

УДК 666.189.3, 663.18

*В.И. СУСЛЯЕВ**, *О.В. КАЗЬМИНА***, *Б.С. СЕМУХИН****, *Ю.П. ЗЕМЛЯНУХИН**, *М.А. ДУШКИНА***

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Проведенное исследование пенокристаллического материала, полученного из кремнезёмистого сырья двухстадийным методом при температурах менее 950 °С, показало улучшение физико-механическими свойств по сравнению с пеностеклом, полученным из стеклобоя. Этот материал активно взаимодействует с электромагнитным излучением и может быть использован для создания: защитных экранов, снижающих вредное влияние ЭМИ на биологические объекты; беззловых камер и помещений с низким уровнем электромагнитного фона. Приведены спектры коэффициентов прохождения и поглощения и комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 26–260 ГГц. Наблюдаемые эффекты объясняются существованием областей частичного и полного отражения, которые возникают на границе раздела «стекло – пора» и взаимодействием ЭМИ с ультрадисперсными частицами углерода, которые остаются после вспенивания при неполном переходе пенообразователя из сажи в газовую фазу.

Ключевые слова: *пеностеклокристаллический материал, поглощение электромагнитной энергии, СВЧ, экология, спектры диэлектрической проницаемости, электромагнитный отклик.*

Введение

В настоящее время активно ведутся научные работы по разработке физических основ создания эффективных пеностеклольных материалов, обладающих комплексом свойств, требуемых развивающимися отраслями науки и техники. В частности, исследуется возможность использования таких материалов в качестве устройств, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением. Неуклонный рост суммарного электромагнитного загрязнения не только в производственных и научных, но и в бытовых, учебных и жилых помещениях за счет широкого применения устройств, использующих высокочастотную радиоэлектронику, вызывает потребность в новых радиозащитных материалах. Пеностеклольный материал обладает способностью снижать уровень отраженного и прошедшего электромагнитного излучения [1] в сочетании с комплексом высоких теплотехнических характеристик, негорючестью, влагостойкостью и долговечностью [2, 3]. Материалы данной группы можно использовать как тепло- звукоизоляционные, теплоизоляционно-конструкционные. Пеностеклянные радиопоглощающие гранулы, обладая относительно низким весом, перспективны для применения в авиастроении [4], поскольку за счет их размещения в фюзеляже самолета снижаются уровни теплотерь, электромагнитного и радиационного воздействия, неизбежно проявляющихся на больших высотах и в строительстве [5]. Актуальность разработки таких полифункциональных материалов обусловлена их пожаробезопасностью и экологичностью, технологичностью и удобством в изготовлении элементов различной геометрической формы.

В то же время имеются трудности в организации производства пеностеклольного материала по традиционной технологии, связанные с отсутствием в достаточных количествах вторичного стеклобоя, являющегося основным сырьем для его получения. Это приводит к тому, что на рынке продается только импортный материал, имеющий достаточно высокую цену, поэтому активно ведутся исследования по использованию различных видов сырья и разработке технологических приемов получения пеноматериала. В Томском политехническом университете разработана двухстадийная технология получения пеностеклокристаллических материалов (далее ПСКМ), аналогичных по свойствам пеностеклу [6]. Технология позволяет использовать распространенные виды кремнезёмистого сырья и техногенных отходов и предусматривает синтез промежуточного продукта (фритты) при относительно низких температурах, не превышающих 950 °С, что значительно ниже по сравнению с традиционными температурами получения стекла 1150 °С [7, 8]. Технологические этапы изготовления ПСКМ сопровождаются процессами последовательных структурных изменений, происходящих в аморфной перегородке материала, что в значительной степени влияет на его эксплуатационные свойства. Учитывая актуальность проблемы защиты человека от несанкционированного воздействия полей электромагнитного излучения, практический интерес представляют

исследования влияния структуры ПСКМ на способность поглощать электромагнитное излучение микроволнового диапазона. Представляет интерес исследовать микроструктуру аморфной перегородки пеностеклокристаллического материала, полученного на основе аморфного кремнеземистого сырья по низкотемпературной технологии, и оценить способность материала снижать интенсивность электромагнитного поля путем измерения характеристик электромагнитного отклика в полосе частот от 26 до 260 ГГц.

