и пеностеклокристаллический материал, определяется главным образом составом шихты, из которой он получен. Основу шихты составляют материалы различного происхождения (рисунок 1.1) [2]. Это и природное сырье, которое включает такие виды материалов, как диатомит, опока, цеолит, перлит, глина и др. Это и техногенное сырье в виде различных отходов, на первом месте среди которых находится вторичный стеклбой, а также золошлаковые отходы, металлургические отходы и др.

Развитием направления получения пеностекла на основе отходов занимается большая группа ученых, как в России, так и за рубежом [3–13].



*Рисунок 1.1 – Классификация основного сырья для получения пористых стекломатериалов*

Ряд исследований посвящено применению золошлаковых отходов и отходов ТЭС в качестве источника кремнезема при формировании пеноматериала. Как отмечают ученые Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М. И. Платова, использование вторичных ресурсов позволяет достигать формирование ПСК путем использования имеющейся в отходах кристаллической фазы без введения дополнительных компонентов [14].

В свою очередь, на базе Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления г. Улан-Удэ разработаны составы шихт на основе золошлаковых отходов в сочетании со стеклобоем и местным природным силикатным сырьем – перлитом и кварцевым песчаником. Стеклобой способствует интенсификации процессов расплавления и вспенивания материала, а природные компоненты обеспечивают рост прочности и физико-механических свойств [15].

Вовлечение техногенных отходов ТЭЦ, горно-обогатительного комбината, а также местных формовочных земель в производство стеклогранулята для синтеза ПСК рассмотрено исследователями Сибирского федерального университета [16, 17].

Крупным источником минерального кремнеземсодержащего вторичного сырья выступает строительная отрасль. Сочетание в шихте таких компонентов, как

стеклобой, кирпич и глина обеспечивают получение звукоизоляционного и теплоизоляционного гранулированного пеностекла с равномерным распределением кристаллических зерен в матрице [18]. Утилизация отходов минеральной ваты и отходов стекла может быть реализована путем низкотемпературного синтеза пеностекла при 800 °С при использовании газообразователя карбоната кальция, флюса в виде буры и стабилизатора пены – фосфата натрия [19].

На базе Томского политехнического университета выполнен ряд исследований по расширению сырьевой базы для получения пеностекла путем использования отходов горнорудной промышленности [20-21]. В частности, использование отходов руды цветных металлов позволяет проводить синтез материала с плотностью менее 300 кг/м<sup>3</sup> и прочностью до 1,7 МПа при температуре до 900 °С.

Основным сырьем для технологии пеностекла является стеклобой, преимущественно как отход стекольного производства или в виде вторичного стеклобоя тарного, листового стекла. Согласно стратегиям развития, реализуемых в стране на сегодняшний день, наблюдается увеличение объемов вторичной переработки твердых бытовых отходов, в том числе и стеклобоя. В год образуется порядка 4 млн. тонн отходов стекла, при этом сбору подлежит около 1,1 млн. тонн, из которых почти 1 млн. тонн приходится на стеклобой. Следовательно, стеклобой следует расценивать как постоянный и доступный источник сырья для реализации технологии синтеза ПСК [22-23].

Положительным эффектом использования стеклобоя, с одной стороны, является экологический и экономический аспекты рециклинга отходов стекла, представленных экранами бытовой техники, стеклами ламп [24], автомобильными стеклами [25], бытовым тарным и листовым стеклами [26], специальным лабораторным или медицинским стеклами [27], а также первичными отходами стекольного производства [28]. Так, многолетние исследования сырьевой и технологической базы синтеза ПСК, проведенные учеными Пермского национального исследовательского политехнического университета, привели к

формированию концепции «зеленого строительства» – технологии экологически безопасного получения ячеистых строительных материалов при использовании разносортного стекла [29-31].

С другой стороны, применение стеклобоя положительно сказывается на реализации синтеза пеностекла. На базе Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова рассмотрено применение стеклобоя на основе стекла, содержащего  $B_2O_3$  и  $CaO$  с добавлением небольшого количества щелочных компонентов, что позволяет получать пеностекло с высокой термо-и химической стойкостью. Утилизация автомобильных стекол, покрытых полимерной защитной пленкой, позволяет исключить пенообразующий компонент из состава шихты.

Несмотря на то, что в данное время актуальны технологии организации безотходных и энергосберегающих технологий, использование природного сырья, как правило, кремнеземистого состава, остается по-прежнему широко исследуемой областью. В случае применения природного сырья, Россия обладает широкой минерально-сырьевой базой пород преимущественно осадочного происхождения, а также исторически-сложившимся технологическим оформлением процессов силикатной технологии.

Такие природные материалы как диатомит, опока, трепел, пирит достаточно полно исследованы представителями научных школ Южно-Российского государственного политехнического университета имени М. И. Платова, Пензенского государственного университета архитектуры и строительства, Саратовского института стекла и др. [32-37].

Независимо от вида кремнеземсодержащего сырья процесс вспенивания материала реализуется в температурных пределах от  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что энерго- и ресурсо затратно [38]. Снижение температуры процесса достигается путем корректировки вязкостных свойств материала. Данная цель достигается путем введения в шихту легкоплавких щелочноземельных соединений (известняк, мел и т.д.) или же специальных легкоплавких компонентов (жидкое стекло, гидроксид натрия, сода и т.п.).

Жидкое стекло, применяемое при синтезе ПСК, можно классифицировать по признакам, представленным на рисунке 1.2 [39]. Кроме роли по снижению температуры синтеза ПСК жидкое стекло также выступает связующим компонентом шихты и способствует формированию легкого пористого каркаса. Среди недостатков применения жидкого натриевого стекла отметим, что синтезируемый на его основе материал уступает классическому пеностеклу по прочностным и водопоглощительным свойствам. Связующими компонентами также могут выступать лигнин, поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, фенолформальдегидные смолы, лигносульфонаты, крахмальный клейстер [40].

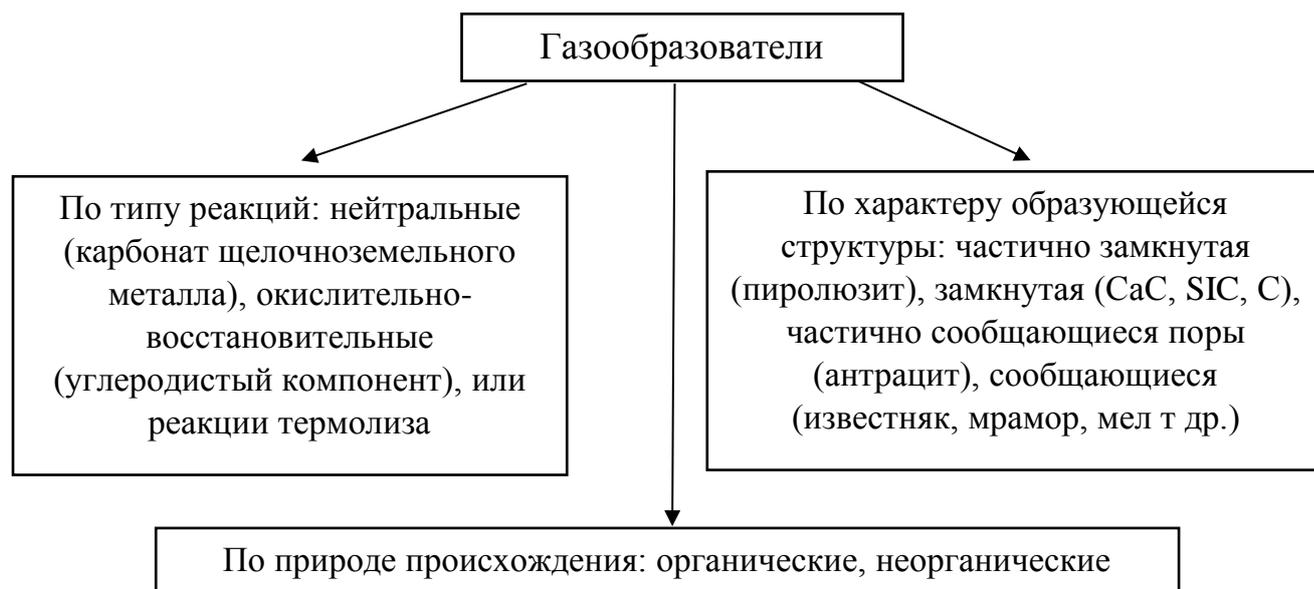


Рисунок 1.2 – Классификация жидкого растворимого стекла

Важным компонентом шихты ПСК являются газообразователи (рисунок 1.3), которые влияют на процесс формирования пористой структуры. К ним предъявляют требования эффективности, доступности, безопасности, экономичности. Желательно, чтобы удельная поверхность газообразователя была в несколько раз больше поверхности частиц стекольного порошка, а температура газообразования была на 50-70 °С выше, чем температура плавления шихты.

Действие нейтральных газообразователей сводится к выделению газов при нагреве веществ. Резкое газовыделение может привести к разрывам межпоровых перегородок и образованию в материале полостей и лабиринтов, что способствует

обильному водопоглощению и улучшенным звукоизоляционным свойствам [41-42]. Окислительно-восстановительные газообразователи взаимодействуют с газами, растворенными в расплаве, что приводит к формированию замкнутых пор. Данный вид пеностекла преимущественно подходит для теплоизоляционного применения.



*Рисунок 1.3 – Классификация газообразователей для синтеза ПСК*

Каждый из видов газообразователей имеет свои достоинства и недостатки. Добиться удовлетворительного результата при синтезе пеноматериала можно путем применения комплексных газообразователей. Наряду с распространенными видами газообразователей, применяют нетрадиционные, например отходы сахарного производства, глицерин, целлюлоза и т.п. [43-46].

В качестве дополнительного компонента при получении гранулированного пеностекла выступает опудриватель, который, как правило, представлен тугоплавкими порошками, предпочтительно, гидрофобными (тальк, глинозем, углерод, отходы корундовых огнеупоров и т.п.). В процессе формирования пористой структуры материала твердые частицы взаимодействуют со стеклом (приклеиваются или внедряются в верхний слой), что приводит к возникновению энергетического барьера и стабилизации пены.

Пеностекольные материалы, ввиду разнообразных составов и технологий получения, обладают широким спектром физических свойств, что позволяет использовать их в различных областях.

Основными преимуществами пеностекольных материалов являются:

– долговечность, позволяющая эксплуатировать материал десятки лет. Данный эффект обусловлен отсутствием химического взаимодействия пеностекла с химическими реагентами и влагой окружающей атмосферы, а также биоорганизмами (грибы, плесень и т.п.). Ввиду развитой мелкоячеистой структуры, материал обладает низким коэффициентом линейного температурного расширения и устойчив к температурным перепадам;

– прочность, так как пористый каркас обеспечивает сопротивление внешней статической нагрузке с относительно высокой прочностью на сжатие, исключены физические деформации от механического статического воздействия;

– огнестойкость и негорючесть, ввиду химического состава, который обеспечивает плавление материала при воздействии высокой температуры без выделения токсичных и ядовитых соединений;

– водостойкость и водонепроницаемость, которая обеспечивается замкнутой ячеистой структурой материала;

– экологическая безопасность, которой способствует химически безвредный состав пеностекла, а также пористая структура, обеспечивающая не только теплоизоляционные, но и воздухопроницаемые свойства.

Недостатками применения ПСК является высокая цена производства, из-за чего пеностекло целесообразно использовать в первую очередь в специальных областях, где не работают другие материалы. Кроме того, по сравнению с материалами аналогичного назначения пеностекло обладает высокой плотностью, а также материал уязвим перед высокими механическими нагрузками.

Изделия из пеностекла должны соответствовать ряду регламентируемых свойств. Так, если планируется использование материала как теплоизоляционного при температурах в пределах от минус 40 °С до плюс 100 °С, то к нему предъявляются следующие требования (таблица 1.1) [47].

Таблица 1.1 – Регламентируемые свойства теплоизоляционного пеностекла

Марка по плотности	Показатель					
	Плотность кг/м <sup>3</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	Предел прочност и при изгибе, МПа, не менее	Водопоглощение при кратковременном полном погружении, % объема, не более	Максимальная сорбционная влажность, % массы, не более	Теплопроводность при 25°С, Вт/(м·К), не более
D 90	80-100	0,3	0,2	5,0	0,7	0,065
D 110	101-120	0,5	0,3			
D 130	121-140	0,7	0,4			
D 150	141-160	1,5	0,5			
D 180	161-200	2,0	0,6			

По назначению ПСК можно классифицировать как теплоизоляционные, звукоизоляционные и специального назначения – радиопоглощающий, сорбционный, декоративный и т.п. [48-54]. Форма материала может быть гранулированная, в виде щебня (гравий), блочная (плиты, фасонные изделия) (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Области применения блочного и гранулированного пеностекла

Область применения блочного пеностекла	Область применения гранулированного пеностекла
Внутренняя отделка зданий – пол, потолок, стены	Наполнение кровли, стен, пола, фундамента зданий
Внешняя отделка зданий – кровля, стены, фундамент	Наполнение конструкционных блоков, кожухов трубопроводов
Облицовка трубопроводов, оборудования	Для строительных материалов: теплоизоляционная штукатурка, наливные полы, кладочные растворы, клеи, шпатлевки, огнеупорные материалы
Специальное назначение: радиопоглощение, фильтрация, декоративное применение	Уличное строительство: дороги, бассейны

Свойства пеностекла определяются не только составом сырьевых компонентов, но и технологией производства [55]. Независимо от выбранного способа получения ПСК, технология включает стадию подготовки порошка из стеклобоя или специально сваренного стеклогранулята, формирования пенообразующей смеси с последующим вспениванием и отжигом. Завершается процесс обработкой и упаковкой полученного материала. В классическом варианте

технологическое оборудование для производства пеностекла представлено туннельными печами для прогрева и отжига, конвейерными лентами для продвижения шихты и готового материала, тарельчатыми грануляторами и шаровыми и планетарными мельницами для подготовки компонентов.

## **1.2 Проблемы совершенствования технологии пористых стеклокомпозитов**

Несмотря на то, что представленные технологии синтеза пеностекла являются простыми для понимания, масштабное производство качественного ПСК ограничено экономической и технологической составляющей процесса. Дороговизна процесса синтеза ПСК объясняется в первую очередь высокими энергозатратами. Значительное влияние на экономическую составляющую производства пеностекла оказывает сырье, его свойства и доступность. Стоимость кубометра пеностекла в 4-5 раз превосходит стоимость некоторых аналогов, что снижает его конкурентоспособность. Однако, пеностекло обладает рядом ценных уникальных свойств, таких как химическая стойкость, пожаробезопасность, способность к поглощению электромагнитного излучения, долговечность и т.п. Оно способно занять нишу строительного сектора за счет своих свойств. Кроме того, технология производства гранулированного ПСК в разы дешевле производства блочного материала [73-75].

Проблемы технологического подхода заключаются в том, что большинство реализуемых технологий устарели с научной точки зрения, ряд недостатков приведен в таблице 1.3. Основные подходы к производству пеностекла заложены в 30-е годы XX века и реализуются по сей день в лабораторных или небольших опытно-промышленных масштабах. Наибольшее распространение получил порошоквый метод.

Таблица 1.3 – Характеристика классических технологий получения ПСК

Технология и пример реализации	Преимущества	Недостатки
Холодное вспенивание [56, 57]	Снижение энергетических и экономических затрат, ввиду использования небольшого числа технологического оборудования и стекла различного состава	Необходимо вводить в шихту дополнительные компоненты (ПАВ, стабилизаторы). Высокая плотность ПСМ (до 1000 кг/м <sup>3</sup> )
<b><i>Вспучивание</i></b>		
При одновременном газовыделении [58, 59]	Возможность формирования ПСК необходимой геометрической формы без опиловки	Высокая плотность ПСМ (до 800 кг/м <sup>3</sup> ) при температуре синтеза не менее 800-850°С
Под вакуумом [60, 61]	Возможность получение материала с пониженным коэффициентом теплопроводности со стандартной пористостью	Сложность поддержания необходимого давления в материале
<b><i>Порошковый метод</i></b>		
Одностадийный [62, 63] в формах	Относительно высокая производительность	Длительность процесса, потребность в большом числе форм для производства
Двухстадийный [64-66]	Существует возможность управления температурными процессами за счет использования нескольких печей	Высокая трудоемкость, вспенивание и отжиг выполняются в различных печах
Непрерывного вспенивания [67,68]	Отсутствие форм для производства материала, сложность технологического оформления процесса	Сложность в придании материалу требуемых геометрических параметров
Гранулированный продукт [69-71]	Автоматизация и механизация процесса, варьирование технологии в зависимости от влажности шихты	Необходимо вводить в шихту дополнительные компоненты (связующие, опудривающие)
Продувания газами [72]	Показатели теплопроводности и звукопроницаемости сохраняются длительное время	Структура ПСК неравномерна

Одна из проблем совершенствования технологии получения пористых стеклокомпозитов заключается в том, что невозможно добиться сырьевой и технологической универсальности. Для повышения качества материала и снижения экономических затрат необходимо:

1. Расширение сырьевой базы путем использования непрофильного местного сырья, а также техногенных и промышленных отходов (стеклобой, зола, шлак и т.д.). Данный подход актуален с точки зрения ресурсосбережения и экологии.

2. Разработка модифицированных составов шихты, позволяющих варьировать технологические режимы получения ПСК.
3. Оптимизация технологического оформления процесса с целью сокращения времени его реализации, а также расходов энерго-и теплоносителей.
4. Проведение комплексного исследования физико-химических процессов, протекающих при пенообразовании, с применением методов математического моделирования.

Все вышеперечисленные подходы взаимосвязаны, поэтому подходить к вопросу совершенствования технологии пеностекла необходимо комплексно. Так на базе Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. реализовано использование СВЧ электронного поля для получения пеностекла. При этом время вспенивания материала измеряется минутами, а варьирование состава шихты на основе стеклобоя, метасиликата натрия и алюминиевой пудры позволяет управлять размером пор и, как следствие, теплопроводностью [76].

В качестве замены традиционной туннельной печи для одновременно вспенивания нескольких образцов блочного пеностекла предлагается использовать плазменный реактор, который обеспечивает поддержание стабильно высокой температуры, что обеспечивает формирование качественного ПСК [77].

К методам оптимизации технологии производства пеностекла относится реализация низкотемпературного синтеза, исключая стадию классического стекловарения, протекающего при температурах 1500 °С. Подобный метод может быть реализован, к примеру, при вспенивании шихты на основе отходов фосфатных руд при температуре 250–300 °С или при использовании шихты из отходов обогащения медно-цинковой руды и кальцинированной соды при температуре от 800–900 °С [78-79]. А введение ПАВ и стабилизаторов позволяет осуществить вспенивание ПСК при 600-700 °С [80].

Положительный эффект на процесс вспенивания пеностекла и на обеспечение максимальной концентрации его полезных характеристик оказывают процессы уплотнения шихты [81]. Сотрудниками и аспирантами РГУ нефти и газа

(НИУ) имени И.М. Губкина предложена технология гранулирования ПСК на основе вулканического пепла и щелочи при вспенивании во вращающейся печи при температуре 960-980°C в течении 4-6 минут [82]. Щелочь позволяет снизить температуру синтеза ПСК и придает ему низкую плотность, но современные технологии пеностекла требуют отказаться от данного дорогостоящего и химически-агрессивного компонента.

Положительный эффект дает использование процесса механоактивации исходного сырья, так как обеспечивает не только достижение требуемых размеров частиц и равномерное диспергирование компонентов, но и их активацию. Так, совместный помол стеклобоя, шлама водоочистки и минерализующего литий-кобальт-оксидного соединения до размера частиц менее 200 мкм обеспечивает проведение низкотемпературного вспенивания за 10-15 минут при 820-830°C [83].

Ряд ученых занимается моделированием процессов получения пеностекла, а также исследованием его свойств [84-87]. Так, на базе Ивановского государственного политехнического университета разработана математическая модель распределения температурных полей в шихте с учетом их движения от поверхности материала к центру. Ученые университета в г. Больцано (Италия) провели сравнительный анализ различных методов расчета акустических свойств пеноматериала синтезированного на основе альгинатной матрицы и стеклопорошка и установили, что структура пор и их расположения в материале уникальны в каждом случае и требуют особого внимания при моделировании.

По данным маркетингового исследования мирового рынка потребления пеностекла спрос на него неуклонно растет, что является стимулом к развитию данной отрасли [88].

### 1.3 Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с пористым материалом

Электромагнитное поле (ЭМП) представляет собой материю, посредством которой происходит взаимодействие между заряженными частицами, а электромагнитное излучение (ЭМИ) является его частным случаем. ЭМП представлено переменным электрическим и магнитным полями, способными к переходу от одного вида поля к другому. Электромагнитное поле характеризуется совокупностью электрических ( $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ) и магнитных ( $\vec{H}$ ,  $\vec{B}$ ) векторных величин, взаимосвязь которых описана системой уравнений Д. Максвелла [89]:

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{div} \vec{D} &= \vec{\rho} \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0 \\ \vec{B} &= \mu \mu_0 \vec{H} \\ \vec{D} &= \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} \\ \vec{j} &= \sigma \vec{E} \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

где  $\vec{j}$  - плотность тока проводимости;  $\vec{\rho}$  - объемная плотность заряда;  $\mu$  - относительная магнитная проницаемость среды;  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Г/м- магнитная постоянная;  $\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $\varepsilon_0 \approx 8,854 \cdot 10^{-12}$  Ф/м- диэлектрическая постоянная;  $\sigma$  - удельная проводимость среды.

Источники ЭМИ могут выступать, как природные явления, такие как электромагнитное поле Земли, атмосферное и биологическое излучение, так и антропогенные – источники передач и распределения электроэнергии, бытовые и промышленные электрические устройства и т.д. [90-91]. Электромагнитные излучения распространяются путем волновых колебаний и характеризуется частотой колебаний и длиной волны (рисунок 1.4).

С целью снижения уровня электромагнитного воздействия применяются радиопоглощающие материалы (РПМ). Изначально радиопоглощающие материалы использовалась, главным образом, в военных целях, а затем сфера

применения расширилась до гражданской, медицинской, промышленной и т.д. [92-94].

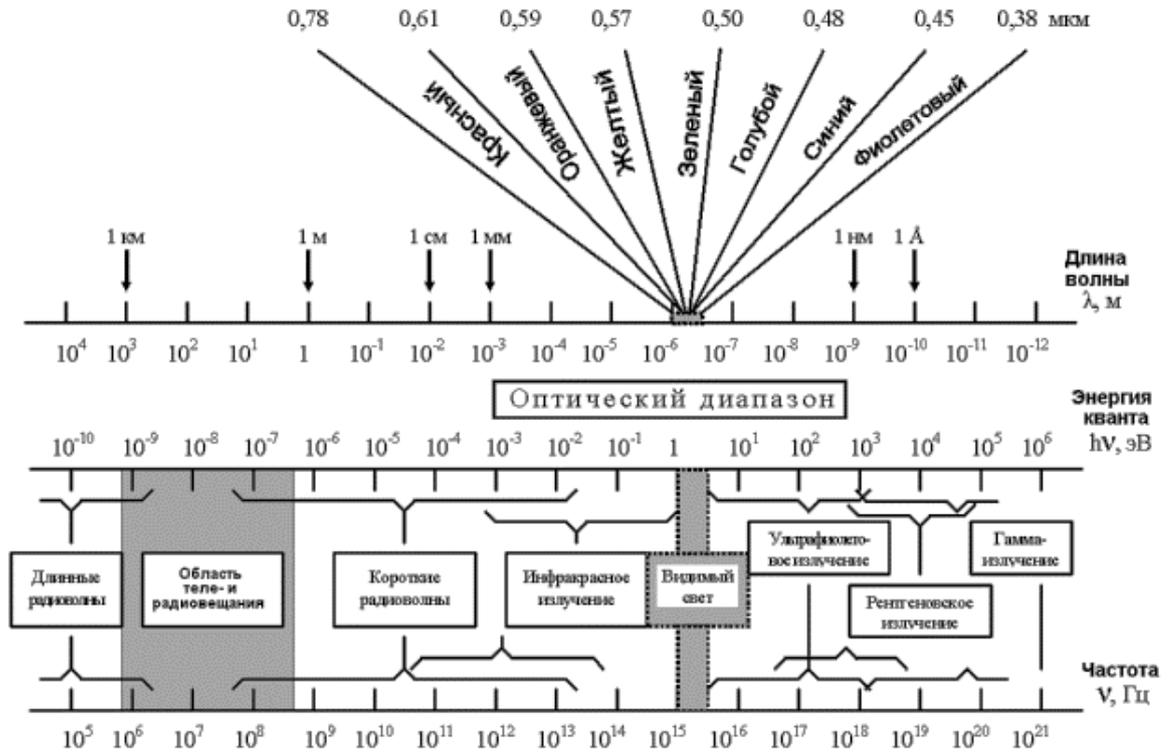


Рисунок 1.4 – Спектр электромагнитных волн

В основе радиопоглощения лежат такие механизмы, как интерференция, рассеивание, поглощение или их сочетание. В первом случае снижение интенсивности ЭМИ происходит в результате наложения падающей и отраженной волн, что характерно для «узкодиапазонных» радиопоглощителей. При рассеивании излучения отражение волны приводит к ее распространению в иных направлениях и сопровождается поглощением материалом «широкодиапазонного» действия. Поглощающий принцип материала основан на преобразовании энергии волны в тепловую энергию за счет диэлектрических ( $\epsilon''$ ) и магнитных ( $\mu''$ ) потерь.

Согласно теории Щелкунова на границе раздела фаз волна-материал возникает различие волновых импедансов двух сред, так как распространение электромагнитной волны сопровождается внешним сопротивлением  $Z$  (1.2).

$$Z = \frac{E_0(x)}{H_0(x)} \quad (1.2)$$

где  $E^{\rightarrow}$  - амплитуда электрического поля,  $H^{\rightarrow}$  - амплитуда магнитного поля.

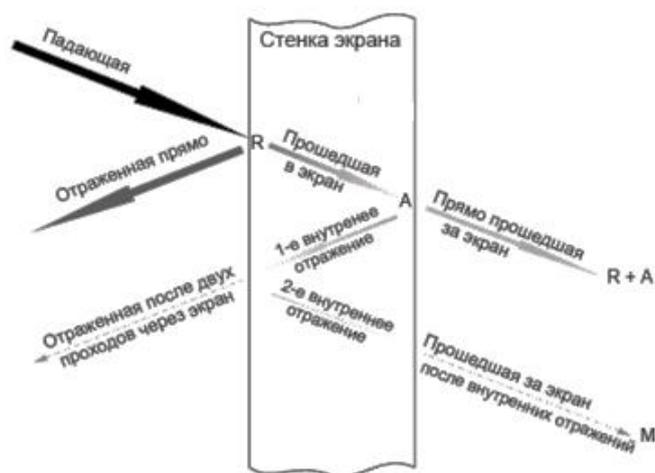
На амплитуды магнитного и электрического полей влияют параметры комплексных диэлектрической  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  и магнитной  $\mu = \mu' + i\mu''$  проницаемостей. Мнимые составляющие  $\varepsilon''$  и  $\mu''$  отвечают за снижение интенсивности и рассеивание электромагнитной волны за счет эффектов резонанса, релаксации и проводимости. Действительные составляющие  $\varepsilon'$  и  $\mu'$  осуществляют сохранение и передачу волны. Таким образом, чем меньше значение действительных составляющих, тем лучше вещество поглощает излучение.

Тангенс потерь  $\tan\delta(\varepsilon) = \varepsilon''/\varepsilon'$  указывает на способность материала преобразовывать энергию в тепло. Силы сопротивления, возникающие вследствие движения частиц, приводят к образованию тепловой энергии. Электромагнитная волна не чувствительна к частицам или структурам, длина которых меньше ее собственной. С этой точки зрения пористый материал уменьшает величину диэлектрической проницаемости, так как представляет собой ячеистую матрицу, заполненную воздухом.

Величина  $\tan\delta(\mu) = \mu''/\mu'$  магнитных потерь представляет собой рассеивание энергии в виде тепла в результате эффекта гистерезиса, эффекта вихревого тока и остаточных потерь.

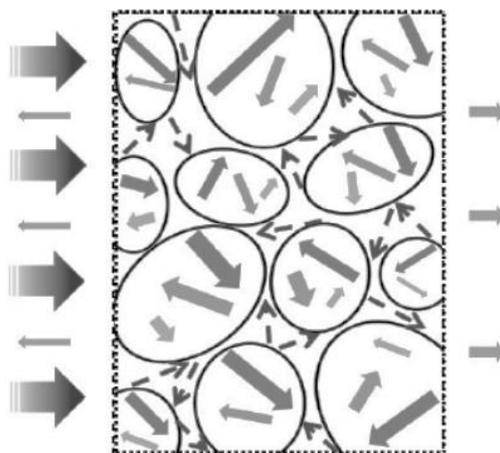
Когда электромагнитное излучение взаимодействует с радиопоглощающим материалом, часть его отражается, другая же проходит насквозь, и разница между ними рассматривается, как поглощенное излучение. В глубине материала волна может многократно отражаться, но если потери энергии в этом случае менее 10 dB, то ими можно пренебречь (рисунок 1.5).

Мощность отраженной волны связана с рассогласованием импеданса в плоскости падения или на границе раздела распространяющей среды и РПМ. Когда требуется низкое отражение, необходимо достичь минимального несоответствия импеданса. Для этой цели применяются пористые материалы, так как в этом случае рассогласование импеданса значительно ниже, чем в структурно-однородных материалах и поэтому мощность отраженной волны также меньше [95-97].



*Рисунок 1.5 – Схема прохождения электромагнитной волны через поверхность материала*

Добиться максимального эффекта радиопоглощения можно за счет формирования эффективной структуры РПМ. Так, возможен синтез диэлектрических и магнитных материалов путем их механического смешения. Иной вариант подразумевает формирование многослойной сэндвич структуры: поверхностный слой согласованных импедансов способствует максимальному улавливанию энергии волны и ее передаче в поглотительный диэлектрический или магнитный слой, а третий отражающий слой направляет «уцелевшую» волну в обратном направлении для повторного ослабления. Третий тип структуры – гибриды различной морфологии, к примеру, структура ядро-оболочка с применением наноразмерных материалов с развитой удельной поверхностью, обеспечивающие большие потери на вихревые токи. Четвертый тип РМП представлен пористыми материалами, пенами, сотами, сетками [98-99]. Электромагнитная волна при взаимодействии с ячеистым материалом отражается не только поверхностными порами, но и многократно взаимодействует с внутренними полостями. Данный эффект увеличивает длину отражающего пути, что позволяет уменьшить размер поглотителя (рисунок 1.6) [100].



*Рисунок 1.6 – Механизм рассеивания электромагнитной волны в пористом материале*

Из вышесказанного следует, что эффективным радиопоглощающим материалом, который за счет своей развитой структуры обеспечивает минимальный уровень импеданса, сокращает величину диэлектрической проницаемости и способствует эффективному поглощению электромагнитного излучения является материал пористой структуры.

С точки зрения радиопоглощения для пористой структуры важен размер пор и их расположение в материале. В некоторых, пока немногочисленных исследованиях, пористые или ячеистые материалы рассматривают как частотно-селективные поверхности (ЧСП) [101, 102]. В классическом понимании ЧСП обеспечивают изменение коэффициента прохождения волны в зависимости от частоты сигнала и являются фильтрами для ЭМИ. Формируются данные поверхности за счет искусственно расположенных металлических включений на диэлектрической подложке. На примере пористого углерода, нанесенного на эпоксидную смолу установлено, что на свойства влияет геометрия пор, их размер и периодичность расположения в материале. Установлено, что пористость и размер частиц включений оказывают непосредственное влияние на значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , где более высокие значения были получены для пор в диапазоне от 180 мкм до 250 мкм. Что касается формы ячеек пористого материала, то при сравнении двух материалов, полученных по классической порошковой технологии и технологии низкотемпературного получения пеностекла, обладающих гексагональной и

сферической формой ячеек соответственно, значения  $\varepsilon''$  практически в 1,3 раза выше для материала со сферическими ячейками. Средние размеры пор при этом составляют 0,8 мм и 1,2 мм для материалов многоугольной и сферической структуры, соответственно [103].

На поглощение электромагнитного излучения наряду со структурой и формой материала влияет и электрофизические характеристики, входящих в него веществ.

#### **1.4 Электрофизические параметры, обеспечивающие поглощающие свойства материала, при взаимодействии с электромагнитным излучением**

Из множества электрофизических параметров, таких как концентрация носителей заряда, ширина запрещенной зоны, коэффициент диффузии заряда, важным с точки зрения поглощения ЭМИ является комплексная диэлектрическая проницаемость материала ( $\varepsilon$ ).

Основной причиной диэлектрических потерь является изменение в пространстве положения заряженных частиц, т.е. поляризация (таблица 1.4). В широкой области радиочастот основной причиной диэлектрических потерь являются ионно- и электронно-релаксационные потери.

Мнимая и действительная составляющие диэлектрической проницаемости зависят от частоты электромагнитного излучения (рисунок 1.7). В диапазоне рентгеновского- и гамма-излучения (свыше  $10^{17}$  Гц) действительная составляющая равна единице, а мнимая – нулю (область 5). При переходе к ультрафиолетовой и видимой области проявляется электронная поляризация (область 4), обусловленная совпадением воздействующего поля с электронной оболочкой вещества. Далее в инфракрасной и радиочастотных областях (зона 3) вслед за электронами происходит смещение ионов и проявляется дипольная поляризация.

Таблица 1.4 – Классификация видов поляризации

<b>Вид поляризации</b>	<b>Принцип реализации</b>
Электронная	Мгновенное смещение электронных орбит относительно ядра, характерное для всех диэлектриков.
Ионная	Мгновенное взаимное смещение разноимённо заряженных ионов, характерное для веществ с ионными связями.
Дипольная (ориентационная)	Изменение ориентации диполей под действием электрического поля в полярных диэлектриках.
Миграционная	Медленное накопление зарядов на границе раздела неоднородностей в диэлектриках.
Ионно-релаксационная	Избыточный переброс слабо связанных ионов на расстояние больше, чем постоянная кристаллической решетки вещества.
Электронно-релаксационная	Возбуждение дефектов в виде электронов и дырок под действием тепловой энергии при большом значении диэлектрической проницаемости.
Спонтанная	Самопроизвольный процесс, протекающий в некоторых веществах при определенной температуре.
Упруго-дипольная	Упругий поворот диполей.
Остаточная	Процесс сохранения поляризации для электретов при устранении источника электрического поля.
Резонансная	Процесс в дипольных диэлектриках при воздействии частот инфракрасного спектра близких к собственным.

При переходе между зонами 2 и 3 движение диполей совпадает с полупериодом частоты, при этом диполи не успевают изменить ориентацию и возникают релаксационные потери. В области низких частот (зона 1, 2) процессы поляризации развиваются в полной мере, и действительная составляющая достигает максимума миграционных потерь.

Вследствие того, что взаимодействие материала и электромагнитного излучения приводит к выделению тепловой энергии, подвижность молекул увеличивается. Процесс поляризации активизируется, а диэлектрическая проницаемость увеличивается. Однако при достижении максимума температуры разупорядоченное движение препятствует ориентации диполей и процессы поляризации и проницаемости угасают.

В качестве основных или вспомогательных компонентов РПМ используют вещества различной природы – проводники, полупроводники и диэлектрики. Проводники и полупроводники обладают свободными носителями заряда, которые возбуждаются под действием электрического поля (и теплового в случае

полупроводников). Таким образом, происходит снижение интенсивности ЭМИ вследствие дефектов кристаллической решетки материала и её колебаний.

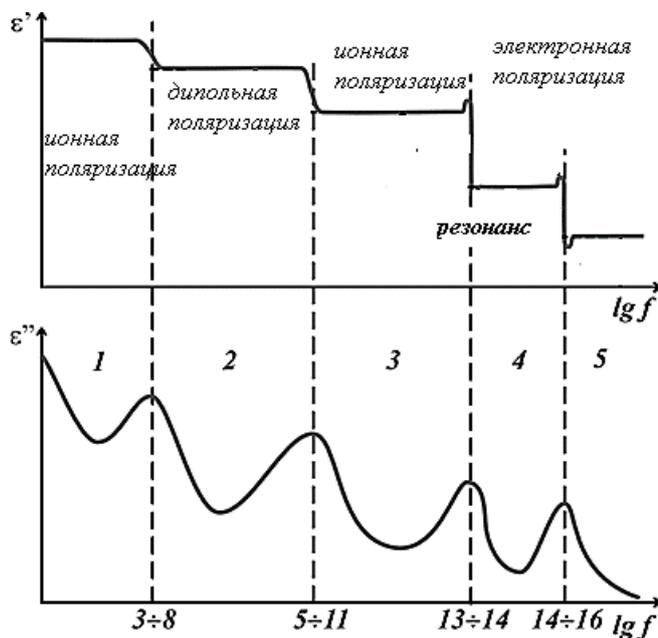


Рисунок 1.7 – Зависимость действительной ( $\epsilon'$ ) и мнимой ( $\epsilon''$ ) диэлектрической составляющих от частоты излучения

Проводники, к примеру, в виде металлических пластин используют при формировании многослойных структур или в виде наночастиц и т.п. [104]. Широко используемые для радиопоглощения полупроводники представлены ферритными соединениями, соединениями углерода (углеродными нанотрубками), карбидами [105-107]. Диэлектрики, такие как керамика, полимеры, резины не проводят электрический ток, но способны поглощать электромагнитное излучение за счет эффектов поляризации [108, 109]. Если РПМ обладают «молекулярным» магнитным полем, то дополнительный вклад в радиопоглощение вносит взаимодействие спинов частиц с кристаллической решеткой материала или смещение доменов.

Расширение сырьевой базы полупроводниковых соединений, для применения в качестве компонентов радиопоглощающих материалов, является перспективным направлением для исследований [110]. Преимущества полупроводников объясняются следующими физико-химическими свойствами.

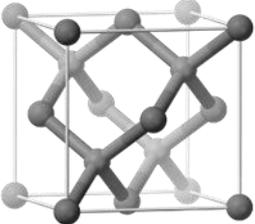
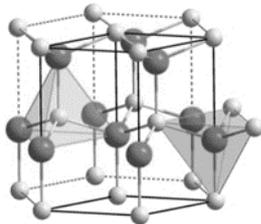
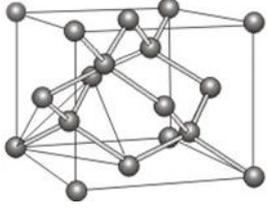
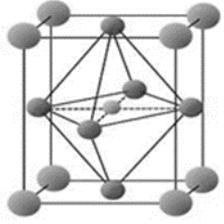
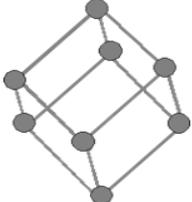
По значению удельной проводимости полупроводники занимают промежуточное положение между проводниками и диэлектриками. Полупроводниковые свойства проявляются при температуре от 300 К, зависят от концентрации примесных элементов и воздействия излучений. Химическая связь в полупроводниках имеет двойственный ковалентно-ионный характер, так как в случае взаимодействия элементов с различной электроотрицательностью ковалентная связь подвергается поляризации и становится частично ионной. Данная закономерность соблюдается в ряду бинарных соединений полупроводников типа  $A^{III}B^V$ ,  $A^{II}B^{VI}$  и  $A^I B^{VI}$ . Изменение типа химической связи зависит от количества валентных ионов и их перераспределения. При усилении ионной связи происходит смещение электронного облака по механизму анионообразования. Условная запись для ионной схемы  $Me^{n+} X^{n-}$ , где  $n$  – валентные электроны, а для катионной  $Me^{m-} X^{m+}$ , где  $m$  – электроны, равномерно распределённые между анионом и катионом.

При увеличении температуры полупроводника закономерно повышается уровень тока, который способствует не только переходу электронов в зону проводимости, но и появлению вакантных мест – дырок. Под действием электрического тока электроны и дырки движутся и реализуют электронно-дырочную проводимость, характерную для чистых беспримесных полупроводников. При легировании полупроводника донорной примесью, обладающей большей валентностью, чем атомы кристалла, образуется избыток электронов, а удельное сопротивление значительно уменьшается. В случае акцепторной примеси – в кристалле провоцируется разрыв ковалентных связей с образованием вакантных мест, при этом наблюдается хаотичное движение электронов, с целью занять появившиеся вакансии.

Наибольшую практическую значимость имеют бинарные полупроводниковые соединения типа  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ , которые обладают восемью валентными электронами и координационным числом равным четырем, что делает их изоэлектронными аналогами алмаза, кремния, германия и придает схожесть свойств (таблица 1.5). Так как координационное число соединений типа  $A^{III}B^V$  и

$A^{II}B^{VI}$  равно четырем, то, согласно донорно-акцепторному механизму, формируется одна и две связи, соответственно.

