

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 666.9-127

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-140-146

*В.А. ВЛАСОВ, В.В. ШЕХОВЦОВ, О.Г. ВОЛОКИТИН,
Н.К. СКРИПНИКОВА, Г.Г. ВОЛОКИТИН, Р.Е. ГАФАРОВ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТАВА МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ МАТЕРИАЛОВ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ ГРУППЫ*

В большинстве случаев оболочка микросфер алюмосиликатной группы представлена рентгеноаморфным состоянием, что существенно снижает прочностную характеристику. Однако есть ряд технологических особенностей, применяемых в промышленности, где осуществляется образование стеклокристаллического и кристаллического состояния конденсированной фазы, представленной оболочкой микросферы. Наиболее интересным на сегодняшний день является процесс формирования структурно-фазового состава при взаимодействии материалов алюмосиликатной группы (отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ варьируется в широком диапазоне 0–100 %) с высокотемпературным газовым потоком (плазма – температура ≥ 5000 К). В статье представлены результаты исследований, показывающие изменение структурно-фазового состояния конденсированной фазы на основе материалов алюмосиликатной группы при производстве микросфер. По результатам качественного рентгенофазового анализа определено, что процесс формирования структурно-фазового состава оболочки микросфер на основе тугоплавких поликристаллических материалов обеспечивает: образование рентгеноаморфной структуры оболочки после охлаждения при концентрации $\text{SiO}_2 \geq 60$ масс. % в исходном порошке; переход скрытокристаллической модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при алюмооксидном исходном порошке.

Ключевые слова: микросферы; плазма; рентгенодифракционные спектры; зола; кварцевый песок; бемит.

Для цитирования: Власов В.А., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин Г.Г., Гафаров Р.Е. Особенности формирования структурно-фазового состава микросфер на основе материалов алюмосиликатной группы // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 4. С. 140–146.

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-140-146

* Исследование выполнено за счет гранта РНФ (проект № 20-79-10102).

© Власов В.А., Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Скрипникова Н.К.,
Волокитин Г.Г., Гафаров Р.Е., 2020

V.A. VLASOV, V.V. SHEKHOVTSOV, O.G. VOLOKITIN,
N.K. SKRIPNIKOVA, G.G. VOLOKITIN, R.E. GAFAROV,
Tomsk State University of Architecture and Building

STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF ALUMINOSILICATE-BASED MICROSPHERES

The paper focuses on aluminosilicate-based microspheres, whose shell represents an X-ray amorphous state, which significantly reduces their strength properties. However, a number of technological characteristics used in industry provide the formation of glass-ceramic and crystalline states of the condensed phase, which is the shell microsphere. Presently, the formation of the structure and phase composition during the interaction between aluminosilicates (the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio varies between 0–100 %) and high-temperature (≥ 5000 K) plasma is most interesting. This paper presents the research results of the structure and phase composition of the aluminosilicate-based condensed phase during the microsphere production. The X-ray phase analysis shows that after cooling, the structure and phase composition of the microsphere shells based on refractory polycrystalline materials promotes the formation of the X-ray amorphous structure at $\text{SiO}_2 \geq 60$ wt. % in the initial powder and the transition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cryptocrystalline phase to high-temperature $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase with the use of the initial alumina powder.

Keywords: microspheres; plasma; X-ray diffraction pattern; ash; silica sand; boehmite.

For citation: Vlasov V.A., Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Skripnikova N.K., Volokitin G.G., Gafarov R.E. Osobennosti formirovaniya strukturno-fazovogo sostava mikrosfer na osnove materialov alyumosilikatnoi gruppy [Structure and phase composition of aluminosilicate-based microspheres]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2020. V. 22. No. 4. Pp. 140–146.
DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-4-140-146

Сегодня микросферы широко применяются при производстве теплоизоляционных материалов, радиопрозрачных керамик и специальных видов цемента, а также разрабатываются новые технологии их применения в различных областях промышленности [1–5]. Но с каждым годом вместе с технологическим прогрессом растут и требования, предъявляемые к качеству микросфер [6–9]. На рис. 1 представлена схема перспективных направлений применения полых микросфер различного состава.

Полая микросфера является одним из популярных инженерных материалов и находит применение в различных отраслях промышленности [10, 12]. При изготовлении структурированных материалов и покрытий на основе полых микросфер возможно достижение снижения плотности материала, изменения коэффициента теплового расширения и т. д. [13, 14].]