Целью данного сообщения является обсуждение результатов комплексного исследования структуры пенокристаллического материала, механических и электромагнитных свойств для выявления функциональных связей, определяющих возможность обеспечения заданных физико-химических характеристик.

Объекты и методы исследований

Исследуемый пеностеклокристаллический материал представляет собой объемную пористую структуру, имеющую повышенную механическую прочность (до 3 МПа) и относительно низкую среднюю плотность (менее 250 кг/м³). Материал получен, согласно разработанной технологии, из шихты, компонентный состав которой приведен в табл. 1. При температуре 850 °С синтезирована фритта, которая по результатам рентгенофазового анализа на 93 % состоит из стеклофазы и 7 % кристаллической фазы в виде остаточного кварца. Пенообразующая смесь подготовлена из порошка фритты (удельная поверхность 5000 см²/г) с добавлением газообразователя (сажи) в количестве 0,5 мас. %.

Таблица 1

Компонентный состав шихты и химический состав стекла

Компоненты шихты	Состав шихты, мас. %	Состав стекла, мас. %					
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
Природный кремнезем	65	70,67	4,33	1,31	0,61	0,43	-
Доломит	16	0,30	0,20	0,05	6,39	3,6	-
Сода	19	-	-	-	-	-	14
Пересчет на 100 %		69,65	4,45	1,33	6,87	3,96	13,74

При температуре вспенивания 830 °С получен пористый материал, макроструктура которого представлена мелкими равномерно распределенными в объеме порами. По основным свойствам ПСКМ соответствует теплоизоляционным материалам с улучшенными показателями прочности (табл. 2). Для сравнительного анализа в работе рассмотрен образец пеностекла плотностью 180 кг/м³ и прочностью 1,5 МПа, имеющий такую же мелкопористую структуру, полученный из стеклобоя. Исследования микроструктуры межпоровой перегородки материала осуществляли методами рентгеноструктурного анализа (дифрактометр рентгеновский XRD-7000S, Shimadzu), ИК-спектроскопии (ИК-фурье-спектрометр Nicolet 5700), растровой электронной микроскопии (JSM-6500 F с электронным микроанализатором) и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии (прибор JEM-2100F).

Таблица 2

Характеристика пеностеклокристаллического материала

Физико-механические свойства пеноматериала			
Плотность средняя, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение объёмное, %	Коэффициент теплопроводности при 20 °С, Вт/(м·К)
180–200	2,6–2,8	2–3	0,06–0,07
Характеристика поровой структуры и фазового состава межпоровой перегородки			
Средний размер пор, мм	Средний размер межпоровой перегородки, мкм	Количество стеклофазы, об. %	Количество кристаллической фазы, об. %
0,8	40	93	7

Исследование электромагнитных характеристик проводили на оборудовании центра коллективного пользования «Центр радиоизмерений ТГУ» [http://www.ckp.tsu.ru/ckp_3/], аккредитован-

ного на техническую компетентность. Измерения коэффициентов отражения, прохождения и отражения производили методом «свободного пространства» на радиоспектроскопе, построенного на основе векторного анализатора цепей E8363B фирмы Agilent Technologies в диапазоне 26–36 ГГц [9, 10] и на спектрометре терагерцового диапазона СТД-21 в диапазоне 60–260 ГГц [11].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как было отмечено выше, ПСКМ обладает относительно высокими значениями прочности при низкой плотности в сравнении с пеностеклом, что обусловлено не только качественной макроструктурой материала, но и структурными особенностями межпоровой перегородки.

На электронных микроснимках поровой перегородки ПСКМ наблюдаются наноразмерные структурные элементы, которые можно представить как частицы со структурой кварца или кристобалита, на поверхности которых располагаются одномерные Si₂O₃-цепочки (рис. 1). В работах [12, 13] приведены многочисленные экспериментальные подтверждения существования в кремнезёмах глобул и предложены механизмы их образования. На наш взгляд, в данной стеклофазе имеет место образование микроглобул, которые отсутствуют в пеностекле, полученном из стеклобоя. Очевидно, аморфная природа исходного кремнеземистого компонента способствует формированию микроглобулярной структуры, что и проявляется в конечном итоге в виде увеличения механической прочности. На рисунке отчетливо видна сложная структура, состоящая из отдельных сфероидов и их групп размерами от 60 до 160 нм.

