

На правах рукописи



СЕМЕНОВА ВАЛЕРИЯ ИГОРЕВНА

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

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2021 г.

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор
Казьмина Ольга Викторовна

Официальные оппоненты:

Яценко Елена Альфредовна
доктор технических наук, профессор,
заведующая кафедрой Общая химия
и технология силикатов ФГБОУ ВО
«Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова»

Волокитин Олег Геннадьевич
доктор технических наук, профессор
кафедры прикладной механики и
материаловедения, ФГБОУ ВО
"Томский государственный
архитектурно-строительный
университет"

Защита состоится «21» сентября 2021 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Ленина 43а, корп.2, ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://www.dis.tpu.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.24,
кандидат технических наук, доцент



Митина Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 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, Fe₃O₄) 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 мкм) структуры стеклокомпозита при температуре 65 ± 5 °С из жидкостекольной композиции, включающей 57 ± 3 мас. % стеклопорошка с удельной поверхностью $350 \text{ м}^2/\text{кг}$, 35 ± 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 Fe₃O₄ 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–Fe₃O₄–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, Fe₃O₄ 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, Fe₃O₄ 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 ± 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, Fe₃O₄, 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, индексированных 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная и практическая значимость результатов работы.

В первой главе «Состояние и перспективы развития технологии пористых стеклокомпозитов полифункционального назначения» обобщены сведения о существующих технологиях получения пористых стеклокомпозитов, о принципах выбора состава материала, его функциональных свойствах и областях применения. Пористые композиты со стекловидной матрицей обладают рядом преимуществ перед аналогичными материалами, такими как, негорючесть, относительно высокая прочность при небольшой плотности, низкое водопоглощение (при закрытой пористости), морозостойкость и долговечность. Пористые стеклокомпозиты относятся к многоцелевым продуктам и имеют разнообразные области применения, например, в качестве тепло-и (или) звукоизоляторов, для поглощения электромагнитного излучения широкого диапазона частот, а также в качестве фильтрующего материала.

Рассмотрены способы формирования пористой структуры материала с дополнительными функциональными свойствами радиопоглощения ЭМИ, в том числе и за счет введения активных добавок полупроводникового типа (SiC, GaAs, Fe₃O₄). Эффект радиопоглощения обеспечивается пористой структурой материала за счет многократного взаимодействия волн ЭМИ с порами и межпоровыми перегородками материала. Снижение интенсивности излучения достигается путем затраты энергии на поглощение, прохождение и отражение волны материалом, а также за счет диэлектрических и магнитных потерь.

Во второй главе «Характеристика сырьевых материалов, методология работы и методы исследования» приведены характеристики исходных компонентов: стеклопорошка, жидкого натриевого стекла, алюминиевой пудры и добавок – карбида кремния, смеси карбида кремния и арсенида галлия (отход полупроводникового производства, далее арсенид галлия), магнетита (пиритные огарки).

Для получения стеклокомпозита использован порошок тарного стекла, как одного из наиболее распространенных видов стеклобоя. По данным рентгенофазового анализа порошок полностью аморфен. Измельченное с применением планетарной мельницы стекло имеет частицы неправильной формы, 50 % частиц имеют размер менее 50 мкм (рисунок 1). В качестве связующего выбрано промышленное жидкое натриево-силикатное стекло, с модулем 2,8, содержанием жидкой фазы 54 мас. %. Газообразователем

выступает промышленная алюминиевая пудра, которую предварительно измельчали с кварцевым песком для повышения реакционной активности пудры и придания частицам гидрофильных свойств.

Структуру и фазовый состав исходных компонентов и пористого стеклокомпозита исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Вязкостные свойства композиции исследовали по методу Брукфильда, поведение при нагревании с помощью методов термического анализа (ТГ-ДТА/ДСК). Для определения физико-механических свойств стеклокомпозита использованы стандартные методы, электрофизические параметры определены с применением квазиоптического спектрометра (STD - 21) и интерферометра Маха-Цандера (IMZ TD-01).

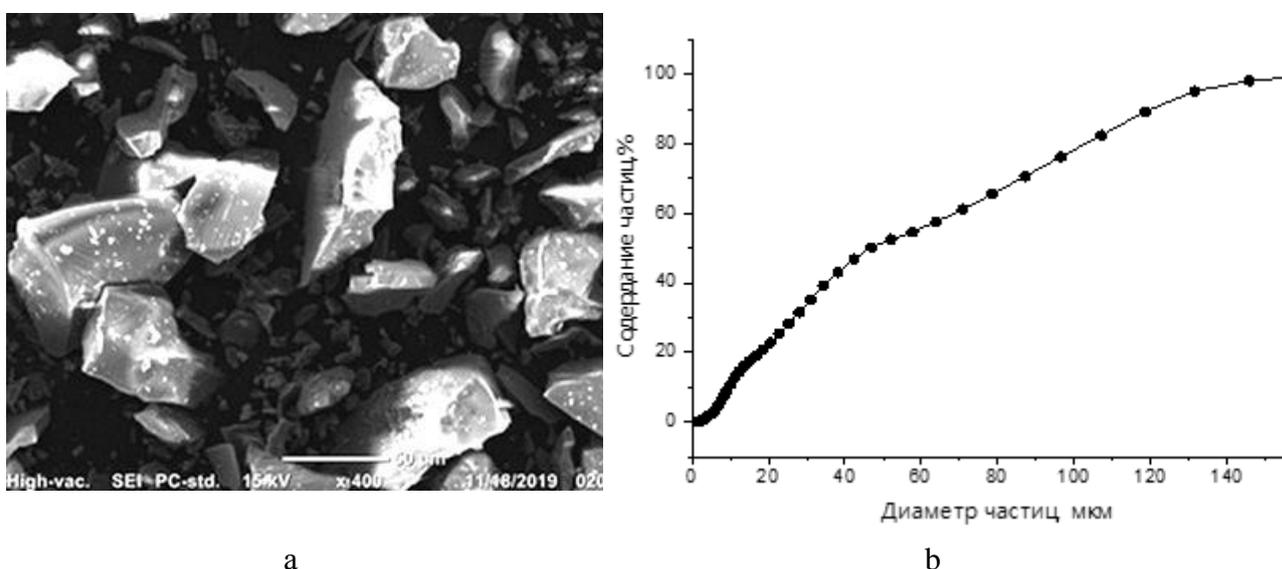


Рисунок 1 – Электронный микроснимок частиц стекла (а) и распределение частиц по размерам (б) после измельчения в планетарной мельнице

Существенное влияние на радиопоглощающую способность оказывают частицы, активно взаимодействующие с ЭМИ. К таким веществам относят соединения полупроводникового типа. В работе выбраны арсенид галлия, карбид кремния, которые являются классическими представители полупроводниковых соединений, а также магнетит (Fe_3O_4), относящийся к магнитным полупроводникам. Добавки отличаются по составу, дисперсности (рис. 2–4) и электрофизическим свойствам. По увеличению среднего размера частиц добавки располагаются в ряд $\text{SiC-GaAs-Fe}_3\text{O}_4$ (6–33–160 мкм). Добавки, содержащие арсенид галлия и оксид железа, представляют собой отходы производств.