Таблица 1.5 – Некоторые соединения полупроводникового типа

<i>Обозначение структуры и химические элементы, входящие в состав</i>			
$A^{III}B^V$ III группа – бор, алюминий, галлий, индий V группа – азот, фосфор, мышьяк, сурьма	$A^{II}B^{VI}$ II группа – цинк, кадмий, ртуть VI группа – сера, селен, теллур	$A^{IV}B^{IV}$ IV группа – углерод, кремний, германий, олово, свинец	$A^{IV}B^{VI}$ IV группа – германий, олово, свинец VI группа – сера, селен, теллур
<i>Тип кристаллической решетки</i>			
 <p><i>Кристаллическая решетка сфалерита</i></p> <p>Сфалерит или цинковая обманка, структура тетраэдральная</p>	 <p><i>Кристаллическая решетка вюрцита</i></p> <p>Характерен тетраэдральный сфалерит при низкой температуре и гексаганальный вюрцит при высокой</p>	 <p><i>Кристаллическая решетка алмаза</i></p> <p>На примере SiC: <math>\alpha</math>-модификации типа вюрцит и <math>\beta</math>- модификация типа алмаз</p>	 <p><i>Орторомбическа структура</i></p>  <p><i>Ромбоэдрическая структура</i></p>
<i>Тип химической связи</i>			
Ковалентно-ионная	Ковалентно-ионная, но с металлической проводимостью (полуметаллы)	Ковалентная	Ковалентно- ионная, но с металлической проводимостью (полуметаллы)

Важным представителем группы  $A^{IV}B^{IV}$  выступает карбид кремния, обладающий полиморфизмом кристаллической структуры. Соединения типа  $A^{IV}B^{VI}$  схожи с соединениями типа  $A^{II}B^{VI}$ , так как элемент А обладает степенью окисления +2. По типу кристаллической решетки высокотемпературные модификации  $A^{IV}B^{VI}$  (GeTe, PbS, SnTe и GeSe, GeS, SnS, SnSe.) обладают кристаллическим строением решетки подобной поваренной соли или ее деформированной орторомбической формой. Низкотемпературным

модификациям (GeTe, SnTe) присуща ромбоэдрическая кристаллическая структура. Группа полупроводников  $A_2B_3$  обладает кристаллической структурой в виде слоёв и цепей с ковалентными и Ван-дер-Ваальсовскими силами.

Для кристаллической структуры характерно наличие дефектов, часть из которых термодинамически необходима или же вызвана происхождением кристалла. Активные дефекты кристаллической решетки зарождаются, перестраиваются, движутся и угасают, что приводит к зарождению и передачи электрического тока [111, 112].

### **1.5 Постановка цели и задач исследования**

Пористые стеклокомпозиты представляют перспективный класс материалов многофункционального назначения. Наряду с теплоизоляцией, они используются для звукоизоляции, адсорбции, фильтрации, радиопоглощения и др. Представленные в различных источниках данные по технологиям пористых стекломатериалов показывают, что они реализуются в основном при высоких температурах (свыше 750 °С) и зачастую являются многостадийными. Технология получения композитов на основе жидкого стекла, как правило, предусматривает привлечение дополнительных ресурсов. Для увеличения водостойкости материала в композиции вводят дополнительные наполнители, например, цеолит, перлит или применяют термическую обработку до 350–400°С, а также СВЧ технологии и омический нагрев.

Актуальными являются технологии получения пористых материалов, соответствующие подходам ресурсо- и энергосбережения. Разработка составов и технологических решений получения материалов, позволяющих сокращать затраты времени и ресурсов, варьировать параметрами технологического процесса, относится к перспективным направлениям исследований.

В данной работе рассматривается процесс получения пористого стеклокомпозита по технологии «холодного вспенивания», который реализуется

при температуре до 100 °С с применением в качестве кремнезёмистого наполнителя в жидкостекольную матрицу стеклобоя.

Анализ научных публикаций показал, что для достижения дополнительных функциональных свойств пористого материала в его состав вводятся различные добавки. В частности, радиопоглощающий эффект композита достигается при введении соединений с магнитными и диэлектрическими эффектами, явлениями поляризации (проводники, полупроводники, диэлектрики). Пористая структура с размером пор соизмеримым с длиной электромагнитной волны предопределяет определенный уровень поглощения волн.

Выдвигается следующая гипотеза: введение в жидкостекольную композицию дисперсных добавок в виде полупроводниковых соединений – карбида кремния, арсенида галлия, магнетита при условии сохранения равномерной пористой структуры с оптимальным размером пор позволит повысить эффективность поглощения электромагнитного излучения и увеличить прочностные характеристики стеклокомпозита.

Целью данной работы является разработка научных положений по созданию пористых стеклокомпозитов по низкотемпературной технологии с радиопоглощающими свойствами в крайне высокочастотном диапазоне (120 – 250 ГГц).

Для решения поставленной цели решался ряд задач:

- исследование свойств компонентов и физико-химических процессов, протекающих при получении пористого стеклокомпозита;
- разработка базового состава и определение факторов, обеспечивающих формирование пористой структуры стеклокомпозита;
- исследование влияния добавок полупроводникового типа (SiC, GaAs, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) на физико-механические и электрофизические свойства композита;
- разработка технологии получения пористого радиопоглощающего стеклокомпозита.

## **2 ХАРАКТЕРИСТИКА СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ, МЕТОДОЛОГИЯ РАБОТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

### **2.1 Характеристика сырья и исходных материалов**

Сырье для низкотемпературного синтеза ПСК включает основные и вспомогательные компоненты со следующими функциональными свойствами:

- кремнеземсодержащее сырье с определенной удельной поверхностью;
- пенообразующий компонент, участвующий в реакциях газообразования;
- дополнительные компоненты, модифицирующие свойства готового материала.

В качестве кремнеземсодержащего сырья рассмотрен разносортный стеклобой, образующийся в результате рециклинга стекла, включая тарное, листовое стекло и их смесь. Стеклобой является продуктом вторичной переработки предприятий по сбору и рециклингу стекла. Ближайшее предприятие данной специализации ООО «АБФ Ресурс» расположено на территории ЗАТО Северск, что позволяет рассматривать стеклобой, как доступный компонент для синтеза ПСК в Томской области. Структурообразующим компонентом композиции выступает жидкое натриевое стекло, которое выступает в роли связующего компонента, участвует в реакции газообразования при взаимодействии с тонкодисперсной алюминиевой пудрой и формирует каркас материала. В данном разделе приводится характеристика, использованных сырьевых материалов.

#### **2.1.1 Кремнеземистый наполнитель**

Исходным сырьем для получения пористого стеклокомпозита выбран порошок тарного зеленого стекла, как одного из наиболее распространенных видов стеклобоя. Химический состав используемого стекла приведен в таблице 2.1, где также указан типовой состав тарных стекол. Исследуемый стеклобой является

высококремнеземистым и относится к системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  [113]. В работе также опробованы составы с получением пеностекла на основе разнорядного стеклосы.

Таблица 2.1 – Химический состав тарного стекла

Материал	Содержание оксидов, мас. %							
	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	Другие*
Типовое тарное стекло	71 – 73	12 – 14	0,3 – 1,5	9 – 12	0,2 – 3,5	1 – 3	0,05 – 0,3	0,2 – 3
Используемый стеклосы	73	14,6		6,5	3,4	2,0	0,2	0,3

Другие\* - красители, осветлители, обесцвечиватели (в используемом стекле  $\sum(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ Cr}_2\text{O}_3)$ )

Согласно данным рентгенофазового анализа порошок стекла полностью аморфен (рисунок 2.1). Наблюдаемый на рентгенограмме размытый дифракционный максимум (примерно  $23-26^\circ$ ) относится к  $\text{SiO}_2$  и обусловлен тем, что основным оксидом стекла является кремнезем.

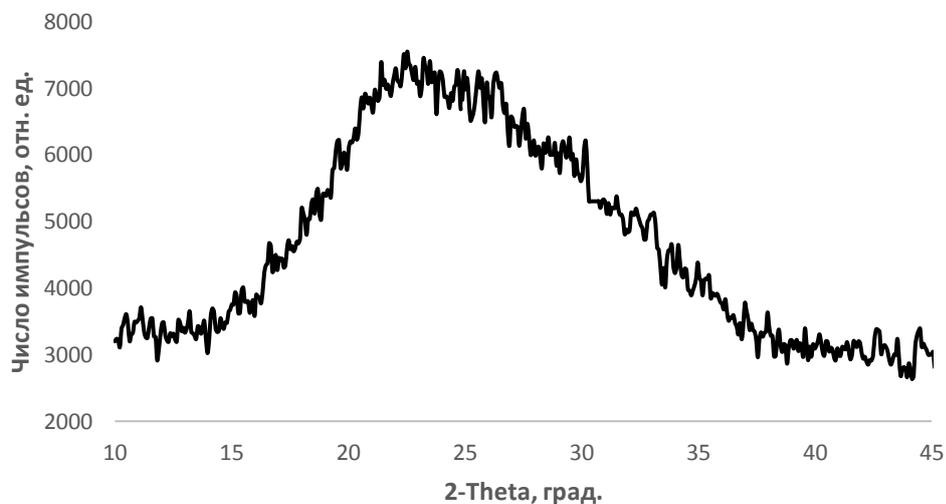


Рисунок 2.1 – Дифракционная рентгенограмма порошка тарного стекла

В работе использован стеклосы измельченный в планетарной мельнице «Пульверизетте б». Как видно из электронного снимка, измельченное стекло имеет частицы неправильной формы с размерами, не превышающими 100 мкм (рисунок 2.2). Определение гранулометрического состава порошка стекла, осуществленное на лазерном дифракционном анализаторе SALD-7101 фирмы Shimadzu (Япония), показало, что исследуемый материал на 80 % представлен частицами менее 100

мкм, при этом 50 % частиц имеют размеры зерен менее 50 мкм. Насыпная плотность стеклобоя составляет  $2500 \text{ г/см}^3$  при удельной поверхности порядка  $6000 \text{ см}^2/\text{г}$  (рисунок 2.3).

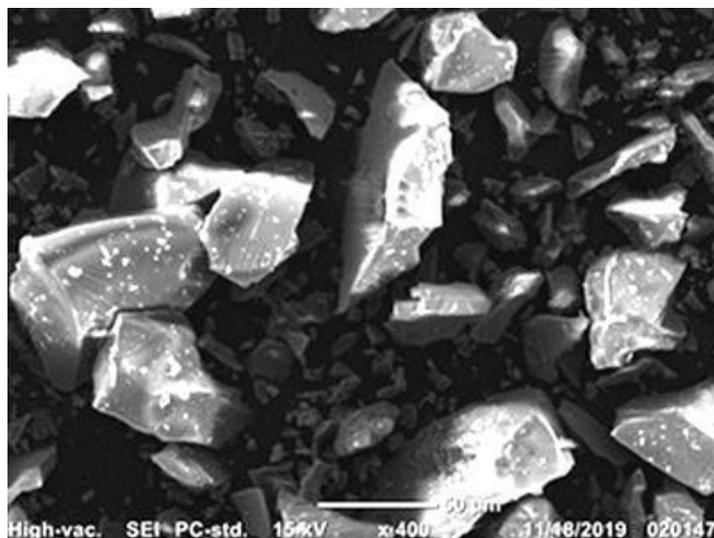


Рисунок 2.2 – Электронно-микроскопический снимок порошка стеклобоя

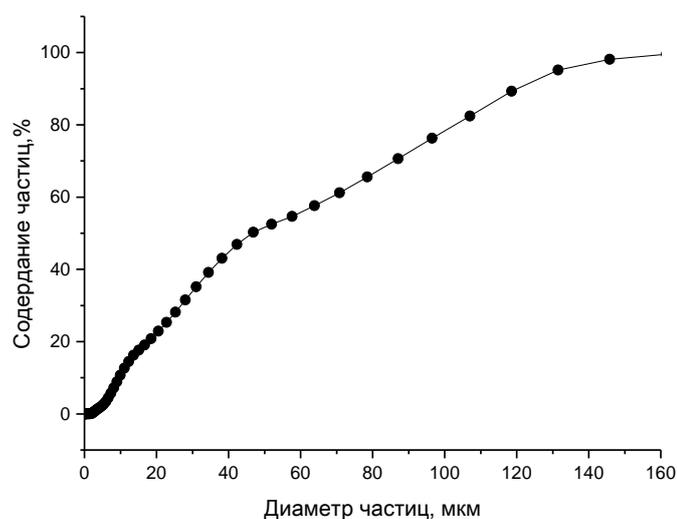


Рисунок 2.3 – Распределение частиц порошка стекла по размерам

Согласно результатам дифференциально термического анализа, при нагревании стеклобоя до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  на термограмме отсутствуют эндо- и экзоэффекты, что указывает на отсутствие каких-либо процессов и фазовых превращений в данной температурном интервале (рисунок 2.4) [114].

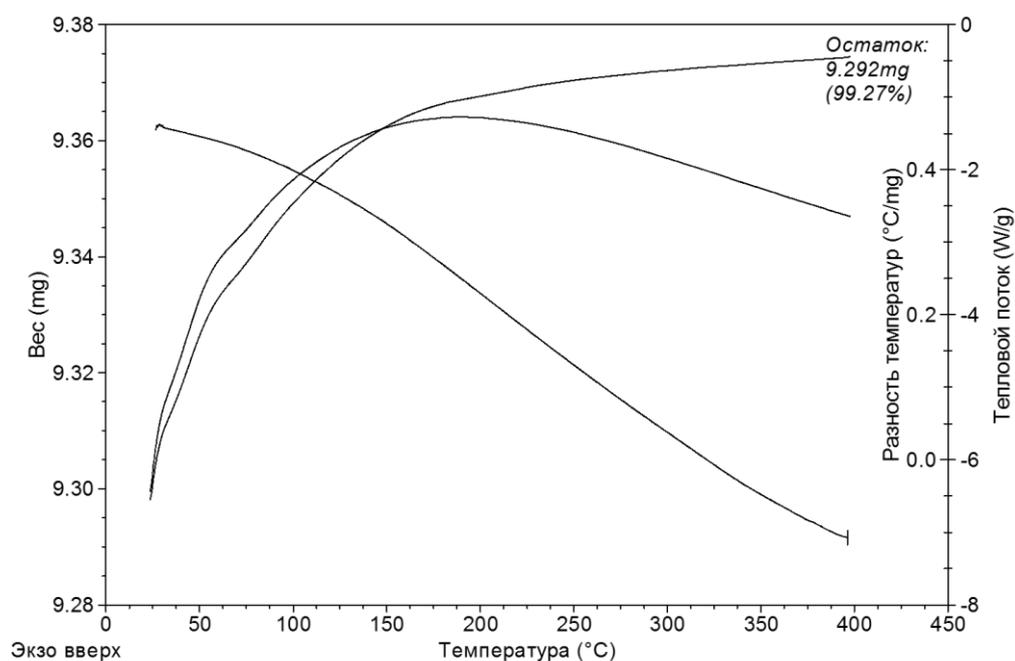


Рисунок 2.4 – TG, DTA, DTG кривые порошка стеклобоя

### 2.1.2 Матрица и газообразователь

В качестве матрицы пористого материала и связующего элемента системы применяли жидкое натриевое стекло, соответствующее ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое». Из анализа химического состава жидкого стекла (таблица 2.2) следует, что силикатный модуль используемого стекла составляет 2,8. Содержание воды в материале по данным термического анализа составляет 54 мас. % (рисунок 2.5). Нагрев жидкого стекла сопровождается потерей влаги с последующим вспениванием и отверждением. Испарению воды из жидкого стекла соответствуют эндотермические процессы. Основным этапам ступенчатой дегидратации в материале соответствует температура 73,5 °С и 113,1°С [115].

Таблица 2.2 – Химический состав жидкого стекла и алюминиевой пудры

Материал	Содержание оксидов и элементов, мас. %										
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	Si	Cu	Mn	H <sub>2</sub> O	Жировые добавки
Жидкое стекло	32,0	11,0	0,2	0,2	0,3	–	–	–	–	–	–
Алюминиевая пудра	–	–	–	(Al) 95,04	–	0,5	0,4	0,05	0,01	0,2	3,8

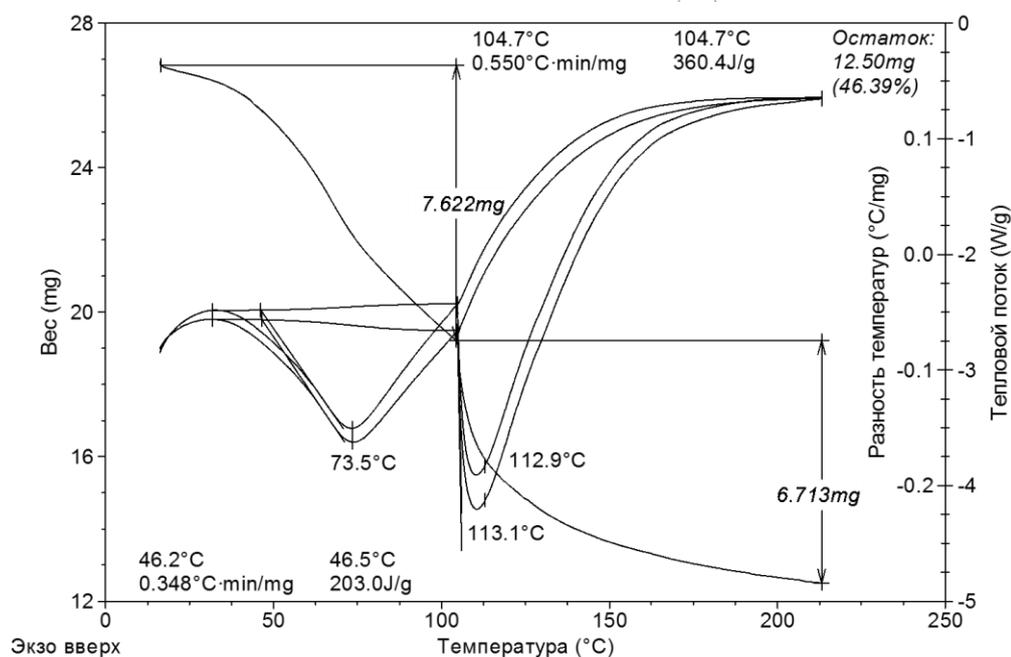


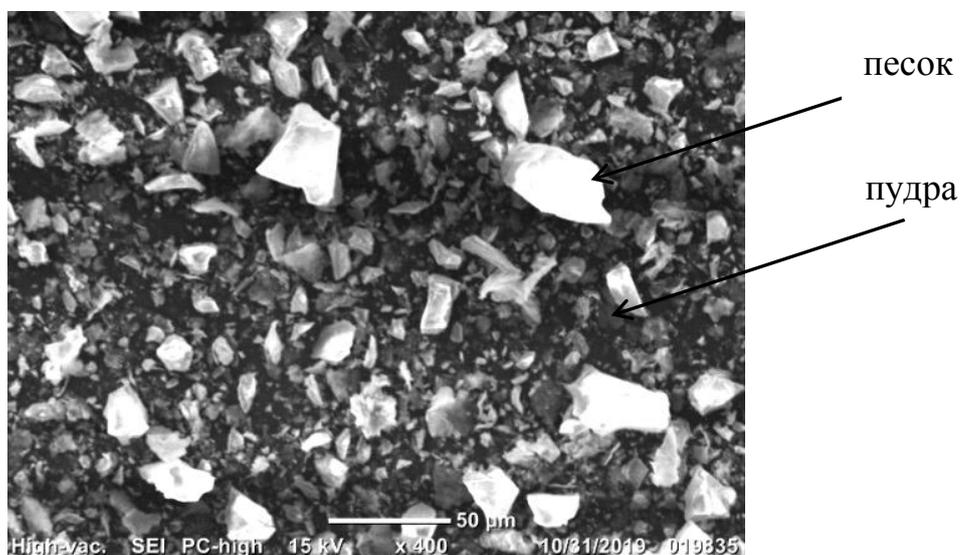
Рисунок 2.5 – TG, DTA, DTG кривые жидкого стекла

Газообразующим компонентом выбрана алюминиевая пудра (ПАП-2), соответствующая ГОСТ 5494-95. Данная марка пудры на 95 мас. % представлена активным алюминием (таблица 2.2).

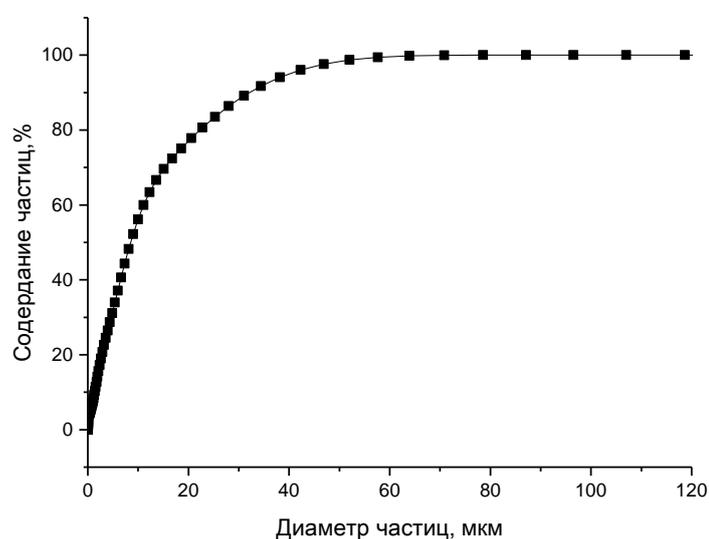
Для обеспечения эффективного протекания реакции газообразования алюминиевая пудра должна быть мелкодисперсной, обладать развитой поверхностью и способностью к равномерному диспергированию. С целью активации поверхности пудры и ее равномерного распределения в смеси, пудру предварительно измельчали совместно с кварцевым песком. Проведение механоактивации алюминиевой пудры с песком (рисунок 2.6) позволило достичь размеров частиц смеси менее 50 мкм, что подтверждается данными лазерной дифракции, согласно которым 50 % частиц имеют размеры зерен порядка 10 мкм (рисунок 2.7). Кроме того, такая подготовка пудры придала ей гидрофильные свойства, что улучшило равномерность ее распределения в смеси.

Газообразователь в виде гидрофильной алюминиевой пудры обеспечивает прохождение реакций, в результате которых выделяется газ и формируются поры требуемого размера и однородности распределения. С применением энергодисперсионного анализа определен элементный состав пудры и установлено, что массовое содержание кислорода в механоактивированной гидрофильной

алюминиевой пудре превышает его содержание по сравнению с пудрой без активации практически в 5 раз.



*Рисунок 2.6 – Электронно-микроскопический снимок пудры после механоактивации*



*Рисунок 2.7 – Распределение частиц алюминиевой пудры по размерам по результатам лазерной дифракции*

Эффект взаимодействия пудры с водой достигается за счет полярной молекулы с электроотрицательными атомами (кислород, азот и т.д.). Очевидно, что

гидрофильная алюминиевая пудра будет влиять на структуру пористого стеклокомпозита. В главе три представлены результаты, показывающие, что применение пудры механоактивированной с песком способствует формированию мелкопористой структуры при однородности распределения пор в три раза больше, чем в случае не активированной пудры.

### **2.1.3 Функциональные добавки: карбид кремния, арсенид галлия, оксид железа**

Для сообщения пористому композиту функциональных свойств использовали ряд добавок. В качестве добавок, улучшающих радиопоглощающие свойства композита, выбраны соединения-полупроводники, такие как карбид кремния, арсенид галлия и оксид железа. Данные соединения относятся к гетерополярным бинарным полупроводникам и широко используются в микроэлектронике для выпуска полупроводниковых материалов с разнообразными физическими свойствами, в том числе, при изготовлении материалов, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением. По классификации, рассмотренной в работе [116] карбид кремния и арсенид галлия, являются алмазоподобными полупроводниками со структурой вюртцита и сфалерита, а оксид железа ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) к группе магнитных полупроводников, кристаллизующиеся в структуре шпинели.

В данной работе в качестве добавок выбран один химически чистый материал – карбид кремния и два материала, являющиеся отходом – оксид железа в виде пиритных огарков и смесь арсенида галлия с карбидом кремния в виде отхода полупроводникового производства. Выбор последних видов сырья обусловлен с одной стороны значительно низкой ценой, по сравнению с «чистыми» материалами, с другой стороны решением экологического вопроса. Особенно актуален вопрос утилизации смеси арсенида галлия с карбидом кремния, которая относится к первому классу опасности.

Выбранные для исследования материалы отличаются по физическим и электрофизическим свойствам, а также по доле ионной составляющей химической

связи, что сказывается на ширине запрещенной зоны (таблица 2.2) и в конечном итоге на поглощении энергии электромагнитной волны [117]. По степени увеличения доли ионной связи, рассчитанной по разности электроотрицательности элементов, образующих соединения, рассматриваемые добавки можно расположить в ряд: GaAs – SiC – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Таблица 2.2 – Электрофизические и химические свойства добавок

Полупроводник	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Диэлектрическая проницаемость статическая,	Ширина запрещенной зоны, эВ	Подвижность электронов, см <sup>2</sup> /(В с)	Доля ковалентной связи, %
GaAs	5320	13,1	1,43 (300 К)	до 9200	91
SiC	3210	6,5-7,5	3,26 (300 К) 2,36 до 3,34 эВ	до 800	79
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5100	14,2	2,0 (273 К)	до 920	49

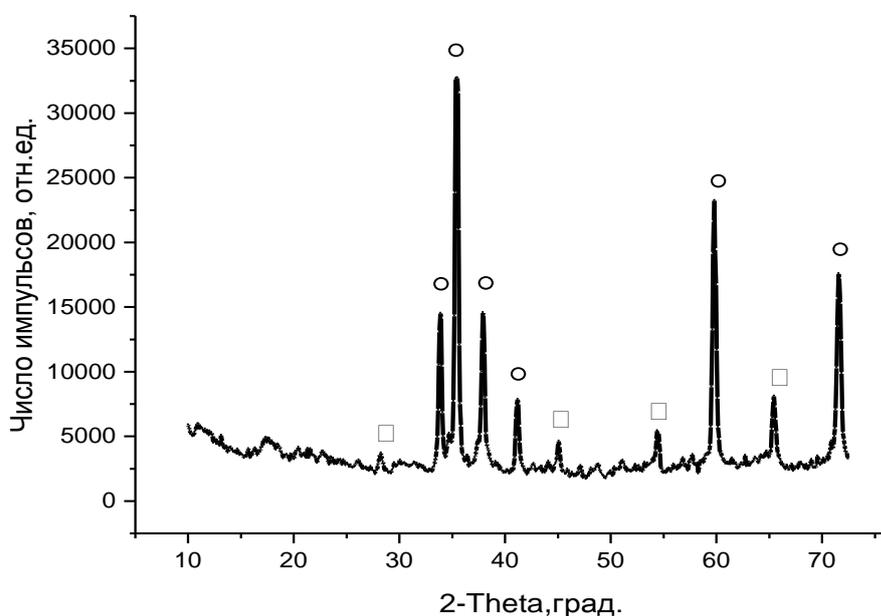
*Добавка, содержащая арсенид галлия*, представляет собой отход полупроводникового производства, который образуется в процессе изготовления приборов и устройств для радиоэлектроники на АО «НИИПП» г. Томска. В данном случае рассмотрены отходы марки АГО-4 в виде шлама с абразивным материалом, в качестве которого выступает карбид кремния.

Арсенид галлия относится к канцерогенам первого класса опасности, требующим особого метода утилизации. Захоронение таких отходов требует больших затрат, связанных с особыми условиями их хранения (рисунок 2.8). Кроме того, такой вид отходов не является устойчивым при складировании даже в специально оборудованных отвалах. Поэтому чрезвычайно актуальными являются вопросы утилизации отходов, содержащих арсенид галлия и разработки технологий перевода их в безопасное состояние.

По данным количественного рентгенофазового анализа установлен следующий состав исследуемого отхода: карбид кремния 60 %, арсенид галлия – 40 % (рисунок 2.9).

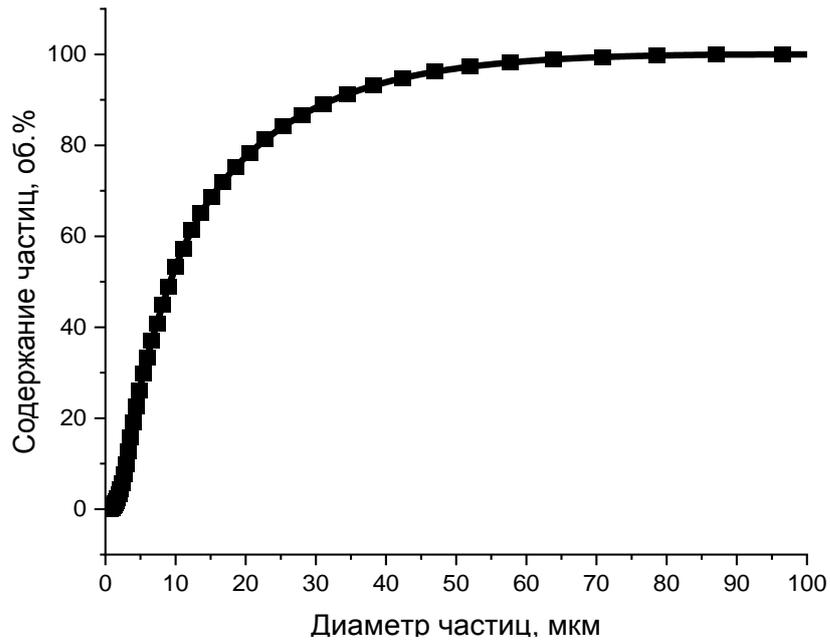


*Рисунок 2.8 – Хранение отхода полупроводникового производства на предприятии АО «НИИПП» г. Томска*



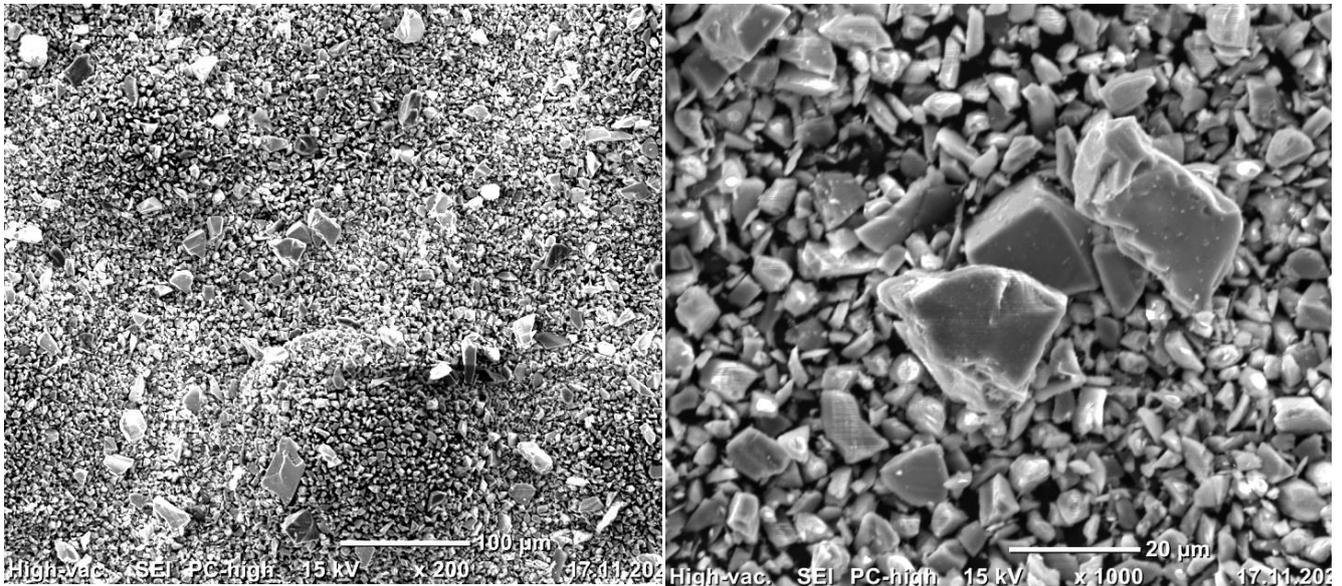
*Рисунок 2.9 – Дифракционная рентгенограмма отхода полупроводникового производства: ○ – α-карбид кремния; □ – арсенид галлия*

Согласно результатам гранулометрического состава, проведенного с помощью лазерного анализатора SALD -7101 (рисунок 2.10), высушенный отход состоит на 90 мас. % из частиц размером 33 мкм, что свидетельствует о высокой дисперсности материала.



*Рисунок 2.10 – Распределение частиц отхода по размерам по результатам лазерной дифракции*

Из данных электронной микроскопии следует, что данный отход представляет собой смесь крупных угловатых частиц, представленных арсенидом галлия и более мелких частиц в виде абразивного материала карбида кремния со сточенными краями (рисунок 2.11)



*Рисунок 2.11 – Электронно-микроскопический снимок добавки в виде смеси арсенида галлия и карбида кремния*

**Добавка, содержащая карбид кремния,** представляет собой серый мелкодисперсный порошок, соответствующий требованиям ГОСТ 26327-84. По

химическому составу карбид кремния не менее чем на 97 мас. % состоит из чистого SiC, а также содержит не более 0,2 мас. % Fe и 0,4 мас. % C. По результатам рентгенофазового анализа карбид кремния представлен  $\alpha$ -модификацией (рисунок 2.12).

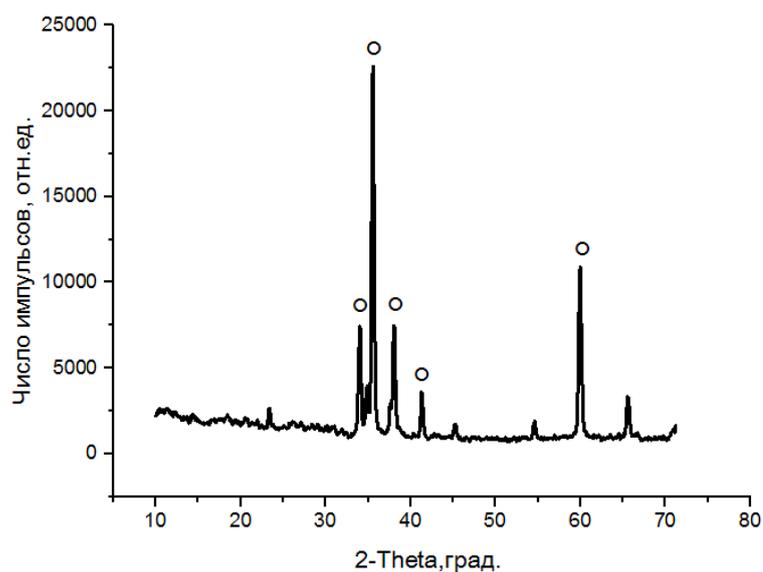


Рисунок 2.12 – Дифракционная рентгенограмма карбида кремния:  $\circ$  –  $\alpha$ -SiC

Согласно данным гранулометрического состава (рисунок 2.13), карбид кремния на 90 об. % состоит из частиц размером порядка 6 мкм.

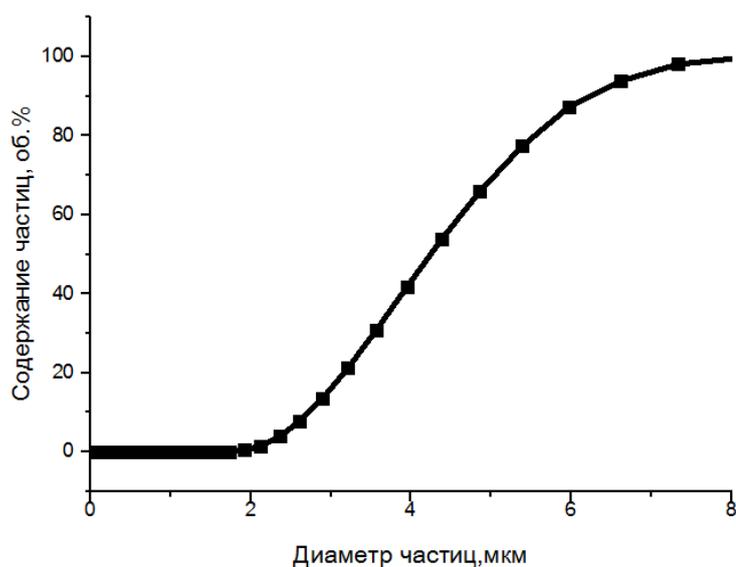
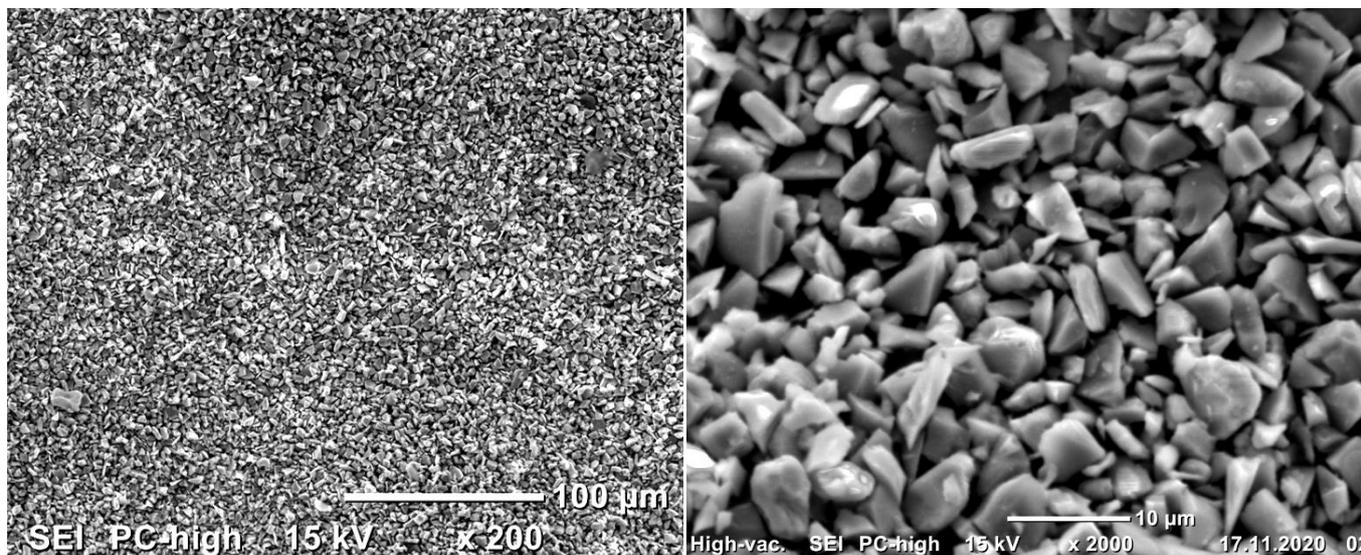


Рисунок 2.13 – Распределение частиц карбида кремния по размерам по результатам лазерной дифракции

Так как карбид кремния является абразивным материалом, то частицы обладают остроугольной формой (рисунок 2.14).



*Рисунок 2.14 – Электронно-микроскопический снимок карбида кремния*

**Добавка, содержащая оксид железа**, представляет собой пиритные огарки, являющиеся отходом переработки железного колчедана в серную кислоту. Основным химическим соединением, входящим в состав пиритных огарков, является оксид железа  $Fe_3O_4$ . По данным рентгенофазового состава (рисунок 2.15) кристаллическая фаза преимущественно представлена магнетитом, оксидом железа  $Fe_2O_3$ , также на рентгенограмме присутствуют рефлексы незначительной интенсивности, отвечающие соединениям, содержащим Mn, Cu и Zn.

Исследуемый мелкодисперсный порошок обладает характерным красным оттенком. Магнетит обладает наибольшим среди ферритов со структурой шпинели показателем намагничиваемости насыщения при комнатной температуре, что делает магнетит перспективным для использования с целью поглощения ЭМИ [118].

Исследуемые пиритные огарки на 90 мас. % представлены частицами с размером не превышающем 160 мкм (рисунок 2.16). Добавка  $Fe_3O_4$  представлена частицами без острых граней с неоднородной пористой поверхностью (рисунок 2.16).