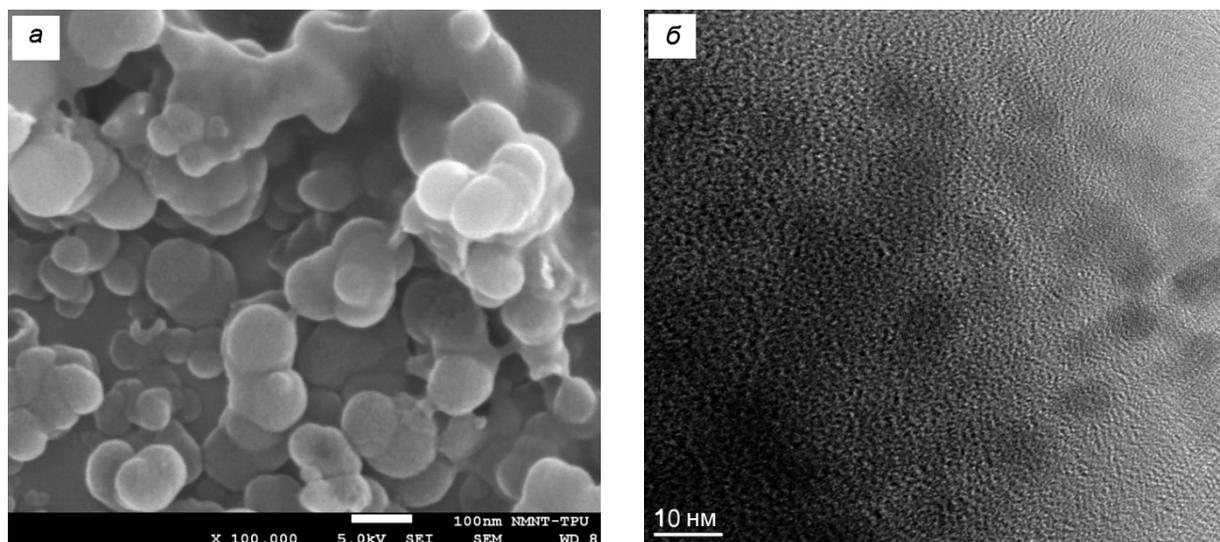


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наноглобул межпоровой перегородки пеноматериала: а – сканирующая электронная микроскопия; б – просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

Рентгенодисперсионный анализ содержания кремния в аморфной матрице перегородки показывает его неоднородное распределение. Измерения производились в точках, последовательно расположенных на линии от одной границы межпоровой перегородки до другой. Максимальная концентрация атомов кремния наблюдается у границ перегородки, минимальная – в середине (рис. 2).

Проведенный ИК-спектральный анализ показал, что основные отличия наблюдаются в области спектров 1100–200 и 2800–3000 см⁻¹ (рис. 3). В пеностеклокристаллическом материале в первой области полоса несколько уширяется, появляется новая (1088 см⁻¹), которая отсутствует в пеностекле, полученном из стеклобоя, и

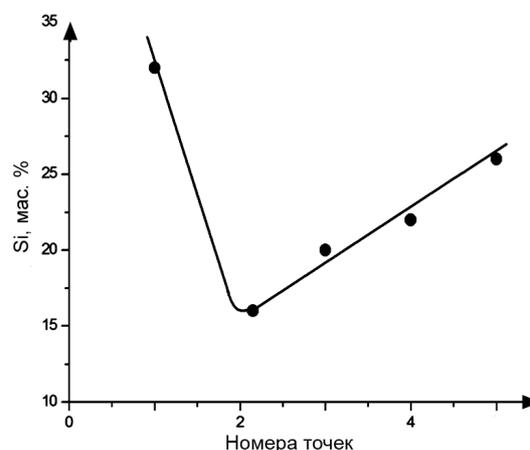


Рис. 2. Распределение содержания кремния в межпоровой перегородке

соответствует колебаниям немостиковых связей Si–O–Si. Во второй области появляется поглощение, которое можно отнести к валентным колебаниям OH-групп. Гидратация кремнекислородного каркаса за счет разрыва силоксановых мостиковых связей приводит к разрыхлению структуры. Очевидно, что эти данные с учетом снимков структуры, полученных методом электронной микроскопии, могут свидетельствовать о глобулярном строении аморфной составляющей межпоровой перегородки.