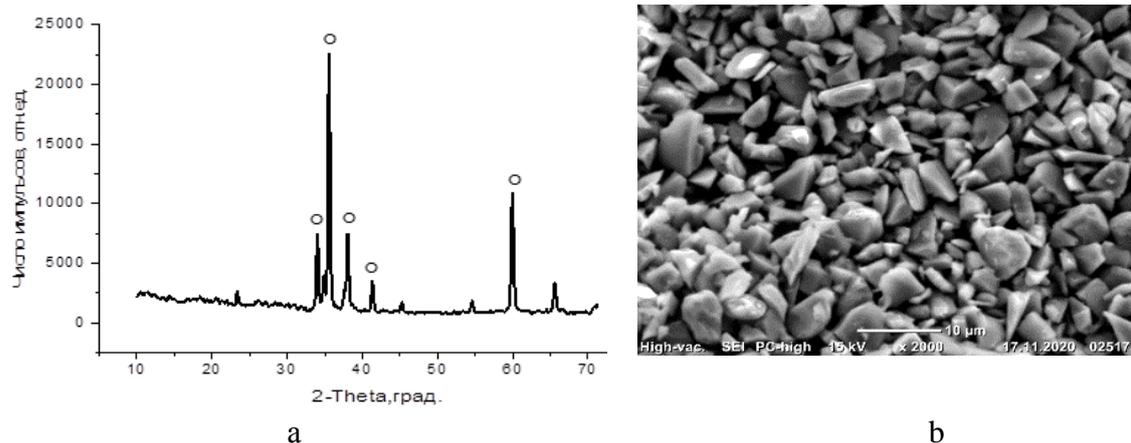


Рисунок 2 – Рентгенограмма (а) и электронный микроснимок (б) карбида кремния

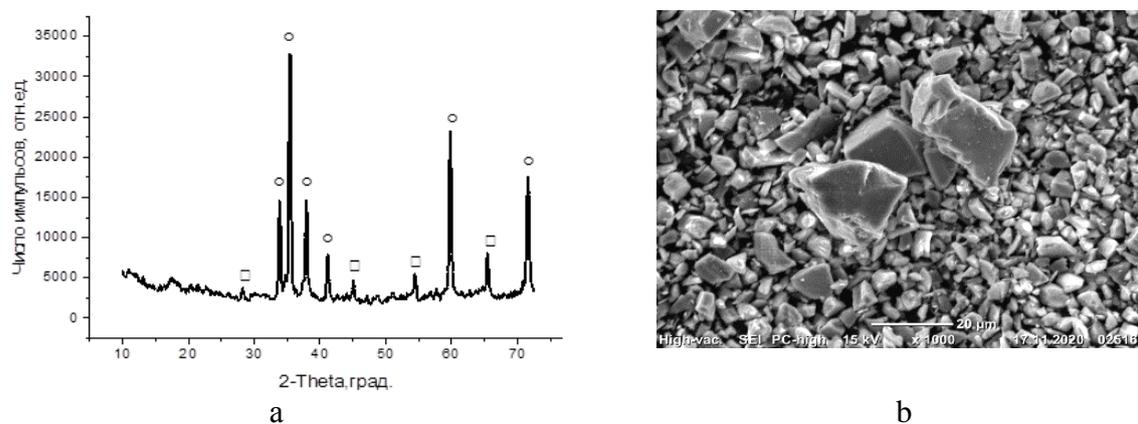


Рисунок 3 – Рентгенограмма (а) и электронный микроснимок (б) смеси арсенида галлия и карбида кремния

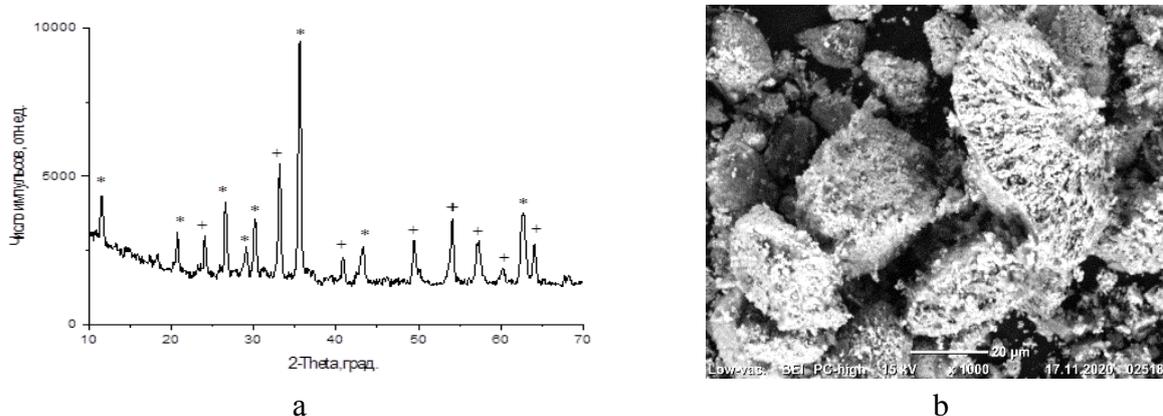


Рисунок 4 – Рентгенограмма (а) и электронный микроснимок (б) Fe_3O_4 (пиритные огарки)

Во второй главе представлена методологическая схема работы.

Третья глава «Структурообразование и свойства пористого стеклокомпозита» посвящена изучению влияния состава, вязкости композиции, температурно-временных условий на процесс порообразования, структуру пористого стеклокомпозита и его основные свойства.

Выделено три взаимосвязанных фактора, определяющих формирование структуры пористого материала: химический (модуль жидкого стекла), физический (удельная поверхность стеклопорошка), фазовый (водотвердое соотношение в системе). В качестве выходного параметра системы выбран коэффициент вспенивания (1).

$$K_v = (V_k - V_n) \cdot 100 / V_n \quad (1)$$

где K_v – коэффициент вспенивания, %; V_k , V_n – объем вспененного и начального образца, см³.

Установлено, что жидкое стекло относится к дилатантным веществам с тиксотропным индексом менее 1, а жидкостекольная композиция является псевдопластичным материалом со значением индекса 1,2-1,4 (2).

$$n = \frac{\eta_L}{\eta_H} \quad (2)$$

где n – тиксотропный индекс, безразмерный; η_L – вязкость при низкой скорости сдвига, Па·с; η_H – вязкость при высокой скорости сдвига, Па·с.