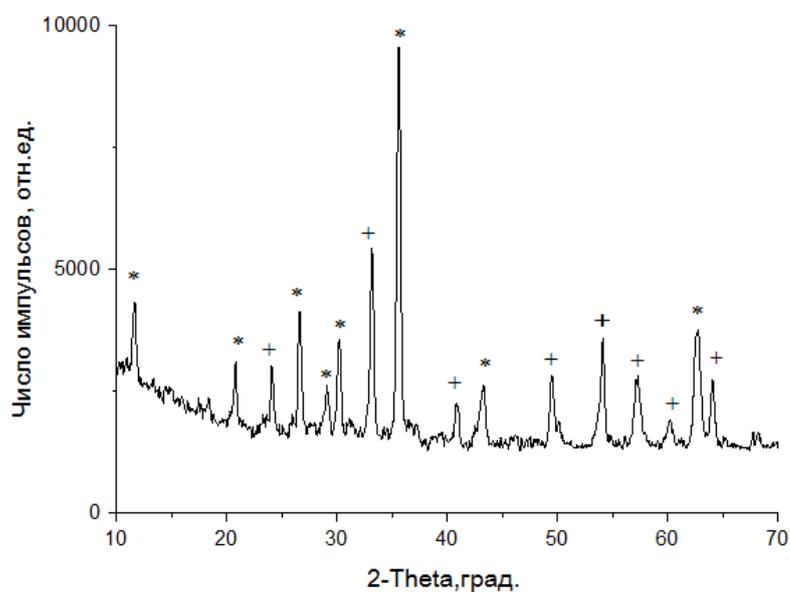


Рисунок 2.15 – Дифракционная рентгенограмма пиритных огарков: \* – магнетит ( $Fe_3O_4$ ), + –  $Fe_2O_3$

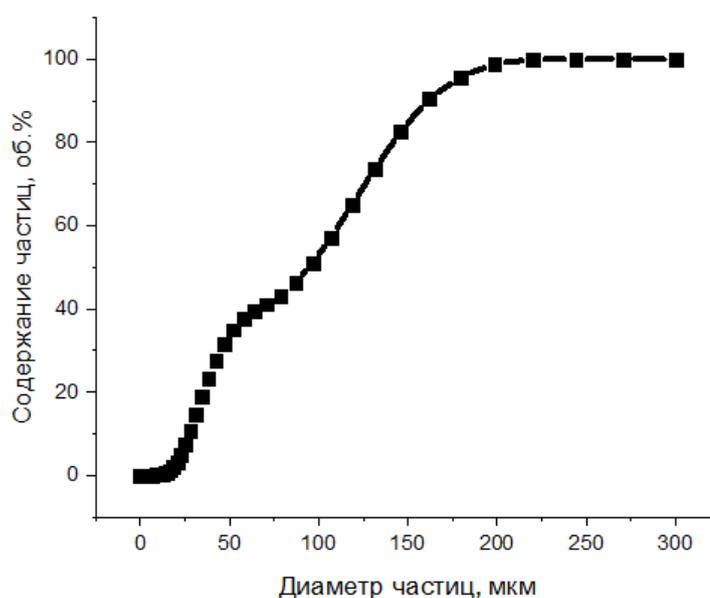
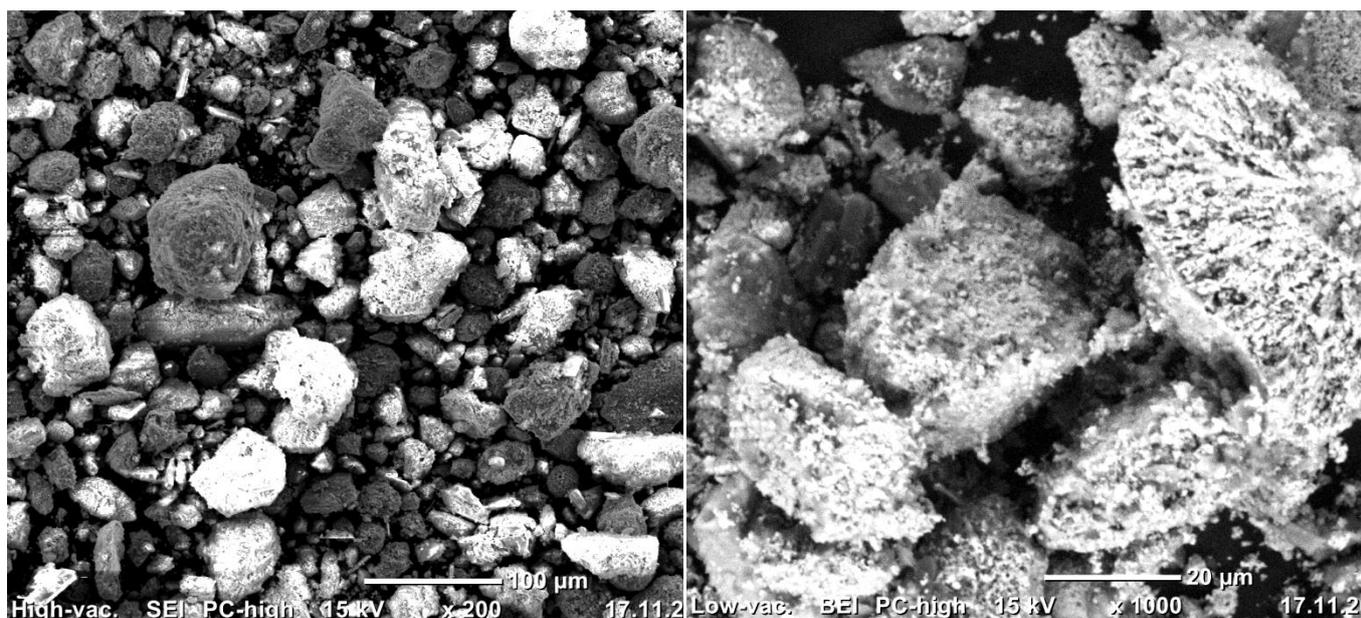


Рисунок 2.16 – Распределение частиц пиритных огарков по размерам по результатам лазерной дифракции

Таким образом, выбранные модификаторы отличаются друг от друга не только химическим, но и гранулометрическим составом. По степени увеличения среднего размера частиц, рассматриваемые компоненты располагаются в следующий ряд: SiC– GaAs–  $Fe_3O_4$ .



*Рисунок 2.16 – Электронно-микроскопический снимок добавки  $Fe_3O_4$*

В качестве вспомогательных компонентов при получении пористого стеклокомпозита применяли жидкость в виде раствора воды и гидроксид натрия. Последний компонент вносили в состав для регулирования силикатного модуля жидкого стекла. В работе использован гранулированный гидроксид натрия (ГОСТ 4328-77) марки х.ч. следующего химического состава:  $NaOH$  – 99,5 мас. %,  $Na_2CO_3$  – 0,5 мас.%, а также следы  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Fe_2O_3$ .

Таким образом, для получения пористого стеклокомпозита выбраны доступные сырьевые материалы, основная часть которых относится к техногенному сырью (стеклобой, отходы полупроводникового производства), и незначительная часть компонентов представляет синтетическое сырье (алюминиевая пудра, карбид кремния, оксид железа, гидроксид натрия).

## 2.2 Методы исследования

Для исследования состава и свойств исходных компонентов, полученного материала, а также процессов, протекающих при синтезе, использован ряд современных физико-химических методов анализа, таких как рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия, метод лазерной дифракции,

термогравиметрический и дифференциальный термический анализы, а также метод квазиоптической спектроскопии для измерения параметров радиопоглощения. Ряд параметров оценивался по общепринятым методикам, согласно ГОСТ 13078-81, ГОСТ 7076-99 и т.д.

### **2.2.1 Физико-химические методы исследования**

В настоящей работе был использован ряд физико-химических методов анализа с целью изучения свойств веществ – исходных компонентов и полученного материала, а также процессов, протекающих при синтезе (таблица 2.3).

Метод лазерной дифракции использован для определения гранулометрического состава исходных компонентов композиции. Исследования проводились на базе ЦКП ТПУ с применением лазерного анализатора размеров частиц ShimadzuSALD-7101 с возможностью определения размеров частиц в диапазоне от 0,01 до 300 мкм при воздействии лазера с длиной волны 375 нм. Средой для проведения измерения выступали дистиллированная вода и спирт этиловый.

Рентгенофазовый анализ проведен для установления фазового состава исходных компонентов композиции и синтезированного ПСК. Исследования проводились на базе НОЦ имени Н.М. Кижнера ТПУ с применением рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 на основе рентгенооптической схемы Брэгга – Брентана. Установка обеспечивает диапазон измерения углов  $2\theta$  от  $100^\circ$  до  $167^\circ$  при источнике излучения в виде рентгеновской трубке БСВ – 29 (медный анод) [119, 120]. Предварительная подготовка образцов представляла собой измельчение до порошкового состояния с размерами частиц менее 63 мкм.

Качественная интерпретация измерений проводилась с использованием ПО «Crystallographica Search – Match», обладающего обширной базой эталонных рентгенографических данных. Количественный анализ для определения содержания аморфной и кристаллической фаз в синтезируемом ПСК осуществляли путем применения ПО Renex. Принцип действия программы основан на измерении площади пиков фаз с дальнейшим расчетом количества кристаллической фазы:

$$K_{pф} = 100 - \frac{1}{1 - \frac{\sum_{кр}}{\sum_{ам}}} \times 100, \% \quad (2.1)$$

где  $K_{pф}$  – объемное содержание кристаллической фазы,  $\sum K_p$  – сумма площадей пиков кристаллической фазы,  $\sum A_m$  – сумма площадей областей аморфного гало.

Таблица 2.3 – Характеристика методов исследования

<b>Метод лазерной дифракции</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>
Метод основан на измерении интенсивности рассеивания света лазерного луча и определения зависимости от угла рассеяния, длины волны и поляризации. Регистрирует сигнал фоточувствительная матрица.	Размеры частиц представлены в виде дифференциального и интегрального распределения размеров частиц по диаметру сферы эквивалентного объема.
<b>Рентгенофазовый анализ</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>
Метод заключается в воздействии на образец рентгеновским излучением с длиной волны от 0,01 до 10 нм. Кристаллическая решетка исследуемого материала выступает дифракционной решеткой с характерными межплоскостными расстояниями и интенсивностью отклика на воздействие. Интерференционные отклики разной интенсивности позволяют установить состав материала.	Качественный анализ представляет собой сравнение рентгенограммы исследуемого образца с эталонами. Количественный анализ осуществляется путем измерения высоты дифракционных рефлексов и их площади с применением программы Renex.
<b>Метод оптической микроскопии</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>
Метод используется для получения увеличенного изображения исследуемого материала при прохождении и отражении светового луча через оптическую систему микроскопа. Результат исследования может быть представлен на электронном виде или в виде фотографии.	Полученное изображение интерпретируется с целью визуальной оценки морфологии и структуры образцов согласно принципам геометрической оптики.
<b>Метод электронной микроскопии</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>
Электронная микроскопия позволяет получать увеличенные изображения объектов посредством прохождения пучка электрона через исследуемый материал. Таким образом пучок электронов несет информацию о структуре образца и отображает её на приемнике (экран, камера).	Полученное изображение интерпретируется с целью визуальной оценки морфологии и структуры образцов согласно принципам геометрической оптики.
<b>Термический анализ – термогравиметрический</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>
В данном методе регистрируется изменение массы исследуемого вещества при воздействии температуры. Измерение массы контролируется термовесами.	Расшифровка результатов измерений, представленных графически в виде термогравиметрической кривой.
<b>Термический анализ – дифференциальный термический</b>	
<i>Сущность метода</i>	<i>Интерпретация результатов</i>

Метод основан на регистрации разности температур исследуемого вещества и эталона при одновременном термическом воздействии. Измерительным элементом выступает дифференциальная термопара.	Расшифровка результатов измерений, представленных графически в виде дифференциальной термической кривой.
<b>Метод Брюнера-Эммета-Теллера (БЭТ)</b>	
<i><b>Сущность метода</b></i>	<i><b>Интерпретация результатов</b></i>
Метод основан на сорбции и капиллярной конденсации инертных газов твердофазными веществами, что позволяет определять удельная площадь поверхности материала, пористость, объем пор, распределение пор по размерам. Результатом измерения является изотерма адсорбции.	Основываясь на теории адсорбции БЭТ, учитывая количество адсорбированного газа на единицу массы вещества, проводится определение удельной поверхности исследуемого образца.

Применение метода оптической и электронной микроскопии позволило установить микро-и макроструктуру, как исходных компонентов композиции, так и синтезированного ПСК. Метод оптической микроскопии реализован при использовании USB Digital Microscope 800x, позволяющего достичь увеличение объекта от 20 до 800 раз. Изучение микроструктуры веществ осуществляли с применением настольного растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6000, обладающего способностью увеличения от 10 до 60000 раз.

Термический анализ проведен для сырьевых компонентов, а также ПСК с целью изучения изменения характеристик веществ при воздействии температуры и для определения фазовых превращений при синтезе материала. Анализ проведен с использованием термоанализатора SDTQ600, оснащенного вакуумной высокотемпературной печью малого объема с диапазоном температур от 20°C до 1500°C и весами с чувствительностью 0,1 мкг [121].

Метод Брюнера-Эммета-Теллера применяли для определения удельной поверхности компонентов сырья с применением анализатора NOVA 2200-е в среде азота с диапазоном определяемых площадей от 0,01 до свыше 2000 м<sup>2</sup>.

Помимо физико-химических методов исследования веществ применяли общепринятые методики (таблица 2.4), описанные в нормативной документации, а также специальные методы, разработанные в ТПУ.

Таблица 2.4 – Общепринятые методики исследования характеристик материалов

Объект исследования	Определяемая характеристика	Метод исследования
Жидкое натриевое стекло	Силикатный модуль жидкого стекла	ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия [122]
Жидкое натриевое стекло	Определение плотности жидкого стекла	ГОСТ 13078-81 Стекло натриевое жидкое. Технические условия [122]
Пористый стеклокомпозит	Теплопроводность	ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме [123]
Пористый стеклокомпозит	Водопоглощение, сорбционная влажность	ГОСТ 17177-94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний [124]

Определение вязкости жидкого стекла производилось с применением ротационного вискозиметра Брукфильда DV-II (рисунок 2.17). Принцип действия вискозиметра заключается в измерении крутящего момента ротора при скорости вращения от 0,1 до 200 об/мин. Динамическая вязкость исследуемого вещества определяется в диапазоне от 1 до 100 000 МПа\*с исходя из угла вращения измерительной пружины.



Рисунок 2.17 – Ротационный вискозиметр Брукфильда DV-II

Показатели теплопроводности образцов получены с применением измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «ЗОНД» (рисунок 18) на образцах, размером не менее

100x100x10 мм. Принцип работы прибора заключается в создании теплового режима (рабочий диапазон от  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $+40^{\circ}\text{C}$ ) и измерении скорости изменения температуры зонда, помещенного в образец.

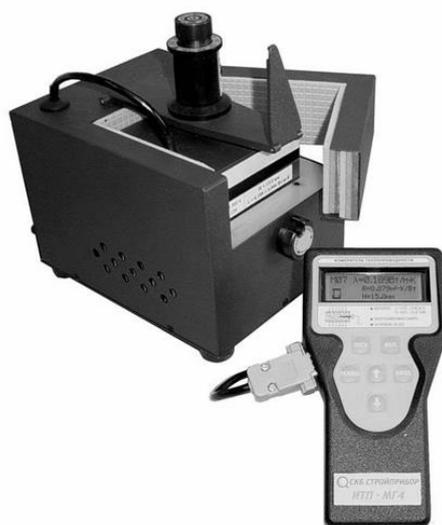


Рисунок 2.18 – Внешний вид измерителя теплопроводности ИТП-МГ4 «ЗОНД»

Важной характеристикой пористого материала является механическая прочность на сжатие, которая зависит от структуры материала и его плотности. Для определения допустимой нагрузки применен испытательный пресс ПГМ-МГ4 (рисунок 2.19), предназначенный для испытания материалов на сжатие и изгиб.

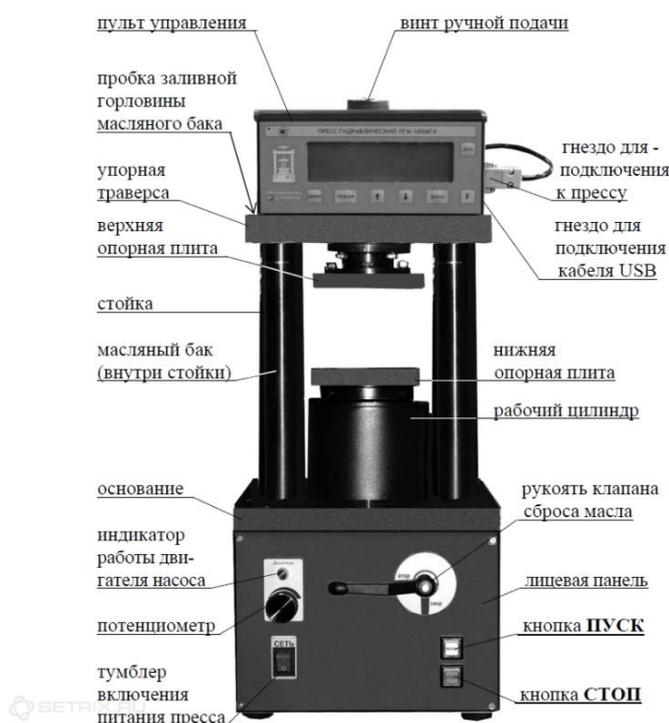


Рисунок 2.19 – Внешний вид гидравлического прессы ПГМ - 100МГ4

Принцип измерения механической прочности материала основан на преобразовании нагрузки, которую испытывает образец, в электрический сигнал. Сигнал изменяется пропорционально нагрузке и выражается в единицах силы. Полученные данные выводятся на электронный дисплей. Для расчета значения максимально допустимой нагрузки на образец применяется следующая зависимость (2.2):

$$P = (P_{\max} * K) / S, \text{ кг/см}^2 \quad (2.2)$$

где значение коэффициента  $K$  составляет  $38,2 \text{ кг/мВ}$ .

Значение нагрузки пересчитывается в МПа, исходя из соотношения  $10 \text{ кг/см}^2 = 1 \text{ МПа}$ .

### 2.2.2 Методы исследования радиопоглощающих свойств стеклокомпозита

Определение основных показателей, таких как коэффициенты поглощения, прохождения, отражения, диэлектрической проницаемости, характеризующих радиопоглощающие свойства материала, осуществляли при использовании квазиоптического спектрометра (STD - 21) и интерферометра Маха-Цандера (IMZ TD-01) в терагерцевом диапазоне (от  $10^{11}$ – $10^{12}$  Гц) (рисунок 2.20).

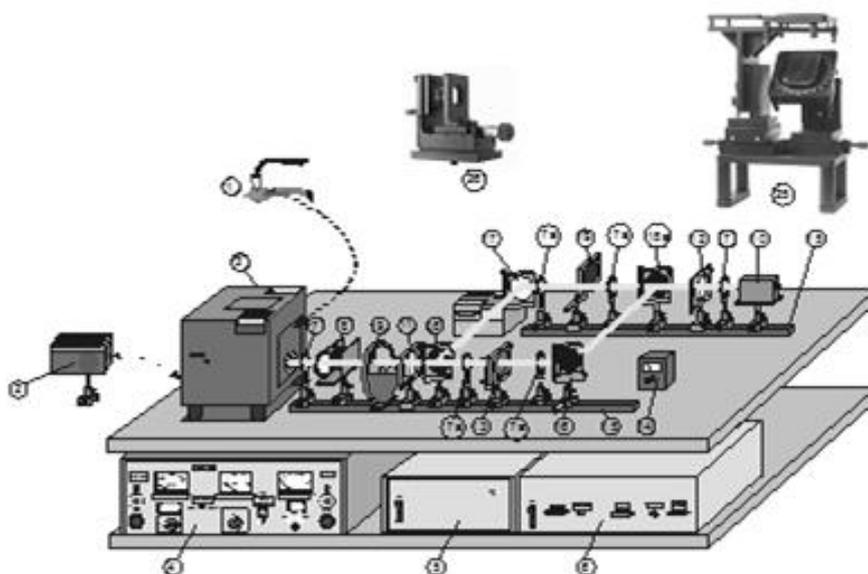
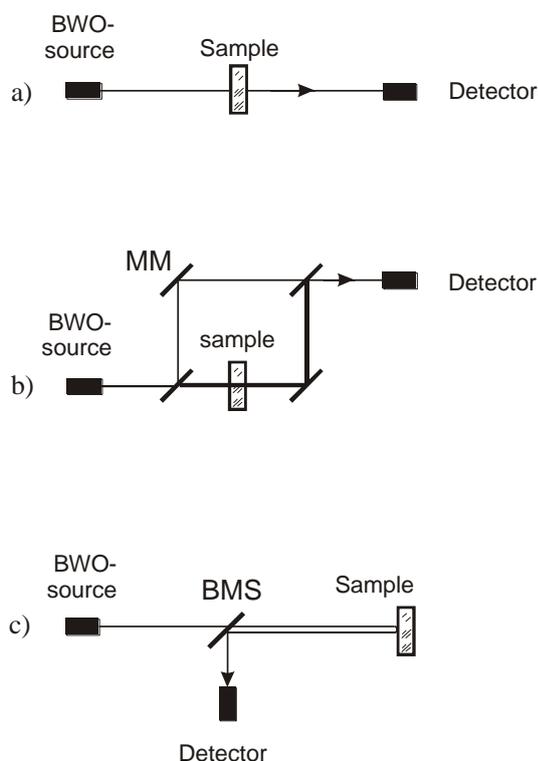


Рисунок 2.20 – Принципиальная схема квазиоптического спектрометра

Все измерения проводили в квазиоптической схеме с распространением излучения в свободном пространстве. При измерении коэффициента прохождения

(рисунок 2.21 а) излучение выходит из источника, проходит через образец и детектируется. Коэффициент определяется как отношение мощности, прошедшей через образец, к мощности без образца в измерительном канале.

Для измерения фазового сдвига используется интерферометрическая схема, оснащенная подвижным зеркалом, находящимся в положении, обеспечивающем минимальный сигнал на детекторе из-за интерференции основного и опорного лучей в двух плечах интерферометра (рисунок 2.21 б). Во время измерения записываются данные сигнала с образцом в измерительном канале и без него с последующим вычислением разницы значений. Величина фазового сдвига и спектров пропускания необходимы для определения действительной и мнимой частей диэлектрической ( $\epsilon', \epsilon''$ ) и магнитной ( $\mu', \mu''$ ) проницаемостей. При измерении коэффициента отражения излучение проходит через светоделитель, отражается образцом и детектируется (рисунок 2.21 с), определяется как отношение мощности, отраженной от образца, к мощности, отраженной от эталонного зеркала.



*Рисунок 2.21 – Схематическое изображение основных измерительных конфигураций квазиоптического миллиметрового-субмиллиметрового спектрометра*

Значение коэффициента поглощения определяется из разницы с учетом ранее определенных показателей – прохождения и отражения (2.3).

$$A = 1 - R - T \quad (2.3)$$

### 2.2.3 Методология работы

Методология работы построена на гипотезе о возможности управления пористой структурой и эффективностью поглощения ЭМИ стеклокомпозита путем введения в состав добавок полупроводникового типа с учетом дисперсности и концентрации их частиц. Работа проводилась поэтапно, согласно представленной методологической схеме исследования (рисунок 2.22).

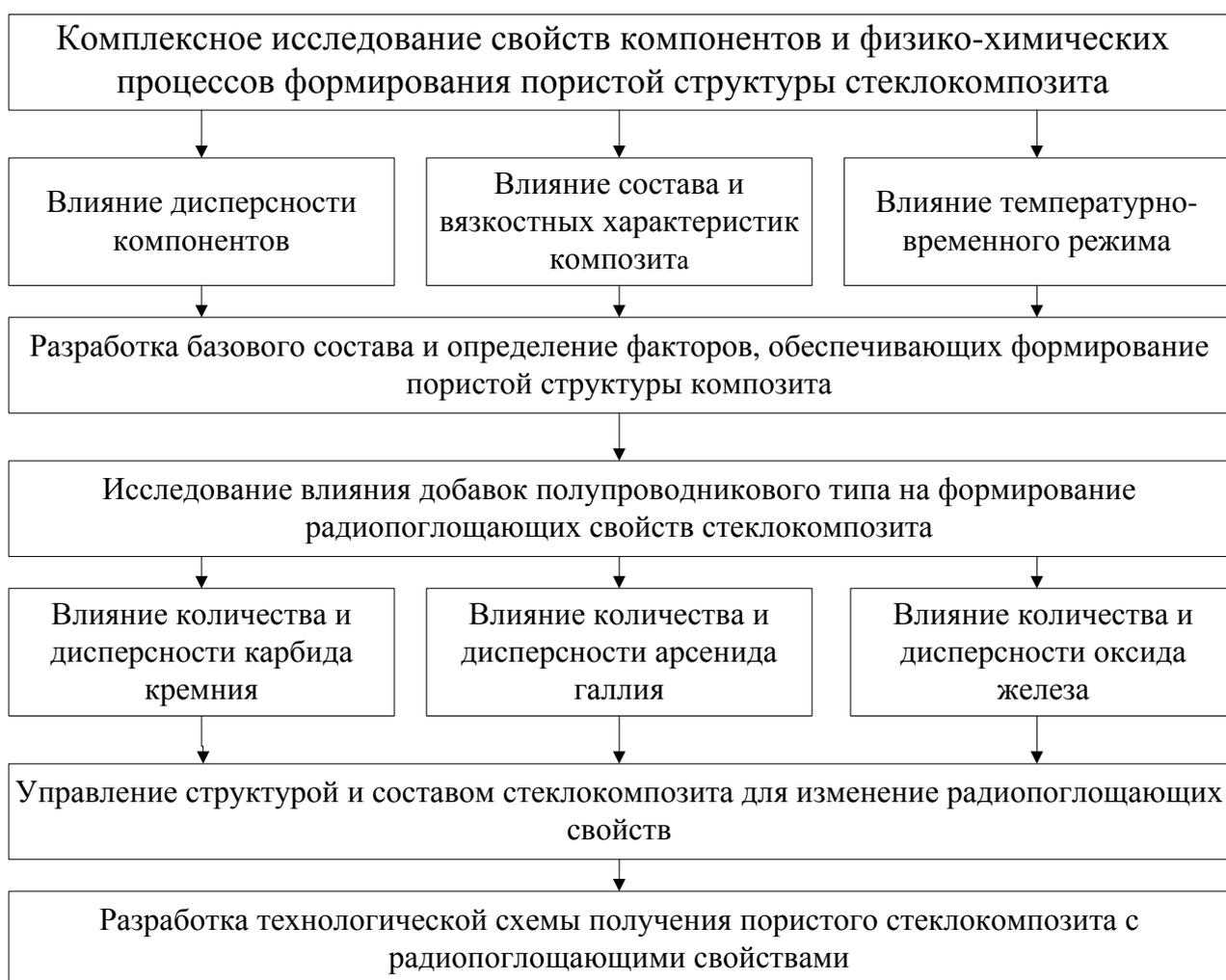


Рисунок 2.22 – Структурно-методологическая схема исследования

На первом этапе исследовались исходные компоненты и физико-химические процессы, протекающие при формировании пористой структуры композита. По результатам определения влияния на свойства композита дисперсности компонентов, состава, вязкости композиции и температурного режима разработан базовый состав жидкостекольной композиции.

На втором этапе диссертационного исследования в состав композиции вводились добавки полупроводникового типа, отличающиеся друг от друга составом, дисперсностью и электрофизическими свойствами. По результатам определения влияния добавок на процесс вспенивания и физико-механические и электрофизические свойства материала установлены составы и разработана технологическая схема получения радиопоглощающего стеклокомпозита с установленными характеристиками пористой структуры.

### **3 СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА**

Согласно классическим работам по пеностеклу [134] формирование однородной ячеистой структуры при высокотемпературном вспенивании силикатного расплава происходит при совпадении во времени двух процессов: пиропластического состояния материала с оптимальной вязкостью и выделения газов, вызывающих вспенивание. К этим требованиям добавлен фактор постоянства реологических свойств расплава в течение всего времени пенообразования, что отражено в работе Каменицкого С.П. [135].

При формировании пористой структуры стеклокомпозита по технологии «холодного вспенивания» процесс осложняется обильным и быстропротекающим газовыделением за счет реакции взаимодействия щелочной среды с алюминиевой пудрой, что требует дополнительного исследования. Данная глава посвящена рассмотрению влияния химического и гранулометрического составов, реологических свойств жидкостекольной композиции, температуры осуществления процесса на фазовый состав, структуру и свойства конечного продукта.

#### **3.1 Разработка базового состава композиции для низкотемпературного получения пористого стеклокомпозита**

Разработка базового состава композиции для получения пористого стеклокомпозита проводилась с использованием экспериментальных и расчетных методов, путем определения оптимального сочетания исходных компонентов и необходимых условий синтеза материала. Исходным сырьем выбраны порошок боя тарного стекла (в т.ч. разносортного стекла), натриевое жидкое стекло и алюминиевая гидрофильная пудра. Каждый из компонентов имеет определенное функциональное назначение и оказывает влияние на процесс вспенивания и формирование пористой структуры (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Основные компоненты и их участие в процессе получения пористого стеклокомпозита

№	Компонент композиции	Участие в физико-химических процессах получения композита	
		назначение	основные факторы, влияющие на процесс
1	Стеклопорошок	наполнитель	удельная поверхность, наличие на поверхности частиц измельченного порошка стекла реакционноспособных силанольных групп [135]
2	Жидкое стекло	связующая матрица	различные продукты взаимодействия жидкого стекла с компонентами в зависимости от его модуля, плотности и pH
3	Алюминиевая пудра	газообразователь	гранулометрический состав, способность к взаимодействию с водой путем формирования связи через полярную молекулу с электроотрицательными атомами
4	Гидроксид натрия	модификатор жидкого стекла	концентрация в жидкостекольной композиции, зависящая от модуля жидкого стекла
5	Техническая вода	вспомогательный компонент	концентрация в жидкостекольной композиции, в зависимости от требуемой вязкости системы
6	Карбид кремния, арсенид галлия, оксид железа	структурные и функциональные модификаторы жидкостекольной композиции	гранулометрический состав, концентрация в жидкостекольной композиции, фазовый состав

Основой композиции является жидкое стекло, от поведения которого зависит формирование пористой структуры. Количественные соотношения, входящих в состав жидкого стекла оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , определяют не только его фазовый состав, но и реакционную способность. На рисунке 3.1 представлена растворимость силиката натрия при различных температурах, из которой видно, что в интервале температур от 47 до 72 °С состав гидросиликата натрия изменяется от  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , т.е. незначительное повышение температуры приводит к существенному изменению состава. При температуре свыше 72 °С в равновесии с раствором находится безводный метасиликат натрия.

На рисунке 3.2 приведена зависимость вязкости силикатного раствора от модуля жидкого стекла из которой следует, что при силикатном модуле вблизи 2,5 в жидком стекле наблюдается резкое изменение вязкости при содержании твердой фазы от 38 до 42 % [41].

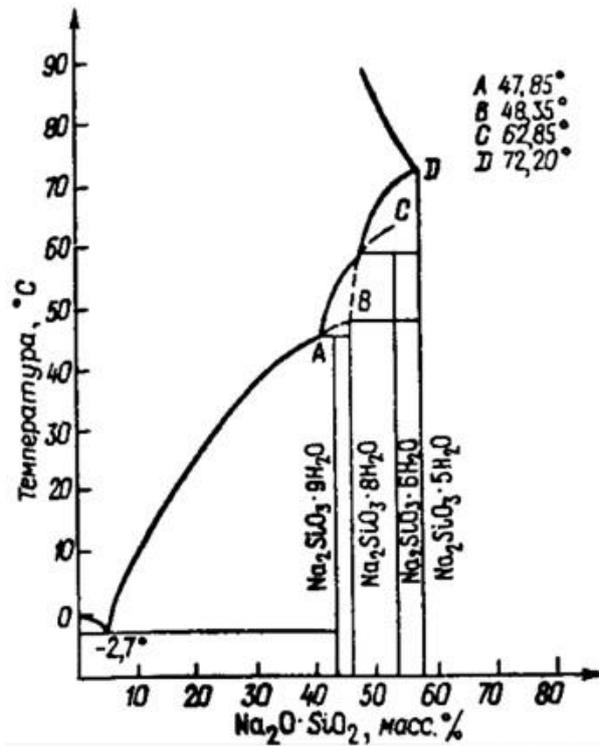


Рисунок 3.1 – Растворимость в системе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{--H}_2\text{O}$  при различных температурах

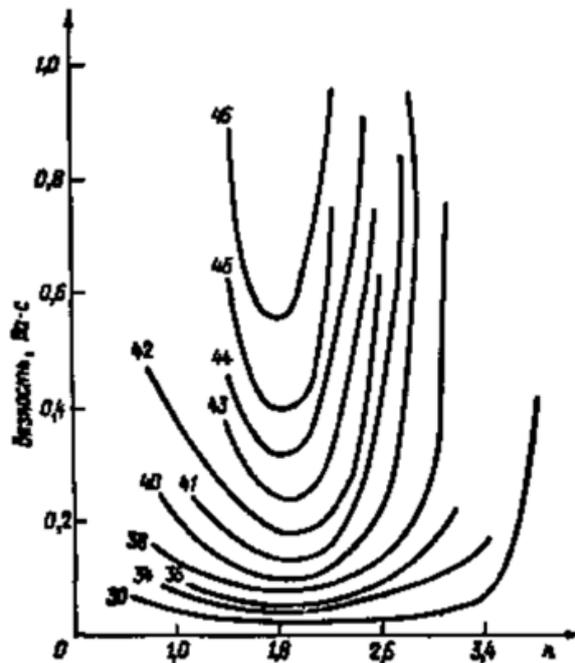


Рисунок 3.2 – Зависимость вязкости растворов силиката натрия от модуля при постоянном содержании (%) твердых веществ (числа у кривых)

В работе В.А. Кутугина [137] установлено, что нанодисперсная система жидкого стекла является неустойчивой и разрушается при воздействии химических добавок в результате протекания реакций обмена и гелеобразования, или при введении инертных минеральных добавок в результате адсорбционного связывания свободной воды в составе жидкого стекла.

Таким образом, рассмотренные теоретические сведения о жидком стекле показывают, что процесс формирования пористой структуры из жидкостекольной композиции является многофакторным. Из числа взаимосвязанных факторов, определяющих формирование структуры пористого материала, выделим три условных показателя (рисунок 3.4): химический (модуль жидкого стекла), физический (удельная поверхность) и фазовый (водотвердое соотношение). Первоначально определим влияние данных показателей на структурообразование материала через коэффициент вспенивания и структурно-энергетический параметр.

При оценке коэффициента вспенивания фиксировали изменение объема полученного материала относительно начального состояния (формула 3.1) с учетом структуры получаемого пористого стеклокомпозита. При среднем размере пор свыше 3 мм структура рассматривалась, как неудовлетворительная. При среднем размере пор 1 – 2 мм процесс пенообразования является более устойчивым. Кроме того, данный размер пор обеспечивает достижение дополнительных функциональных свойств материала (эффективное радиопоглощение), поэтому выбран в качестве оптимального.

$$K_v = (V_k - V_n) / V_n \quad (3.1)$$

где  $K_v$  – коэффициент вспенивания, отн. ед.;  $V_k$ ,  $V_n$  – объем вспененного и начального образца, см<sup>3</sup>.

О максимальном изменении данных показателей судили по структурно-энергетическому параметру ( $n$ ), который характеризует изменение концентрации твердой фазы при переходе системы из одного состояния в другое (3.2). Изменение фазового состава композиции в процессе формирования пористой структуры

материала влияет на его конечные свойства. Структурно-энергетический параметр определяли из условия равенства суммы количества фаз в любой момент времени:

$$\frac{K_{T_2}}{1 - K_{T_2}} = n * \frac{K_{T_1}}{1 - K_{T_1}} \quad (3.2)$$

где  $n$  – структурно-энергетический параметр;  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  – объемные доли твердой фазы системы в начальный и конечный момент времени.

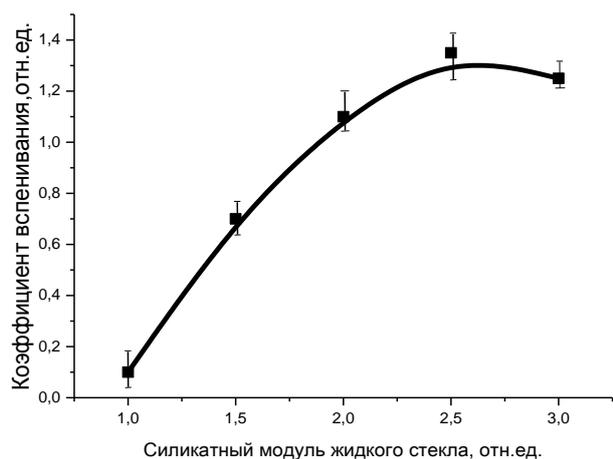
В работе [128] показано, что структурно-энергетический параметр связан с коэффициентом перестройки системы ( $a_n$ ), который характеризует интенсивность фазовых превращений и эффективность протеканий химических реакций (газообразования и т.п.) (3.3).

$$a_n = 1 - n_i \quad (3.3)$$

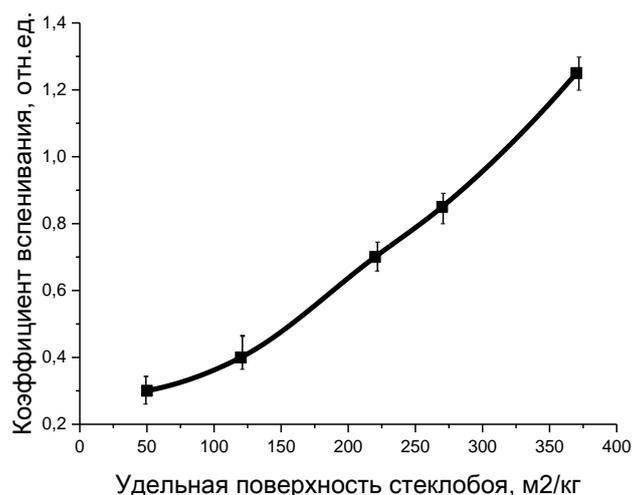
где  $n_i$  – текущее значение структурно-энергетического параметра в процессе перестройки структуры,  $a$  – коэффициент перестройки.

Для установления функциональных зависимостей проведены серии экспериментов с применением метода сканирования, при котором вышеупомянутые критерии определяли в каждой из исследуемых точек. В ходе экспериментов получено не менее трех воспроизводимых результатов, результирующие данные представлены в виде среднего арифметического показания.

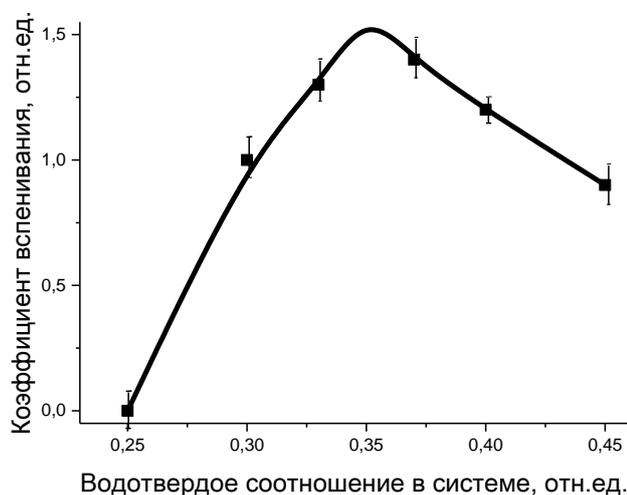
По результатам проведенных экспериментов установлено, что зависимость коэффициента вспенивания от модуля стекла и водотвердого соотношения фаз имеет экстремальный характер (рисунок 3.3, а, с). Как видно, максимальные значения коэффициента вспенивания имеют композиции, полученные на жидком стекле с модулем 2,5. При дальнейшем увеличении модуля способность композиции к вспениванию снижается, в связи с повышением вязкости жидкого стекла, что согласуется с данными, представленными на рисунке 3.2. Кроме того, как показано в работе [141] с повышением модуля жидкого стекла, особенно вблизи 2,5, имеет место трехмерная полимеризация кремнекислородного каркаса.



а



b



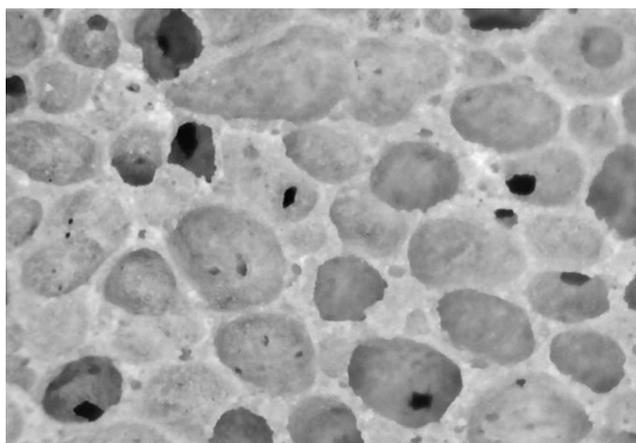
с

Рисунок 3.3 – Зависимость коэффициента вспенивания от: а – модуля жидкого стекла, б – удельной поверхности порошка стекла, с – водотвердого соотношения фаз композиции

Кремнезем жидкого стекла склонен к гидролизу силоксановых связей, что приводит к образованию в растворе ортокремневой ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) и метакремниевой ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) кислот. Ортокремниевая кислота обладает свойством цепной поликонденсации ( $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), что сопровождается формированием плохо растворимых в воде поликремневых коллоидных систем. При уменьшении модуля жидкого стекла путем введения щелочи, повышается pH раствора, что приводит к снижению скорости полимеризации кремневой кислоты, а, следовательно, и вязкости [125, 126]. Температура также влияет на вязкость жидкого стекла.

Отмечают, что при температурах от 27 °С до 65 °С активность полимеризации увеличивается, но при температуре более 200 °С полимеризация приостанавливается [138].

Из композиций с модулем 2,5 получена пористая структура с равномерным распределением по объему пор со средним размером 1,5 мм, что, как было отмечено выше, относится к оптимальному размеру (рисунок 3.4).



*Рисунок 3.4 – Микрофотография поровой структуры образца при силикатном модуле жидкого стекла 2,5*

Коэффициент вспенивания композиции на основе жидкого стекла с модулем 2,5 увеличивается по экспоненциальной зависимости с увеличением удельной поверхности стеклобоя от 50 до 400 м<sup>2</sup>/кг (рисунок 3.3, b). Достижение высокоразвитой удельной поверхности стеклобоя обеспечивает его достаточную реакционную способность за счет формирования на поверхности частиц высоко реакционноспособных радикалов ( $\equiv\text{Si}\cdot$ ,  $-\text{SiO}\cdot$ ,  $-\text{Si}\cdot$ ), а также способствует наилучшему диспергированию в композиции. Кроме того, как показано в главе 2, измельченный в планетарной мельнице порошок стекла имеет остроугольную форму частиц, что увеличивает площадь контакта с жидкой фазой, стабилизирует вспененную систему. Более развитая удельная поверхность стеклобоя позволяет получить материал меньшей плотности [127, 128].