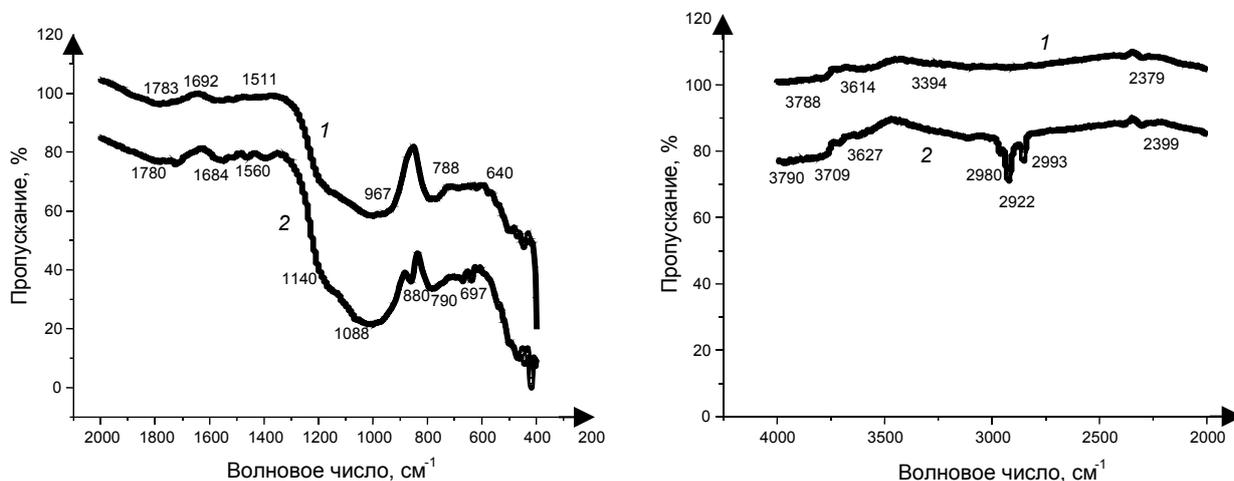


Рис. 3. ИК-спектры пеностекла, полученного из промышленного стеклобоя (кр. 1) и пеностеклокристаллического материала (кр. 2) в двух диапазонах

Для исследования электромагнитного отклика использовались плоские образцы размером 30×30 мм. Толщина образца из промышленного стеклобоя – 3,2 мм, для пеностеклокристаллического – 6,2 мм. Коэффициент поглощения $A = 1 - R - T$, где R – коэффициент отражения, T – коэффициент прохождения. Измерения показали, что коэффициенты отражения у образцов двух материалов практически равны нулю, это определяется как поглощающими свойствами материала, так и трудно учитываемой рассеивающей способностью диффузной поверхности пеностекольных материалов, поэтому значения коэффициента A вычислены с некоторой погрешностью.

Из рис. 4 и 5 видно, что оба материала достаточно активно взаимодействуют с электромагнитным излучением. Поглощение электромагнитной энергии пеностекольным материалом, вероятно, вызвано наличием областей частичного и полного отражения, которые возникают на границе

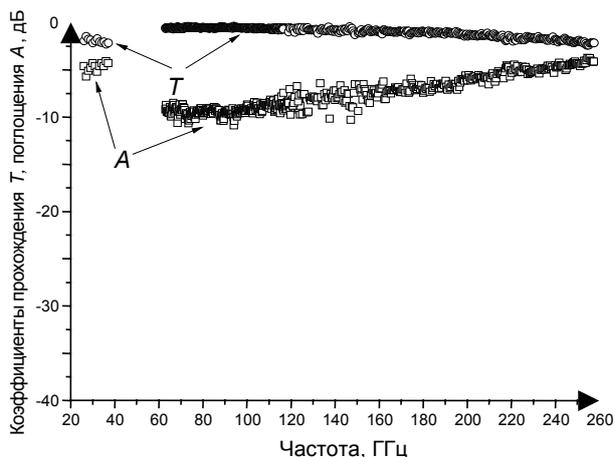


Рис. 4. Параметры электромагнитного отклика образца, полученного из промышленного стеклобоя