Вязкость жидкого стекла находится в пределах 0,11 Па·с, вязкость стекла модифицированного раствором гидроксида натрия с концентрацией 7,8 % снижается до 0,04 Па·с. При введении в модифицированное жидкое стекло стеклопорошка вязкость композиции увеличивается до 2,5 Па·с при комнатных условиях. Выявлено, что оптимальной для формирования равномерной пористой структуры композита с размером пор до 2 мм является динамическая вязкость композиции 1,5 Па·с.

Максимальный коэффициент вспенивания композиции (140 %) наблюдается при силикатном модуле равном 2,5 (рисунок 5, а). Пористая структура материала при этом равномерная по объему, со средним размером пор 2 мм, который является оптимальным. При увеличении удельной поверхности частиц стекла с 50 до 400 м²/кг коэффициент вспенивания композиции растет с 30 до 140 % (рисунок 5, б). Для формирования равномерной мелкопористой структуры удельная поверхность стеклопорошка должна составлять не менее 350 м²/кг. На процесс порообразования и плотность продукта влияет водотвердое соотношение. Установлено, что водотвердое соотношение системы на уровне 0,35 обеспечивает коэффициент вспенивания около 150 % при плотности композита 350-400 кг/м³ (рисунок 5, с).

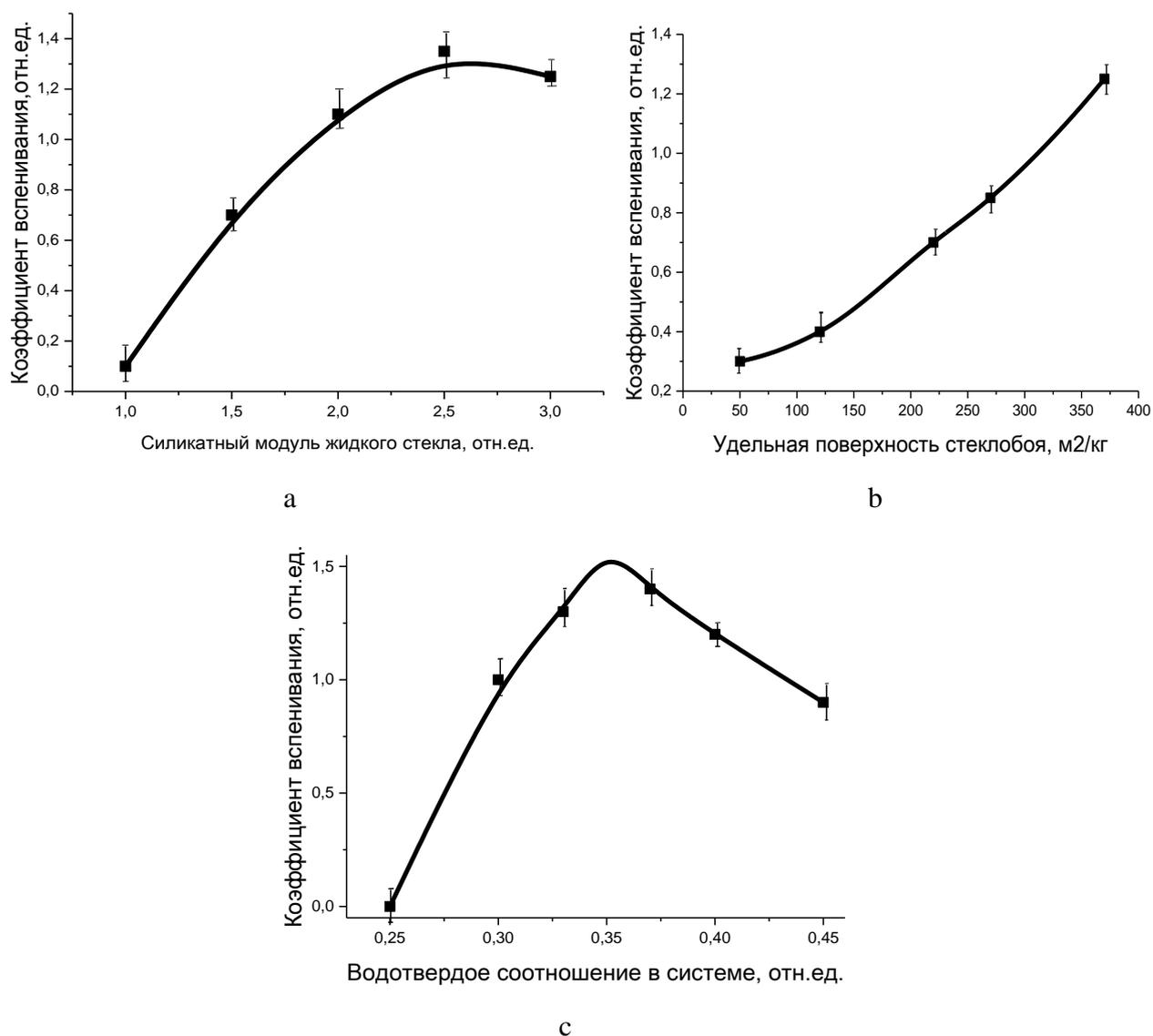


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента вспенивания композиции от модуля жидкого стекла (а), удельной поверхности стеклопорошка (б), водотвердого соотношения фаз (с)

Процесс газообразования при формировании пористой структуры стеклокомпозита протекает по реакции (3).



Экспериментально установлено, что предварительная активация алюминиевой пудры стабилизирует данный процесс за счет уменьшения размера ее частиц до 10 ± 5 мкм и увеличения содержания на ее поверхности электроотрицательных атомов кислорода. Оптимальный температурно-временной режим получения композита с заданной поровой структурой установлен с использованием метода полного факторного эксперимента. Для оценочного сравнения состояния системы и определения условий получения материала применен коэффициент прочности (4).

$$K = (\sigma_{\text{сж.}} / \rho_{\text{к}}) \cdot 100 \quad (4)$$

где K – коэффициент прочности, %, $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии, МПа; ρ_k – кажущаяся плотность материала, кг/м³.

Установлено, что с точки зрения оптимизации числа технологических операций и энергоэффективности процесса минимальная температура исходных компонентов составляет 30-40°C. После подогрева исходных компонентов и их смешивания реализуется процесс «холодного вспенивания». Максимальные значения коэффициентов прочности и вспенивания достигаются при температуре процесса 65 ± 5 °C (рисунок 6).