Добиться высоких технических характеристик позволяет плазменный метод производства микросфер, при котором сырьевые материалы обрабатываются в высокотемпературном потоке плазмы. Однако особенности формирования структурно-фазового состава микросфер при высокотемпературном нагреве мало изучены. Данная работа является продолжением серии исследований [15–17] поведения агломерированных тугоплавких оксидов в высокотемпературном потоке газа (плазма) при получении микросфер алюмосиликатной группы.



Рис. 1. Перспективные направления применения полых микросфер на основе оксидных материалов

Для исследования фазовых переходов проведен качественный рентгенофазовый анализ оболочки микросфер, полученных в потоке плазмы, на основе исследуемых материалов. На рис. 2 представлены рентгенодифракционные спектры зольного остатка ГРЭС и полученных микросфер на его основе.

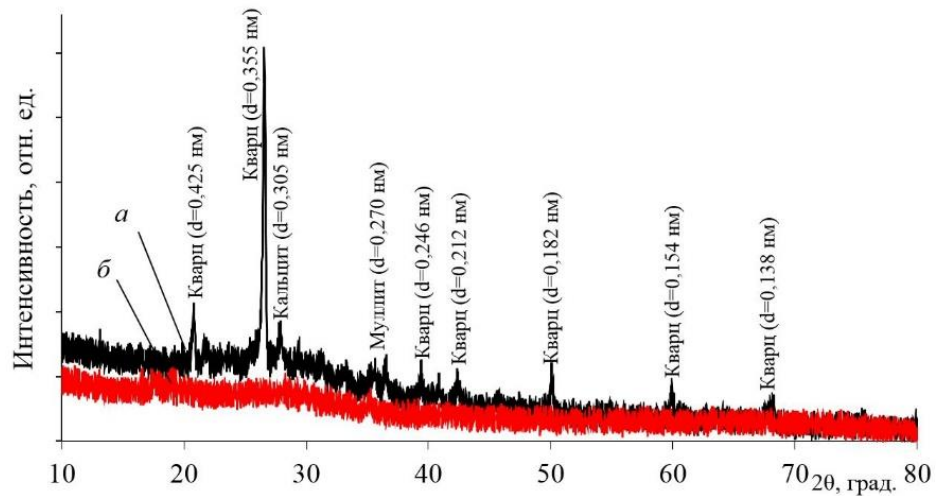


Рис. 2. Рентгенодифракционные спектры:
а – зольный остаток ГРЭС; б – полученные микросферы на его основе

У зольного остатка, представленного многокомпонентной оксидной системой, идентифицированы пики, характерные для фаз муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($d = 0,270$ нм) и кальцита CaCO_3 ($d = 0,305, 0,212$ нм) наряду с большим количеством стеклофазы. При анализе рентгенодифракционного спектра полученных микросфер (рис. 2, б) можно судить о полном плавлении введенных аг-

ломерированных частиц в поток плазмы, а также отсутствию формирования молекулярной решетки на стадии охлаждения частицы. Формирование рентгеноаморфной структуры оболочки микросферы на основе зольного остатка ГРЭС обусловлено резким охлаждением сформированных полых капель расплава в зоне сбора микросфер, заполненной водой.

На рис. 3 представлены рентгенодифракционные спектры кварцевого песка и полученных микросфер на его основе. На рис. 3, *a* видны ярко выраженные дифракционные максимумы, соответствующие кварцу SiO_2 ($d = 0,425; 0,352; 0,335; 0,223; 0,154; 0,145; 0,120; 0,118$ нм).

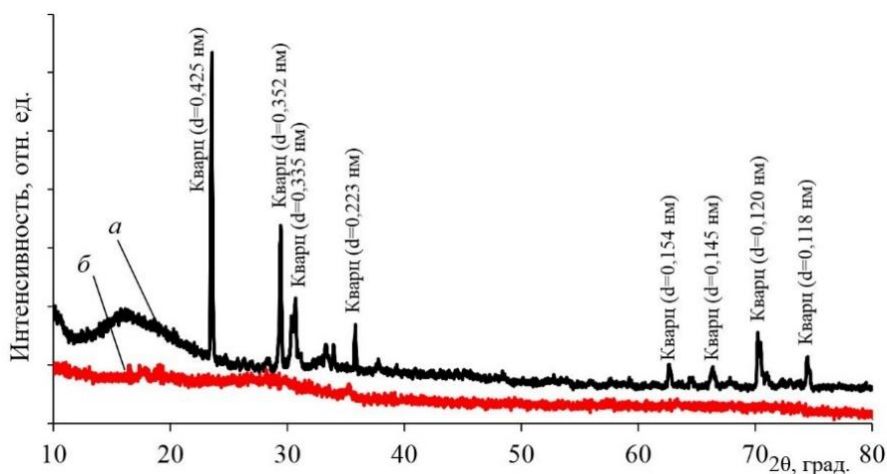


Рис. 3. Рентгенодифракционные спектры:
a – кварцевый песок; *b* – полученные микросферы на его основе