Достижение удельной поверхности частиц стекла осуществляли при измельчении разносортного тарного стекла в планетарной мельнице «Pulverisette».

Установлено, что оптимальным режимом, с точки зрения достижения требуемой удельной поверхности и приемлемой нагрузки на оборудование, является помол стекла в течение 15 минут при скорости вращения барабана 500 об/мин (рисунок 3.5).

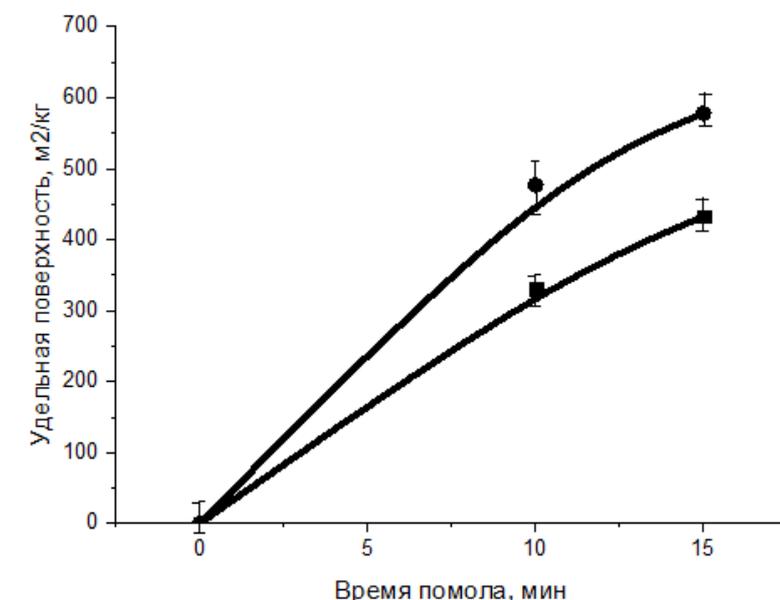
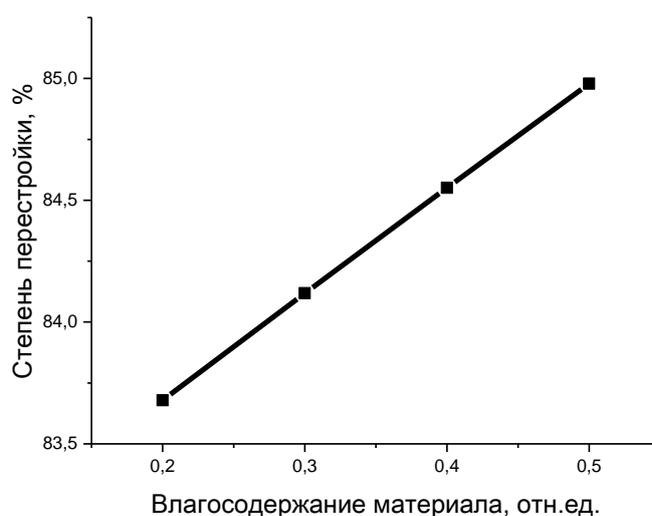


Рисунок 3.5 – Зависимость удельной поверхности частиц стеклобоя от времени помола в планетарной мельнице: ● – 500 об/мин.; ■ – 400 об/мин.

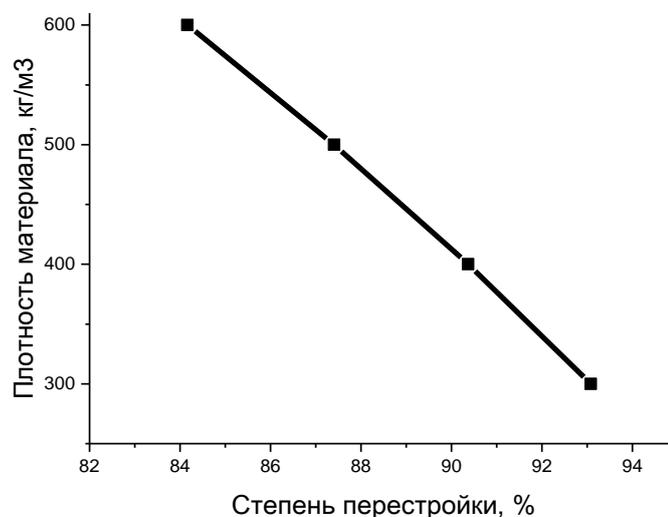
Таким образом, для композиции с постоянным водотвердым соотношением и модулем жидкого стекла 2,5 коэффициент вспенивания увеличивается с 30 до 120 % при росте удельной поверхности частиц порошка стекла с 50 до 400 м²/кг, что обусловлено большей текучестью жидкостекольной композиции и более благоприятными условиями для вспенивания.

Также экстремальный характер имеет зависимость коэффициента вспенивания от водотвердого соотношения. Максимум соответствует значению 0,35 (рисунок 3.3, с). Очевидно, что увеличение доли влаги в композиции благоприятно влияет на структурные изменения в материале (рисунок 3.6), так как приводит к снижению вязкости, что подтверждается результатами расчета реологических свойств (пункт 3.3). Однако чрезмерное влагосодержание ослабляет жидкостекольный каркас, за счет внедрения ионов (ОН) в структуру жидкостекольной композиции, что разрывает непрерывную цепь.

Плотность материала зависит от соотношения твердой и жидкой фазы, по отношению к газообразной. Высокая вязкость композиции или большое содержание частиц твердой фазы замедляют процесс вспенивания, что мешает формированию равномерной пористой структуры. Так, степень перестройки в материале 93 % наблюдается при плотности  $350 \text{ кг/м}^3$ , которая получается при водотвердом соотношении 0,35. Для композита с плотностью  $600 \text{ кг/м}^3$  степень перестройки снижается на 9 % (рисунок 3.7). Пористая структура полученных образцов различной плотности показана на рисунке 3.8.



*Рисунок 3.6 – Зависимость степени перестройки в материале от влагосодержания*



*Рисунок 3.7 – Зависимость степени перестройки в материале от плотности*

Таким образом, максимальный коэффициент вспенивания при получении пористой структуры наблюдается при использовании стеклобоя с удельной поверхностью не менее 350 м<sup>2</sup>/кг, жидкого стекла с силикатным модулем 2,5 при водотвердом соотношении в системе равным 0,35. Значения данных показателей выбраны в качестве базовых. Ниже приводится обоснование выбора количества, вводимого в композицию газообразователя.

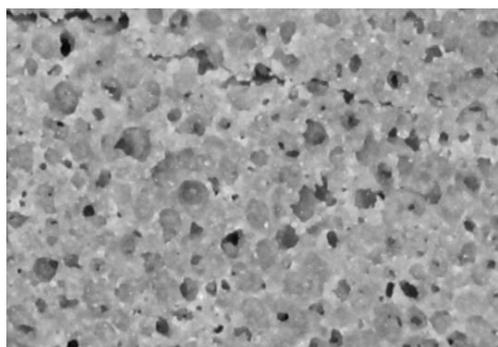
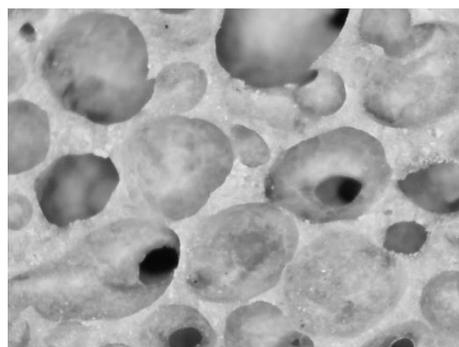
600 кг/м<sup>3</sup>300 кг/м<sup>3</sup>

Рисунок 3.8 – Микрофотография структуры образцов различной плотности

Исследуемая композиция состоит из нескольких фаз (жидкой, твердой, газообразной), соотношения между которыми меняется в ходе химического и механического взаимодействия. Происходит переход фаз из одного состояния в другое, но при сохранении суммарного равенства в любой момент времени [139].

$$K_{T_1} + K_{Ж_1} = K_{T_2} + K_{Ж_2} + K_{Г_1} = 1 \quad (3.4)$$

где  $K_{T_1}$  и  $K_{T_2}$  – объемные доли твердой фазы системы в начальный и конечный момент времени;  $K_{Ж_1}$  и  $K_{Ж_2}$  – объемные доли жидкой фазы системы в начальный и конечный момент времени;  $K_{Г_1}$  – объемная доля газовой фазы в конечный момент времени.

Соотношение компонентов композиции, таких как порошок стекла, жидкое стекло, алюминиевая пудра и вспомогательных компонентов в качестве гидроксида натрия и воды определяли из вышеупомянутого равенства (3.4). В начальный момент времени в системе присутствуют твердая и жидкая фазы, как только между компонентами композиции происходит взаимодействие образуется газовая фаза,

формирующая пористую структуру. Газообразование происходит посредством реакции алюминия и щелочной среды (3.5).



Содержание фаз в конечный момент времени определяли при условии ранее установленного водотвердого соотношения равного 0,35, при допустимой доле связанной воды в системе порядка 10-15 %. Расчет вели с учетом значений истинной плотности стекла, жидкого стекла и воды 2500 кг/м<sup>3</sup>, 1400 кг/м<sup>3</sup>, 1000 кг/м<sup>3</sup> соответственно. Также следует учесть, что доля воды, вносимая с жидким стеклом в систему, принята 80 %. Следовательно, истинная плотность твердой фазы составляет порядка 2300 кг/м<sup>3</sup>.

$$K_{T_2} = \frac{\rho_{\text{п.ст.}} - 0,15 \cdot \rho_{\text{п.ст.}} \cdot \text{В/Т}}{\rho_{\text{и}}} \quad (3.6)$$

где  $\rho_{\text{п.ст.}}$  – требуемая плотность пористого стеклокомпозита, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{и}}$  – истинная плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>; В/Т – водотвердое соотношение в системе, отн. ед.

$$K_{J_2} = \left( \frac{\text{В}}{\text{Т}} \cdot \rho_{\text{п.ст.}} / \rho_{\text{ж}} \right) \quad (3.7)$$

где  $\rho_{\text{ж}}$  – истинная плотность жидкой фазы, кг/м<sup>3</sup>.

$$K_{G_2} = 1 - K_{T_2} - K_{J_2} \quad (3.8)$$

Если принять требуемую плотность пористого стеклокомпозита равную 300 кг/м<sup>3</sup>, то доля твердой фазы составляет 0,123, доля жидкой и газообразной фаз равна 0,105 и 0,772, соответственно. Количество твердой и жидкой фаз в конечный момент времени определяли из найденных значений долей (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Количественный состав фаз композиции и компонентов для получения стеклокомпозита

Фаза	Доля фазы	Истинная плотность компонентов, кг/м <sup>3</sup>	Количество компонентов для получения 1м <sup>3</sup> стеклокомпозита, кг (л)
$K_{T_2}$	0,123	2300	123
$K_{J_2}$	0,105	1000	105
$K_{G_1}$	0,772	–	773

Согласно стехиометрии уравнения (3.5) для получения 773 л газа необходимо использование порядка 620 г алюминиевой пудры. Протекание реакций в композиции сопровождается выделения теплоты. Так, теплота реакции алюминия и щелочи (3.5) составляет 828 кДж, а растворение кристаллов щелочи в воде 42 кДж/моль. Согласно стехиометрии реакции, для полного окисления 620 г алюминия необходимо порядка 920 г щелочи. Количество теплоты, выделяющееся в этих случаях, следующее:

$$\frac{828 \text{ кДж} \cdot 620 \text{ г}}{54 \text{ г/моль}} = 9\,506 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (3.9)$$

$$\frac{42 \text{ кДж} \cdot 920 \text{ г}}{40 \text{ г/моль}} = 966 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (3.10)$$

Суммарное количество теплоты, выделяющееся в процессе синтеза пористого стеклокомпозита, составляет 10472 кДж/моль, что приводит к разогреванию композиции и интенсификации процесса выделения газа.

Таким образом, базовый состав композиции для низкотемпературного ( $65 \pm 5$  °С) получения пористого стеклокомпозита включает  $57 \pm 3$  мас. % молотого стеклобоя с удельной поверхностью не менее 350 м<sup>2</sup>/кг,  $35 \pm 1$  мас. % жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,5, воды  $5,5 \pm 2$  мас. %, 1 мас. % гидрофильной алюминиевой пудры. Базовый состав корректируется в процессе получения пористого стеклокомпозита. Структура композита базового состава представлена на рисунке 3.9.

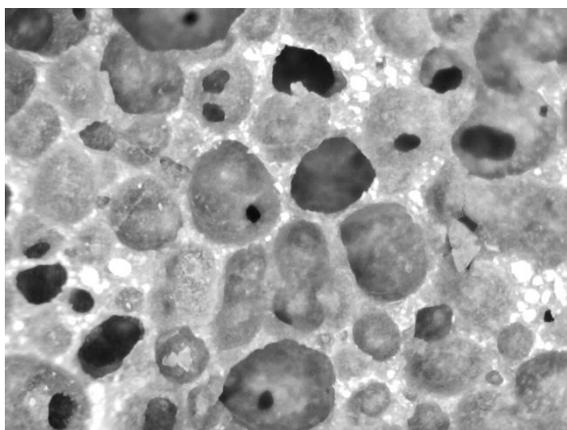


Рисунок 3.9 – Микрофотография структуры образца базового состава

Фазовый состав композита, полученного из композиции базового состава, представлен стеклофазой, а также рефлексом незначительной интенсивности кварца ( $26,28^\circ$ ), что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 3.10).

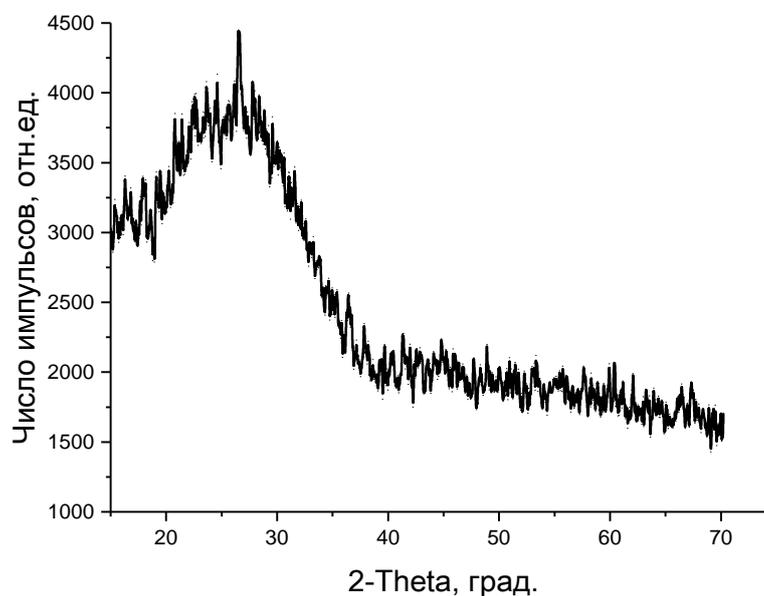


Рисунок 3.10 – Дифракционная рентгенограмма пористого стеклокомпозита

### 3.2 Зависимость плотности и прочности стеклокомпозита от температурно-временных условий его синтеза

Температурно-временной режим формирования композиции был определен с использованием метода полного факторного эксперимента. В качестве исследуемых параметров выбраны температура подогрева композиции от  $20^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  ( $X_1$ ) и время подогрева от 0 до 10 минут ( $X_2$ ). Предварительный подогрев компонентов, в первую очередь порошка стекла, необходим для удаления капиллярной и поверхностной влаги. Варьирование факторов осуществляли на границе областей (таблица 3.3). В качестве критерия ( $Y$ ), по которому отслеживали состояние системы при варьировании исследуемых параметров, выбран коэффициент прочности ( $K_n$ ), как отношение предела прочности при сжатии на кажущуюся плотность материала (3.11).

$$K_{\pi} = (\sigma_{\text{сж.}}/\rho_{\text{к}}) \cdot 100 \quad (3.11)$$

где  $\sigma_{\text{сж}}$  – предел прочности при сжатии, МПа;  $\rho_{\text{к}}$  – кажущаяся плотность материала, кг/м<sup>3</sup>.

Наиболее эффективным является стеклокомпозит, имеющий наименьшую плотность и наиболее высокую прочность, т.е. высокий коэффициент прочности.

Таблица 3.3 – Матрица планирования полного факторного эксперимента

№	X <sub>1</sub>			X <sub>2</sub>			Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
	Натуральный масштаб	Кодированные переменные	Безразмерные переменные	Натуральный масштаб	Кодированные переменные	Безразмерные переменные		
1	20	–	–1	0	–	–1	0,17	0,14
2	20	–	–1	10	+	+1	0,21	0,28
3	100	+	+1	0	–	–1	0,30	0,34
4	100	+	+1	10	+	+1	0,11	0,12

Среда программирования PascalABC использована для установления математической модели процесса, в том числе для расчета коэффициентов регрессии и статистического анализа (Приложение 1). Установлено, что процесс описывается следующим уравнением регрессии ( $Y_{\text{reg}}$ ):

$$Y_{\text{reg}} = 0,21 + 0,01 \cdot X_1 - 0,02 \cdot X_2 \quad (3.12)$$

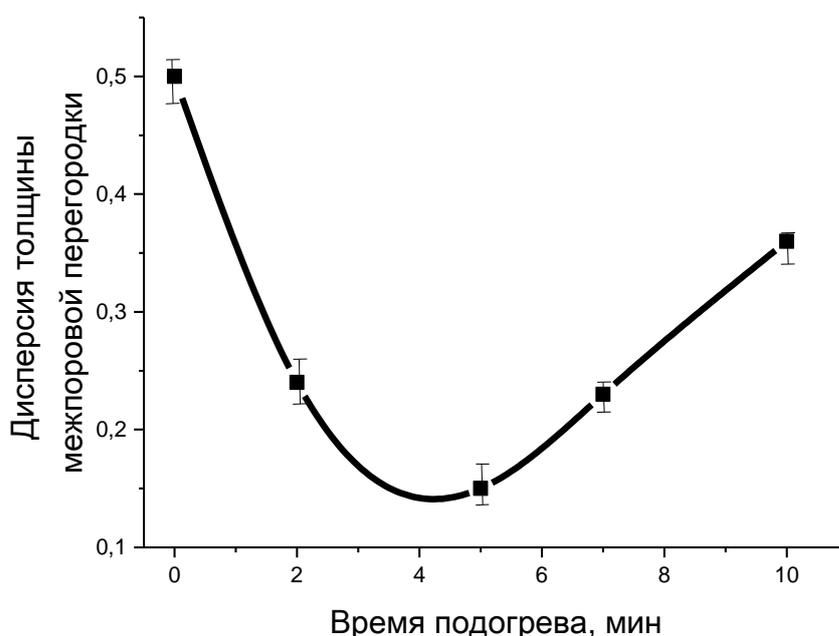
В ходе расчетов использованы следующие справочные данные для сравнения с расчетными (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Справочные и расчетные величины для исследуемой системы

Критерий Кохрена		
Табличный	Расчетный	Вывод
0,907	0,53	Дисперсия однородна, число опытов достаточное
Критерий Стьюдента		
Табличный	Расчетный	Вывод
2,78	t <sub>0</sub> =2213,3 t <sub>1</sub> =106,7 t <sub>2</sub> =240,0	Рассчитанные коэффициенты уравнения значимы
Критерий Фишера		
Табличный	Расчетный	Вывод
6,59	0	Уравнение регрессии адекватно описывает процесс

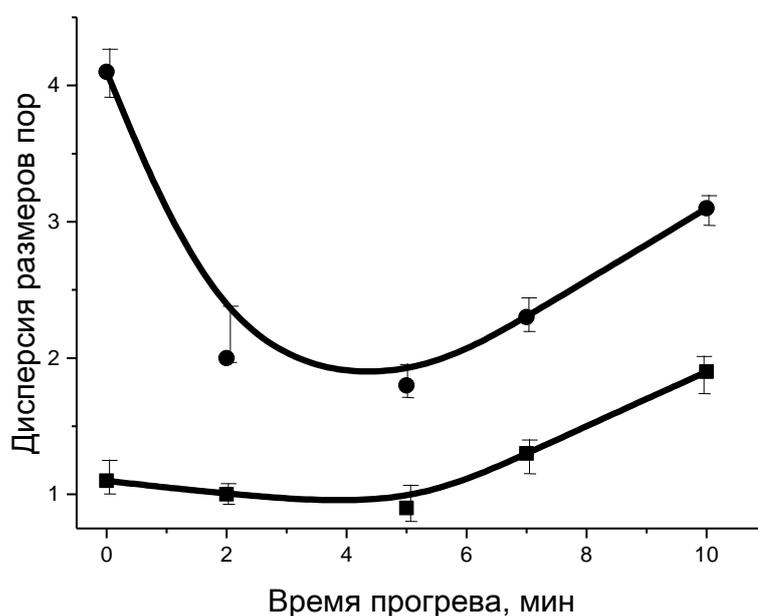
В ходе полного факторного эксперимента установлено, что температура и время подогрева композиции являются значимыми факторами, которые оказывают совместное влияние на систему. При выборе условий синтеза важен принцип энергоэффективности потребления ресурсов – минимальная температура и время ведения синтеза, а также сведение к минимуму количества технологических операций. Необходимая температура исходных компонентов составляет 30-40 °С, повышение температуры свыше приводит к испарению полезной влаги жидкого стекла и повышению вязкости материала, а меньшая – не вызывает необходимых (физических) изменений в композиции. Продолжительность подогрева определяли по величине коэффициента прочности и качеству структуры материала, который выражается размером пор, межпоровой перегородки и их однородности распределения.

Установлено, что при увеличении времени предварительного подогрева порошка стекла и жидкого стекла до 10 минут толщина межпоровой перегородки стеклокомпозита увеличивается, а также увеличивается дисперсия (неравномерность) толщины стенки и размера пор (рисунок 3.11).



*Рисунок 3.11 – Зависимость дисперсии толщины межпоровой перегородки от времени предварительного подогрева исходных компонентов*

Минимальная дисперсия толщины межпоровой перегородки наблюдается при подогреве композиции от 3 до 6 минут. Наибольшая дисперсия размеров пор наблюдается в верхней части образца. При этом минимальный разброс значений пор по высоте образца имеет место при продолжительности подогрева компонентов от 3 до 6 минут. Средний размер пор в верхней части образца больше, чем в нижней части в среднем на 15-20 % (рисунок 3.12). Таким образом время подогрева композиции в диапазоне  $4 \pm 2$  минут является оптимальным с точки зрения минимальных отклонений размера пор и межпоровых перегородок.

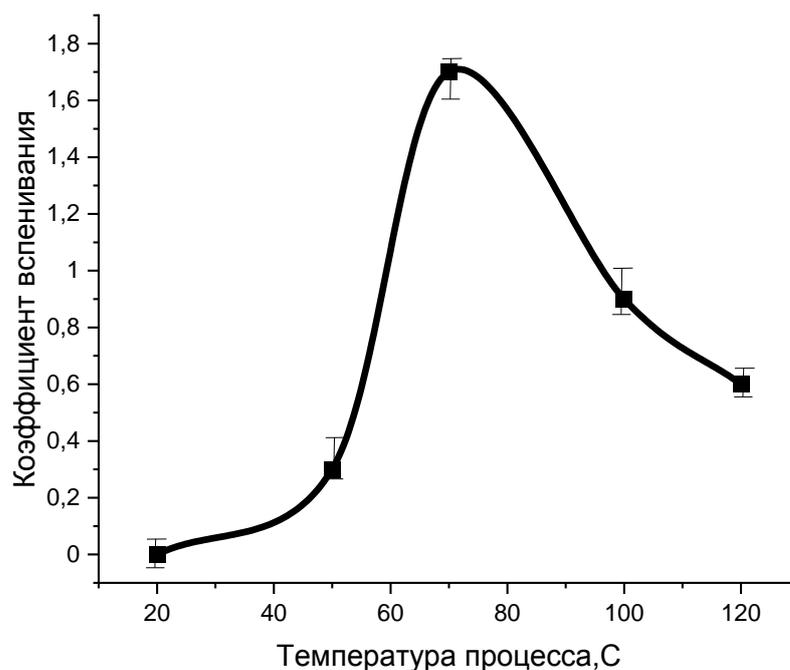
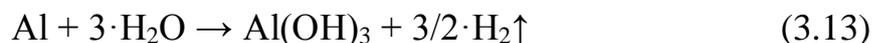


*Рисунок 3.12 – Зависимость дисперсии размера пор в верхней и нижней части образца от времени подогрева: ● – в верхней части образца; ■ – в нижней части образца*

После прогрева компонентов композиции и их непродолжительного смешивания происходит процесс вспенивания материала. В работе рассматривается вариант «холодного вспенивания», при котором температура проведения процесса не превышает  $120^{\circ}\text{C}$ . Экспериментальным путем установлено, что максимальные значения коэффициента вспенивания достигаются при температуре процесса порядка  $65 \pm 5^{\circ}\text{C}$  (рисунок 3.13). Это согласуется с данными, приведенными на рисунке 3.1, согласно которым при данных

температурах присутствует гидросиликат натрия  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а свыше  $72^\circ\text{C}$  в равновесии с раствором находится безводный метасиликат натрия.

В диапазоне указанных температур, вплоть до  $110\text{-}115^\circ\text{C}$  выделение пузырьков газа водорода также возможно согласно реакции алюминиевой пудры и воды (3.13) [126].



*Рисунок 3.13 – Зависимость коэффициента вспенивания от температуры получения пористого стеклокомпозита*

Время проведения процесса получения пористого стеклокомпозита зависит от размера готового образца, оно должно быть достаточным для прохождения химических превращений, осуществления структурных перестроек в материале. Так, время приготовления лабораторных образцов композита размером  $50\text{ см}^2$  при температуре  $65 \pm 5^\circ\text{C}$  составляет от 40 до 60 мин. После чего материал сушится при комнатной температуре в течении 1 суток.

В результате определения температурно-временных условий синтеза композита методом полного факторного эксперимента установлено, что температура предварительного подогрева наполнителя и матрицы композиции должна составлять  $35 \pm 5^\circ\text{C}$  в течении  $4 \pm 2$  минут. Процесс получения пористого

стеклокомпозита реализуется при температуре  $65 \pm 5$  °C в течении  $50 \pm 10$  минут с последующей сушкой при комнатной температуре в течении 24 часов.

Данные температурно-временные условия являются оптимальными для получения пористого стеклокомпозита по технологии «холодного вспенивания», что также подтверждается максимальным значением коэффициента прочности (рисунок 3.14). Коэффициент прочности, рассчитанный по формуле 3.11, имеет максимумы при рекомендуемых значениях температурно-временного режима.

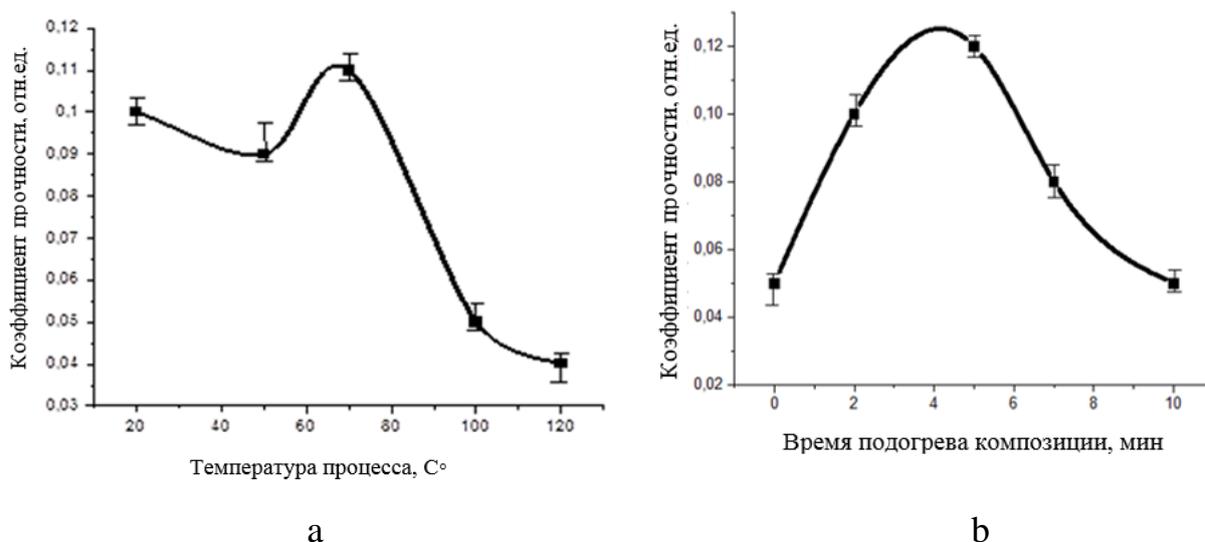


Рисунок 3.14 – Зависимость коэффициента прочности от: *a* – температуры процесса вспенивания; *b* – времени предварительного подогрева наполнителя и матрицы

### 3.3 Вязкость жидкостекольной композиции и ее влияние на порообразование стеклокомпозита

Как было отмечено выше, важным фактором при получении материалов с пористой структурой является постоянство реологических свойств вспенивающейся композиции. При известном соотношении компонентов композиции, а также температурно-временных условиях ведения процесса, становится возможным определить данные свойства, в первую очередь вязкость. Вязкость жидкостекольных композиций в процессе твердения системы изменяется, что затрудняет формирование пористой структуры с заданными размером и

формой пор, толщиной межпоровой перегородки. Поэтому, необходимо установить ее влияние на процесс порообразования, а также определить, какие показатели оказывают наибольшее влияние на вязкость, с целью ее управления. В данном разделе приводятся установленные зависимости вязкости жидкого стекла и жидкостекольной композиции на его основе от состава и температуры, с использованием расчетных и эмпирических методов.

Известно, что вязкость жидкостекольной композиции напрямую зависит от значения силикатного модуля жидкого стекла [130], который можно определить по химическому составу (3.14) или методом титрования (3.15), согласно установленным методикам ГОСТа [118].

$$M = \frac{X_1}{X_2} \times 1,0323 \quad (3.14)$$

где  $M$  – силикатный модуль;  $X_1$  – массовая доля диоксида кремния;  $X_2$  – массовая доля оксида натрия.

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2V} \quad (3.15)$$

где  $V$  – объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании,  $\text{см}^3$ ;  $V_1$  – объем добавленного раствора соляной кислоты,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – объем раствора гидроксида натрия, использованный при титровании,  $\text{см}^3$ .

Результаты эксперимента показали, что значение силикатного модуля исследуемого жидкого стекла составляет 2,84, его молекулярная формула приведена в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Химический состав и молекулярная формула жидкого стекла

Компоненты жидкого стекла	Состав жидкого стекла		
	мас. %	молярные доли	молекулярная формула
$\text{Na}_2\text{O}$	10,7	0,1725	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 19 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{SiO}_2$	30,8	0,5128	
$\text{H}_2\text{O}$	58,5	3,2500	

Также модуль стекла можно определить по экспресс методике (3.16), зная его плотность и продолжительность истечения из воронки, точность определения  $\pm 0,03$  [128].

$$M = 3,175 - \frac{135(\rho - 1,385)}{\tau} \quad (3.16)$$

где  $M$  – модуль жидкого стекла;  $\rho$  – плотность по показаниям ареометра, г/см<sup>3</sup>;  $\tau$  – продолжительность истечения 400 г жидкого стекла, с.

Плотность исследуемого натриевого стекла при измерении ареометром составила 1,460 кг/м<sup>3</sup>, продолжительность истечения – 30 сек., таким образом силикатный модуль имеет значение 2,83, что согласуется со значением, полученным методом титрования (2,8). В свою очередь вязкость жидкого стекла находится в зависимости от концентрации оксидов кремния и натрия т.е. его модуля согласно приведенному уравнению 3.17.

$$\ln \mu = \frac{B}{B - W_0} \quad (3.17)$$

где  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $B$  и  $W_0$  – константы, зависящие от модуля и вида щелочного оксида, входящего в состав жидкого стекла;  $W_0$  – водосодержание жидкого стекла.

Итоговый расчет динамической вязкости осуществляли после определения вспомогательных коэффициентов по формулам (3.18, 3.19).

$$B = 21,77 - 1,95M \quad (3.18)$$

$$W_0 = 20,93M - 46,39 \quad (3.19)$$

где  $M$  – силикатный модуль;  $\rho$  – плотность жидкого стекла, г/см<sup>3</sup>;  $\tau$  – продолжительность истечения, сек.;  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, сП;  $B$  и  $W_0$  – коэффициенты.

Рассчитанные значения коэффициентов  $B$  и  $W_0$  составляют соответственно 16,24 и 13,00. Таким образом, значение логарифма вязкости равно 5,01, а сама вязкость – 148,29 сП или 0,15 Па·с.

При получении пористого материала из жидкостекольной композиции ее модуль и соответственно вязкость изменяли путем добавления в состав кристаллического гидроксида натрия и воды. Из полученных результатов, приведенных в таблице 3.6 следует, что снижение модуля жидкого стекла от 2,8 до 2,5 приводит к изменению вязкости в несколько раз. Расчетная тенденция

изменения вязкости соотносится со справочными зависимостями (рисунок 3.2), а также с экспериментальными данными (рисунок 3.20).

Таблица 3.6 – Характеристика пористой структуры материала, полученного из жидкостекольной композиции различного силикатного модуля и вязкости

№	Содержание в композиции NaOH, %	Силикатный модуль	Рассчитанная вязкость, Па·с	Характеристика структуры		
				Размер пор, мм	Толщина межпоровой перегородки, мм	Однородность распределения пор, +/-
1	0	2,8	0,053	0,1±0,1	3,3±0,2	-
2	1,0	2,7	0,013	0,7±0,1	2,3±0,2	-
3	1,5	2,6	0,007	1,5±0,1	0,9±0,2	+
4	2,0	2,5	0,005	1,7±0,1	1,0±0,2	+

Полученные расчетные данные вязкости жидкого стекла соотносятся с экспериментальными данными, полученными при измерении с применением вискозиметра ВЗ-246 (среднее время истечения 30 сек.) 0,16 Па·с.

Исследование вязкости жидкого стекла, а также композиций на его основе в динамическом режиме проведено при использовании ротационного вискозиметра Брукфильда DV-II. За счет измерения вязкости жидкостей при разных скоростях и направлениях сдвига определена принадлежность жидкостей к ньютоновским и неньютоновским [137]. Вязкость ньютоновских материалов постоянная и не зависит от внутреннего трения частиц (рисунок 3.15), а в случае неньютоновских материалов – состояние системы изменчиво в случае внешнего воздействия (температура, механическое воздействие) (рисунок 3.16).

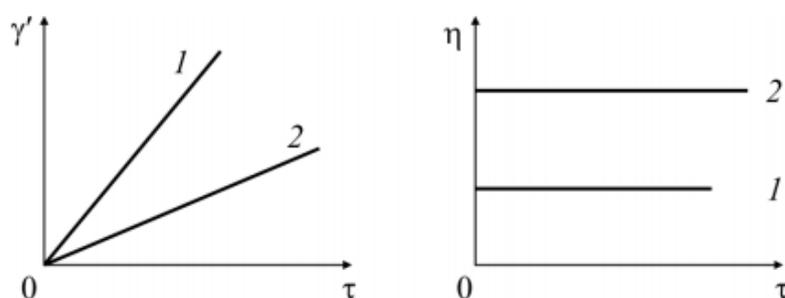


Рисунок 3.15 – Реологические кривые скорости сдвига ( $\gamma'$ ) и вязкости ( $\eta$ ) от напряжения сдвига ( $\tau$ ) для менее (1) и более (2) вязкой ньютоновской жидкости

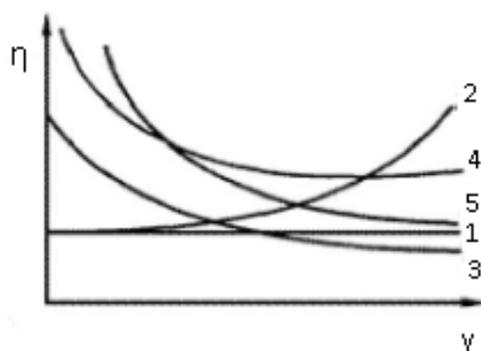


Рисунок 3.16 – Реологические кривые вязкости ( $\eta$ ) от скорости сдвига ( $\gamma'$ ) для неньютоновских жидкостей: 1 – ньютоновская; 2 – дилантная; 3 – псевдопластичная; 4 – пластичная; 5 – вязкопластичная

Так, вязкость жидкого стекла зависит от напряжения сдвига (рисунок 3.17). При увеличении скорости вращения шпинделя от 50 до 200 об/мин вязкость возрастает в 6 раз, за счет силы трения между компонентами жидкого стекла. Поэтому, жидкое стекло относится к неньютоновским дилатантным материалам. В то же время, с течением времени, при изменении направления скорости сдвига, вязкость материала увеличивается, что указывает на наличие свойства реопексии.

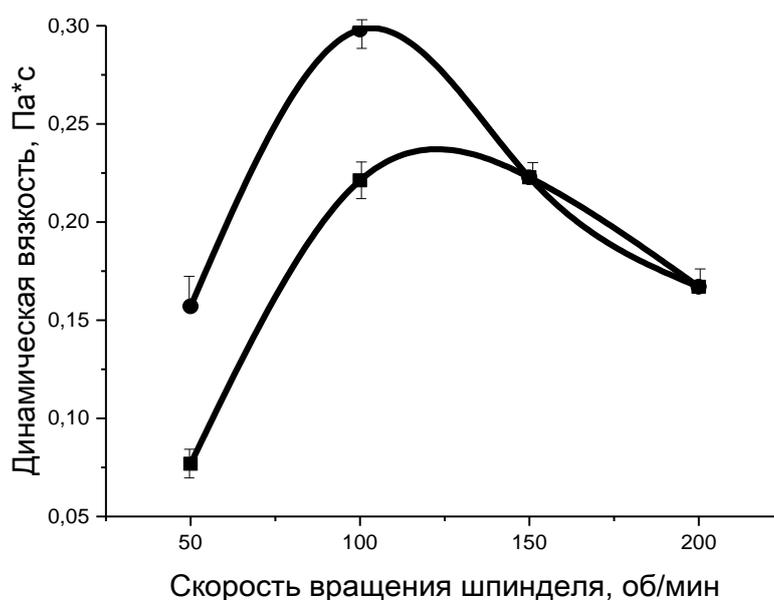


Рисунок 3.17 – Зависимость вязкости жидкого стекла от скорости вращения шпинделя №2 при температуре 23° C в прямом (■) и обратном (●) направлениях

Когда жидкое стекло входит в состав базовой композиции (пункт 3.1), характер поведения жидкости изменяется. Закономерно, что жидкостекольная композиция обладает более низкой вязкостью при более высокой температуре (рисунок 3.18). Так, если обеспечивать температуру подогрева композиции на уровне 30°C, то вязкость композиции будет в 1,5-2,0 раза ниже, чем при комнатной температуре. При увеличении скорости сдвига вязкость композиции снижается, что свидетельствует о псевдопластичных свойствах материала. Увеличение продолжительности сдвига также приводит к снижению вязкости, что характерно для тиксотропных жидкостей.

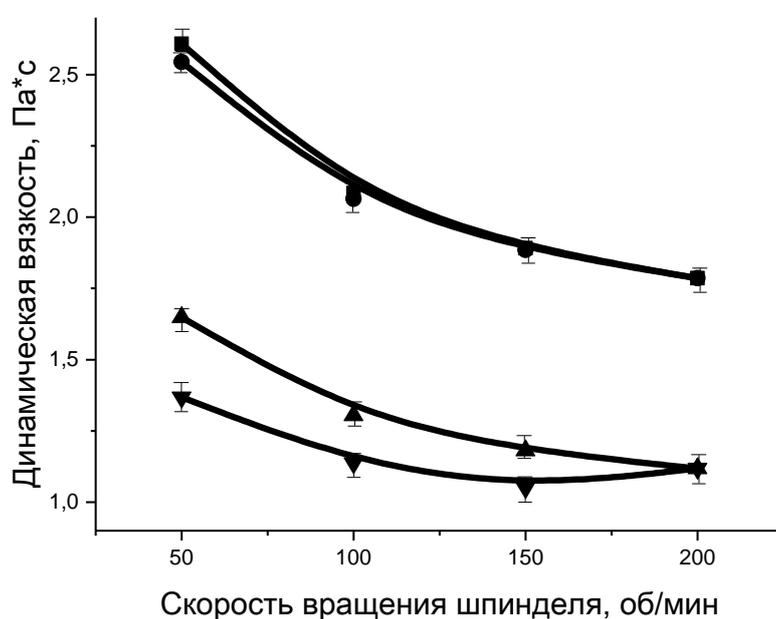
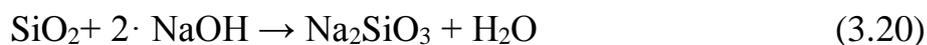


Рисунок 3.18 – Зависимость вязкости жидкостекольной композиции от скорости вращения шпинделя №5:

при температуре 23°C в прямом (■) и обратном (●) направлениях;  
при температуре 30°C в прямом (▲) и обратном (▼) направлениях

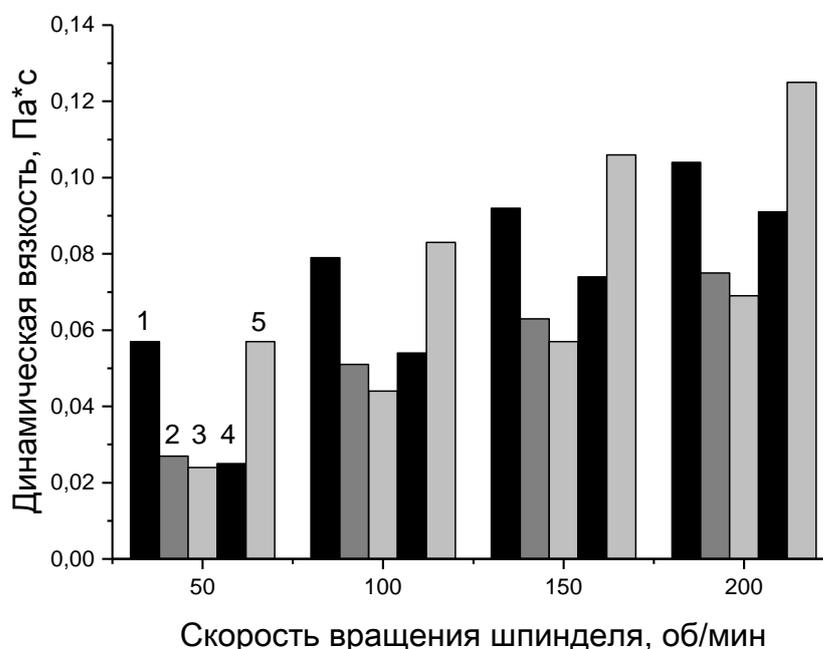
Если рассмотреть базовую жидкостекольную композицию при наличии в ней лишь жидких компонентов (жидкое стекло и раствор щелочи), то возможно оценить влияние концентрации щелочи на вязкость системы (3.20).