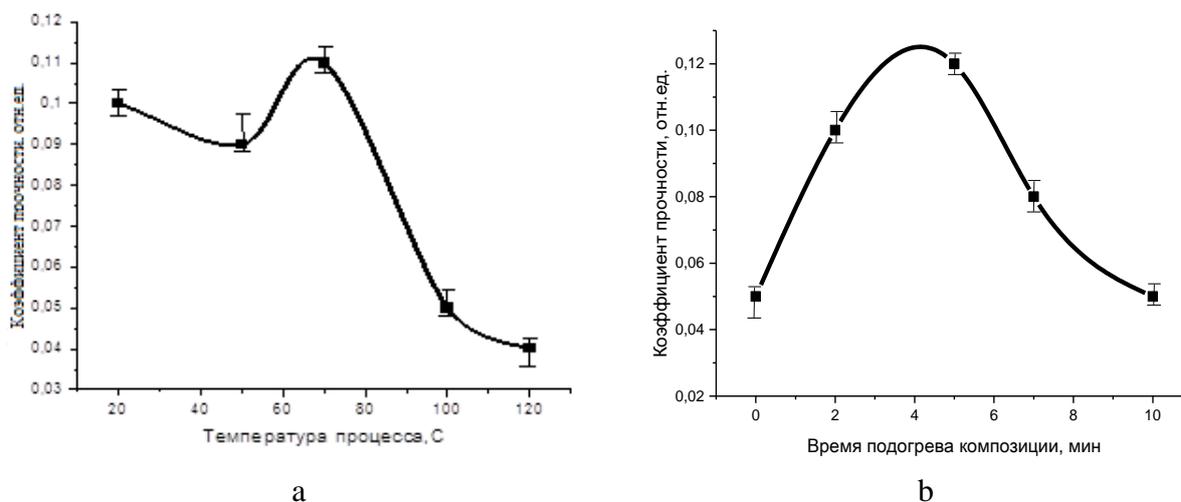


Рисунок 6 – Зависимость коэффициента прочности от: а – температуры процесса вспенивания; б – времени предварительного подогрева наполнителя и матрицы

Согласно полученным результатам и проведенной серии экспериментов разработан базовый состав композиции, включающий 57 % порошка стекла, 35 % модифицированного жидкого стекла и 1 % алюминиевой пудры. Вода вводится при необходимости, в данном случае, в количестве 7 %. Стеклокомпозит базового состава, полученный в установленных температурно-временных условиях, имеет следующие характеристики: плотность 420 кг/м³, прочность при сжатии 0,9 МПа, пористость 83 %, средний размер пор 1,5 мм.

Частичная замена стеклопорошка на полупроводниковые добавки приводит к изменению коэффициента вспенивания и свойств готового материала. При введении в композицию 30 мас. % порошка карбида кремния наблюдается максимальное среди всех рассматриваемых композиций значение коэффициента вспенивания (175 %) при среднем размере пор 2,4 мм. Это объясняется дополнительным газообразованием за счет реакции взаимодействия между карбидом кремния и гидроксидом натрия, что подтверждается термодинамическим расчетом (5).



Добавка арсенида галлия, представляющая собой смесь арсенида галлия и карбида кремния, также способствует протеканию реакции (5), но с меньшей интенсивностью. При оптимальном содержании добавки арсенида галлия 20 % коэффициент вспенивания 165 % при среднем размере пор 1,6 мм. Введение магнетита (10 %), приводит к снижению коэффициента вспенивания до 80 % при среднем размере пор 1,5 мм за счет большого размера частиц Fe_3O_4 и отсутствия в системе дополнительного газообразования. Свойства полученных пористых стеклокомпозитов с добавками приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-механические свойства композита

Добавка	Содержание компонентов, мас. %	Свойства композита			
		Плотность, кг/м ³	Прочность, МПа	Коэффициент прочности	Пористость, %
Карбид кремния	10	394	1,40	0,4	84,7
	20	388	1,43	0,4	85,3
	30	372	1,48	0,4	86,3
	40	354	1,40	0,4	87,3
Арсенид галлия	10	422	1,30	0,3	84,1
	20	415	1,29	0,3	85,2
	30	428	1,32	0,3	85,6
	40	449	1,33	0,3	85,6
Оксид железа	10	673	1,60	0,2	75,6
	20	688	1,54	0,2	77,2
	30	696	1,45	0,2	78,8
	40	710	1,44	0,2	79,9

Количество добавки, вводимой в жидкостекольную композицию, увеличивается с ростом ее дисперсности: Fe_3O_4 – 10 % (160 мкм), GaAs – 20 % (33 мкм), 30 % – SiC (6 мкм). С увеличением количества добавки содержащей SiC плотность и прочность композита уменьшаются, а средний размер пор увеличивается от 1,5 до 2,4 мм, что обусловлено влиянием добавок на вязкость и дополнительным газообразованием за счет реакции взаимодействия карбида кремния с гидроксидом натрия.

При этом прочность при сжатии пористого композита с ростом его пористости (до 87 %) не уменьшается, а наоборот незначительно увеличивается. При содержании в составе композита SiC в количестве 30 % прочность максимальная. Объяснение наблюдаемого эффекта связано с микроструктурой композита и армирующей ролью игольчатых кристаллов SiC, присутствующих в поровой структуре, толщиной около 0,25 мкм (рис. 7, а).

При использовании в качестве наполнителя стеклопорошка между жидким стеклом и частицами стекла, как компонентами одной природы и близкого состава, имеется адгезия. При замене порошков, сильно отличающихся по свойствам (плотность, твердость, смачиваемость), между матрицей и наполнителем сцепление уменьшается. При относительно невысокой замене (до 30 %) частицы карбида кремния упрочняют композит, при более высоком содержании (до 40 %) на границе раздела между матрицей и наполнителем возникают дополнительные напряжения, что приводит к образованию трещин. Данный эффект можно наблюдать на электронных микроснимках образцов с SiC в количестве 40 % (рис. 7, б).