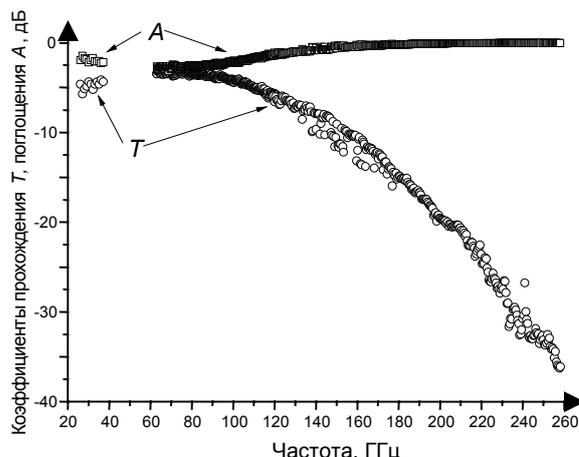


Рис. 5. Параметры электромагнитного отклика образца пеностеклокристаллического материала

«стекло – пора». Этот вопрос достаточно подробно рассмотрен в [14], где показано, что радиопоглощающие свойства зависят от величины диэлектрической проницаемости стекла, содержащего пор, пористости системы, диаметра пор. Автором [14] установлены требования к пеностекольному материалу, эффективно защищающему от электромагнитного излучения: ϵ каркаса пеностекла

$\varepsilon_c \geq 6$ отн. ед. (ε_n содержимого пор при этом должно стремиться к 1); пористость системы меньше 0,9 отн. ед.; максимальный диаметр пор $d \leq 1,2$ мм. Вычисленные на основании проведенных измерений электромагнитного отклика величины диэлектрической проницаемости исследуемых образцов (рис. 6 и 7 и данные табл. 2) показывают, что этим условиям в большей степени удовлетворяет пенокристаллический материал.

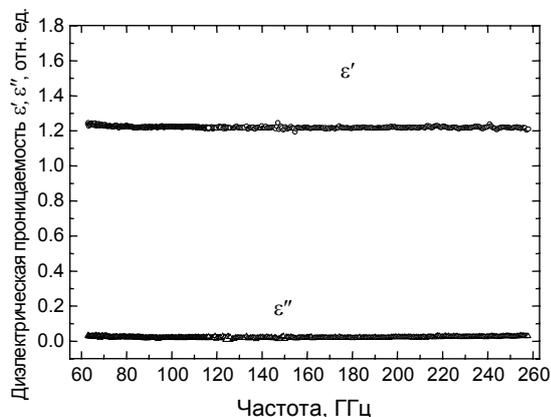


Рис. 6. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости образца, полученного из промышленного стеклобоя

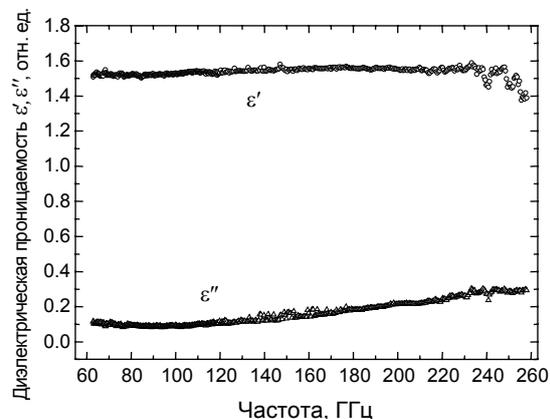


Рис. 7. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости образца пеностеклокристаллического материала

Другим физическим механизмом, объясняющим поглощающие свойства пеностеклольных материалов, является взаимодействие электромагнитного поля с наноразмерными частицами углерода, которые остаются после вспенивания при неполном переходе углеродного пенообразователя в газовую фазу. Местоположение наноразмерных частиц углерода и конфигурация образуемых ими конгломератов определяются, главным образом, размерами микропор и строением межпоровой перегородки. Образование координированных групп углерода приводит к образованию рэлеевских рассеивающих структур, и радиопоглощающие свойства пеностекла увеличиваются [5]. Наноразмерные частицы углерода при определенной концентрации могут создавать объемный электропроводный каркас. Показано [5], что изменением соотношения ультрадисперсного углерода в композиции можно регулировать величины коэффициентов отражения и поглощения ЭМИ композиционного материала. При этом в пеностеклольном материале возникают квантовые эффекты, обеспечивающие широкополосное поглощение посредством возникшего набора энергетических уровней перехода.