Взаимодействие щелочной среды и силикатной группы осуществляется согласно уравнению (3.20) при значении энергии Гиббса (– 90) кДж/моль. При

введении раствора щелочи в жидкое стекло наблюдается процесс щелочной коррозии за счет разрушения гидроксогруппой кислородного мостика, превращающий кремнезем в растворимый силикат. Снижение силикатного модуля жидкого стекла приводит к снижению полимеризации ортокремниевой кислоты и вязкости системы.

Так, при изменении концентрации щелочи от 1 до 100 мас. % относительно содержания жидкого стекла вязкость композиции снижается, а затем возвращается на прежний уровень (рисунок 3.19). Общая тенденция изменения вязкости соответствует дилатантному поведению – повышение вязкости в разы при увеличении скорости сдвига от 50 до 200 об/мин.



*Рисунок 3.19 – Зависимость вязкости раствора жидкого стекла и гидроксида натрия от скорости вращения шпинделя № 2, где содержание щелочи от жидкого стекла: 1– 1%, 2– 10%, 3–30%, 4 – 70%, 5– 100 %*

Увеличение содержания щелочи приводит к росту температуры системы до 90 °С при 70 мас. % гидроксида ввиду экзотермичности реакции (рисунок 3.20). Водородный показатель системы достигает максимального значения 11,2 при 5 мас. % NaOH и снижается до 7,7 при 50 мас. % за счет выделения воды согласно реакции (3.18), а также дегидратации связанной воды при температуре близкой к

74 °С (рисунок 3.21). Вязкость жидкого стекла снижается в 2,5 раза при введении 1 мас. % NaOH, а повышение концентрации NaOH от 10 до 70 мас. % не приводит к резкому изменению вязкости, поддерживая ее на уровне 0,025 Па·с. Полученные функциональные зависимости позволяют варьировать составом и свойствами жидкостекольной системы для достижения необходимых функциональных характеристик синтезируемого материала.

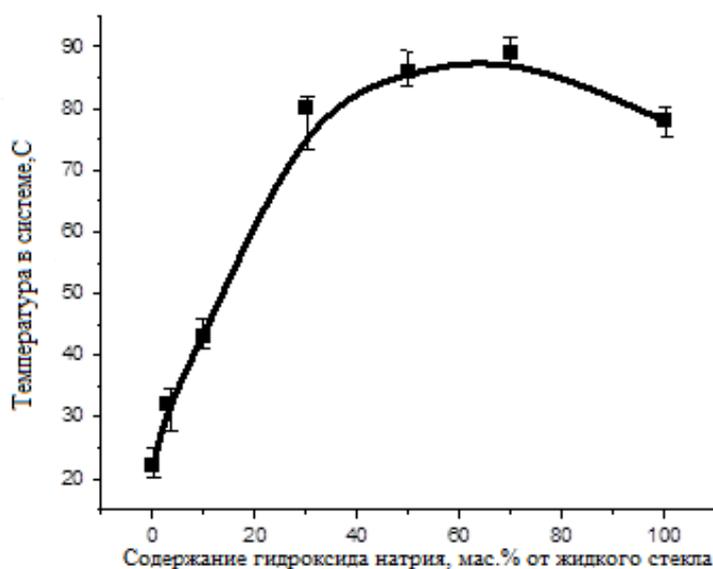


Рисунок 3.20 – Изменение температуры жидкостекольной системы при введении гидроксида натрия

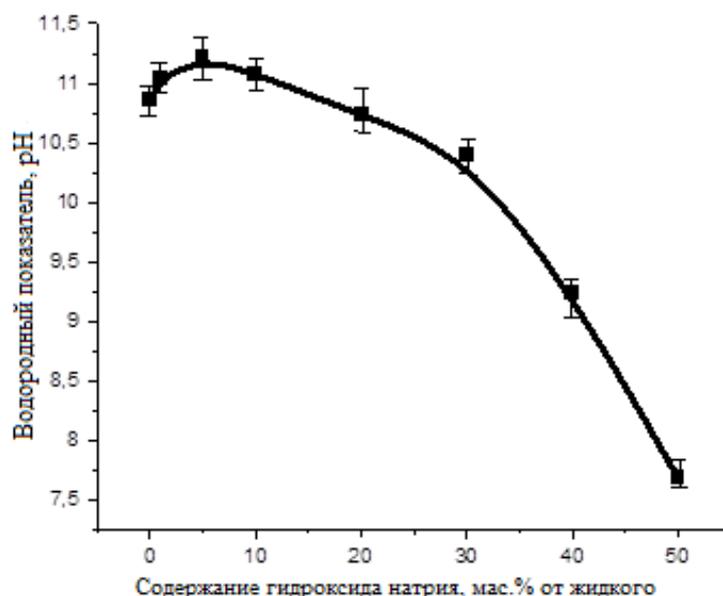


Рисунок 3.21 – Изменение водородного показателя жидкостекольной системы при введении гидроксида натрия

Среди множества математических моделей для описания неньютоновских жидкостей общим является определение «тиксотропного индекса», результаты которого подтверждаются построением графиков зависимости вязкости материалов от скорости сдвига (3.21).

$$n = \frac{\eta_L}{\eta_H} \quad (3.21)$$

где  $n$  – «тиксотропный индекс», безразмерный;  $\eta_L$  – вязкость при низкой скорости сдвига, мПа·с;  $\eta_H$  – вязкость при высокой скорости сдвига, мПа·с.

Таблица 3.7 – Тиксотропный индекс исследуемых веществ

Вещество	Значение индекса	Вывод
Жидкое стекло	0,2-1,0	Дилатантное вещество
Жидкостекольная композиция	1,2-1,4	Псевдопластичное вещество
Раствор щелочи и жидкого стекла	0,65–0,75	Дилатантное вещество

Также, представляется возможным определить линейный размер пузырей, образующихся в процессе газообразования (3.22):

$$d = \sqrt{\frac{\delta}{g(\rho_{ш} - \rho_{г})}} \quad (3.22)$$

где  $d$  – диаметр пузыря, м;  $\delta$  – поверхностное натяжение воды, Дж/м<sup>2</sup>;  $g$  – 9,81 м/с<sup>2</sup>;  $\rho_{ш}$  и  $\rho_{г}$  – плотность композиции и газовой фазы, кг/м<sup>3</sup>.

Средний расчетный линейный размер пузырей составляет 1,7 мм, что соотносится с данными 1,6 мм, полученными методом оптической микроскопии при обработке серии образцов. Пузыри с диаметром до 2 мм являются устойчивыми в пористой системе.

Одной из функций пористого материала является теплоизоляция, определяемая коэффициентом теплопроводности. Данный коэффициент можно рассчитать с учетом всех фаз, участвующих в формировании структуры стеклокомпозита (3.23). Справочные значения коэффициентов приведены в таблице 3.8.

$$\lambda = \frac{K_{T1}}{1 - K_{T1}} \cdot \frac{1}{\frac{K_{Ti}}{\lambda_T} + \frac{K_{Жi}}{\lambda_{Ж}} + \frac{K_{Гi}}{\lambda_{Г}}} \quad (3.23)$$

Так, значение коэффициента теплопроводности материала базового состава составляет 0,114 Вт/(м·град), что соотносится с результатами лабораторного измерения 0,109 Вт/(м·град), полученного с применением измерителя теплопроводности.

Таблица 3.8 – Расчетные коэффициенты теплопроводности фаз материала

Коэффициент теплопроводности фазы	Значение коэффициента, Вт/(м·град)
твердая ( $\lambda_T$ )	0,815
жидкая ( $\lambda_{Ж}$ )	0,479
газообразная ( $\lambda_{Г}$ )	0,025

Пористый стеклокомпозит, полученный по методу холодного вспенивания на основе жидкостекольной матрицы и порошка стекла можно охарактеризовать, как тяжелый ячеистый теплоизоляционный материал средней теплопроводности.

### 3.4 Влияние добавок жидкостекольной композиции на структуру и свойства пористого стеклокомпозита

Для сообщения пористому стеклокомпозиту радиопоглощающих свойств рассмотрено влияние ряда добавок, взаимодействующих с электромагнитным излучением, на основные показатели материала. Карбид кремния, арсенид галлия (смесь карбида кремния и арсенида галлия), а также оксид железа (магнетит) вводили в композицию в количестве до 40 мас. % от содержания стеклобоя.

Как было показано в главе 2, выбранные добавки отличаются друг от друга по физическим и электрофизическим характеристикам, по химическому составу и гранулометрии. В данном разделе сначала рассматривается влияние добавок на процесс вспенивания и как следствие на структуру образующегося композита, а затем в целом на изменение основных свойств материала.

Средний размер частиц является важной характеристикой, влияющей на процесс формирования пористой структуры. В случае карбида кремния 90 % частиц обладают средним размером 6 мкм, для арсенида галлия и магнетита данная величина составляет 33 мкм и 160 мкм, соответственно. С увеличением размера частиц коэффициент вспенивания уменьшается в среднем в три раза при росте концентрации добавки от 10 до 40 мас. %, что обусловлено влиянием размера и числа частиц на вязкость системы (рисунок 3.23). Как видно из представленных зависимостей наименьший коэффициент вспенивания наблюдается при использовании оксида железа.

При введении тонкодисперсного порошка карбида кремния коэффициент вспенивания увеличивается со 130 до 175 % при концентрации добавки от 5 до 30 мас. %, и затем уменьшается до 150 % при содержании 40 мас. % (рисунок 3.23, 1). Максимальное среди всех рассматриваемых композиций значение коэффициента вспенивания при содержании 30 мас. % карбида кремния объясняется дополнительным газообразованием за счет реакции взаимодействия между карбидом кремния и гидроксидом натрия, что подтверждается термодинамическими расчетами (таблица 3.8). Дальнейшее снижение коэффициента вспенивания (при содержании 40 мас. %) объясняется увеличением вязкости системы.

Таблица 3.8 – Термодинамика реакций, протекающих в композиции

Характеристика реакции	Реакция	$\Delta G_{0,298}$ , кДж/моль
Основная реакция газообразования, протекающая в базовой реакционной смеси	$2 \cdot \text{NaOH} + 2 \cdot \text{Al} + 6 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \cdot \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3 \cdot \text{H}_2 \uparrow$	- 828
Дополнительная реакция газообразования в случае введения активной добавки с содержанием карбида кремния	$2 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \cdot \text{NaOH} + \text{SiC} + 2 \cdot \text{O}_2 + 2m \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \cdot \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O} + m \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	- 1 278

При увеличении концентрации арсенида галлия с 5 до 20 мас. % коэффициент вспенивания увеличивается, а затем резко снижается практически в 2 раза, что объясняется влиянием как размера частиц, так и его количества на вязкость

системы (рисунок 3.23, 2). При содержании добавки свыше 20 мас. % и размере частиц 33 мкм вязкость композиции увеличивается, и вспенивающая способность уменьшается. Присутствие в отходе карбида кремния также способствует дополнительному газообразованию, но в меньшей степени, по сравнению с использованием чистого карбида кремния.

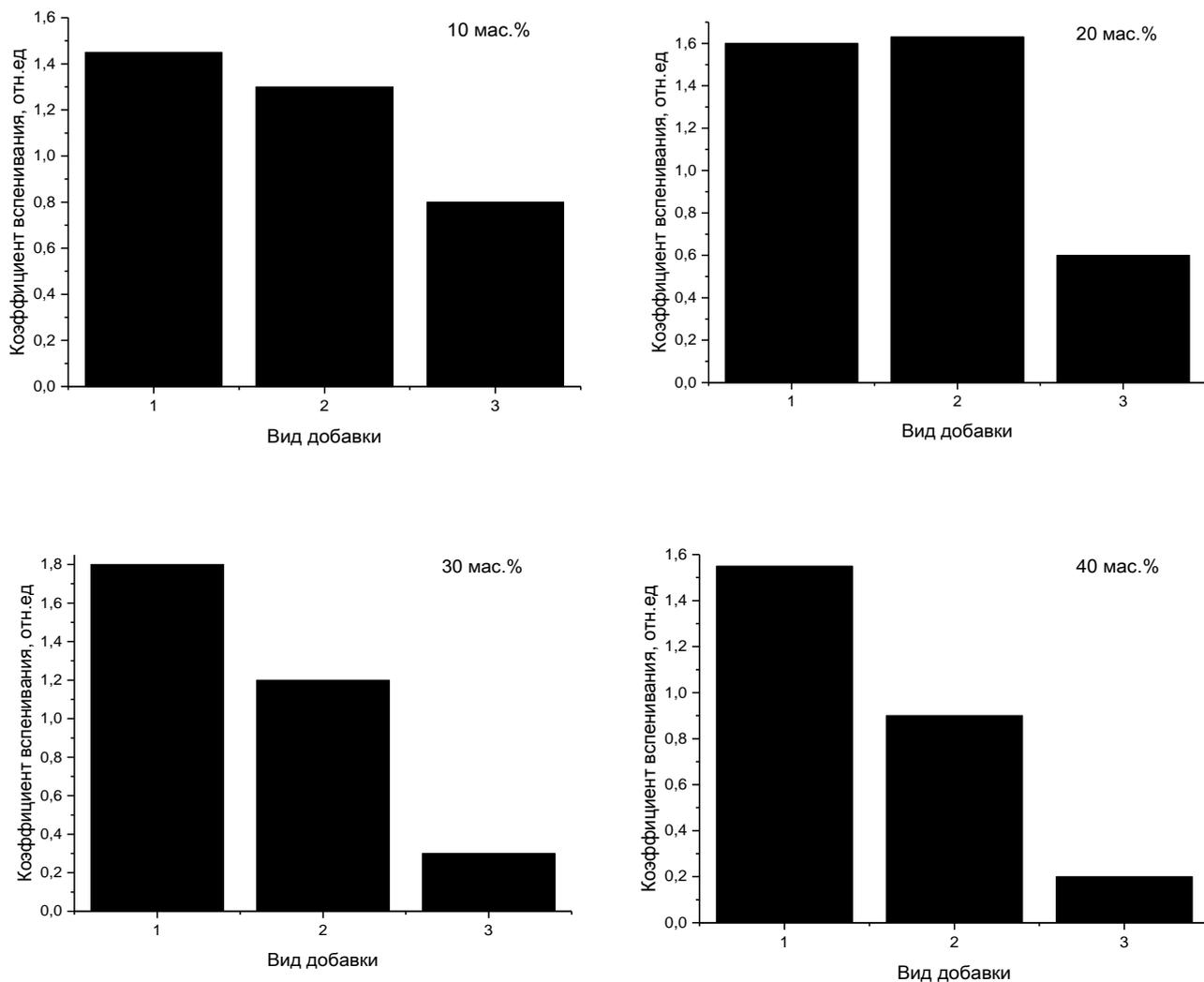


Рисунок 3.22 – Зависимость коэффициента вспенивания от количества и вида добавки: 1 – SiC; 2 – GaAs; 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

При введении оксида железа с увеличением концентрации от 5 до 40 мас. % коэффициент вспенивания уменьшается в 4,5 раза (рисунок 3.23, 3). Это объясняется увеличением вязкости системы, как за счет размера частиц, так и их структуры, поскольку магнетит (пиритные огарки) обладает глобулярной макропористой структурой (пористость 0,48 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>) [142].

Любые физико-химические изменения в материале оказывают влияние на главную структурную единицу стеклокомпозита – пору, которая занимает долю от объема материала, что характеризуется пористостью (3.23).

$$\Pi = \left(1 - \frac{\rho_{\text{ср}}}{\rho_{\text{ист}}}\right) \cdot 100\% \quad (3.23)$$

где,  $\Pi$  – пористость материала, %;  $\rho_{\text{ср}}$ ,  $\rho_{\text{ист}}$  – средняя и истинная плотности материала, кг/м<sup>3</sup>.

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{m}{V} \quad (3.24)$$

где,  $m$  – масса материала, кг;  $V$  – объем материала, м<sup>3</sup>.

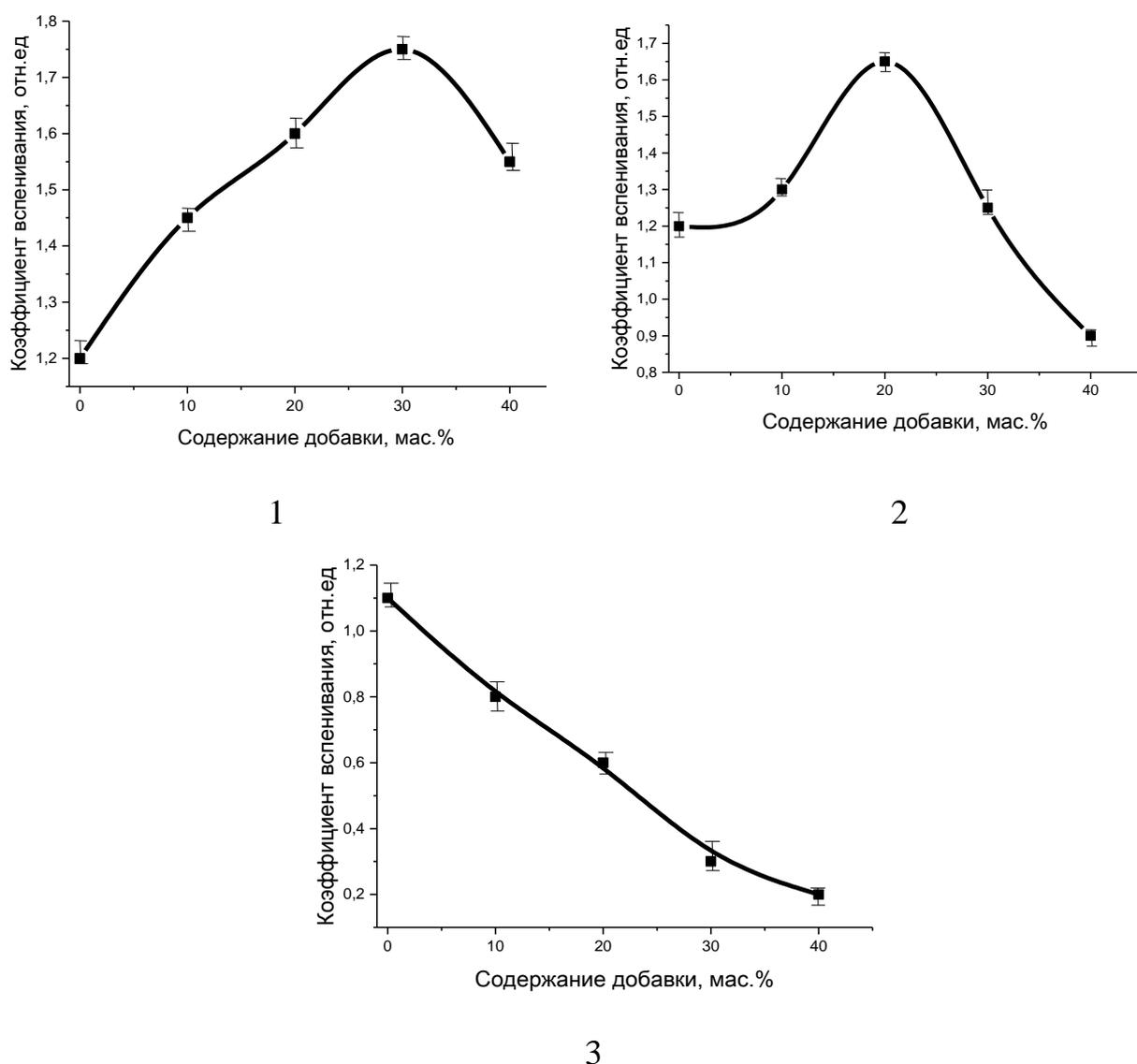


Рисунок 3.23 – Зависимость коэффициента вспенивания от количества и вида добавки: 1 – SiC; 2 – GaAs; 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Так как твердая фаза стеклокомпозита представлена смесью стеклобоя и добавки (до 40 мас. %), то истинную плотность материала можно рассчитать с учетом долей компонентов (3.25).

$$\rho_{\text{ист}} = \rho_{\text{стекл}} \cdot V_{\text{стекл}} + \rho_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} \quad (3.25)$$

где,  $\rho_{\text{доб}}$  – плотности стеклобоя и добавки, кг/м<sup>3</sup>;  $V_{\text{стекл}}$ ,  $V_{\text{доб}}$  – массовые доли стеклобоя и добавки, отн. ед.

Твердая фаза взаимодействует с жидкой и газообразной на границе раздела их фаз. Частично смачиваясь или приклеиваясь к жидкому стеклу, твердофазные частицы погружаются в поверхностный слой. По этой причине в пограничном слое значительно снижается поверхностная энергия и происходит стабилизация пены. Установлено, что соединения с минимальным смачиванием, располагающиеся на стенках пор, обеспечивают максимальный стабилизирующий эффект [136].

Различная активность процесса вспенивания в зависимости от вида добавки приводит к получению пористой структуры с различным средним размером пор и межпоровой перегородки. В случае введения оксида железа, обладающим наибольшим среди добавок диаметром частиц, средний размер пор наименьший (рисунок 3.25). Введение карбида кремния, при использовании которого реализуется реакция дополнительного газообразования (таблица 3.9), растущий объем газа приводит к формированию более крупных и неустойчивых пузырей, диаметром свыше 2 см. При введении отхода также характерно увеличение размера пор, но так как карбид кремния составляет не более 60 мас. % в составе отхода, то реакция дополнительного газообразования вносит вклад в меньшей степени, нежели в случае чистого карбида кремния (рисунок 3.24).

Таким образом, на формирование пористой структуры стеклокомпозита, а именно средний размер пор и равномерность их распределения в объеме, влияет как дисперсность, так и концентрация введенных добавок. Установлено, что равномернопористая структура со средним размером пор 2,4 мм достижима с SiC – в количестве 30 мас. %, средний размер пор 1,6 мм с GaAs – в количестве 20 мас. %, средний размер пор 1,5 мм с GaAs – в количестве 10 % (таблица 3.9). Чем меньше

размер активных частиц, тем большее количество его можно ввести, однако при этом необходимо учитывать природу самой добавки.

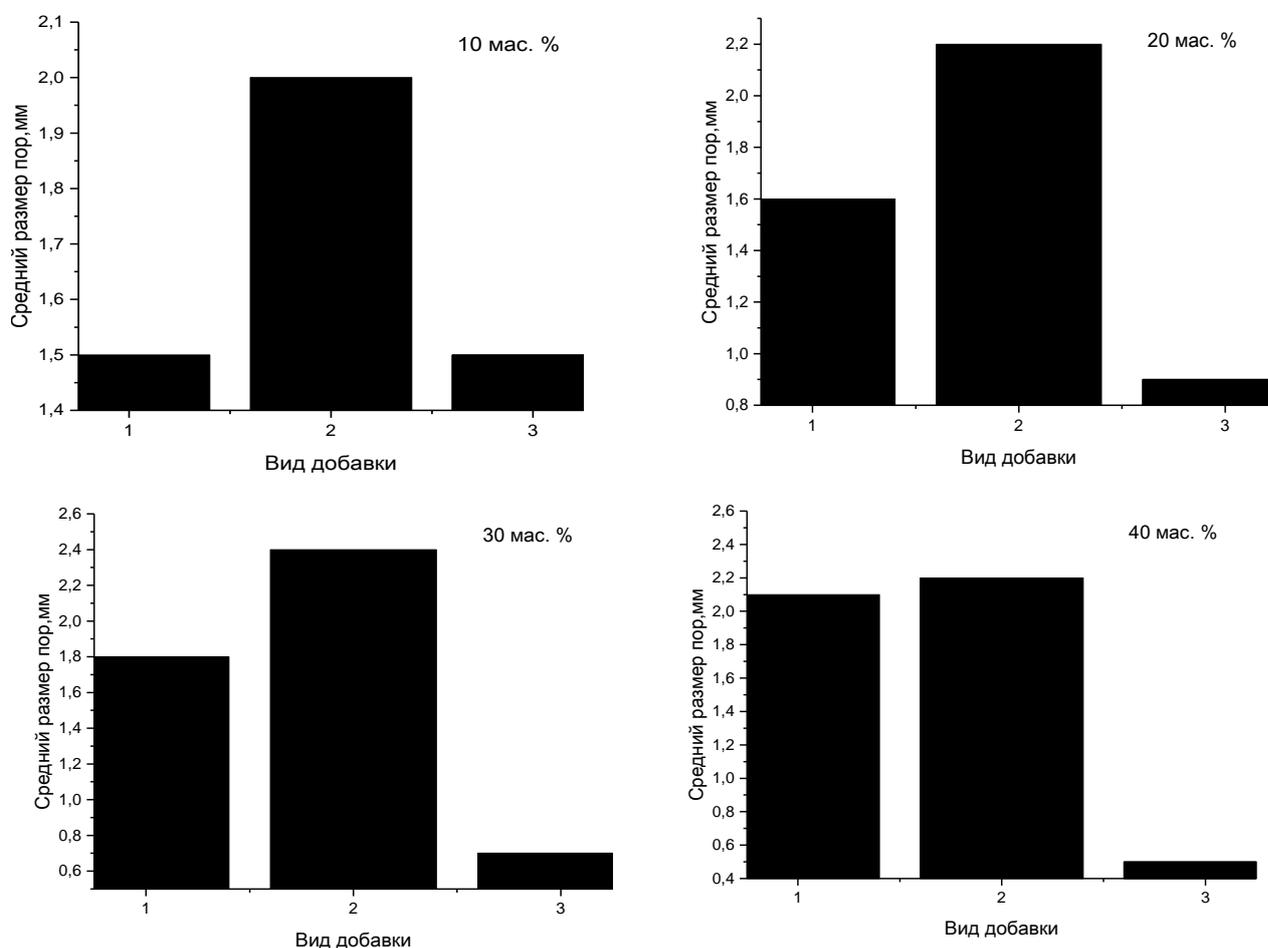


Рисунок 3.24 – Зависимость среднего размера пор от количества и вида добавки: 1 – SiC; 2 – GaAs; 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Таблица 3.9 – Влияние добавок на структуру стеклокомпозита

обозначение	Добавка		Максимальный коэффициент вспенивания, %	Средний размер пор, мм
	средний размер частиц, мкм	содержание в композиции, мас. %		
A <sub>SiC</sub>	6	30	175	2,4
A <sub>GaAs</sub>	33	20	165	1,6
A <sub>Fe3O4</sub>	160	10	80	1,5

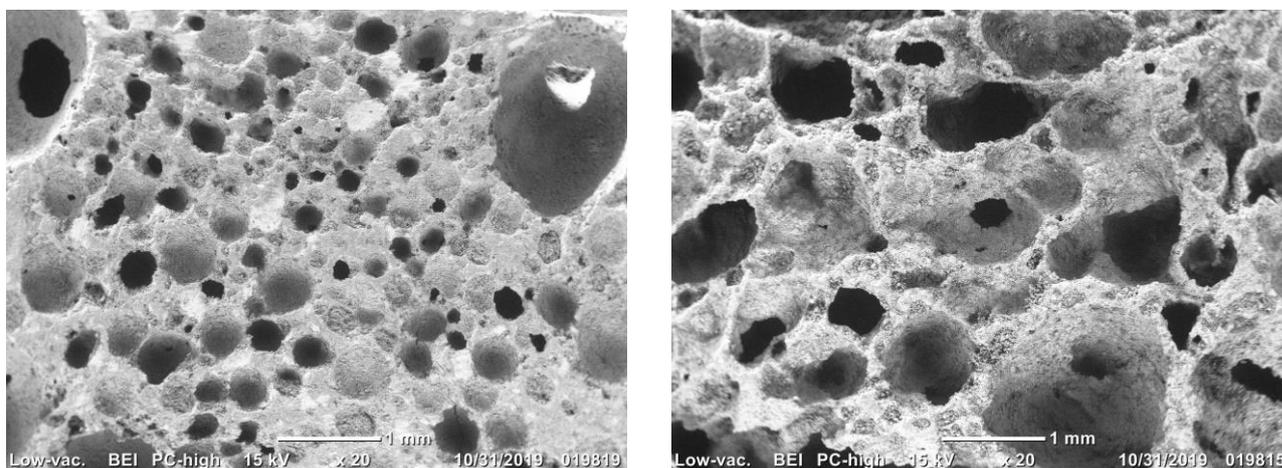
Основные физико-механические характеристики полученных образцов пористого стеклокомпозита приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Состав композиций и физико-механические свойства композита

Добавка	Содержание компонентов, мас. %	Свойства композита				
		Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Прочность, МПа	К <sub>п</sub>	Пористость, %	Водопоглощение, %
Карбид кремния	10	394	1,40	0,4	84,7	51
	20	388	1,43	0,4	85,3	53
	30	372	1,48	0,4	86,3	55
	40	354	1,40	0,4	87,3	57
Арсенид галлия	10	422	1,30	0,3	84,1	46
	20	415	1,29	0,3	85,2	48
	30	428	1,32	0,3	85,6	49
	40	449	1,33	0,3	85,6	50
Оксид железа	10	673	1,60	0,2	75,6	25
	20	688	1,54	0,2	77,2	27
	30	696	1,45	0,2	78,8	30
	40	710	1,44	0,2	79,9	31

К<sub>п</sub> – коэффициент прочности

Как видно, с ростом содержания карбида кремния плотность композита снижается с 390 до 350 кг/м<sup>3</sup>, что обусловлено более активным протеканием процесса газообразования. Это подтверждается увеличением среднего размера пор, образованием пор открытого типа вытянутой формы (рисунок 3.25).



а

б

Рисунок 3.25 – Электронно-микроскопический снимок пористого композита с добавкой SiC в количестве: а – 10 %; б – 30%

Установлено, что с увеличением количества карбида кремния в композите его прочность незначительно повышается с 1,4 МПа до 1,48 МПа (30 % SiC), причем прочность композита с добавкой выше прочности композита без добавки

(1,3 МПа). Это обусловлено структурой композита с карбидом кремния. Частицы SiC выступают в роли армирующей добавки, что отражено на электронном микроснимке, полученном при увеличении 4500 раз (рисунок 3.26). Присутствие частиц в форме иголок толщиной 225-288 нм упрочняет межпоровую перегородку.

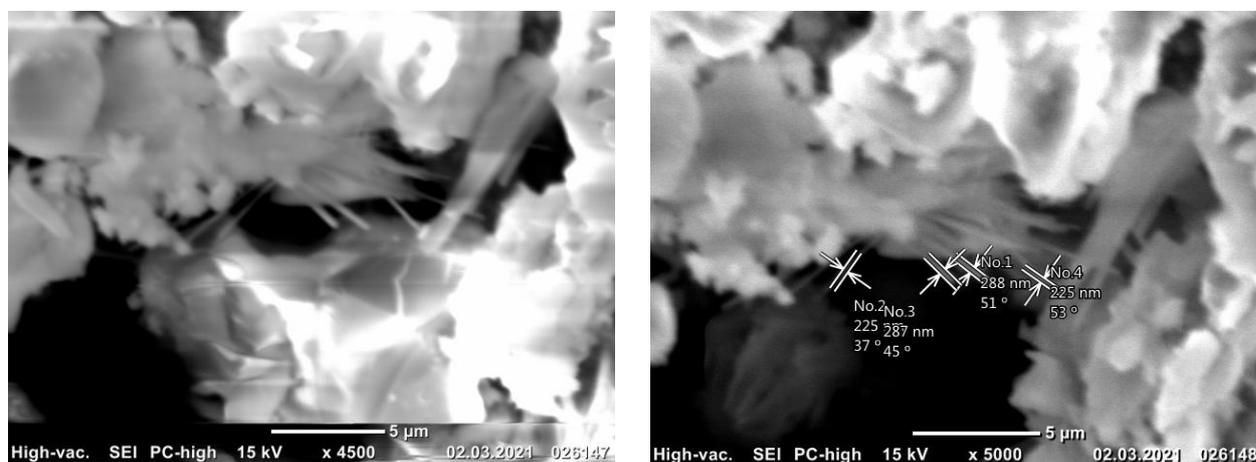


Рисунок 3.26 – Электронно-микроскопический снимок игольчатых кристаллов SiC

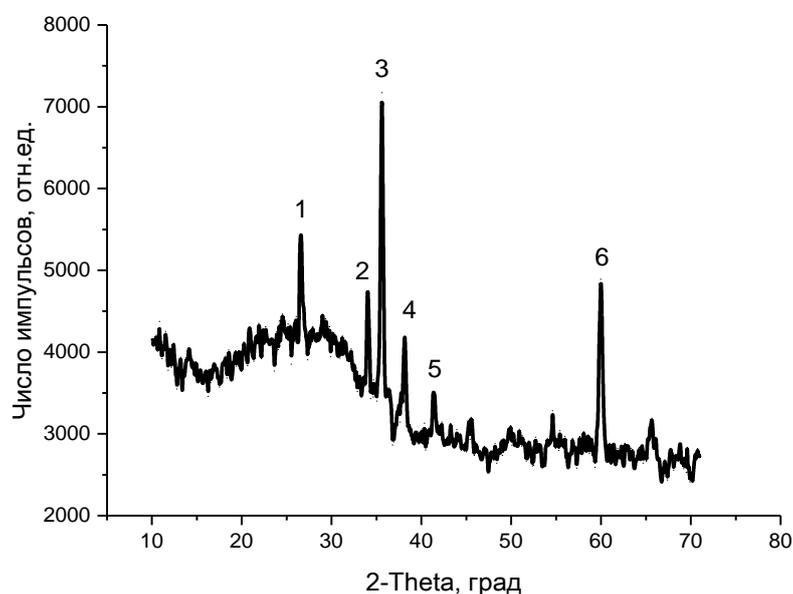


Рисунок 3.27 – Дифракционная рентгенограмма пористого стеклокомпозита с добавкой SiC: 1,5,6 – кварц; 2,3,4 – карбид кремния

Фазовый состав композита, полученного из композиции базового состава с добавкой карбида кремния, представлен стеклофазой, рефлексами кварца (1,5,6; рисунок 3.27) и карбида кремния (2,3,4; рисунок 3.27).

Композит, полученный при введении арсенида галлия, имеет большую плотность по сравнению с композитами с добавкой SiC, что объясняется как высокой плотностью самих частиц GaAs, так и меньшим содержанием в этой добавке карбида кремния (60 % SiC, 40 % GaAs), а также более высоким размером частиц данной добавки. На электронных микроснимках представлена общая пористая структура композита (20 % добавки) и межпоровой перегородки, где наблюдаются микронные частицы добавки и стеклопорошка (рисунок 3.28).

Композит, полученный при использовании оксида железа, имеет максимальную плотность, которая увеличивается с ростом содержания добавки. Структура композита с увеличением  $Fe_3O_4$  становится неравномерной, рост пузырьков подавляется, что связано с увеличением вязкости композиции при введении в нее крупных частиц пиритных огарков (160 мкм). Кроме того, частицы имеют большую плотность, что также утяжеляет композит. На электронных микроснимках представлена общая пористая структура композита (10 % добавки) и межпоровой перегородки, толщина которой достигает 750-820 мкм (рисунок 3.30).

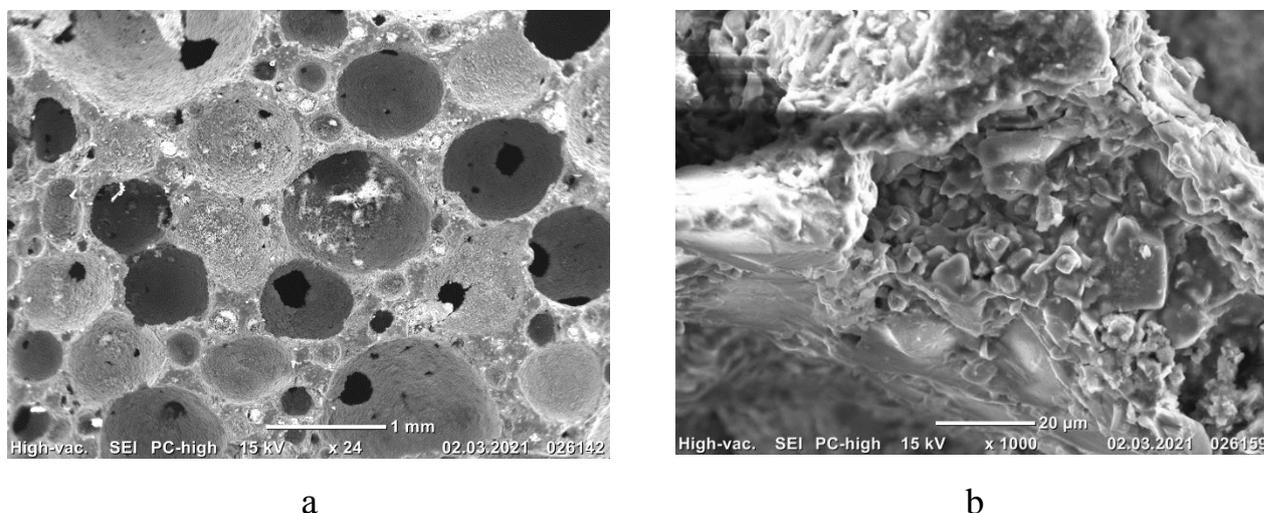
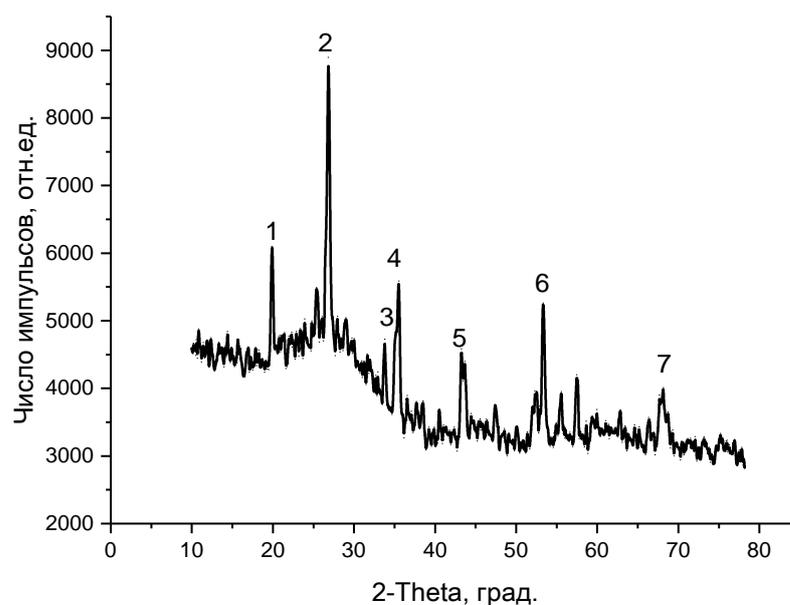
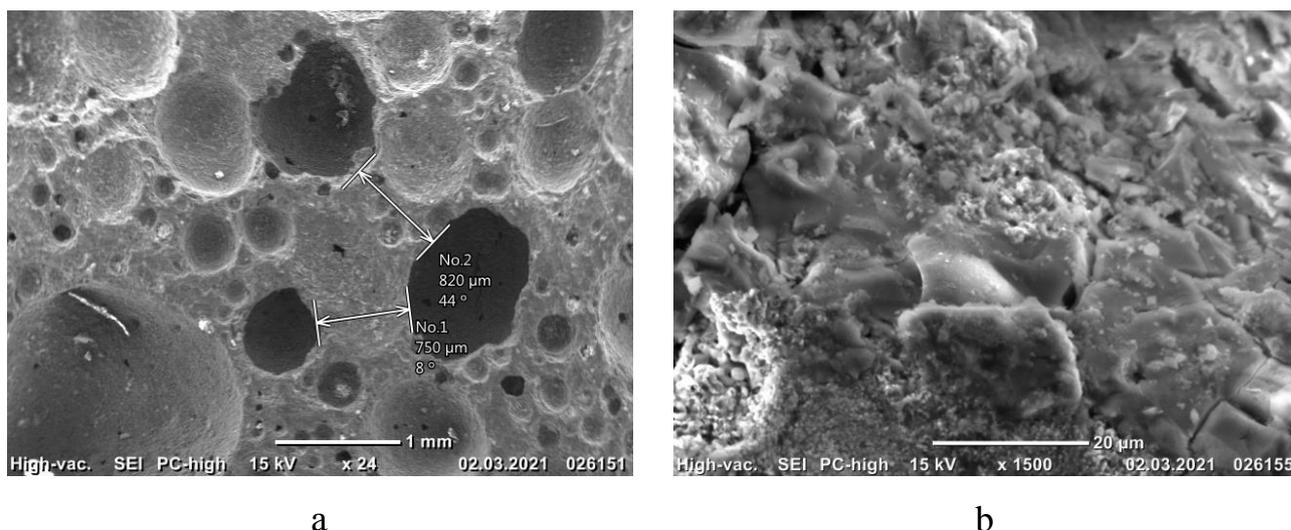


Рисунок 3.28 – Электронно-микроскопический снимок пористого композита с добавкой GaAs в количестве 20 %: *a* – общая структура; *b* – межпоровая перегородка

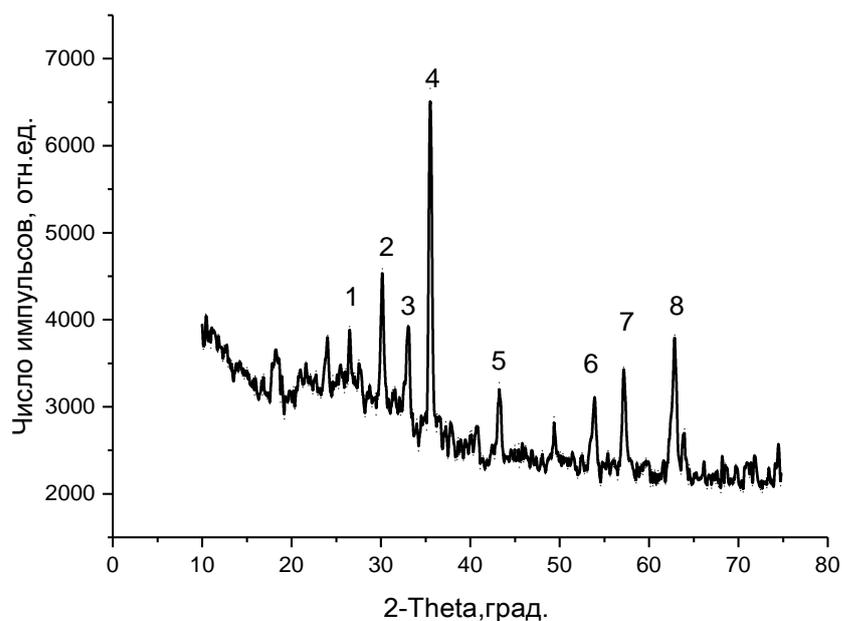


*Рисунок 3.28 – Дифракционная рентгенограмма пористого стеклокомпозита с добавкой GaAs: 1,2,5,7 – кварц; 3,6 – арсенид галлия; 4 – карбид кремния*

Фазовый состав композита с добавкой отхода в виде смеси карбида кремния и арсенида галлия представлен менее интенсивными рефлексиями карбида кремния, по сравнению с добавкой чистого карбида (рисунок 3.27), а также арсенидом галлия (3,6; рисунок 3.29). Композит с оксидом железа, в свою очередь, представлен ярко выраженными рефлексиями магнетита (рисунок 3.31).