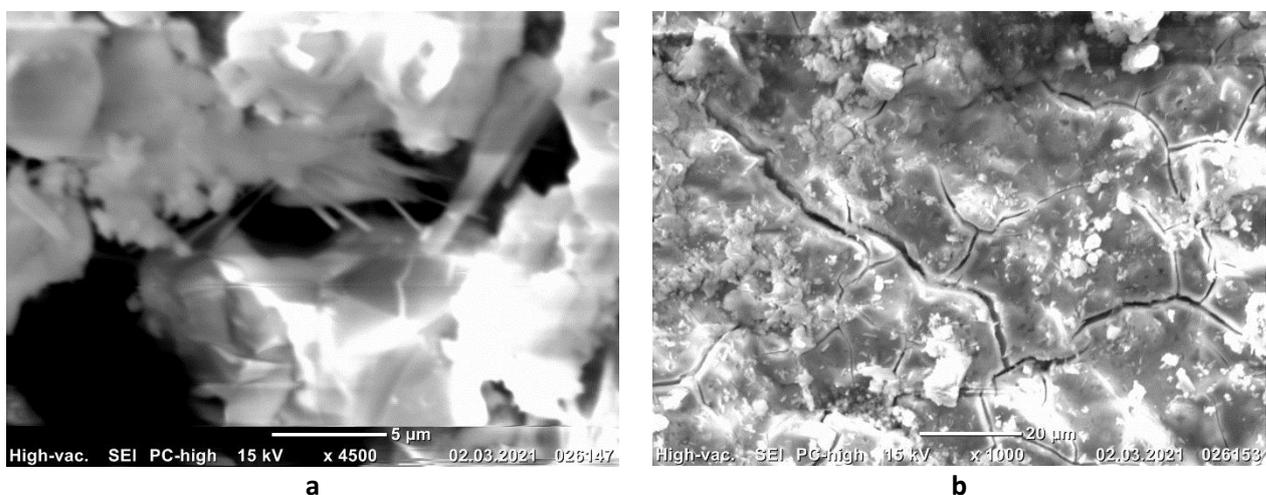


Рисунок 7 – Электронный микроснимок поровой структуры композита с 30 % (а) и 40 % (б) карбида кремния

Основной вклад в уменьшение прочности композита с 40 % SiC вносит неравномерная пористая структура и увеличение среднего размера пор (рис. 8).

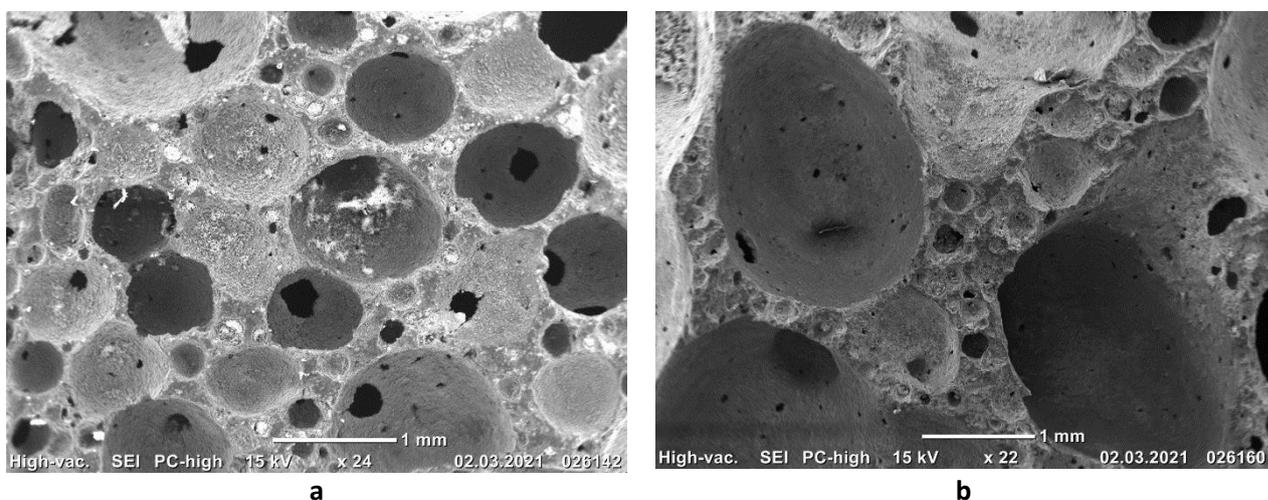


Рисунок 8 – Электронный микроснимок поровой структуры композита с 10 % (а) и 40 % (б) карбида кремния

Четвертая глава «Исследование влияния добавок полупроводникового типа на радиопоглощающую способность материала» посвящена анализу взаимодействия пористого стеклокомпозита с микроволновым электромагнитным излучением крайне высокочастотного диапазона.

Пористый материал по своей структуре выступает радиопоглотителем. Электромагнитная волна при взаимодействии с материалом отражается поверхностными порами, многократно взаимодействует с внутренними полостями, затрачивая энергию на явления зеркального отражения, резонанса, диффузии (рисунок 9). На эффективность взаимодействия материала с ЭМИ влияет степень открытости поры и ее диаметр, который, для снижения интенсивности излучения должен быть близок длине или полудлине волны.

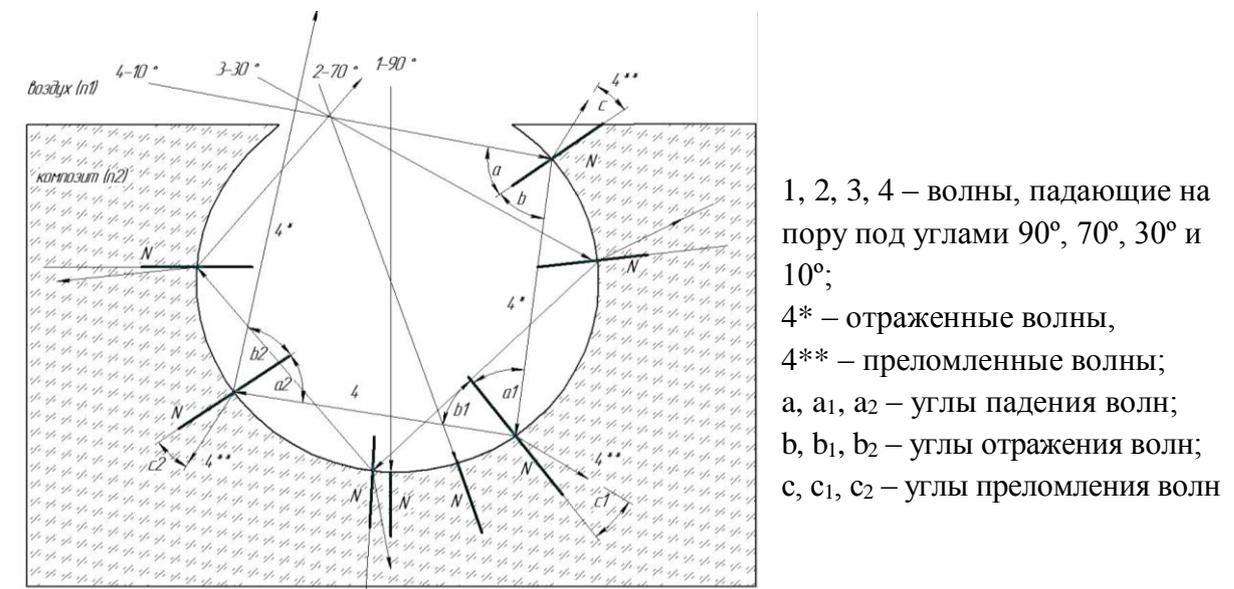


Рисунок 9 – Схема траекторий электромагнитных волн, падающих на поверхностную пору композита, вскрытую на 20 %: n_1 и n_2 – показатель преломления среды и композита;
 N – нормаль к отражающей поверхности раздела фаз

В диапазоне частот 120–250 ГГц с длиной волны до 3 мм предпочтителен материал со средним размером пор 1–3 мм. Установлено, что значение коэффициента поглощения композита на частоте 120 ГГц со средним размером пор 1 мм составляет 74 %, со средним размером пор 3 мм – 89 % (рисунок 10).