Заключение

Проведенное исследование показало, что пенокристаллический материал, полученный из кремнезёмистого сырья двухстадийным методом при температурах, не превышающих 950 °С, обладает улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с пеностеклом, полученным из стеклобоя: меньшей плотностью, меньшей теплопроводностью, большей прочностью на сжатие.

Этот материал активно взаимодействует с электромагнитным излучением и может быть использован для создания: защитных экранов, снижающих вредное влияние ЭМИ на биологические объекты; беззеховых камер и помещений с низким уровнем электромагнитного фона. Наиболее активно материал взаимодействует с ЭМИ выше 60 ГГц. Наблюдаемые эффекты объясняются существованием областей частичного и полного отражения, которые возникают на границе раздела «стекло – пора», либо взаимодействием ЭМИ с ультрадисперсными частицами углерода, которые остаются после вспенивания при неполном переходе пенообразователя из сажи в газовую фазу.

Электромагнитными характеристиками можно управлять, изменяя структуру пенокристаллического материала, формируя форму и размеры микропор, строение межпоровых перегородок, величины диэлектрической проницаемости каркаса. В значительной степени могут измениться электромагнитные характеристики при введении наноразмерных углеродных структур: одностенных и многостенных углеродных нанотрубок, луковичной структуры, фуллеренов [15, 16].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суслев В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55. – № 9/2. – С. 312–314.
2. Bernardo Enrico, Scarinci Giovanni, and Hreglich Sandro // Glass Sci. Technol.: Int. J. German Soc. Glass Technol. (DGG). – 2005. – No. 1. – P. 7–11.
3. Wu J.P., Voccaccini A.R., Lee P.D., and Rawlings R.D. // Eur. J. Glass Sci. Technol., Part A Glass Technol. – 2007. – V. 48 (3). – P. 133–141.
4. Гульбин В.Н., Михеев В.А., Колпаков Н.С., Александров Ю.К. // Сб. докл. IX Междунар. науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012». Москва, 7–8 сентября 2012 г. – 2012. – Ч. II. – С. 108–117.
5. Гульбин В.Н., Михеев В.А., Колпаков Н.С., Чердынцев В.В. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 597–604.
6. Абьяка А.Н., Верещагин В.И., Казьмина О.В. Способ получения гранулята для производства пеностекла и пеностеклокристаллических материалов // Патент РФ № 2326841. 20.03.2006.
7. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абьяка А.Н. и др. // Стекло и керамика. – 2009. – № 5. – С. 26–29.
8. Казьмина О.В., Верещагин В.И., Абьяка А.Н. // Строительные материалы. – 2009. – № 7. – С. 54–56.
9. Суслев В.И., Журавлев В.А., Коровин Е.Ю., Землянухин Ю.П. // Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24). – Ч. 1. – С. 227–231.
10. Журавлев В.А., Суслев В.И., Землянухин Ю.П. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 7. – С. 92–93.
11. Суслев В.И., Дунаевский Г.Е., Емельянов Е.В., Кулешов Г.Е. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 9. – С. 53–59.
12. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.: Типография «Паладин», ООО «Принта», 2008. – 172 с.
13. Голубев Е.А. Надмолекулярные структуры природных рентгеноаморфных веществ. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2006. – 155 с.
14. Короленко А.В. // Электронный журнал. Автоматика. Автоматизация. Электротехнические комплексы и системы. – 2004. – № 2(14). – С. 37–45.
15. Mazov I.N., Rudina N.A., Ishchenko A.V., et al. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2012. – V. 20 (4–7). – P. 510–518.
16. Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Zhuravlev V.A., et al. // Russ. Phys. J. – January 2013. – V. 55. – No. 8. – P. 970–975.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 17.06.13.

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, Россия

***Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия
E-mail: susl@mail.tsu.ru; kazmina@tpu.ru

Суслев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент;
Казьмина Ольга Викторовна, д.т.н., профессор;
Семухин Борис Семенович, д.т.н., ведущ. специалист;
Землянухин Юрий Петрович, аспирант;
Душкина Мария Алексеевна, аспирантка.