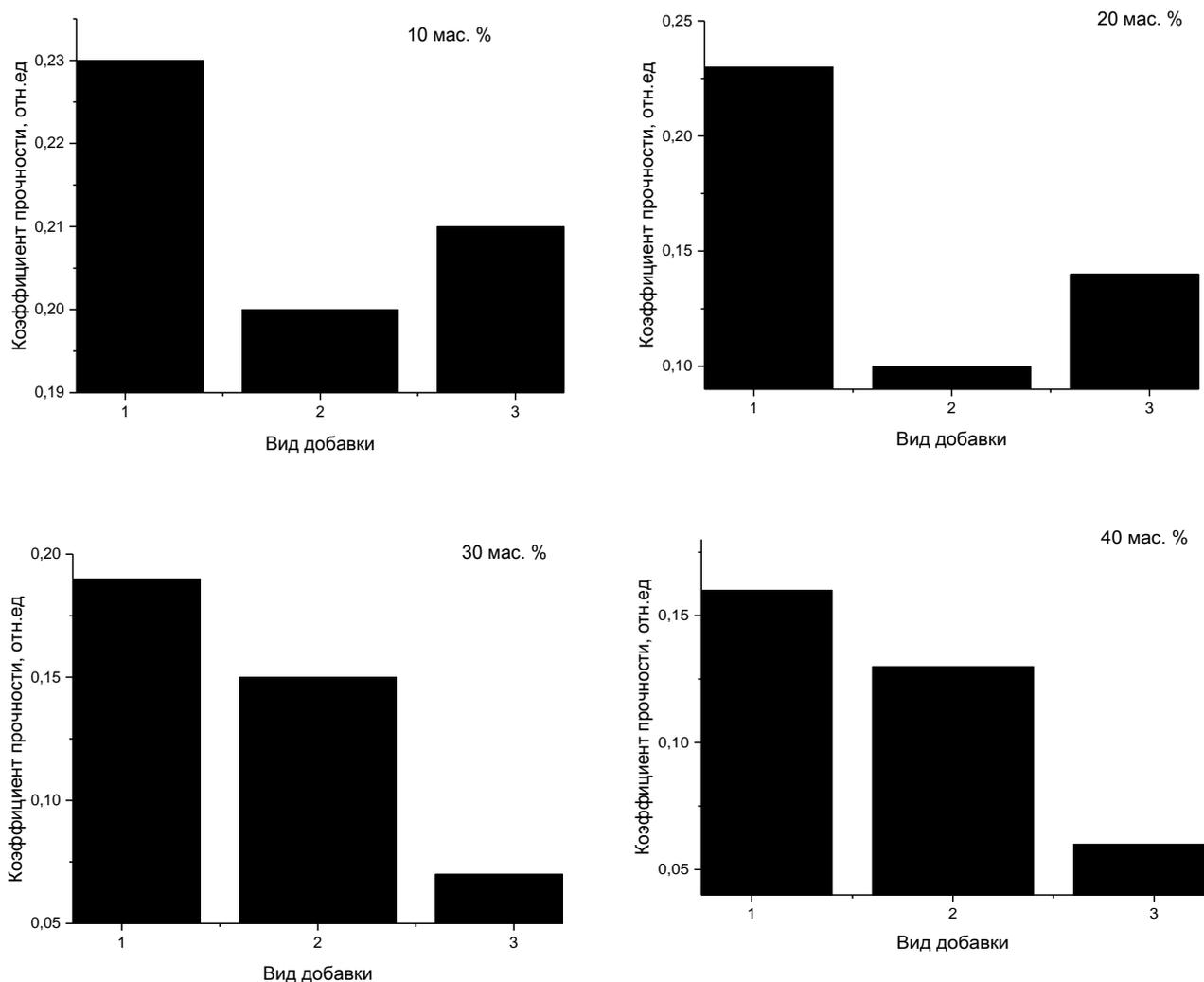


*Рисунок 3.30 – Электронно-микроскопический снимок пористого композита с добавкой  $Fe_3O_4$  в количестве 10 %: а – общая структура; б – межпоровая перегородка*



*Рисунок 3.31 – Дифракционная рентгенограмма пористого стеклокомпозита с добавкой  $Fe_3O_4$ : 1,3 – кварц; 2,4-8 – магнетит*

Известно применение на практике коэффициента прочности ( $K_p$ ), показывающего отношение прочности материала к его плотности. Оптимальным вариантом пористого стеклокомпозита можно рассматривать относительно легкий материал, обладающий высокими прочностными характеристиками. Отметим, что при введении 10 % добавок коэффициент находится на одном уровне, при 20 % - лучшим качеством обладают образцы с карбидом кремния и оксидом железа, при 30 и 40 % - образцы с оксидом железа и смесью карбида кремния и арсенида галлия (рисунок 3.32). Как было отмечено в первой главе, для поглощения радиоволн широкого диапазона размер пор не должен превышать 2 мм, а плотность материала – превышать  $1000 \text{ кг/м}^3$ . С учетом этого, а также значений коэффициента прочности, предположительно наилучшими радиопоглощающими свойствами будут обладать образцы со следующей концентрацией добавок: GaAs – до 20 %, SiC – не более 30 %,  $Fe_3O_4$  – до 10 %. Результаты верификации данного положения приведены в следующей главе.



*Рисунок 3.32 – Зависимость коэффициента прочности от количества и вида активной добавки: 1 – SiC; 2 – GaAs; 3 – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

Таким образом, установлено влияние добавок, вводимых в жидкостекольную композицию, на основные свойства готового материала. Различная концентрация добавок по-разному влияет на размер пор, плотность и прочность стеклокомпозита. Окончательный вывод можно сделать при оценке эффективности влияния добавок на радиопоглощающие свойства композита.

### ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

1. Получение равномерно пористой структуры стеклокомпозита со средним размером пор 1,5 мм на основе композиции, включающей жидкое стекло, порошок стекла и газообразователь, возможно при водотвердом соотношении 0,35, модуле жидкого стекла 2,5, удельной поверхности порошка не менее 350 м<sup>2</sup>/кг, что обусловлено условиями оптимальной вязкости композиции для вспенивания при температуре 65±5 °С.

2. Установлено, что при постоянном водотвердом соотношении 0,35, модуле жидкого стекла 2,5 с увеличением удельной поверхности порошка стекла с 50 до 400 м<sup>2</sup>/кг коэффициент вспенивания увеличивается с 30 до 120 %, что связано с увеличением текучести системы и стабилизацией пенообразования.

3. Значение вязкости жидкого натриевого стекла при температуре 20–23°С в состоянии покоя составляет 0,15 Па·с, вязкость композиции на основе жидкого стекла в аналогичных условиях составляет 2,5 Па·с. Характер поведения вязкости жидкого стекла и жидкостекольной композиции на его основе, установленный при использовании ротационного вискозиметра Брукфильда DV-II, позволяет отнести системы к неньютоновскому дилатантному материалу со свойствами реопексии в первом случае и к неньютоновскому псевдопластичному материалу с токситропными свойствами во втором случае.

4. Разработанный базовый состав жидкостекольной композиции для получения пористого стеклокомпозита при температуре 65 ± 5 °С включает 57 ± 3 мас. % порошка стекла, 35 ± 1 мас. % жидкого натриевого стекла, 1 мас. % гидрофильной алюминиевой пудры и 5,5 ± 2 мас. % воды. В зависимости от количества вводимой добавки стеклокомпозит имеет следующие характеристики: плотность от 420 до 900 кг/м<sup>3</sup>, прочность от 0,9 до 1,7 МПа, пористость от 57 до 85 %.

5. Температурный режим получения пористого композита, установленный с использованием метода полного факторного эксперимента, включает: предварительный подогрев порошка стекла и жидкого стекла до температуры 35 ± 5

°С; процесс вспенивания и отверждение структуры при  $65 \pm 5$  °С, охлаждение до комнатной температуры  $20 \pm 5$  °С и выдержку в течении 24 часов. Данные условия обеспечивают вспенивание композиции за счет реакции газообразования с дисперсной алюминиевой пудрой и отверждения смеси вследствие вывода коллоидной системы из равновесия, образования кремнегеля и дегидратации кристаллогидратов силиката натрия при сушке.

6. Влияние исследуемых полупроводниковых добавок, вводимых в жидкостекольную композицию, на процесс вспенивания зависит от их количества и дисперсности частиц, что обусловлено изменением вязкости системы и дополнительным газообразованием за счет реакции взаимодействия карбида кремния с гидроксидом натрия. С увеличением размера частиц в ряду SiC (6 мкм), GaAs (33 мкм), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (160 мкм) максимальные значения коэффициента вспенивания имеют образцы, содержащие 30 % – SiC, 20 % – GaAs и 10 % – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

7. С увеличением количества добавки, содержащей компонент в виде карбида кремния, с 10 до 40 % средний размер пор стеклокомпозита увеличивается с 2 мм до 2,4 мм – для чистого карбида кремния, с 1,5 мм до 2,0 мм – для смеси карбида кремния и арсенида галлия (отход), для оксида железа (пиритные огарки) наблюдается уменьшение среднего размера пор с 1,5 до 0,4 мм.

#### 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ТИПА НА РАДИОПОГЛОЩАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ МАТЕРИАЛА

Данный раздел посвящен анализу взаимодействия пористого стеклокомпозита с микроволновым электромагнитным излучением (ЭМИ). К микроволновому излучению относится ЭМИ, которое включает дециметровый, сантиметровый и миллиметровый диапазоны радиоволн. Частоты микроволнового излучения, согласно классификации Международного союза электросвязи, изменяются от 300 МГц до 300 ГГц, с соответствующей длиной волны от 1 м до 1 мм (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Диапазон микроволнового электромагнитного излучения

Диапазон длин волн	Название диапазона волн	Диапазон частот	Название диапазона частот
1000 мм – 100 мм	дециметровые	300 – 3000 МГц	ультравысокие (УВЧ)
100 мм – 10 мм	сантиметровые	3 – 30 ГГц	сверхвысокие (СВЧ)
10 мм – 1 мм	миллиметровые	30 – 300 ГГц	крайне высокие (КВЧ)
1 мм – 0,1 мм	децимиллиметровые	300 – 3000 ГГц	гипервысокие частоты

Для использования данных частот применяется широкий спектр оборудования, позволяющий направлять, изменять интенсивность, а также нейтрализовать сигнал. Миллиметровые волны (КВЧ диапазон) используются в целях безопасности в досмотровых сканерах, для измерения толщины предметов, для медицинского и военного воздействия на биологические объекты на расстоянии нескольких сотен метров, а также для передачи ряда коротковолновых сигналов. Начиная с 2018 года, началось освоение миллиметровых частот в рамках широкомасштабного внедрения пятого поколения мобильной связи (5G), позволяющей обеспечить прямое соединение абонентов «устройство-устройство» [143].

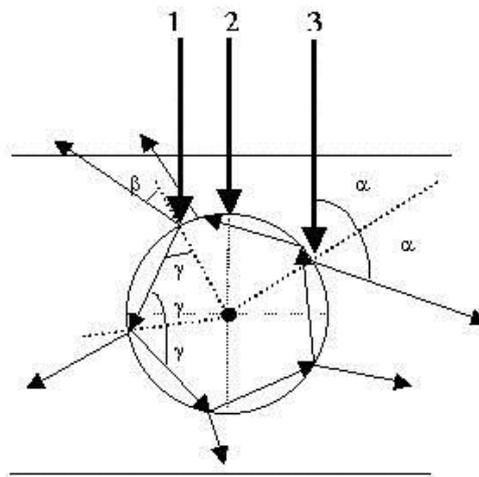
Большое количество работ посвящено разработке композиционных материалов с улучшенными электрофизическими параметрами для улавливания, изменения интенсивности и направленности волн гигагерцового диапазона [144, 145]. При этом взаимодействие материала с КВЧ излучением в настоящее время остается малоизученным и представляет большой практический интерес. Применение крайневисоких частот в столь глобальном масштабе и тесном повседневном контакте как никогда делает актуальным вопрос защиты от данного типа излучения, как человека, так и различных объектов [146]. Перспективными в этом направлении являются пористые композиты, эффективность поглощения излучения которых можно управлять путем изменения размера пор, пористости и состава материала. Актуальность исследований пористых стеклокомпозитов с радиопоглощающей способностью в области крайневисоких частот обусловлена востребованностью данных материалов.

#### **4.1 Влияние структуры пористого стеклокомпозита на радиопоглощающие свойства**

Наиболее универсальным параметром для оценки взаимодействия электромагнитных волн с материалом считается комплексная диэлектрическая проницаемость. Ее составляющие характеризуют поглощающую способность материала. Под поглощением понимается рассеяние электромагнитной волны при взаимодействии с материалом, а также переход энергии электромагнитного поля в другие виды энергии. Действительная составляющая диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) характеризует степень поляризации диэлектрика, мнимая составляющая ( $\epsilon''$ ) характеризует степень ослабления интенсивности ЭМИ за счет необратимого рассеивания энергии электрического поля в материале.

Пористые стеклокомпозиты с упорядоченной структурой пор определенного размера можно отнести к перспективным поглотителям КВЧ излучения, учитывая возможность регулирования их структуры и состава. На примере пеностекла показано, что граница «пора-стекло» образует границы перехода для полей ЭМИ.

Взаимодействуя с порами, электромагнитные волны, претерпевают процессы поверхностного и внутреннего отражения, прохождения вглубь материала (рисунок 4.1). Когда излучение падает на поверхность пористого материала, оно распределяется между порами и их стенками. Основная часть отраженного излучения образуется из-за отражений от стенок пор, в то время как отражения от внутренней части пор составляют гораздо меньший вклад. Следовательно, форма и размер пор поверхностного слоя композита, могут быть хорошими инструментами для модуляции явления электромагнитного отражения. Если процесс отражения замедляется, большая часть излучения проникает в материал, начинает действовать механизм поглощения. Размер пор поверхностного слоя должен быть оптимальным для КВЧ излучения. Если поры слишком крупные, волна пройдет через них с минимальным взаимодействием со структурой. Если пористость слишком мала, большая часть энергии будет отражаться обратно в окружающую среду в непосредственной близости от поверхности. В оптимальном случае требуется высокопористая внешняя поверхность материала с размером пор, подобным длине волн падающего излучения [147]. В работе Короленко А.В. установлено, что максимальная защита от электромагнитных полей достигается при использовании пеностекла с пористостью более 0,9 отн. ед. и диаметре пор не более 1,2 мм [148].



*Рисунок 4.1 – Взаимодействие электромагнитного излучения с порой:*

*1 – рассеянное излучение, образующее вторичные волны; 2 – нормально падающее излучение; 3 – полное внутренне отражение [147]*

Для оценки влияния размера пор на способность пористого стеклокомпозита поглощать электромагнитное излучение в диапазоне КВЧ (от 120 до 250 ГГц) выбрано два образца со средним размером поверхностных пор 1,2 мм и 3,1 мм. Исследование электромагнитного отклика проводили на плоских образцах размером 30x30 мм<sup>2</sup>, толщиной 2 мм. Результаты измерений комплексной диэлектрической составляющей приведены в таблице 4.2. Рассчитанный через отношение мнимой и действительной составляющих диэлектрической проницаемости ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) тангенс потерь свидетельствует об эффективности преобразования ЭМИ в тепловую энергию.

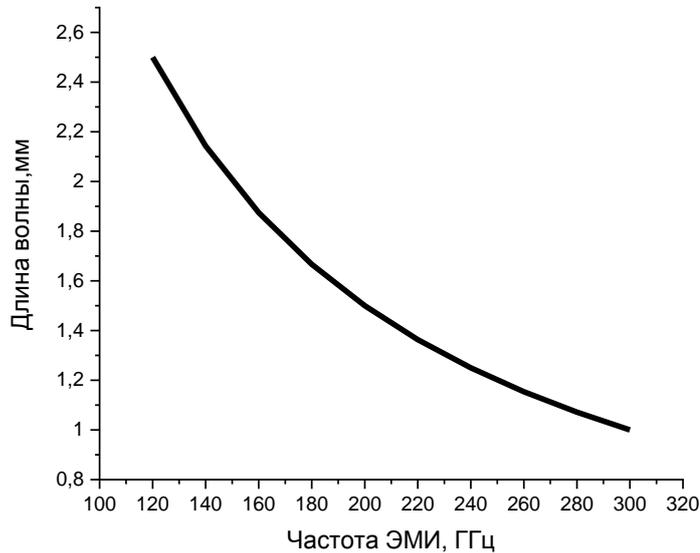
Таблица 4.2 – Комплексная диэлектрическая проницаемость пористого стеклокомпозита с различным размером пор

Средний размер пор, мм	Составляющие комплексной диэлектрической проницаемости						Тангенс диэлектрических потерь ( $\epsilon'' / \epsilon'$ )		
	значение $\epsilon'$ на частоте, ГГц			значение мнимой $\epsilon''$ на частоте, ГГц					
	120	180	250	120	180	250	120	180	250
1,2	2,00	1,80	1,60	0,30	0,50	0,45	0,15	0,27	0,28
3,1	1,75	2,10	2,25	0,50	0,55	0,50	0,29	0,26	0,22

Согласно полученным данным установлено, что в диапазоне частот от 120 до 250 ГГц для образцов со средним размером поверхностных пор порядка 1 мм наблюдается тенденция повышения тангенса диэлектрических потерь. В свою очередь образец с более крупными порами (3 мм) снижает свою эффективность по данному показателю при уменьшении длины волны ЭМИ.

Как известно, электромагнитные волны могут огибать объекты на своем пути, если размер объекта меньше или соизмерим с длиной волны. В ином случае наблюдается эффект взаимодействия с объектом и рассеивания ЭМИ. Таким образом, размер пор порядка 3 мм обеспечивает минимальное несоответствие импеданса электромагнитной волны на частоте 120 ГГц, где длина волны составляет 2,5 мм (рисунок 4.2). Чем меньше взаимодействий излучения и материала – тем меньше энергии преобразуется в тепло, тем меньше показание тангенса диэлектрических потерь.

В случае композита со средним размером поверхностных пор порядка 1 мм наблюдается иная картина: повышение частоты ЭМИ благоприятно для данного образца, так как сокращается длина волны и минимизируются расхождения и увеличивается интенсивность взаимодействий.

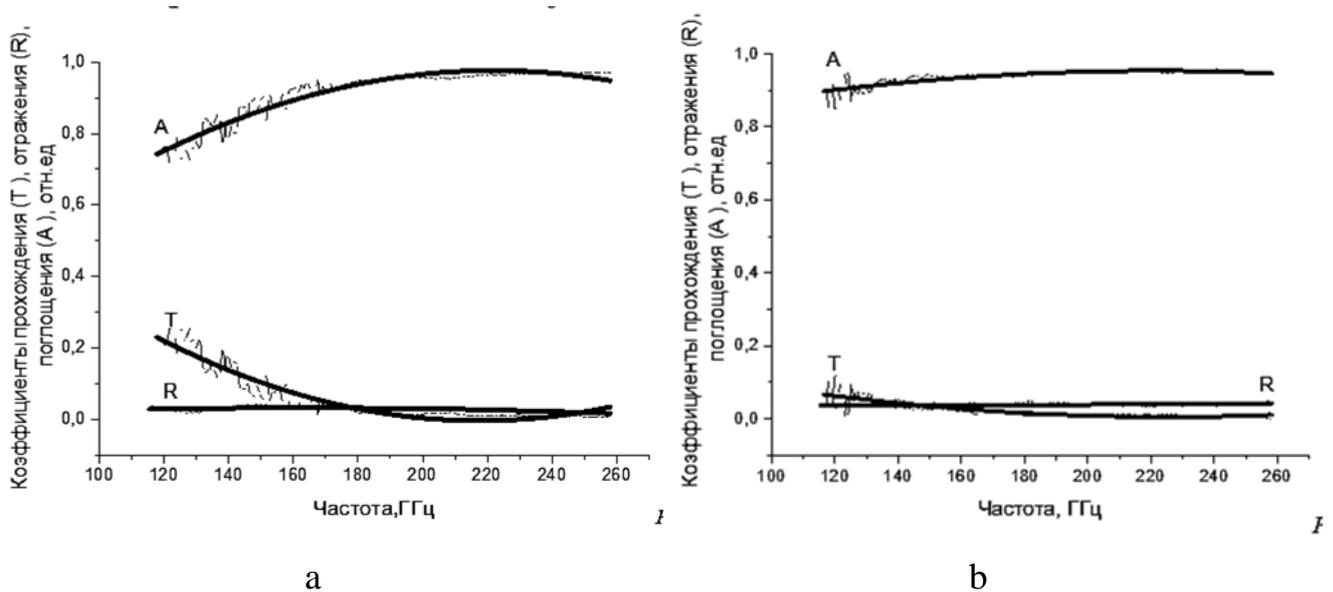


*Рисунок 4.2 – Зависимость длины электромагнитной волны КВЧ от частоты*

Таким образом, для крайне высокочастотного излучения с длиной волны в диапазоне от 1 до 3 мм незначительная разница в размере пор влияет на значение диэлектрической проницаемости. Следует ожидать, что максимальное значение коэффициента поглощения в диапазоне частот 120 – 180 ГГц будут иметь пористые материалы с размером пор на поверхности композита в пределах 2 – 3 мм. Для коротковолнового диапазона КВЧ 190 – 250 ГГц предпочтительнее размер пор не более 1,6 мм. Для проверки данного предположения проведены измерения коэффициентов поглощения, отражения и пропускания ЭМИ рассматриваемых образцов, результаты которых представлены на рисунке 4.3.

Установлено, что для образца со средним размером пор 1,2 мм значение коэффициента поглощения на частоте 120 ГГц составляет 74 %, в то время как для образца с размером пор 3,1 мм – 89 %. Это согласуется с экспериментальными и теоретическими данными, приведенными выше. Для частоты 250 ГГц, несмотря на незначительную разницу в значениях коэффициента поглощения образцов с

порами размером 1,2 мм и 3,1 мм (коэффициент поглощения соответственно 95 % и 94 %) общая тенденция сохраняется.



*Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициентов поглощения (A), отражения (R) и прохождения (T) ЭМИ от частоты для пористого стеклокомпозита со средним размером пор на поверхности: а – 1,2 мм; б – 3,1 мм*

Как отмечалось в первой главе, для пористого радиопоглотителя предпочтительной является сферическая форма пор. Результаты электронной микроскопии исследуемых образцов показали, что форма пор стеклокомпозита независимо от их размера округлая или овальная, без острых границ (рисунок 4.4.). Пористость материала – открытая и высокоразвитая и составляет  $80 \pm 2$  % для исследуемых образцов, 81 % – со средним размером пор 1,2 мм и 78 % для образца с размером пор равным 3,1 мм.

Тип взаимодействия между электромагнитной волной и композитом в зависимости от качества и состояния поверхности можно описать следующими механизмами переизлучения: зеркальное отражение (синхронизация), диффузное рассеяние и резонанс, а также явление нормального падения луча. Зеркальное отражение наблюдается, если высота неровностей на поверхности композита намного меньше длины волны. Диффузное рассеяние волн имеет место при

облучении поверхности с порами, совпадающими по размеру с длиной волны ( $\lambda$ ). Резонансным излучением обладают поверхности с размером пор порядка  $\lambda/2$ .

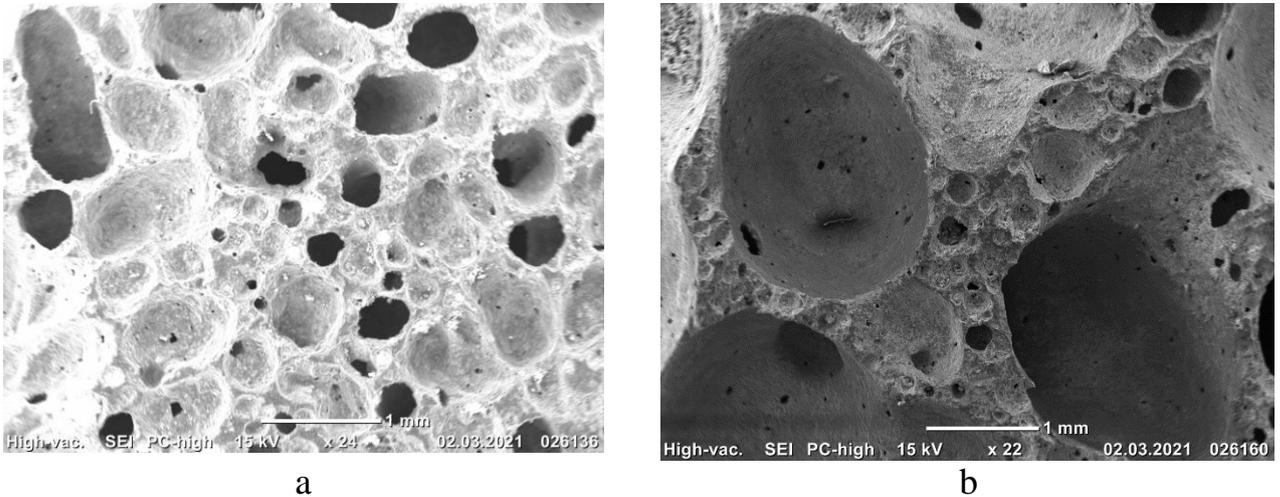


Рисунок 4.4 – Электронно-микроскопический снимок пористого стеклокомпозита базового состава с размером пор: а – 1,2 мм; б – 3,1 мм

Также возможен эффект дифракции волн, который актуален при размерах пор, взаимодействующих с ЭМИ, меньше или равным длине волны. В этом случае прямые и обратные волны могут накладываться (синхронизироваться), формируя стоячую волну, которая не переносит энергию в материал. Между коэффициентом стоячих волн ( $K$ ) и модулем коэффициента отражения ( $R$ ) существует соотношение [149]:

$$K = (1 + |R|) / (1 - |R|) \quad (4.1)$$

Расчет коэффициента стоячих волн по значениям коэффициента отражения, приведенным на рисунке 4.3, показывает, что данным коэффициентом можно пренебречь ( $K=1,105$ ).

Из результатов, полученных в 3 главе, следует, что поры размером порядка 2 мм являются устойчивыми и предпочтительными для формирования равномерной пористой структуры. Данный размер пор является усредненным показателем для изучаемых образцов, на примере которых рассмотрим закономерности взаимодействия ЭМИ с частотой 120, 180 и 250 ГГц с пористым композитом.

На сферическую пору электромагнитная волна падает под различными углами от 0 до 90°, что сопровождается многочисленными переизлучениями

(рисунок 4.5). При этом, если учитывать, что пористый композит подвергается механической обработке, с целью придания ему определенных геометрических форм, то углы падения будут зависеть от вскрываемого сегмента поры. Условно примем, что после резки композита на его поверхности будут присутствовать поры, вскрытые на 20 %, 50 % и 80 % от идеальной окружности диаметром 2 мм (таблица 4.3). С учетом характеристик ЭМИ (длина, частота волн) и размера вскрытых поверхностных пор, рассмотрим механизмы взаимодействия ЭМИ с материалом на данных примерах.

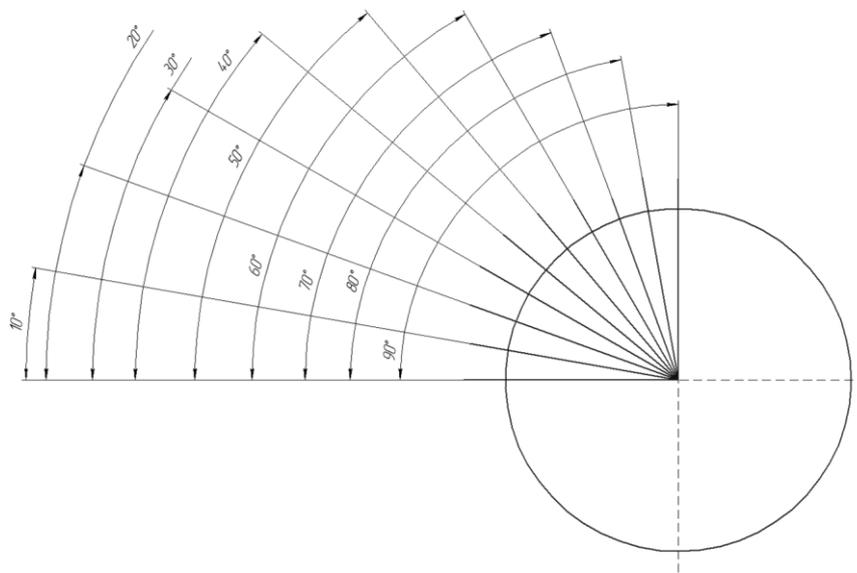


Рисунок 4.5 – Углы падения электромагнитных волн при взаимодействии с открытой порой композита

Таблица 4.3 – Характеристики ЭМИ и размер поверхностных пор композита, вскрытых после механической обработки на 80%, 50% и 20%

Частота $f$ , ГГц	Длина волны $\lambda$ , мм	Длина полуволны $\lambda/2$ , мм	Средний диаметр вскрытой (%) поверхностной поры $d$ , мм		
			20%	50%	80%
120	2,5	1,2	20%	50%	80%
180	1,6	0,8	2,0	1,0	0,4
250	1,2	0,6			

На частоте 120 ГГц взаимодействие со сферической порой размером 2 мм (пора, вскрытая на 20 %) минимально. При увеличении частоты диаметр поры приближается к длине волны, а затем ее превосходит, что вызывает эффект диффузного рассеивания излучения (рисунок 4.6).

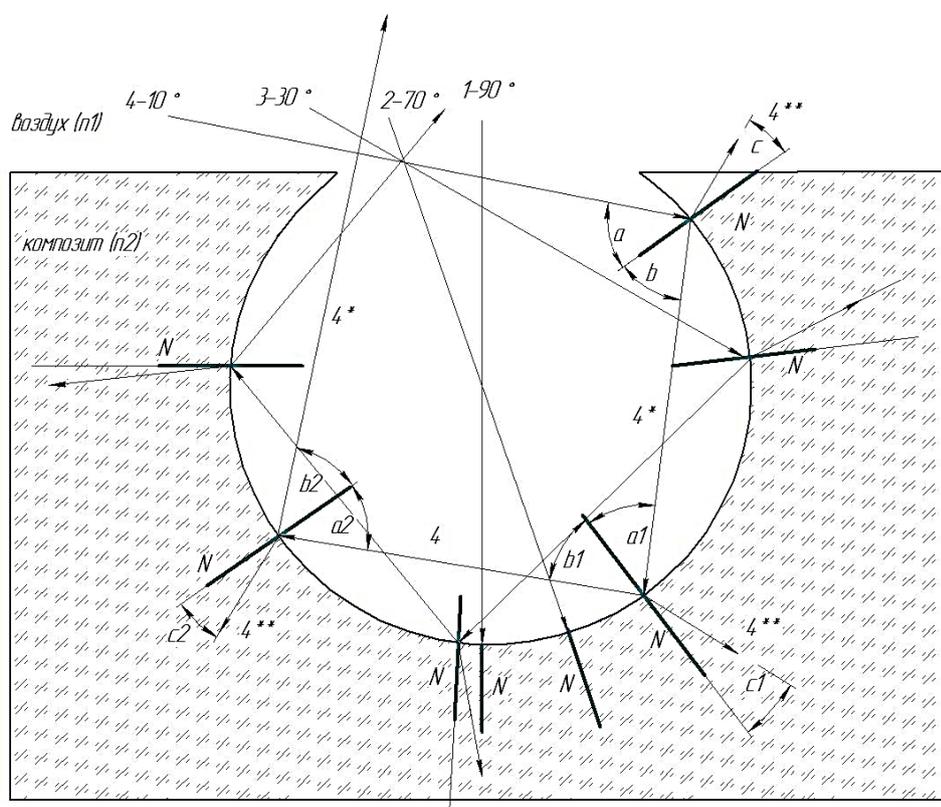


Рисунок 4.6 – Схема траекторий электромагнитных волн,

падающих на поверхностную пору стеклокомпозита, вскрытую на 20 %:

$n_1$  и  $n_2$  – показатель преломления среды и композита ( $n_2 > n_1$ );  $N$  – нормаль к отражающей поверхности раздела фаз; 1, 2, 3, 4 – волны падающие на пору под углами  $90^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $10^\circ$  (соответственно);  $4^*$  – отраженные волны,  $4^{**}$  – преломленные волны;  $a$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  – углы падения волн;  $b$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  – углы отражения волн;  $c$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  – углы преломления волн

Для поры размером 1 мм (пора вскрытая на 50 %) взаимодействие с ЭМИ частотой 120–180 ГГц (длина волны 2,5 – 1,6 мм) слабое, волна огибает такую пору и проникает в материал, возможны явления резонанса. На частоте 250 ГГц механизм переизлучения переходит в диффузное рассеивание, т.к. размер становится соизмерим с длиной волны (размер поры  $\leq 1,6$  мм), рисунок 4.7. При размере пор менее 0,4 мм (пора вскрытая на 80 %) взаимодействия между ЭМИ и

порой практически нет, механизм переизлучения на частоте 300 ГГц проявляется в виде резонанса (таблица 4.3).

Для всех волн ЭМИ соблюдаются следующие условия взаимодействия с композитом: углы падающего и отраженного лучей равны и располагаются в одной плоскости симметрично относительно нормали ( $N$ ) к плоскости ( $a=b$ ,  $a_1=b_1$ ,  $a_2=b_2$ ); угол луча преломленного меньше угла луча падающего, так как показатель преломления композита больше показателя преломления воздуха ( $c < a$ ,  $c_1 < a_1$ ,  $c_2 < a_2$ ).

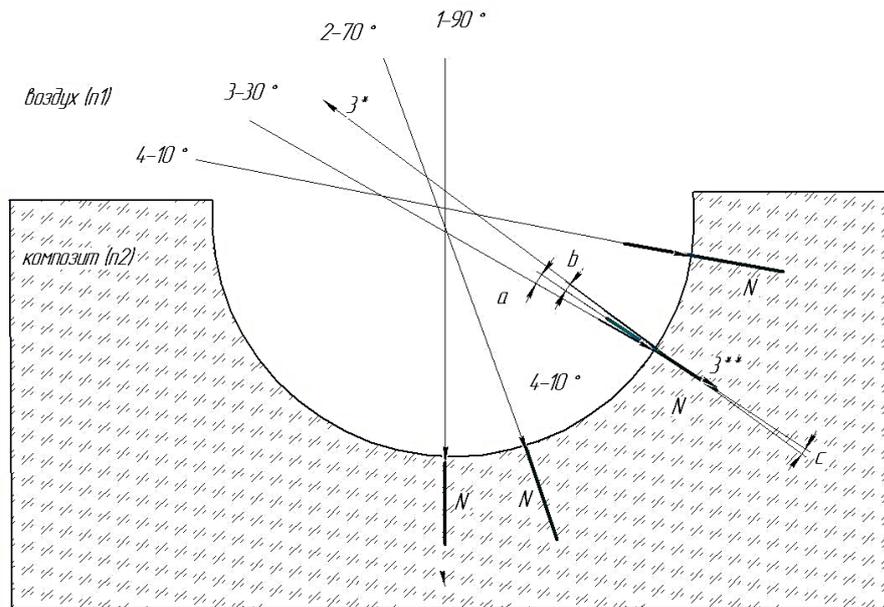


Рисунок 4.7 – Схема траекторий электромагнитных волн,

падающих на поверхностную пору стеклокомпозита, вскрытую на 50 %:

$n_1$  и  $n_2$  – показатель преломления среды и композита ( $n_2 > n_1$ );  $N$  – нормаль к отражающей поверхности раздела фаз; 1, 2, 3, 4 – волны падающие на пору под углами  $90^\circ$ ,  $70^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $10^\circ$  (соответственно); 3\* – отраженные волны, 3\*\* – преломленные волны;  $a$  – угол падения волны;  $b$  – угол отражения волны;  $c$  – угол преломления волны

Перечисленные эффекты соблюдаются для всех примеров, представленных на рисунках. Так, при открытой и частично закрытой поверхностных порах наблюдаются следующие схемы переизлучений: лучи  $1-90^\circ$  и  $2-70^\circ$  являются нормально падающим и полностью поглощаются материалом или синхронизируются при отражении. Лучи  $3-30^\circ$  и  $4-10^\circ$  отражаются от поверхности, что сопровождается многочисленными отражениями и преломлениями в полости поры с итоговым выходом луча из материала в пространство (при вскрытии поры

80%). Если поверхностная пора будет открыта в большей степени, наблюдается меньшая степень переизлучений в материале (рисунок 4.7). Волны, в большей степени, или поглощаются материалом или возвращаются в пространство с минимальным отражением и преломлением.

Таким образом, стеклокомпозит, полученный на основе базового состава (глава 3), с пористостью  $80 \pm 2 \%$ , со сферическими порами размером до 3 мм, выступает эффективным радиопоглощающим материалом в диапазоне крайневисоких миллиметровых частот (120 – 250 ГГц).

Важно учитывать, что наиболее активно электромагнитное излучение взаимодействует и поглощается поверхностным слоем вещества, проявляя так называемый скин-эффект или эффект снижения мощности при прохождении в глубь материала (4.2). При выборе толщины композита исходят из толщины скин-слоя и соблюдения условия  $\lambda/4$ .

$$h = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot \mu_0 \cdot \mu_r \cdot f \cdot \sigma}} \quad (4.2)$$

где  $h$  – глубина проникновения волны в материал, м;  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума  $1,257 \cdot 10^{-6}$  Гн·м<sup>-1</sup>;  $\mu_r$  – относительная магнитная проницаемость материала, безразмерная (для диэлектрика 1);  $f$  – частота излучения, Гц;  $\sigma$  – удельная проводимость материала, См/м.

Для рассматриваемого материала величина скин-слоя настолько мала, что при подборе толщины композита следует опираться на его функциональные параметры. Материал должен быть достаточно прочным для обращения с ним в процессе крепежа, транспортировки и т.п.

Таким образом, пористый стеклокомпозит обладает необходимыми параметрами для эффективного поглощения электромагнитного излучения в диапазоне крайневисоких частот от 120-300 ГГц. Корреляция размера пор, длин электромагнитных волн и процессов их взаимодействия позволяет подбирать материал с необходимыми характеристиками в широком диапазоне частот.