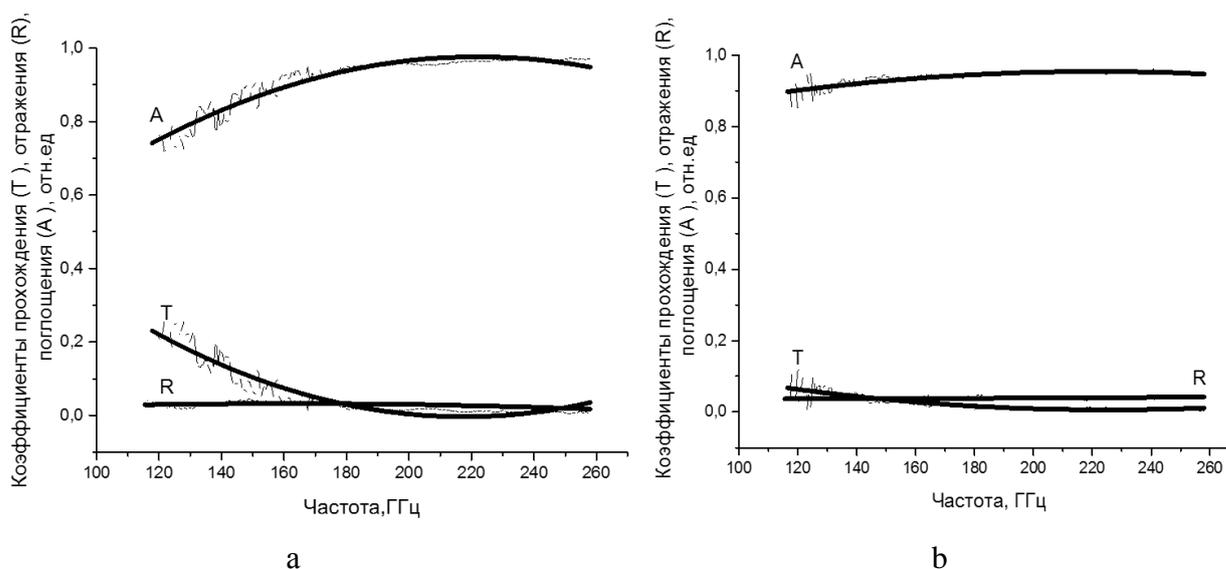


Рисунок 10 – Зависимость коэффициентов прохождения (Т), отражения (R), поглощения (А) от частоты для стеклокомпозита со средним размером пор: а – 1,2 мм; б – 3,1 мм

Данные зависимости подтверждаются также полученными значениями комплексной диэлектрической проницаемости для композита с различным диаметром пор (таблица 2). Тангенс диэлектрических потерь $\tan\delta(\epsilon) = \epsilon''/\epsilon'$ указывает на способность материала преобразовывать энергию в тепло. Величина мнимой составляющей (ϵ'') диэлектрической проницаемости представляет ту часть энергии электрического поля, которая необратимо рассеивается в диэлектрике в виде теплоты. Действительная составляющая (ϵ') характеризует степень поляризации диэлектрика. Чем выше значение тангенса диэлектрических потерь, тем эффективнее материал поглощает ЭМИ. Нужно учитывать, что с увеличением пористости материала его диэлектрическая проницаемость уменьшается.

Таблица 2 – Диэлектрическая проницаемость композита с разным размером пор

Средний размер пор, мм	Составляющие комплексной диэлектрической проницаемости						Тангенс диэлектрических потерь (ϵ''/ϵ')		
	значение ϵ' на частоте, ГГц			значение мнимой ϵ'' 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

Из показателя тангенса диэлектрических потерь для образцов с добавками (рисунок 11), следует, что наиболее активным, с точки зрения преобразования энергии, является магнетит, обладающий наибольшей среди добавок диэлектрической проницаемостью.

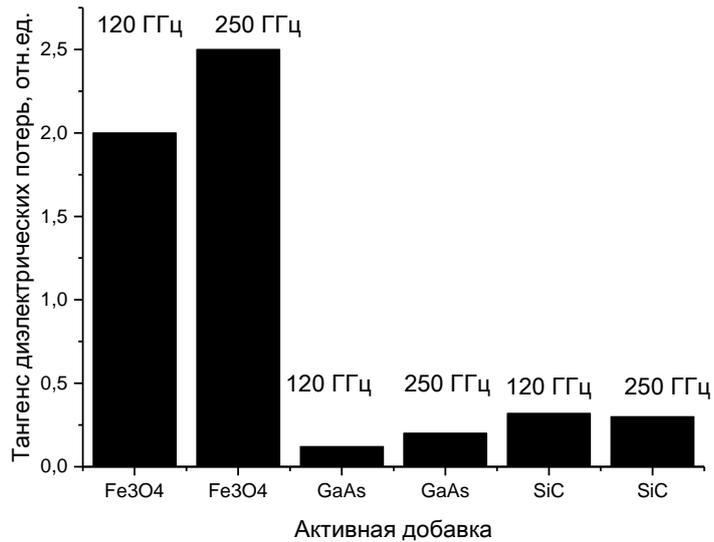


Рисунок 11 – Тангенс диэлектрических потерь образцов с добавками на частотах 120 и 250 ГГц

Значительный вклад в преобразование электромагнитной энергии вносят природа, концентрация, дисперсность добавки, а также размер пор. Средний размер пор образца с карбидом кремния составляет порядка 2,4 мкм, что позволяет эффективно поглощать ЭМИ на частоте 120 ГГц с длиной волны 2,5 мм (рисунок 12). При переходе в более коротковолновый диапазон (250 ГГц) длина волны (1,2 мм) уже не коррелирует с размером пор. Высокая концентрация карбида кремния (30 %), по сравнению с количеством других добавок, наряду с высокой дисперсностью и размером пор обеспечивает самую высокую степень поглощения порядка 95 % (рисунок 12).

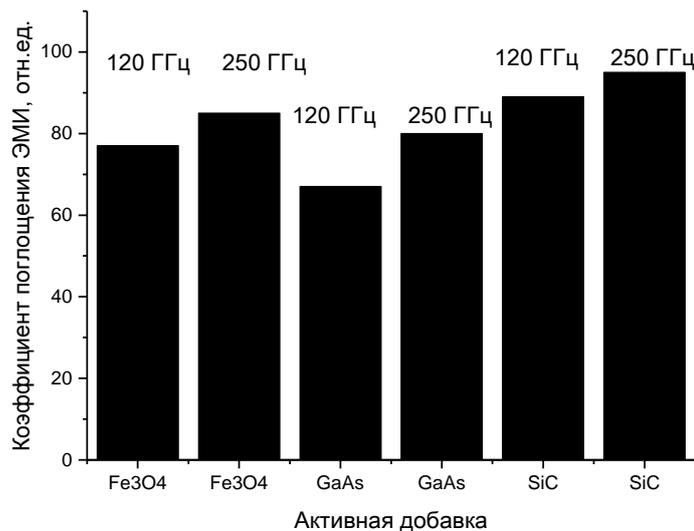


Рисунок 12 – Коэффициент поглощения электромагнитной волны для образцов с активными добавками на частотах 120 и 250 ГГц

Таким образом, исследуемые добавки полупроводникового типа по увеличению коэффициента поглощения электромагнитных волн в диапазоне 120-250 ГГц располагаются в следующий ряд: GaAs–Fe₃O₄–SiC. Максимальный эффект поглощения излучения для стеклокомпозита с карбидом кремния обусловлен его максимальной концентрацией (30 мас. %) против 10 и 20 % для Fe₃O₄ и GaAs, высокой пористостью (86 %) и средним размером пор до 2,4 мм.

В пятой главе «Технология получения радиопоглощающего пористого стеклокомпозита» представлено описание низкотемпературной технологии получения пористого стеклокомпозита, а также экологические аспекты применения добавок в виде промышленных отходов.

Предложенная технология получения стеклокомпозита осуществляется через следующие стадии: 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 стеклокомпозита; VII – механическая обработка и упаковка стеклокомпозита (рисунок 13). Температура проведения процесса находится в пределах 65±5 °С, что является энергоэффективным решением для получения пористого стеклокомпозита на основе жидкостекольной композиции.

Оценка безопасности пористого стеклокомпозита, содержащего добавку в виде отхода полупроводникового производства (смесь карбида кремния с арсенидом галлия) сводится к исследованию его биологической стойкости. Растворимость арсенида галлия увеличивается при взаимодействии с кислотами и повышении температуры. В свою очередь жидкостекольная основа композита обеспечивает щелочную среду, а низкая температура получения материала (до 70 °С) позволяет избежать выделения токсичного газа арсина. Установлено, что содержание мышьяка, который переходит из стеклокомпозита в водную вытяжку, составляет 9,35 мг/дм³, что не превышает предельно допустимых концентраций для кислых и нейтральных почв (5 мг/кг и 10 мг/кг) и значительно ниже содержания мышьяка, который присутствует в сточных водах предприятия НИИПП г. Томска (21,8 мг/дм³). Оценка воздействия композита на биологические объекты показала, что среднее количество тест-объектов (дафний), не выживших в разведенной в пять раз 100% водной вытяжке, составляет 12 % через 48 часов. Согласно рекомендациям СП 2.1.7.1386-03, разведение экстракта менее чем 10 раз, вызывающее гибель менее 50 % всех взятых дафний, соответствуют малоопасным отходам (4 класс опасности).