#### **4.1 Исследование взаимодействия пористого стеклокомпозита с наполнителем с высокочастотным электромагнитным излучением**

Известно, что наряду с макроструктурой пористого материала (размер пор, форма пор, пористость) существенное влияние на его радиопоглощающую способность оказывает состав, а именно присутствие частиц, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением (далее активный наполнитель). К такому виду наполнителей относятся вещества, преобразующие энергию электромагнитного поля в другие виде энергии, как правило, тепловую, за счет диэлектрических ( $\epsilon''$ ) и магнитных ( $\mu''$ ) потерь материала.

На примере пористого материала, как пеностекло, получаемого по классической технологии, активным веществом выступают соединения углерода (сажа, антрацит, графит) [150, 151]. С одной стороны соединения играют роль газообразователя, с другой – усиливают эффект поглощения ЭМИ, организуя электропроводящие цепочки. Еще более эффективным являются углеродные нанотрубки. Однако, учитывая их высокую стоимость и выгорание в процессе высокотемпературного вспенивания, при получении радиопоглощающего пеностекла их вводят в состав покрытия для поглотителя [152, 153].

В данной работе углеродсодержащие добавки не рассматриваются, процессы вспенивания обеспечивает газообразователь в виде алюминиевой пудры, в качестве активного наполнителя выбраны соединения полупроводникового типа. Присутствие в стекловидной матрице компонентов полупроводникового типа способствует дипольной поляризации и связанной с ней релаксацией, что приводит к диэлектрическим потерям и усилению эффективности поглощения ЭМИ. Этот эффект является доминирующим механизмом ослабления микроволн на примере пористых наноструктур сульфида никеля [154].

Оценку влияния типа и количества активного наполнителя на эффективность поглощения ЭМИ проводили на образцах, содержащих 10, 20, 30 и 40 мас. % добавки. Нужно учитывать, что высокое содержание наполнителя может не только увеличить радиопоглощающую способность композита, но и увеличить его

плотность и снизить прочность (раздел 3.4). Поэтому оптимальным количеством наполнителя будет считаться содержание, удовлетворяющее и структурным и функциональным требованиям. Так, для оксида железа не более 10 мас. %, для арсенида галлия и карбида кремния не более 20 и 30 мас. %, соответственно.

Несмотря на различные свойства и природу, выбранные в качестве активного наполнителя материалы относятся к одной группе химических соединений полупроводникового типа (рисунок 4.8). Арсенид галлия (GaAs) является классическим представителем группы  $A^{III}B^V$ , обладает большой шириной запрещенной зоны и высокой подвижностью электронов. Карбид кремния (SiC) образован элементами  $A^{IV}B^{IV}$ , с преимущественно ковалентной связью, большой шириной запрещенной зоны, но более низкой подвижностью носителей заряда. Исключение составляет оксид железа ( $Fe_3O_4$ ), представляющий собой 3-d оксидный магнитный полупроводник с ионным типом химической связи, имеет различные температурные зависимости электросопротивления [155].

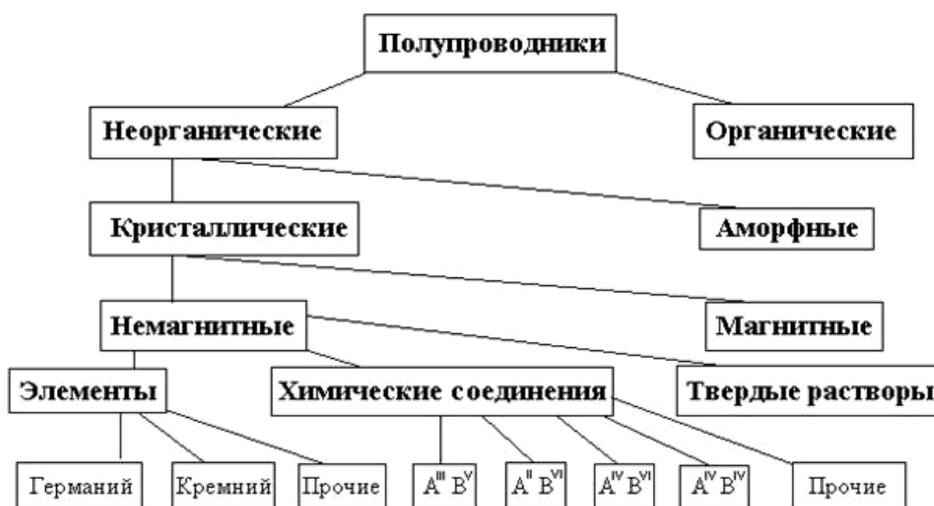
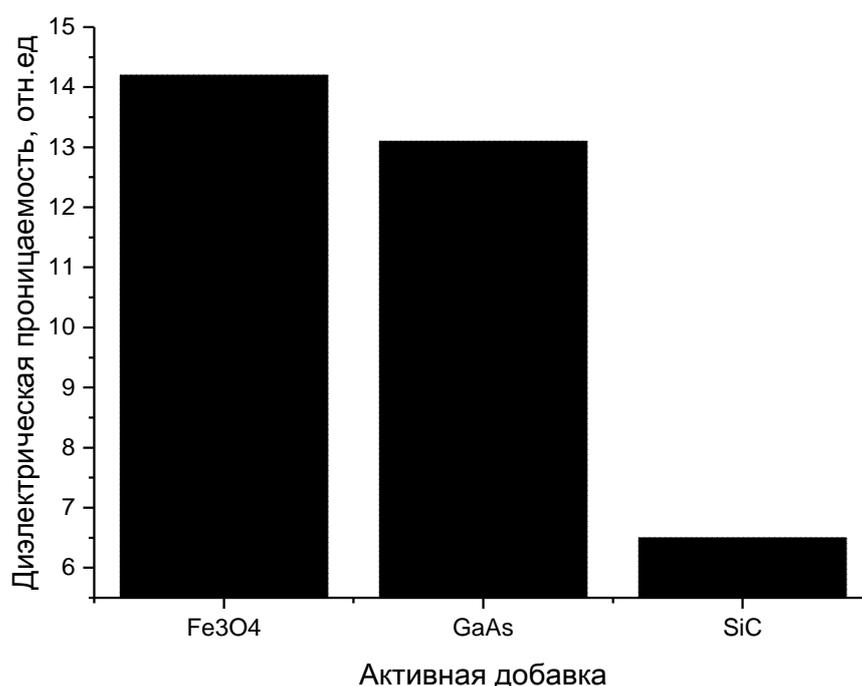


Рисунок 4.8 – Классификация полупроводниковых соединений

Как было отмечено во второй главе, только карбид кремния является химически чистым компонентом, два других материала, представляют собой отходы: оксид железа – побочный продукт обжига пирита при получении серной кислоты; арсенид галлия – смесь арсенида галлия с карбидом кремния (отход полупроводникового производства).

Для оценки эффективности радиопоглощающих свойств выбраны композиты, содержащие 10 мас. % пиритных огарков, 20 мас. % отходов с арсенидом галлия и 30 мас. % карбида кремния. Для образцов с заявленной концентрацией активных добавок характерны определенные значения показателей, влияющих на процесс улавливания ЭМИ: диэлектрическая проницаемость, размер частиц, средний размер пор готового материала. Данные зависимости представлены на рисунках 4.9-4.11.



*Рисунок 4.9 – Диэлектрическая проницаемость активных добавок*

Согласно значениям диэлектрической проницаемости активных добавок (данные таблицы 2.2), наибольшей проницаемостью обладает оксид железа, а наименьшей карбид кремния. Все рассматриваемые добавки располагаются в следующий ряд по росту диэлектрической проницаемости: SiC – GaAs – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

На поглощающую способность влияет также размер частиц активной добавки. В работе [156] показано, что коэффициент поглощения ЭМИ увеличивается с уменьшением размера частиц феррита, введенного в полимерный композит. Поэтому важно учитывать, что размер частиц карбида кремния примерно в 30 раз меньше по сравнению с частицами оксида железа. Это позволяет

не только более равномерно распределить мелкодисперсный наполнитель в объеме, но и возможно увеличить радиопоглощающую способность материала. Арсенид галлия занимает промежуточное положение по отношению к предыдущим двум добавкам. Следует учитывать, что данная добавка представляет смесь арсенида галлия и карбида кремния. По росту размера частиц рассматриваемые добавки располагаются в следующий ряд: SiC – GaAs – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 4.10).

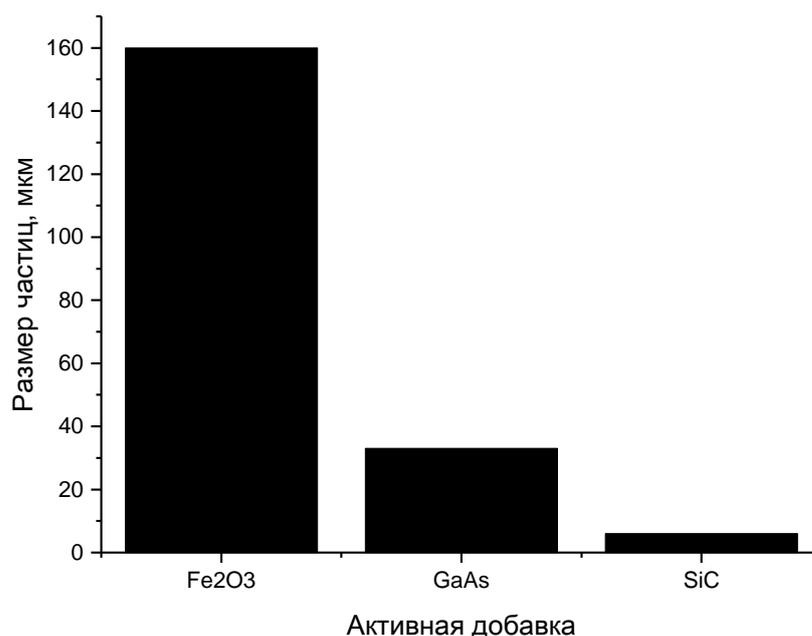
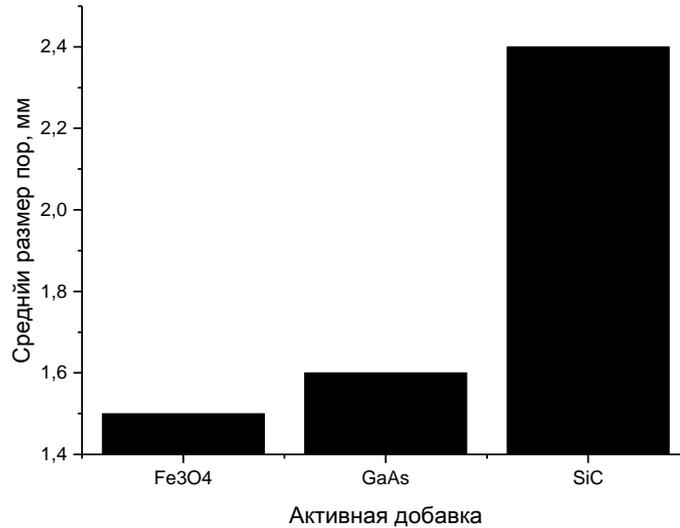


Рисунок 4.10 – Средний размер активных частиц добавок

Средний размер пор композитов, образованных при введении 10 мас. % оксида железа, 20 мас. % арсенида галлия и 30 мас. % карбида кремния, составляют от 1,5 до 2,4 мм, что соответствует сделанным ранее выводам о пористой структуре радиопоглощающего материала (раздел 4.1). В зависимости от частоты падающего излучения максимальный эффект поглощения будут проявлять как мелкопористые композиты (размер пор до 1,5 мм), так и среднепористые материалы (до 2,5 мм). По росту среднего размера пор композиты с добавками располагаются в следующий ряд: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – GaAs – SiC (рисунок 4.11).



*Рисунок 4.11 – Средний размер пор композитов с добавками*

Рассмотрим показатели эффективности взаимодействия материала с электромагнитным излучением, такие как диэлектрическая проницаемость, коэффициенты поглощения, отражения и прохождения волны в крайних точках диапазона 120 и 250 ГГц.

На способность материала преобразовывать энергию в тепло, что является проявлением свойств радиопоглощения, указывает тангенс отношения диэлектрических составляющих ( $\epsilon''/\epsilon'$ ) (рисунок 4.12). Из показателя тангенса диэлектрических потерь следует, что наиболее активным с точки зрения преобразования энергии является оксид железа, который, обладая в большей степени ионной связью, затрачивает энергию ЭМИ не только на электронные, но и ионные колебания.

Коэффициент поглощения электромагнитной волны также является наглядным показателем эффективности материала по отношению к излучению. Для рассматриваемых композитов – эффект поглощения вносит основной вклад в снижение интенсивности электромагнитной волны, в то время как процессы прохождения и отражения не столь значительны. Природа активной добавки вносит значительный вклад в преобразование энергии, но при этом для поглощения волны важен также размер пор и концентрация добавки (рисунок 4.13).

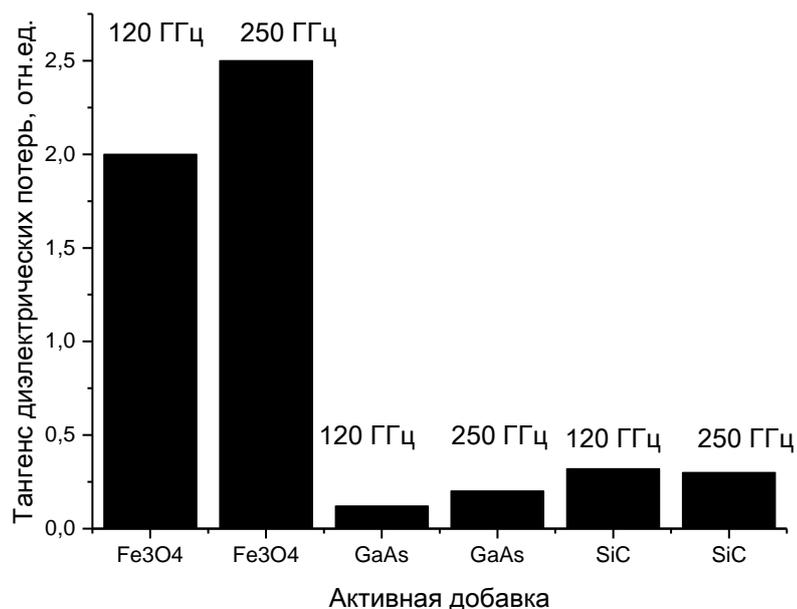


Рисунок 4.12 – Тангенс диэлектрических потерь образцов с добавками на частотах 120 и 250 ГГц

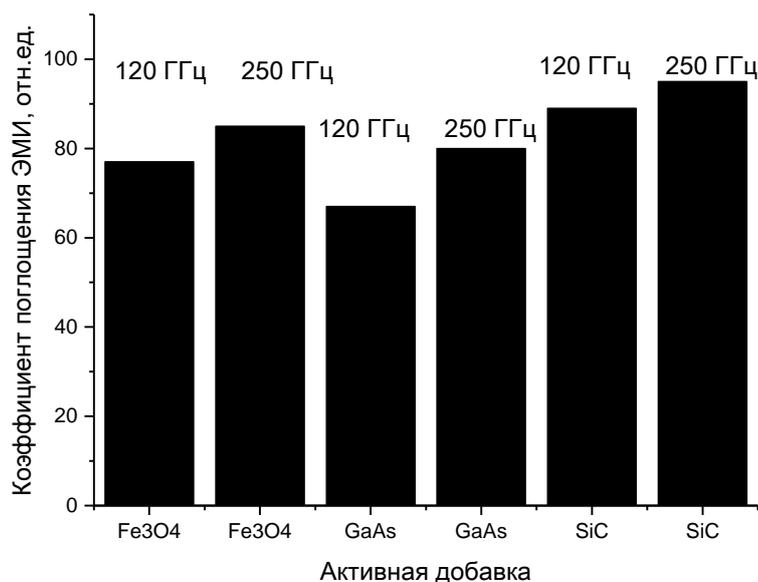


Рисунок 4.13 – Коэффициент поглощения электромагнитной волны для образцов с активными добавками на частотах 120 и 250 ГГц

Средний размер пор образца с карбидом кремния составляет порядка 2,4 мкм, что позволяет эффективно поглощать ЭМИ на частотах в диапазоне 120 ГГц (длина волны 2,5 мм). При переходе в более коротковолновый диапазон (250 ГГц,  $\lambda=1,2$  мм) длина волны уже не коррелирует с размером пор. Высокая концентрация карбида кремния (30 мас. %), по сравнению с количеством других добавок, наряду

с высокой дисперсностью и размером пор обеспечивает самую высокую степень поглощения порядка 95 % (рисунок 4.13 б).

Средние размеры пор образцов с оксидом железа и арсенидом галлия близки (1,5 и 1,6 мкм), однако арсенид галлия уступает по показателю диэлектрической проницаемости. Несмотря на то, что концентрация арсенида галлия в два раза больше, чем у оксида железа (20 и 10 %), первый уступает по эффективности поглощения ЭМИ. Величина расхождения составляет порядка 5-10 %. Как и следовало ожидать, образцы со средним размером пор менее 2 мкм более эффективны на высокой частоте.

Таким образом, наибольшее влияние на радиопоглощающую способность пористого стеклокомпозита оказывают дисперсность и количество введенного наполнителя. По этим показателям эффективной является добавка карбида кремния. На втором месте стоит диэлектрическая проницаемость самой добавки, поэтому вторым по эффективности являются пиритные огарки.

Коэффициент отражения также представляет собой эффект снижения интенсивности ЭМИ, который реализуется за счет отражения лучей от неоднородностей среды путем сопоставления поперечных компонентов электрического поля падающих и отраженных волн. Эффект отражения характерен для образцов со всеми используемыми добавками, как и эффект пропускания волн. Однако, вышеупомянутые эффекты минимальны и их вклад в снижение интенсивности ЭМИ незначителен.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено, что полученный пористый стеклокомпозит с пористостью  $80 \pm 2 \%$ , со сферическими порами размером до 3 мм, выступает эффективным радиопоглощающим материалом в диапазоне крайневысоких миллиметровых частот. Значение коэффициента поглощения стеклокомпозита толщиной 2 мм в диапазоне частот 120 – 250 ГГц составляет от 74 до 95 % в зависимости от среднего размера пор.

2. Показано, что для коротковолнового диапазона КВЧ (190 – 250 ГГц) предпочтительнее для поглощения ЭМИ структура композита со средним размером поверхностных пор не более 1,6 мм, для длинноволнового диапазона (120 – 180 ГГц) – не более 2-3 мм. Пористый стеклокомпозит с поверхностными порами, включающими все рассматриваемые размеры, покрывает весь диапазон КВЧ и эффективно поглощает в диапазоне частот 120 – 250 ГГц.

3. Предложены схемы взаимодействия поверхности стеклокомпозита с крайне высокочастотным электромагнитным излучением и выявлен ряд особенностей: так, характер поведения ЭМИ при взаимодействии с порой зависит от размеров ( $d, \lambda, \lambda/2$ ) и проявляется в эффектах диффузии и резонанса. Механизмы взаимодействия волны и объекта описывают исходя из характера поведения волны при переизлучении в зависимости от угла падения: отражение с последующим преломлением, нормальное падение с отражением без преломления (синхронизация падающего и отраженного лучей).

4. При взаимодействии ЭМИ с частично вскрытой порой (на 20 %) с диаметром порядка 2 мм в диапазоне частот 120-180 ГГц наблюдается эффект диффузии ЭМИ, который сопровождается многократными переотражениями. При открытости поры на 50 % взаимодействие ЭМИ на частотах 120-180 ГГц сопровождается резонансом, а на более высоких частотах – диффузией, при этом большинство волн нормально падают с минимальным отражением.

5. Исследуемые добавки полупроводникового типа по влиянию на радиопоглощающую способность композита располагаются в следующий ряд:

GaAs–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–SiC. Максимальный эффект поглощения для образцов с карбидом кремния обусловлен его максимальной концентрацией (30 мас. %) против 10 и 20 % для пиритных огарков и арсенида галлия, а также минимальным средним размером частиц (6 мкм), против 160 и 30 мкм для пиритных огарков и арсенида галлия соответственно.

## 5 ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОРИСТОГО СТЕКЛОКОМПОЗИТА

В настоящей работе разработан способ получения пористого стеклокомпозита по одностадийной технологии, представляющей собой процесс «холодного вспенивания» смеси с использованием жидкого стекла [157]. Процесс осуществляется через такие стадии как предварительная подготовка сырьевых компонентов, приготовление исходной смеси компонентов и стадия газообразования. Предварительная подготовка сырья осуществляется исходя из ранее сформированных требований, что отражено в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Основные требования к сырьевым материалам

№	Компонент смеси	Значение показателя подготовленного компонента
1	порошок стекла	удельная поверхность не менее 350 м <sup>2</sup> /кг
2	жидкое стекло	силикатный модуль 2,5; динамическая вязкость 0,06 Па·с
3	алюминиевая пудра	гидрофильность поверхности

Для получения пористого стеклокомпозита с улучшенными радиопоглощающими свойствами вводится дополнительная операция – введение в состав шихты активной добавки полупроводникового типа.

### 5.1 Технология получения пористого стеклокомпозита с добавками

Первая технологическая стадия получения пористого стеклокомпозита представляет собой предварительную подготовку основных компонентов (рисунок 5.1). Так, бой стекла дробится (щековая дробилка) и подвергается помолу до достижения удельной поверхности не менее 350 м<sup>2</sup>/кг. В лабораторных условиях помол осуществляли в планетарной мельнице «Пульверизетте 6»,

продолжительность помола 100 гр. стеклобоя занимает 15 минут при скорости вращения барабана 500 об/мин.

Для увеличения реакционной способности алюминиевой пудры газообразователь измельчается совместно с природным кварцевым песком в соотношении 1:5 в шаровой мельнице, благодаря чему пудра приобретает гидрофильный эффект и лучше распределяется в смеси. В лабораторных условиях продолжительность помола составляет 30 минут при 100 об/мин.

Предварительная подготовка жидкого натриевого стекла включает определение его силикатного модуля, содержания твердой фазы и вязкости, с дальнейшей корректировкой путем ведения необходимого количества раствора гидроксида натрия. Для промышленного жидкого стекла, примененного в работе, использован раствор гидроксида натрия с концентрацией 7,8 %. Силикатный модуль подготовленного жидкого стекла составил 2,5, его вязкость 0,04 Па·с.



Рисунок 5.1 – Схема предварительной подготовки компонентов композита

Последующая подготовка компонентов включает их подогрев, согласно выводам пункта 3.2 – порошок стекла и жидкое стекло нагреваются до температуры  $35\pm 5$  °С. Алюминиевая пудра и активные добавки в виде карбида кремния, арсенида галлия или оксида железа нагреву не подвергаются.

Стадия перемешивания компонентов осуществляется в следующей последовательности: смешивание порошка стекла с алюминиевой пудрой и активной добавкой с последующим добавлением жидких компонентов. В лабораторных условиях перемешивание проводится короткий промежуток времени (до 1 минуты) с помощью ручного миксера, в процессе чего происходит активное газообразование. Далее проводится заливка в формы, которые могут быть разъемными или неразъемными.

Процесс сушки осуществляется при температуре  $65\pm 5$  °С в течении  $50 \pm 10$  минут с последующей выдержкой при комнатной температуре. В дальнейшем стеклокомпозит подвергается механической обработке. Вышеописанные технологические операции представлены на рисунке 5.2.

Пористый стеклокомпозит характеризуется в зависимости от количества вводимого модификатора, плотностью от 420 до 900 кг/м<sup>3</sup>, прочностью от 0,9 до 1,7 МПа, пористостью  $80\pm 2$  %. Композит предлагается использовать в помещениях с относительной влажностью менее 75 % в качестве материала с радиопоглощающим эффектом, например, в безэховых камерах.

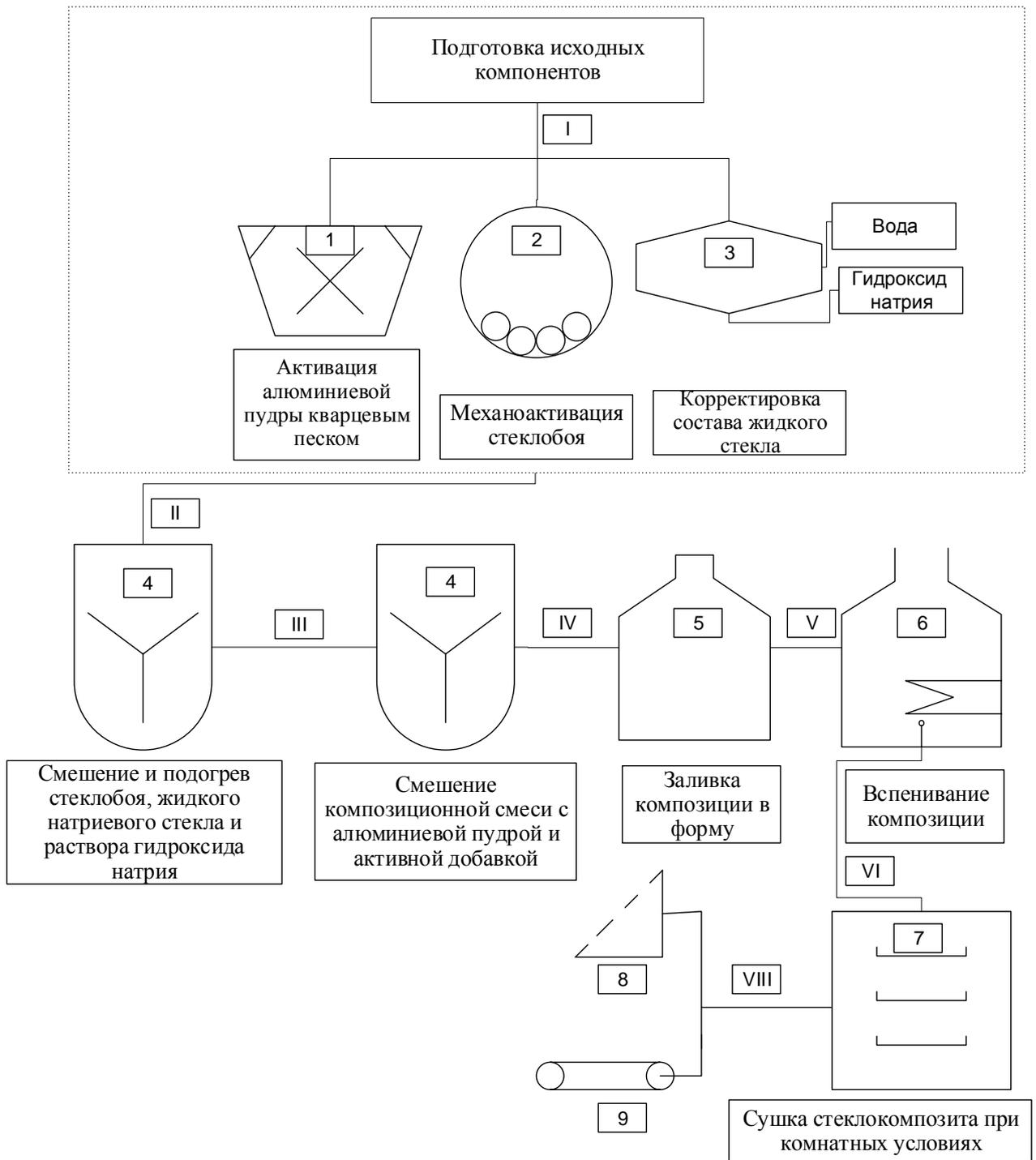


Рисунок 5.2 – Технологическая схема получения пористого стеклокомпозиата:

1 – шаровая мельница, 2 – активатор, 3 – емкость с мешалкой, 4 – смеситель лопастной с функцией подогрева, 5 – форма для вспенивания, 6 – сушильный шкаф, 7 – стеллаж, 8 – станок дисковой или струнной резки, 9 – линия упаковки и транспортировки;

I – этап подготовки исходных компонентов: механоактивация, корректировка параметров, II – смешение и температурная подготовка ряда компонентов; III – итоговое смешение всех компонентов, IV – заливка композиции в форму; V – вспенивание композиции, VI – сушка пористого стеклокомпозиата; VII – обработка и упаковка стеклокомпозиата.

## 5.2 Экологические аспекты использования отходов

Экологическая оценка безопасности пористого стеклокомпозита, содержащего добавки в виде карбида кремния, арсенида галлия или оксида железа, сводится к исследованию его биологической стойкости. Из рассматриваемых добавок к опасным относится только отход полупроводникового производства.

Карбид кремния в чистом виде относится к соединениям 4 класса опасности по степени воздействия на организм человека. При работе с ним следует использовать СИЗ органов дыхания и зрения ввиду мелкодисперсности вещества. Оксид железа, представленный пиритными огарками, также относится к 4 классу опасности. Его можно использовать в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Арсенид галлия является чрезвычайно опасным соединением 1 класса опасности. Согласно классификации галлийсодержащих отходов (ТУ 48-4-329-86), рассматриваемый отход представлен смесью арсенида галлия и абразивного материала – карбида кремния (АГО-4). Арсенид галлия представляет опасность не только за счет содержания мышьяка, но и по причине мелкодисперсности, что требует при работе с ним применение СИЗ органов дыхания, зрения и осязания. Ниже приводятся результаты исследования биологической стойкости стеклокомпозита, полученного с добавлением арсенида галлия.

Для исследуемого стеклокомпозита с добавкой арсенида галлия, в соответствии с ГОСТ 27753.2-88 «Грунты тепличные. Метод приготовления водной вытяжки» изготовлена водная вытяжка. Следует учесть, что растворимость арсенида галлия возрастает при взаимодействии с кислотами и при повышении температуры. В свою очередь жидкостекольная основа композита при взаимодействии с водой обеспечивает щелочную среду.

Исследование состава водной вытяжки проведено путем многоэлементного метода анализа - атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра с индуктивно-связанной плазмой серии iCAP6300 Duo. Данный метод обладает высокой чувствительностью к соединениям мышьяка, по сравнению с иными методиками (таблица 5.2).

Таблица 5.2 – Методы определения мышьяка в растворах

Метод	Предел обнаружения, мкг/дм <sup>3</sup>
Спектрофотометрия	4,0 – 30,0
Ионная хроматография в сочетании с индуктивно-связанной плазмой	0,3 – 0,4
Атомная абсорбция с ловушкой AsH <sub>3</sub>	0,05
Атомная абсорбция с предварительной твердофазной экстракцией	0,05
Индуктивно-связанная плазма с генерированием гидридов мышьяка	0,02
Газофазная хемилюминесценция	0,05
Инверсионная вольтамперометрия	1,0
Инверсионная хронопотенциометрия	0,5

Результаты анализа водной вытяжки приведены в таблице 5.3, в которой для сравнения показаны результаты измерений мышьяка водной вытяжки из пористого стеклокомпозита (образец 1), а также сточных вод предприятия, по производству полупроводниковых изделий г. Томска (образец 2).

Таблица 5.3 – Результаты испытаний на мышьяк

№ образца	Водная вытяжка из	НД на методику измерения	Количество мышьяка, мг/дм <sup>3</sup>
1	стеклокомпозита	ГОСТ 27753.2-88	9,35
2	сточных вод предприятия	М-03-505-119-08 (ФР.1.31.2016.22894)	21,8

Согласно СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"[158] величина ПДК мышьяка зависит от вида почвы и составляет 2 мг/кг для песчаных и супесчаных почв, 5 мг/кг для кислых и 10 мг/кг для нейтральных почв. Таким образом, содержание мышьяка, который переходит из стеклокомпозита в водную вытяжку составляет 9,35 мг/дм<sup>3</sup>, что не превышает предельно допустимых концентраций для кислых и нейтральных почв и в два раза ниже по сравнению с содержанием мышьяка, который присутствует в сточных водах предприятия.

Оценка воздействия композита на биологические объекты проводилась в соответствии с требованиями СП 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления» [159] путем взаимодействия тест-объекта *Daphnia magna* (рисунок 5.3) с полученной водной вытяжкой. Результатами биотестирования является оценка выживаемости тест-объектов за определенные промежутки времени.

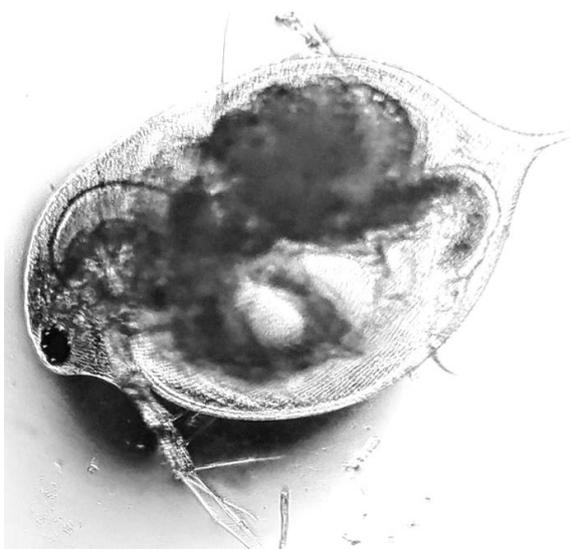


Рисунок 5.3 – Тест-объект ракообразная *Daphnia magna*

Опыт, поставленный на тест-объектах дафнии (*Daphnia magna*) с водным экстрактом исследуемого материала, дал результаты, приведенные в таблице 5.4. Установлено, что 100 % водная вытяжка оказывает вредное воздействие на гидробионтах через 48 часов (процент погибших дафний равен 58,9).

Разведение экстракта в пять раз снизило токсическое действие воды на дафний. Среднее количество тест-объектов, не выживших в тестируемой воде, снизилось до 12 % через 48 часов. Согласно рекомендациям СП 2.1.7.1386-03, разведение экстракта менее чем 10 раз, вызывающее гибель 50 % всех взятых дафний, соответствуют малоопасным отходам (4 класс опасности).

Таблица 5.4 – Результаты оценки биологической стойкости водной вытяжки из стеклокомпозита с добавкой арсенида галлия

Время от начала биотестирования, час	Количество выживших дафний (ср. ариф. по параллельным сериям)	Смертность дафний в опыте, в % к контролю
12	6,7	33,0
24	5,7	43,0
36	4,7	47,8
48	3,7	58,9
60	2,7	66,3

Следует учесть, что арсенид галлия при повышенных температурах (более 300°C) переходит в высокотоксичную газообразную форму (арсин). Поэтому, недопустимо использовать при получении и эксплуатации стеклокомпозита с добавкой арсенида галлия высокие температуры. Данная особенность учитывается при реализации технологии «холодного вспенивания» (раздел 5.1).

Получаемый и эксплуатируемый при температуре не более 100 °С пористый стеклокомпозит не опасен по химическим и биологическим показателям.

## ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Разработанная низкотемпературная ( $65 \pm 5$  °С) технология пористого стеклокомпозита с радиопоглощающими свойствами включает подготовку сырьевых компонентов и стадию получения готового материала. Предварительная подготовка включает помол порошка стекла до удельной поверхности  $350 \text{ м}^2/\text{кг}$ , активацию алюминиевой пудры и корректировку жидкого стекла до силикатного модуля 2,5 и динамической вязкости 0,04 Па·с. Процесс получения материала включает подогрев порошка стекла и жидкого стекла до температуры  $35 \pm 5$  °С с последующим перемешиванием всех компонентов и заливкой в формы, сушкой при  $65 \pm 5$  °С, охлаждением до комнатной температуры и механической обработки.

2. Содержание мышьяка, которое переходит из стеклокомпозита с добавкой арсенида галлия в водную вытяжку, по данным атомно-эмиссионной спектроскопии составляет  $9,35 \text{ мг}/\text{дм}^3$ , что не превышает величину ориентировочно допустимых концентраций химических вещества для кислых и нейтральных почв, согласно рекомендаций СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания".

3. Разведенный в пять раз экстракт водный вытяжки, приготовленный для композита с добавкой арсенида галлия, приводит к 12 % гибели тест-объектов дафнии (*Daphnia magna*) через 48 часов, что соответствует 4 классу опасности материала, согласно рекомендациям СП 2.1.7.1386-03 «Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления».

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Получение пористой структуры радиопоглощающего стеклокомпозита при температуре не более 70 °С со средним размером пор порядка 2 мм на основе композиции, включающей жидкое стекло, порошок стекла и газообразователь, возможно при водотвердом соотношении 0,35, модуле жидкого стекла 2,5, удельной поверхности порошка не менее 350 м<sup>2</sup>/кг, что обусловлено условиями оптимальной вязкости композиции для вспенивания при температуре 65±5 °С.

2. Жидкое натриевое стекло с силикатным модулем 2,8 при температуре 20–23°С в состоянии покоя имеет, по методу Брукфильда, значение вязкости 0,15 Па·с и относится к неньютоновскому дилатантному материалу со свойствами реопексии. Жидкостекольная композиция базового состава в аналогичных условиях имеет значение вязкости 2,5 Па·с и относится к неньютоновскому псевдопластичному материалу с токситропными свойствами.

3. Полученный по низкотемпературной технологии при температуре 65 ± 5 °С из композиции, включающий 57 ± 3 мас. % порошка стекла, 35 ± 1 мас. % жидкого натриевого стекла с силикатным модулем 2,5, 1 мас. % гидрофильной алюминиевой пудры, пористый материал обладает следующими свойствами: плотность 420 кг/м<sup>3</sup>, прочность от 0,9 МПа, пористость 57 %.

4. Температурный режим получения пористого композита, установленный с использованием метода полного факторного эксперимента, включает: предварительный подогрев порошка стекла и жидкого стекла до температуры 35 ± 5 °С; процесс вспенивания и отверждение структуры при 65±5 °С, охлаждение до комнатной температуры 20 ± 5 °С и выдержку в течении 24 часов. Данные условия обеспечивают вспенивание композиции за счет реакции газообразования с дисперсной алюминиевой пудрой и ее отверждение вследствие вывода коллоидной системы из равновесия, образования кремнегеля и дегидратации кристаллогидратов силиката натрия при сушке.

5. Добавки полупроводникового типа влияют на процесс вспенивания в зависимости от их количества и дисперсности, что обусловлено изменением

вязкости системы и дополнительным газообразованием за счет реакции взаимодействия карбида кремния с гидроксидом натрия. С увеличением размера частиц от 6 мкм (SiC) до 160 мкм (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) коэффициент вспенивания уменьшается со 175 % до 20 %. Максимальное количество добавки в составе композита составляет 30 % для SiC, 20 % для GaAs и 10 % для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

6. Введение в жидкостекольную матрицу дисперсного наполнителя в виде полупроводниковых соединений за счет стеклопорошка приводит к увеличению коэффициента прочности пористого стеклокомпозита с величины 0,2 для образца без добавок, до 0,4 с добавкой карбида кремния в количестве 30 %, что обусловлено армирующей ролью игольчатых кристаллов SiC.

7. Полученный пористый стеклокомпозит с пористостью  $80 \pm 2$  %, со средним размером пор до 3 мм является эффективным радиопоглощающим материалом в диапазоне крайневысоких миллиметровых частот. Значение коэффициента поглощения стеклокомпозита толщиной 2 мм в диапазоне частот 120 – 250 ГГц составляет от 74 до 95 % в зависимости от среднего размера пор.

8. Наиболее предпочтительной для поглощения волн коротковолнового диапазона КВЧ (190–250 ГГц) является структура со средним размером поверхностных пор не более 1,6 мм, для длинноволнового диапазона (120–180 ГГц) – не более 3 мм. Пористый стеклокомпозит с поверхностными порами, включающими все рассматриваемые размеры, эффективно поглощает ЭМИ в диапазоне частот 120–250 ГГц.

9. Исследуемые добавки полупроводникового типа по увеличению коэффициента поглощения электромагнитных волн в диапазоне 120-250 ГГц располагаются в следующий ряд: GaAs – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – SiC. Максимальный эффект поглощения излучения стеклокомпозитом с карбидом кремния обусловлен его максимальной концентрацией (30 мас. %) против 10 и 20 % для Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и GaAs, высокой пористостью (87 %) и средним размером пор до 2,4 мм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Объект исследования данной работы – пористый стеклокомпозит, полученный на основе жидкостекольной матрицы с наполнителем из стеклопорошка и дисперсной добавки полупроводникового типа.

Научными результатами работы являются разработанные научные положения по созданию пористых стеклокомпозитов по низкотемпературной технологии с радиопоглощающими свойствами. Установленные физико-химические процессы формирования пористой структуры стеклокомпозита и результаты исследования его структурных особенностей с использованием рентгенофазового анализа и электронной микроскопии показывают, что материал представляет собой преимущественно аморфную фазу с присутствующими кристаллическими частицами полупроводникового типа. Введение добавок повышает эффективность поглощения стеклокомпозита электромагнитных излучений в диапазоне 120 – 250 ГГц и увеличивает прочностные характеристики материала.

Преимуществом композита в технологическом плане является низкая температура получения (до 70 °С), применение относительно недорогих сырьевых материалов, включая стеклобой, жидкое стекло, порошок карбида кремния. Достоинством материала является его неорганическая основа, т.е. экологическая и пожарная безопасность. Пористый стеклокомпозит рекомендуется использовать в условиях пониженной влажности, например в качестве радиопоглощающего материала при изготовлении безэховых камер.

Пористый стеклокомпозит может служить основой для создания эффективных широкополосных поглотителей ЭМИ, включая крайне высокочастотный диапазон. Полученные результаты трансформируются на пористые стеклокомпозиты высокотемпературного вспенивания с целью повышения водостойкости материала.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Полифункциональные пеноматериалы на основе стекла и керамики: синтез, свойства, применение / [В.Е. Маневич и др.]. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 338 с.
2. Сулименко, Л.М. Общая технология силикатов: учебник / Л.М. Сулименко. – Москва: ИНФРА-М, 2020. – 336 с.
3. Суворова, О.В. Использование отходов и побочных продуктов переработки апатитонефелиновых и эвдиалитовых руд для получения теплоизоляционных пеностеклокристаллических материалов /О.В. Суворова, Н.К. Манакова // Вестник МГТУ. – 2017. – Т. 20. – № 1/2. – С. 189-196.
4. Deysel, H.M. Glass foams from acid-leached phlogopite waste / H.M. Deysel, K. Berluti, B.J. du Plessis // Journal of Materials Science. – 2020. – № 55. – P.8050-8060.
5. Шелковникова, Т.И. Проблемы и перспективы сбора и переработки боя стекла и применение изделий на его основе / Т.И. Шелковникова, Е.В. Баранов, С.В. Черкасов, Е.А. Пряженцева // Воронежский государственный технический университет. – 2019. – №9. – С.14-21.
6. Attila, Y. Foam glass processing using a polishing glass powder residue / Y. Attila, M. Güden, A. Taşdemirci // Ceramics International. – 2013. – № 39. – P. 5869-5877.
7. Zhu, M. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass / M. Zhu // Construction and Building Materials. – 2016. – Vol. 112. – P. 398-405.
8. Chen, X. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent / X. Chen, A. Lu, G. Qu // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39. – N 2. – P. 1923- 1929.
9. Guo, Y. Novel glass ceramic foams materials based on red mud / Y. Guo // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 6677- 6683.
10. Pontsho, L. E-waste management in South Africa: Case study: Cathode ray tubes recycling opportunities / L. Pontsho, S. Ndabenhle // Recycling. – 2017. – Vol. 2. – 16 p.
11. Rinc, A. Recycle of inorganic waste in monolithic and cellular glass-based materials for structural and functional applications / A. Rinc, M. Marangoni, S. Cetin, E. Bernardo // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2016.
12. Kubaski, E.T. Glass foam of macroporosity using glass waste and sodium hydroxide as the foaming agent / E.T. Kubaski, T. Sequinel, S.A. Pianaro et al. // Ceramics International. – 2013. – № 39(3). – P. 2423-2430.

13. Petersen, R.R. Foam glass for construction materials: foaming mechanism and thermal conductivity: essay dis. for a job. scientist step. cand. technical science / Petersen R.R.; Department of Chemistry and Bioscience Aalborg University, Denmark. – Denmark: 2015. – 75 p.
14. Никонов, А.С. Разработка теплоизоляционного материала с высокими эксплуатационными свойствами из отходов листового стекла: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.23.05 / Никонов А.С.; Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ). – Владимир: 2017. – 155 л.
15. Грушко, И.С. Обоснование и проектирование составов теплоизоляционного материала (пеностекла) с использованием вторичных ресурсов / И.С. Грушко, Г. Скибин, Е. Дружинина // Строительство и техногенная безопасность. – 2019. – №15 (67). – С. 87-100.
16. Середкин, А. А. Исследования по получению пеностекла на основе шлака Красноярской ТЭЦ-2 / А. А. Середкин, С. А. Ракшов, И. С. Ворошилов // Молодёжь и наука: Сборник материалов VIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных, посвященной 155-летию со дня рождения К. Э. Циолковского. — Красноярск: Сибирский федеральный ун-т. – 2012. – 4 с.
17. Ворошилов, И.С. Теплоизоляционный материал из вторичного сырья / И.С. Ворошилов, С.А. Ракшов, Д.А.Лапашниченко // Молодёжь и наука: сборник материалов VII Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 50-летию первого полета человека в космос. – Красноярск: Сибирский федеральный ун-т. – 2011. – 2 с.
18. Дамдинова, Д.Р. Влияние состава на структуру и свойства пеностекол с использованием золошлаковых отходов ТЭЦ / Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов, П.К. Хардаев и др. // Научное обозрение. – М.: Наука образования, 2016. – №10. – С.47-55.
19. Kahina, C. Granulated foam glass based on mineral wastes used for building materials / C. Kahina, D. Aboutaleb, B. Safi et al. // – 2017. – Vol.24. – P. 281- 294.
20. Ji, R. Utilization of mineral wool waste and waste glass for synthesis of foam glass at low temperature / R. Ji, Y. Zheng, Z. Zou // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol.215. – P. 623- 632.
21. Kazmina, O.V. Using quartzofeldspathic waste to obtain foamed glass material / O.V.Kazmina, A.Y.Tokareva, V.I.Vereshchagin // Resource-Efficient Technologies. – 2016. – Vol.2. – P. 23- 29.
22. Лотов, В. А. Получение пеностекла на основе природных и техногенных алюмосиликатов / В. А. Лотов // Стекло и керамика. – 2011. – № 9. – С. 34 – 37.

23. Стратегия развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2020 года: распоряжение Правительства РФ от 25.01.2018 № 84-р.
24. Анализ рынка переработки стеклобоя (отходов стекла) в России // Маркетинговое исследование рынка. – 2019. – 101 с.
25. Pat. EP2697179A1 United States. Method for producing foam glass by recycling a waste glass. Application 02.04.2012. Publication 19.02.2014. – 7р.
26. Бобович, Б.Б. Утилизация автомобильных стекол / Б.Б. Бобович // Вестник транспорта. – Москва. – 2019. – №9. – С.41- 44.
27. Москвичёв, М.И. Пеностекломатериалы на основе стекольных отходов бытового и промышленного происхождения и силикатов щелочных металлов / М.И. Москвичёв, В.Е. Гайшун, В.В. Сидский и др.// Проблемы физики, математики и техники. – 2019. – № 4 (41). – С. 102–105.
28. Булгаков, А.С. Пеностекло на основе боя термостойких стекол / А.С. Булгаков, Н.И.Минько // Сборник статей по материалам III международной научно-практической конференции. В 4-х частях. – 2017. – С. 152-162.
29. Khamidulina, D.D. Foam glass production from waste glass by compression / D. D. Khamidulina, S. A. Nekrasova, K. M. Voronin // Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol.262. – 5р.
30. Вайсман, Я.И. Научные и технологические аспекты производства пеностекла / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, П.А. Кетов // Физика и химия стекла. – 2015. – №2. – С. 214-221.
31. Вайсман, Я.И. Вторичное использование пеностекла при производстве пеностеклокристаллических плит / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, П.А. Кетов // Строительные материалы. – 2017. – №5. – С. 56- 59.
32. Кетов, П.А. Разработка экологически безопасного энергоэффективного строительного ячеистого материала, соответствующего принципам зеленого строительства / П.А. Кетов // Вестник МГСУ. – 2018. – № 3(114). – С. 368- 377.
33. Goltsman, B.M. Production of foam glass materials from silicate materials by hydrate mechanism / B.M. Goltsman, L.A. Yatsenko, N.S. Goltsman // Solid State Phenomena. – 2020. – Vol. 299. – P.293- 298.
34. Яценко, Е.А. Физико-химические исследования и оценка пригодности диатомита Черноярского месторождения для синтеза пеностекла / Е.А. Яценко, В.А. Смолий, А.А. Чумаков // Пром-инжиниринг. Труды V Всероссийской научно-технической конференции. – 2019. – С. 214-218.

35. Береговой, В.А. Пеностекло на основе кремнистых опок / В.А. Береговой, Д.С. Сорокин // Образование и наука в современном мире. Инновации. –2016. – С.157-163.
36. Жималов, А.А. Использование аморфных кремнистых пород – опок для получения пеностекла с пониженной температурой плавления // Стекло и керамика. – 2017. – № 1. – С. 14-16.
37. Анчилов, Н.Н. Пеностекло на основе местного глинистого сырья и стеклобоя: структура и свойства / Н.Н. Анчилов, Д.Р. Дамдинова, В.Е. Павлов // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2017.– №2-3. – 9 с.
38. Стороженко, Г.И. Перспективы производства гранулированного пеностекла на основе кремнеземистых пород южного Урала / Г.И. Стороженко, Л.К. Казанцева, Г.С. Гритчин // Актуальные вопросы современного строительства промышленных регионов России. Труды II Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2019. – С.76-79.
39. Кетов, А.А. Пеностекло – технологические реалии и рынок / А.А. Кетов, А.В. Толмачев // Строительные материалы – 2015. – № 11. – С.17- 31.
40. Семейных, Н.С. Анализ использования различных сырьевых компонентов в производстве гранулированного пеностекла / Н.С. Семейных, Г.В. Сопегин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2017. – Т. 8. – № 1. – С. 60–74.
41. Корнеев, В.И. Растворимое и жидкое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
42. Гольцман, Б.М. Исследование возможности использования мела как интенсификатора вспенивания при синтезе пеностекольных материалов / Б.М. Гольцман, В.С. Геращенко, Н.Ю. Комунжиева, Л.А. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2019. – С. 82- 86.
43. Пат. 2701951 С1 Российская Федерация. Способ получения пеностекла / Лазарев Е.В. Заявлено 09.07.2019. Опубликовано 03.10.2019. – 11 с.
44. Никонов, А.С. Разработка теплоизоляционного материала с высокими эксплуатационными свойствами из отходов листового стекла: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн.наук: 05.23.05 / Никонов А.С.; Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ). – Владимир: 2017. – 155 л.
45. Козлова, В. В. Разработка составов и технологии производства гранулированного пеностекла на основе отсевов сортировки стеклобоя / В. В. Козлова // 70-я научно-техническая

конференция учащихся, студентов и магистрантов, Минск: сборник научных работ: в 4 ч. Ч. 2. – Минск: БГТУ, 2019. – С. 452-456.

46. Апкарьян, А.С. Пористые стеклокерамические материалы, модифицированные легкоплавкими и органическими добавками машиностроительного назначения: получение, структура и теплофизические свойства: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.16.09 / Апкарьян А.С.; Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. – Томск: 2018. – 373 л.

47. Гольцман, Б.М. Вспенивание стекольной фракции твердых коммунальных отходов с использованием органических парообразователей / Б.М. Гольцман, Е.А. Яценко, Н.Ю. Комуничева и др. // Современные проблемы экологии. Доклады XXII международной научно-практической конференции. – 2019. – С. 27-29.

48. ГОСТ 33949-2016 Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений. Технические условия (Переиздание). – М.: Стандартинформ, 2019.– 27 с.

49. ГОСТ 33676-2015 Материалы и изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений. Классификация. Термины и определения (с Поправкой). – М.: Стандартинформ, 2018.– 6 с.

50. Грешнов, В.А. Пеностекло как перспективный теплоизоляционный материал. Передовые инновационные разработки. Перспективы и опыт использования, проблемы внедрения в производство / В.А. Грешнов // Сборник научных статей по итогам четвертой международной научной конференции. – М.: Конверт, 2019. – С. 233-235.

51. Коган, В.Е. Использование пеностекла и полимерных материалов в качестве эффективных нефтесорбентов / В.Е. Коган, П.В. Згонник, Д.О. Ковина и др. // Стекло и керамика. – 2013. – №12. – С. 3-7.

52. Dawe, A. An integrated approach to market development for glass cullet / A. Dawe, E. Ribbans // Sustainable Waste Management: Proceedings of the International Symposium 9–11 September. – 2003. – P. 135–145.

53. Вайсман, Я.И. Применение гранулированных пеностеклянных сорбентов для ликвидации последствий загрязнения водных объектов жидкими нефтехимическими продуктами / Я.И. Вайсман, А.А. Кетов, Ю.А. Кетов и др. // Нефтяное хозяйство. – 2016. – № 2. – С.118-119.

54. Rincón, A. Functional glass-ceramic foams from 'inorganic gel casting' and sintering of glass/slag mixtures / A. Rincón, D. Desideri, E. Bernardo // Journal of Cleaner Production. – 2018. – Vol. 187. – P. 250-256.

55. Сопегин, Г.В. Анализ существующих технологических решений производства пеностекла / Г.В. Сопегин, Д.Ч. Рустамова, С.М. Федосеев // Вестник МГСУ. – М.: Национальный

исследовательский Московский государственный строительный университет. – 2019. – Т.14. – № 12. – С. 1584-1609.

56. Chernov, A.D. Optimization of foam glass production technologies taking into account economic indicators / A.D. Chernov, E.O. Bezverkhova, V.S. Semenov // Construction — the formation of living environment: XXI Int. scientific conf. on advanced in civil engineering: mat. sem. “Youth Innovation”. – 2018. – Moscow: Publishing House MISI — MGSU. – P. 193-195.

57. Santos, P. Sustainable glass foams produced from glass bottles and tobacco residue // P. Santos, A. Priebnow, S. Arcaro // Materials Research. – 2019. – 7 p.

58. Пат. 006101087 МПК C03B 19/00 Российская Федерация. Способ изготовления долговечных водонепроницаемых пеностекла и пенопластмасс / Климов А.А., Климов Д.А., Климов Е.А., Климова Т.В. Заявлено 17.01.2006. Опубликовано 03.10.2019. – 1с.

59. Vandeperre, L. Production of lightweight fillers from waste glass and paper sludge ash / L. Vandeperre, C. Cheeseman // Waste and Biomass Valorization. – 2015. – Vol. 6. – P.875- 881.

60. Пат. № 2478586 Российская Федерация. Способ получения теплоизоляционного материала и шихта для его изготовления / Лотов В.А., Кутугин В.А. Заявлено 07.07.2011. Опубликовано 10.04.2013. – 6 с.

61. Pat. US3574583A United States. Process for preparing foam glass insulation / Goldsmith A. Publication 1968. – 5 p.

62. Пат. 2695429 Российская Федерация. Способ получения пеностекла / Онищук В.И., Гливуц А.С., Гливуц Е.В. и др. Заявлено 21.11.2018. Опубликовано 23.07.2019.

63. Вайсман, Я.И. Особенности химии газообразования при одностадийном синтезе пеностекла из гидроксида и нитрата натрия / Вайсман Я.И., Кетов Ю.А., Корзанов В.С. и др. // Строительные материалы. – 2018. – №11. – P.64-67.

64. Ивлева, И.А. Технология материалов / И.А. Ивлева, Н.П. Бушуева, О.А. Панова. – Белгород: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2014. – 100 с.

65. Rivard, P. Assessing alkalisilica reaction damage to concrete with non-destructive methods: From the lab to the field / P. Rivard, F.Saint-Pierre // Construction and Building Materials. – 2009. – Vol. 23. – Issue 2. – P. 902-909.

66. Kim, Y. Produce foam glass crystalline Insulating material based on anthropogenic raw materials in Kazakhstan according China’s experience / Y. Kim, C. Sun // International Journal of Structural and Civil Engineering Research. – 2017. – Vol. 6. – № 2. – P.159-163.

67. Демидович, Б.К. Пеностекло / Б.К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.

68. Pat.CN102863143B China. Die-free method foam glass continuous foaming device and foaming process / Publication 2012. – 10 p.

69. Пат. RU 2698388 С1 Российская Федерация. Способ изготовления гранулированного пеностекла / Фуников И.М., Самусь Н.В. Заявлено 11.07.2018. Опубликовано 26.08.2019. – 10 с.
70. Апкарьян, А.С. Управление физико-химическими процессами вспучивания и порообразования стеклокерамических гранул – гранулированной пеностеклокерамики / А.С. Апкарьян // Экология промышленного производства. – 2016. – С. 8-11.
71. Marinov, M. Granulated foam glass production, physical and mechanical properties / M. Marinov, L. Lakov, Kr. Toncheva // Machines. Technologies. Materials. – 2016. – Vol. 10. – Issue № 12. – P. 42-44.
72. Китайгородский, И.И. Справочник по производству стекла / И.И. Китайгородский, С.И. Сильвестровича. – М.: Госстройиздат, 1963. – С. 487–496.
73. Кетов А.А. Экономика вторичного использования отходов стекла / А.А. Кетов // Твердые бытовые отходы. – М.: Отраслевые ведомости. – 2018. – № 2(140). – С. 17-21.
74. Минько, Н.И. Инновации в технологии стекла / Н.И. Минько, К.Н.Гридякин // Сб. Международной научно-практической конференции «Научоемкие технологии и инновации». Направление «Инновации в технологии пеностекла». Часть 1, Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – С.244-255.
75. Сопегин, Г.В. Перспективы применения пеностекла в строительстве / Г.В. Сопегин // Современные технологии в строительстве. Теория и практика. – Пермь: Пермский национальный исследовательский политехнический университет. – 2017. – Т.№2. – С. 418-424.
76. Докучаев, В.С. Электротехнология интенсификации процесса получения пеностекла СВЧ энергией // В.С. Докучаев, В.Ю. Кожевников // Вопросы электротехнологии. – Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. – 2017. – №2. – С. 43-49.
77. Бессмертный, В.С. Разработка устройства для получения блочного пеностекла // В.С. Бессмертный, А.О. Самсонова // Молодежь в науке и предпринимательстве. Сборник научных статей VIII международного форума молодых ученых, посвященного 55-летию университета. – Гомель: Белорусский торгово-экономический университет потребительской кооперации. – 365-368 р.
78. Терещенко, И.М. Состояние и перспективы развития производства стекловидных вспененных теплоизоляционных материалов /И. М. Терещенко [и др.] // Стекло и керамика. – 2017. – № 6. – С. 29-32.
79. Токарева, А. Ю. Энергосберегающая технология получения пеностекла на основе отходов обогащения медно-цинковой руды / А. Ю. Токарева, Ж. С. Нугужинов, В. И. Федорченко; науч. рук. О. В. Казьмина // Проблемы геологии и освоения недр : труды XX

Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск: в 2 т. – Томск: Изд-во ТПУ. – 2016. – Т. 2. – С. 677-678.

80. Строительство — формирование среды жизнедеятельности: XXI Международная научная конференция [Электронный ресурс]: сборник материалов семинара «Молодежные инновации» (г. Москва, 25–27 апреля 2018 г.) / М-во образования и науки Росс. Федерации, Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. — Электрон. дан. и прогр. (6 Мб). — Москва: Издательство МИСИ–МГСУ, 2018. — Режим доступа: <http://mgsu.ru/resources/izdatelskayadeyatelnost/izdaniya/izdaniya-otkr-dostupa/> — Загл. с титул. экрана.

81. Гаркави, М. С. Влияние технологических параметров подготовки шихты на свойства пеностекла / М.С. Гаркави, О.К. Мельчаева, А.И. Назарова // Стекло и керамика. – 2011. – № 2. – С. 3- 7.

82. Шацких, Е.С. Применение гранулированного пеностекла в качестве покрытия зеркала испарения нефтяных резервуаров / Е.С. Шацких, С.Н. Левин, В.М. Писаревский // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – М.: Обракадемнаука. –2018.– № 4. – С. 17-21.

83. Пат. RU 2627789 С1 Российская Федерация. Шихта для получения пеностекла / Субботин А.И., Кузнецова О.В., Е.А. Лазарева. Заявлено 26.05.2016. Опубликовано 11.08.2017. – бс.

84. Caniato, M. Thermal and acoustic numerical simulation of foams for constructions / M. Caniato, G. Kyaw Oo D'Amore, J. Kašpar // Foams - Emerging Technologies [Working Title]. – 2020.

85. Saakyan, E. New energy efficient technology of cellular glass / E. Saakyan, A. Arzumanyan, G. Galstyan // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 828. – P. 146-152.

86. Яценко, Е.А. Применение компьютерных технологий для моделирования процессов формирования пористой структуры пеностекла / Е.А. Яценко, Б.М. Гольцман, Л.А. Яценко и др. // Стекло и керамика. – М.: Ладья. – 2017. – №8. – С.9-11.

87. Федосеев, С.В. Разработка комплексного подхода к математическому моделированию процесса термической обработки пеностекольной шихты / С.В. Федосеев, М.О. Баканов // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии. – Йошкар-Ола: Поволжский государственный технологический университет. – 2017. – №2. – С. 95-100.

88. Рынок пеностекла в России - 2019. Показатели и прогнозы. Режим доступа: <https://marketing.rbc.ru/research/36340/>.

89. Бойков, А.А. Нанокompозиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для комплексной радио-, и радиационной защиты. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн.наук:

05.16.08 / Бойков А.А.; Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС». – Москва: 2016. – 141 л.4.

90. Аскерова, М.А.К. Источники электромагнитного излучения и их негативное влияние на здоровье человека / М.А.К Аскерова, Т.Р.О. Тарвердиев, А.Г.О.Абдуллаев // EUROPAISCHE FACHHOCHSCHULE. – Штутгарт: ORT Publishing. – 2016. – №1. – С. 39-41.

91. Звягина Л.Н. Электромагнитная безопасность жителей городов / Л.Н. Звягина, Н.В. Мозговой, В.В. Ефремов / Информационные технологии в строительных, социальных и экономических системах. – Воронеж: Воронежский государственный технический университет. – 2020. – №1 (19). – С. 125-128.

92. Кечиев, Л.Н. Экранирование радиоэлектронной аппаратуры. Инженерное пособие / Л.Н. Кечиев. – М.: Грифон, 2019. – 720 с.

93. Николайчук, Г.А. Опыт разработки и перспективы применения широкодиапазонных радиопоглощающих материалов для объектов наземной техники. Г.А. Николайчук, О.Ю. Мороз, К.Ю. Пригодич / Актуальные проблемы защиты и безопасности. Труды XXII Всероссийской научно-практической конференции РАРАН. – 2019. – С. 119-125.

94. Delfini, A. Advanced radar absorbing ceramic-based materials for multifunctional applications in space environment / A. Delfini, M. Albano, A. Vricella et al. // Materials (Basel). – 2018. – № 11 (9).

95. Vinoy, K.J. Trends in radar absorbing materials technology / K.J. Vinoy, R.M. Jha // Sedhana. – Printed in India. – 1995. – Vol.2. – P. 5. – P. 815-850.

96. Gonschorek, K.H. Electromagnetic compatibility for device design and system integration/ K.H. Gonschorek, Vick R. – Springer. – 2009. – 482 p.

97. González, M. Electromagnetic shielding materials in GHz range / M. González, J. Pozuelo, J. Baselga // The Chemical Record. – 2018. – № 18 (7-8).

98. Bollen, P. Processing of a new class of multifunctional hybrid for electromagnetic absorption based on a foam filled honeycomb / P. Bollen, N. Quievy, C. Detrembleur et al. // Materials & Design. – 2016. – Vol. 89. – P. 323-334.

99. Zheng, Q. Hierarchical lattice composites for electromagnetic and mechanical energy absorptions / Q. Zheng, F. Hualin, L. Jun et al. // Composites Part B: Engineering. – 2013. – Vol. 53. – P. 152-158.

100. Chenyu, L. Electromagnetic wave absorption of silicon carbide-based materials / L. Chenyu, Y. Dawei, W. Donald et al. // Electromagnetic wave absorption of silicon carbide-based materials. – RSC Advances. – 2017. – I.№2.

101. Савельев, А.П. Применение сотовых и ячеистых конструкций для защиты от шума на предприятиях перерабатывающей отрасли АПК / А.П. Савельев, А.Н. Скворцов, С.А. Еналеева, С.В. Глотов // Вестник Мордовского университета. – Саранск: Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва. – 2017. – Т.№27. – №2. – С. 215-223.
102. Vergara, D.E.F. Frequency selective surface properties of microwave new absorbing porous carbon materials embedded in epoxy resin / D.E.F. Vergara, B.H.K. Lopesa, S.F. Quirino et al. // Materials Research. – 2019. – Vol. 22.
103. Kazmina, O. Porous material for protection from electromagnetic radiation / O. Kazmina, M. Dushkina, V. Suslyayev et al. // International Conference on Physical Mesomechanics of Multilevel Systems 2014. – 2014. – P. 241-244.
104. Wei, H. Effect of porous structure on the microwave absorption capacity of soft magnetic connecting network Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni film / H. Wei, L. Cheng, D. Shchukin // Materials. – 2020. – № 13 (7). – 15 p.
105. González, M. Carbon nanotube scaffolds with controlled porosity as electromagnetic absorbing materials in the gigahertz range / M. González, M. Crespo, J. Baselga et al. // Nanoscale. – 2016. – № 8 (20). – P.10724-10730.
106. Пат. RU 176967 U1 Российская Федерация. Радиоэлектронный модуль со скрытой поликристаллической меткой из феррита / Горелова В.В., Нефедова М.А., Семенов А.В. и др. Заявлено 06.03.2017. Опубликовано 05.02.2018. – 8с.
107. Девин, К.Л. Перспективы применения радиопоглощающих материалов для обеспечения электромагнитной совместимости бортового радиоэлектронного оборудования / К.Л. Девин, А.С. Агафонова, И.И. Соколов // Защитные и функциональные покрытия. Труды ВИАМ. – 2020. – №8 (90). – С. 94-100.
108. Семкин, А.О. Влияние антипиреновых пропиток на свойства радиопоглощающих материалов на основе эластичного пенополиуретана / А.О. Семкин, П.М. Висах, И.А. Резаев и др. // 28-я международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (КРЫМИКО'2018). – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Севастопольский государственный университет". – 2018. – С. 849-855.
109. Леухин, С.А. Исследование многослойных радиопоглощающих материалов с введенным полимерным волокном / С.А. Леухин, Н.В. Соннов, А.С. Мигненко // Наука настоящего и будущего. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина). – 2019. – Т.3. – С.26-28.

110. Латыпова, А. Ф. Анализ перспективных радиопоглощающих материалов / А.Ф. Латыпова, Ю.Е. Калинин // Вестник Воронежского государственного технического университета. – Воронеж. – 2012. – №6. – С. 70–76.
111. Яценко, О.Б. Основы физики и химии полупроводников. Часть II. Учебное пособие для вузов / О.Б. Яценко, И.Г. Чудотворцев, М.К.Шаров. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2007. – 51 с.
112. Родо, М. Полупроводниковые материалы / М.Родо// Пер.с франц. – М.: Металлургия, 1971.
113. Семериков, И.С. Физическая химия строительных материалов: учеб. пособие / И.С. Семериков, Е.С. Герасимова. — Екатеринбург: Урал. ун-та, 2015. — 204 с.
114. Бобкова, Н.М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник / Н.М. Бобкова. – Минск: Выш. Шк., 2007. – 301 с.
115. Григорьев, П.Н. Растворимое стекло: (Получение, свойства и применение) / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. – Москва: Промстройиздат, 1956. – 443 с.: ил.; 23 см.
116. Случинская, И. А. Основы материаловедения и технологии полупроводников: учебник / И.А. Случинская. – М.: МИФИ, 2002 – 376 с.
117. Полищук, А. Полупроводниковые приборы на основе карбида кремния – настоящее и будущее силовой электроники / А. Полищук // Компоненты и технологии. – 2004. – №8. – С. 40-45.
118. Шаненков И. И. Плазмодинамический синтез дисперсных оксидов железа с высоким содержанием эpsilon фазы в высокоскоростной струе электроразрядной плазмы: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.14.12: 05.09.02 / И. И. Шаненков; Национальный исследовательский Томский политехнический университет; науч. рук. А. А. Сивков. — Томск, 2018. — 156 л.: ил.
119. Трушин, В.Г. Рентгеновский фазовый анализ поликристаллических материалов / В.Н. Трушин, П.В. Андреев, М.А. Фаддеев. Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 89 с.
120. Мони́на, Л. Н. Рентгенография. Качественный рентгенофазовый анализ: учебное пособие / Л. Н. Мони́на // Министерство образования и науки Российской Федерации, Тюменский государственный университет, Институт химии. — Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2016. — 120 с.
121. Страшко, А.Н. Термический анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной

энергетики» / А.Н. Страшко // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 16 с.

122. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 21 с.

123. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. – М.: Госстрой России, ГУП ЦПП, 2000. – 23 с.

124. ГОСТ 17177-94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. МНТКС - М.: ИПК Издательство стандартов, 1996. – 18 с.

125. Малявский, Н.И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н.И.Малявский // Российский химический журнал. – 2003. – т. XLVII. – №4. – С. 39-45.

126. Зайцева, Е.И. Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол / Е.И. Зайцева // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47. – №4. – С.26–31.

127. Дерябин, П.П. Технология ячеистых бетонов: методические указания к лабораторным работам. / П.П. Дерябин. – Омск: СибАДИ, 2009. – 32 с.

128. Красновский, Б. М. Выполнение бетонных работ: зимнее бетонирование. В 2 ч. Часть 2: учебное пособие для среднего профессионального образования / Б. М. Красновский. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва: Издательство Юрайт, 2019. – 231 с. –Текст: электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. – URL: <https://urait.ru/bcode/442514> (дата обращения: 06.08.2020).

129. Годымчук, А. Ю. Окисление нанопорошка алюминия в жидкой воде при нагревании / А. Ю. Годымчук, А. П. Ильин, А. П. Астанкова // Известия Томского политехнического университета [Известия ТПУ]. – 2007. – Т. 310. – № 1. – С. 102-104.

130. Тихомирова, И.Н. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Лабораторный практикум: учеб. пособие / И.Н.Тихомирова, А.В. Макаров, С.В. Кирсанова. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. – 92 с.

131. Илларионов, И. Е. Особенности применения жидкостекольных смесей / И.Е. Илларионов, Н. В. Петрова // Вестник ЧГПУ им. И. Я. Яковлева. – 2010. – № 4(68). – С. 62 – 70.

132. Лотов, В.А. Контроль процесса формирования структуры пористых материалов / В.А. Лотов. – Москва: Стройматериалы, 2000. – 36 с.

133. Шилл, Ф. Пеностекло / Ф. Шилл // – Москва, Издательство литературы по строительству, 1965. – 307 с.

134. Китайгородский, И.И., Кешишян, П.И. Пеностекло. – М.: Промстройиздат, 1953.- 132. С.

135. Каменский, С.П. Перлиты. – М.: Изд. по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1963. – 277 с.
136. Кумалагов, И.А. Пороки стекла, вызванные химическим взаимодействием / И.А. Кумалагов. Текст: электронный // International Institute of Care to Building [сайт]. – URL: <http://miuz.org/node/4299> (дата обращения: 01.10.2020).
137. Кутугин, В. А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук: спец. 05.17.11 / В. А. Кутугин; Томский политехнический университет (ТПУ) ; науч. рук. В. А. Лотов. — Томск, 2008. — 25 с. : ил.
138. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович // – М.: Госстройиздат, 1961. –234 с.
139. Лотов, В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учебное пособие / В.А. Лотов, В.А. Кутугин // Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 211 с.
140. Определение динамической вязкости на ротационном вискозиметре Brookfield RVDV-II+ Pro: Методическое указание / В.Е. Крупенникова, В.Д. Раднаева, Б.Б. Танганов // – Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2011. – 48с.
141. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Изд. Вища школа, 1975. – 139 с.
142. Перетрутов, А.А. Физико-химические и механические свойства пиритного огарка как сырья для производства красного железо-окисного пигмента и отмывка его от соединений цинка и меди / А.А. Перетрутов, Н.В. Ксандров, М.Н. Чубенко, П.П. Ким // Труды Нижегородского государственного технического университета им Р.Е.Алексеева. – 2010. – Т. 1. – №80. – 7 с.
143. Uwaechia, A. N. Comprehensive survey on mmWave communications for 5G wireless networks / A. N. Uwaechia, N. M. Mahyuddin // – 2020. – V.8. – P. 62367- 62414.
144. Seckin, S. Dielectric properties of low-loss polymers for mmW and THz applications / S. Seckin, N. K. Niru, K. Sertel // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. – 2019. – V.40. – P.557-573.
145. Dong, L. Conformal transparent metamaterials inducing ultra-broadband absorption and polarization conversion / L. Dong, Z. Binzhen, D. Junping // Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. – 2019. – V.40. – P.905-916.
146. Wu, T. The human body and millimeter-wave wireless communication systems: interactions and implications / T. Wu, T. S. Rappaport, C. M. Collins // IEEE International Conference on Communications (ICC), 2015. – 7 p.

147. Kuczmariski, M. Johnston Acoustic absorption in porous materials. M. Kuczmariski, C. James // Glenn Research Center. – Cleveland, 2011. – 27 p.
148. Короленко, А. В. Изучение и задание основных параметров модели пеностекла для защиты от полей электромагнитного излучения / А. В. Короленко // Электронный журнал. Автоматика. Автоматизация. Электротехнические комплексы и системы. – 2004. – № 2(14). – С. 37–45.
149. Короленко, А. В. Экранирование электромагнитных излучений в рабочей зоне судна с применением защитного экрана из пеностекла / А. В. Короленко, А. В. Букетов, Б. В. Малыгин, Е. И. Борисенко // Наук. вісн. ХДМА. – 2013. - № 2. - С. 111-118. - Библиогр.: 5 назв. - рус.
150. Пат. RU 2228565С1 Российская Федерация. Радиопоглощающее покрытие и способ его получения / Алексеев А.Г., Старостин А.П., Яковлев С.В. и др. Заявлено 19.12.2002. Опубликовано 10.05.2004. – 10 с.
151. Гульбин, В.Н. Радио- и радиационно-защитные композиционные материалы с наноструктурными наполнителями/ В.Н. Гульбин, Н.С. Колпаков, В.В. Поливкин // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. –Т. 10. – № 23 (150). – С. 43–51.
152. Мешков, А. В. Составы и технология получения пеностекла пониженной плотности на основе диатомитового сырья: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук : спец. 05.17.11 / А. В. Мешков ; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ) ; науч. рук. О. В. Казьмина. — Томск, 2013. — 22 с.: ил.
153. Пат. RU 2459769С2 Российская Федерация. Способ производства пеностекла / Зайцев М.П., Лоскутов В.И.. Заявлено 24.09.2010. Опубликовано 27.03.2012. – 9 с.
154. Елисеев, А.А. Функциональные наноматериалы: учебное пособие / А.А. Елисеев, А.В. Лукашин. – Москва: Физматлит, 2010. – 454 с. – Режим доступа: по подписке. – URL: <https://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=68876> (дата обращения: 01.02.2021). – ISBN 978-5-9221-1120-1. – Текст: электронный.
155. Брусенцов, Ю. А. Основы физики и технологии оксидных полупроводников: Учебное пособие / Ю.А. Брусенцов, А.М. Минаев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2002. – 80 с.
156. Мурзин, И. Ш. Исследование влияния гранулометрических характеристик функциональных наполнителей на свойства композиционных материалов / И. Ш. Мурзин. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. — 2016. — № 16 (120). — С. 16-21

157. Пат. RU 2737728 С1 Российская Федерация. Состав сорбента и способ его получения / Казьмина О.В., Семенова В.И., Скирдин К.В. Заявлено 03.06.2020. Опубликовано 02.12.2020. – 7 с.

158. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: СанПиН 1.2.3685-21.– Москва: 2021. – 469 с.

159. Санитарные правила по определению класса опасности токсичных отходов производства и потребления. СП 2.1.7.1386-03. – Москва: 2003. – 14 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

```

Program;
Const x1:array [1..2] of real=(20,100);
        x2:array [1..2] of real=(0,10);
        y1:array [1..4] of real=(0.13,0.24,0.31,0.1);
        y2:array [1..4] of real=(0.14,0.28,0.34,0.12);
        x1kod:array[1..4]of real=(-1,-1,+1,+1);
        x2kod:array[1..4]of real=(-1,+1,-1,+1);
        yr:array[1..4]of real=(0.135,0.26,0.325,0.11);
        n=4;
        m=2;
        Gt=0.907;
        Tt=2.78;
        Ft=6.59;

Var i:integer;
        ysr,S1:array[1..n] of real;
        x10,x20,dx1,dx2,S,S1max,G,Svos,Sb,b0,b1,b2,t0,t1,t2,b0y,b1y,b2y,F,Sost:real;

Begin
for i:=1 to m do
begin
x10:=(x1[2]+x1[1])/m;
x20:=(x2[2]+x2[1])/m;
end;
writeln('x10=',x10, ' x20=',x20);
writeln;

for i:=1 to m do
begin
dx1:=(x1[2]-x1[1])/m;
dx2:=(x2[2]-x2[1])/m;
end;
writeln('dx1=',dx1, ' dx2=',dx2);

for i:=1 to n do
begin
ysr[i]:=(y1[i]+y2[i])/m;
writeln('ysr[' ,i, ']=' ,ysr[i]);
end;
for i:=1 to n do

begin
S1[i]:=(sqr(y1[i]-ysr[i])+sqr(y2[i]-ysr[i]))/(m-1);
writeln('S1[' ,i, ']=' ,S1[i]);
end;

S:=0;
for i:=1 to n do
S:=S+S1[i];
writeln('S=',S);
S1max:=S1[1];
for i:=1 to n do
if S1[i]>S1max then S1max:=S1[i];
writeln('S1max=',S1max);

G:=S1max/S;
writeln('G=',G);
if G<Gt then
writeln('дисперсия однородна') else writeln('дисперсия неоднородна');

Svos:=S/n;

```

```

Writeln('Svos=',Svos);
Sb:=Svos/n;
Writeln('Sb=',Sb);

for i:=1 to n do
b0:=(ysr[1]+ysr[2]+ysr[3]+ysr[4])/n;
b1:=(-ysr[1]-ysr[2]+ysr[3]+ysr[4])/n;
b2:=(-ysr[1]+ysr[2]-ysr[3]+ysr[4])/n;
writeln('b0=',b0:5:2, ' b1=',b1:5:2, ' b2=',b2:5:2);

t0:=abs(b0)/Sb;
t1:=abs(b1)/Sb;
t2:=abs(b2)/Sb;
writeln('t0=',t0, ' t1=',t1, ' t2=',t2);
if t0 >Tt then b0y:=b0 else b0y:=0;
if t1 >Tt then b1y:=b1 else b1y:=0;
if t2 >Tt then b2y:=b2 else b2y:=0;
writeln('общий вид уравнения ', 'Yreg=',b0y:5:2, b1y:5:2, 'X1 ', b2y:5:2,'X2');

for i:=1 to n do
Sost:=(sqr(ysr[1]-yr[1])+sqr(ysr[2]-yr[2])+sqr(ysr[3]-yr[3])+sqr(ysr[4]-yr[4]));
writeln('Sost=',Sost);
F:=Sost/sqr(Svos);

writeln('F=',F);
if F<Ft then write('адекватное уравнение') else write ('неадекватное уравнение');

end.

x10=60 x20=5

dx1=40 dx2=5
ysr[1]=0.135
ysr[2]=0.26
ysr[3]=0.325
ysr[4]=0.110
S1[1]=5.00000E-05
S1[2]=0.00080
S1[3]=0.00045
S1[4]=0.0002
S=0.0015
S1max=0.0008
G=0.53333
дисперсия однородна
Svos=0.00038
Sb=9.375E-05
b0= 0.21 b1= 0.01 b2=-0.02
t0=2213.3
t1=106.7
t2=240.0
общий вид уравнения Yreg= 0.21 0.01X1 -0.02X2
Sost=0
F=0
адекватное уравнение

```

Общество с ограниченной ответственностью «Неоизол»

634539, Томская обл., Томский р-н, пос. Мирный, ул. Трудовая дом «9а», кв. 13 тел. +7-960-973-94-61, e-mail: [neoizol@mail.ru](mailto:neoizol@mail.ru)

ИНН/КПП 7014054337/701401001  
ОГРН 1107014001984  
ОКАТО 69254854001  
ОКПО 67014589  
ОКФС 16  
ОКОПФ 65  
ОКОГУ 49013  
ОКТМО 69654454

Банковские реквизиты:  
р/с: 40702810310000126764  
АО «Тинькофф Банк»  
БИК 044525974  
К/сч 30101810145250000974

АКТ

выпуска опытной партии пористого стеклокомпозита

Мы, нижеподписавшиеся, представители ФГАОУ ВО НИ ТПУ профессор, д.т.н. Казьмина О.В. и аспирант Семенова В.И. с одной стороны, директор ООО «Неоизол» В.А. Кутугин с другой стороны, составили настоящий акт о том, что 15 Февраля 2021 г. на опытно-производственном участке ООО «Неоизол», в соответствии с разработанной низкотемпературной технологией получения пористых стеклокомпозитов, выпустили опытную партию пористых стеклокомпозитов размером 100x100x100 мм в количестве 30 шт.

Для изготовления композита использован порошок стекла ООО «АБФ Ресурс» (ЗАО Северск), жидкое натриевое стекло ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое», алюминиевая пудра (ПАП-2) ГОСТ 5494-95, карбид кремния ГОСТ 26327-84. Состав жидкостекольной композиции для получения пористого стеклокомпозита при температуре  $65 \pm 5$  °С включает, мас. %: порошок стекла  $37 \pm 3$ , карбид кремния  $20 \pm 1$ , жидкое натриевое стекло  $35 \pm 1$ , алюминиевая пудра 1 и вода  $5,5 \pm 2$ .

Полученный пористый стеклокомпозит имеет следующие средние значения показателей: плотность  $380 \text{ кг/м}^3$ , прочность 1,5 МПа.

Данная опытная партия пористого стеклокомпозита подготовлена для испытаний на радиопоглощающие свойства в специализированной лаборатории «Центра радиоизмерений» ТПУ (г. Томск).

Директор ООО «Неоизол»



Кутугин В.А.

Руководитель работы,  
д.т.н., профессор ТПУ

Казьмина О.В.

Исполнитель,  
аспирант ТПУ

Семенова В.И.