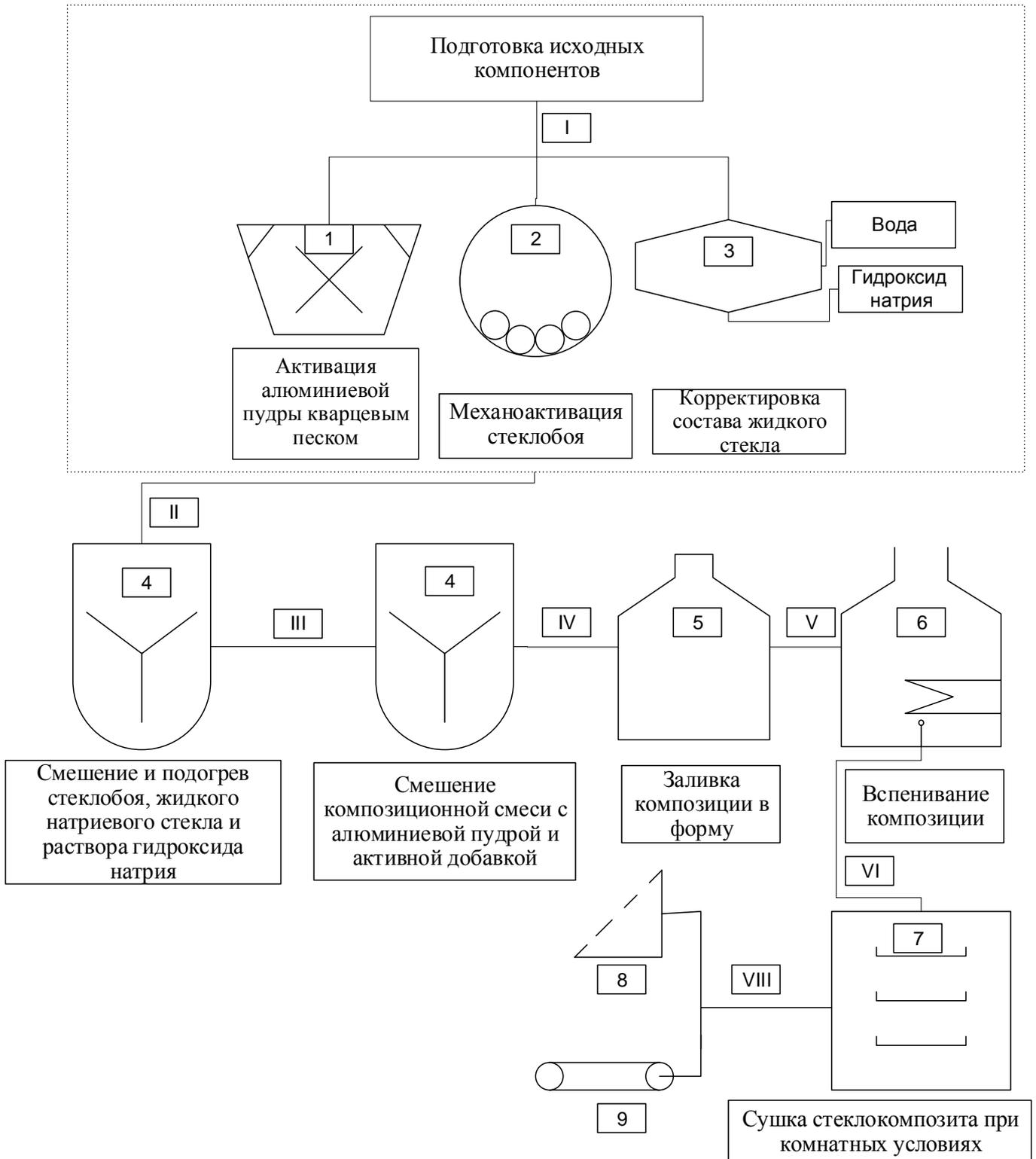


Рисунок 13– Технологическая схема получения пористого стеклокомпозита:
 1 – шаровая мельница, 2 – активатор, 3 – емкость с мешалкой, 4 – смеситель лопастной с функцией подогрева, 5 – форма для вспенивания, 6 – сушильный шкаф, 7 – стеллаж, 8 – станок дисковой или струнной резки, 9 – линия упаковки и транспортировки

Предложенная технология стеклокомпозита имеет преимущества по сравнению с аналогичными пористыми материалами: низкая температура

получения (до 70 °С), применение доступных сырьевых материалов, включая стеклобой, жидкое стекло, а также добавки полупроводникового типа в виде отходов. Достоинством материала является его неорганическая основа, т.е. экологическая и пожарная безопасность, в отличие от органических пористых систем. Высокое водопоглощение (до 55 %) материала определяют его использование в условиях пониженной влажности, например, в качестве поглотителя безэховых камер. Пористый стеклокомпозит может служить основой для создания эффективных широкополосных поглотителей ЭМИ, включая крайне высокочастотный диапазон.

В заключении приведены основные итоги выполненной работы.

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 м²/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/м³, 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 отверждения смеси 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_3O_4) коэффициент вспенивания уменьшается со 175 % до 20 %. Максимальное количество добавки в составе композита составляет 30 % для SiC, 20 % для GaAs и 10 % для Fe_3O_4 .

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 ± 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_3O_4 – SiC. Максимальный эффект поглощения излучения стеклокомпозитом с карбидом кремния обусловлен его максимальной концентрацией (30 мас. %) против 10 и 20 % для Fe_3O_4 и GaAs, высокой пористостью (87 %) и средним размером пор до 2,4 мм.

СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК, индексированных Scopus, WoS.

1. Kazmina O. V., Suslyayev V. I., Dorozhkin K. V., Kaymonov M. R., **Stebeneva V. I.** Effect of a coating deposited on foam glass on the ability to absorb high-frequency electromagnetic radiation // Glass and Ceramics. - 2018 - Vol. 75 - №. 5-6. – p. 230-233.

2. **Semenova, V.I.**, Kutugin, V.A., Kaz'mina, O.V. Synthesis and Properties of Silicon-Carbide-Modified Porous Glass Composite // Glass and Ceramics. -2020. Vol. 77 - Issue. 3-4. – p.127-134.

3. **Семенова В.И.**, Казьмина О.В., Дорожкин К.В., Суслев В.И., Сударев Е.А., Митина Н.А. Физико-механические и электрофизические свойства пористого стеклокомпозита с добавками карбида кремния // Стекло и керамика. – 2021. – № 4. – с.9-15.

Патенты:

1. Пат. RU 2707656 С1 Российская Федерация. Состав и способ получения материала, поглощающего электромагнитное излучение/ Казьмина О.В., **Семенова В.И.**, Суслев В.И., Дорожкин К.В. Заявлено 17.04.2019. Опубликовано 28.11.2019.

2. 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.

Публикации в других источниках РИНЦ.

1. **Стебенева В.И.**, Казьмина О.В. Использование отходов полупроводникового производства при получении теплоизоляционного материала // Сборник материалов VII Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», с.78.

2. **Стебенева В.И.**, Казьмина О.В., Дорожкин К.В. The study of radar-absorbent properties of gallium arsenide // Специальный выпуск журнала «Физическое образование в вузах». - 2018 - Т.24 - №1. - с.205-206.

3. Казьмина О.В., **Стебенева В.И.**, Дорожкин К.В. Радиопоглощающие свойства пеностекла с добавлением арсенида галлия // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.): в 7 т. Т. 2: Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2018, с.309-311.

4. **Стебенева В.И.** Радиозащитный композиционный материал с арсенидом галлия. XV Российская ежегодная конференция молодых научных

сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов». Москва. 16-19 октября 2018 г. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2018, с.222-224.

5. **Стебенева В.И.**, Казьмина О.В. Способ переработки отходов, содержащих арсенид галлия // Сборник избранных статей по материалам научных конференций ГНИИ "Нацразвитие" (Санкт-Петербург, Декабрь 2018). – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2019. с.176-178.

6. **Стебенева В.И.**, Казьмина О.В. Получение пористого материала на основе отхода полупроводникового производства // Проблемы геологии и освоения недр : труды XXIII Международного симпозиума 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. В 2-х томах. Том 2 / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – с. 401-402.

7. **Семенова В.И.** Исследование радиопоглощающих свойств композиционного материала в терагерцовом диапазоне частот. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2019 – с. 111-112.

8. **Semenova V.I.**, Kazmina O.V., Dorozkin K.V. Glass composite modified with silicon carbide and gallium arsenide, that absorbs electromagnetic radiation / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering: 14th International Forum on Strategic Technology IFOST, 2019. – p. 75-78.

9. **Семенова В.И.** Определение коэффициента теплопроводности пористого стеклокристаллического материала. Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (г. Томск, 21–24 сентября 2020 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – с. 126-127.

10. **Семенова В.И.**, Казьмина О.В. Определение термодинамических параметров пеностекольной композиции. Наука. Исследования. Практика: сборник избранных статей по материалам Международной научной конференции (Санкт-Петербург, август 2020) – СПб.: ГНИИ «Нацразвитие», 2020. – с. 91-92.

11. **Семенова В.И.**, Скирдин К.В., Казьмина О.В. Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы:

материалы IV Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием (Улан-Удэ, 23–26 сентября 2020 г.) / отв. ред. Е. Г. Хайкина. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. – с.259-260.

12. **Семенова В.И.**, Казьмина О.В. Определение вязкости жидкого стекла при получении пористого стеклокомпозита на его основе. Физико-технические проблемы в науке, промышленности и медицине. Российский и международный опыт подготовки кадров: сборник научных трудов X Международной научно-практической конференции / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во «Ветер», 2020. – с.61-62.

13. **Семенова В.И.** Изменение физико-химических свойств жидкого стекла при воздействии щелочной среды. Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020», секция «Химия». – М.: Издательство «Перо», 2020. – с. 644.