Как и в случае обработки порошка на основе зольного остатка, наблюдается полное плавление введенных частиц кварцевого песка. На рентгенодифракционных спектрах отсутствуют пики кристаллической фазы. На основе результатов качественного рентгенофазового анализа зольного остатка ГРЭС и кварцевого песка установлена связь между исходными порошками и полученными микросферами на их основе. Полученные микросферы характеризуются рентгеноаморфным состоянием, следовательно, можно считать, что на основе материалов с высоким содержанием $\text{SiO}_2 \geq 50$ масс. % возможно получать стеклянные полые микросферы в потоке плазмы.

Исходный фазовый состав бемита (рис. 4, *a*) представлен скрытокристаллической модификацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается характерными дифракционными максимумами ($d = 0,241; 0,205; 0,199; 0,161; 0,139$ нм).

На рис. 4, *b* показан рентгенодифракционный спектр оболочки микросферы на основе порошка бемита. Вследствие термической обработки порошка бемита осуществляется переход $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную стабильную модификацию $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Фазовый переход подтверждается дифракционными максимумами ($d = 0,382; 0,343; 0,254; 0,237; 0,208; 0,176; 0,159; 0,154; 0,151; 0,140; 0,114; 0,112$ нм).

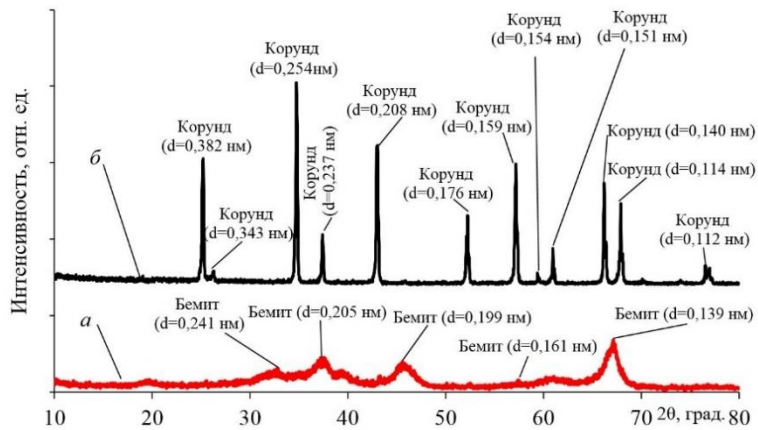


Рис. 4. Рентгенодифракционные спектры:
 а – бемит; б – полученные микросферы на его основе

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что процесс формирования структурно-фазового состава оболочки микросфер на основе тугоплавких поликристаллических материалов обеспечивает: образование рентгеноаморфной структуры оболочки после охлаждения при концентрации $\text{SiO}_2 \geq 60$ масс. % в исходном порошке; переход скрытокристаллической модификации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в высокотемпературную $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при алюмооксидном исходном порошке.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hanifa Asad, Lu Zeyu, Li Zongjin. Utilization of fly ash cenosphere as lightweight filler in cement-based composites A review // Construction and Building Materials. 2017. V. 144. № 30. P. 373–384.
2. Перфилов В.А., Котляревская А.В., Канавец У.В. Влияние полых стеклянных микросфер на свойства легких мелкозернистых бетонов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. 2016. № 43 (62). С. 93–103.
3. Navid R., Carsten K. Cenospheres: A review // Fuel. 2017. V. 207. № 1. P. 1–12.
4. Иноземцев А.С., Королев Е.В. Деформации высокопрочных легких бетонов на полых микросферах и способ их снижения // Строительные материалы. 2015. № 5. С. 23–30.
5. Kornienko E.E., Lapushkina E.J., Kuzmin V.I. Air plasma sprayed coatings of self-fluxing powder materials // Journal of Physics: Conference Series. 2014. V. 567. № 1. P. 012010.
6. Yi Li, Xiangpeng Gao, Hongwei Wu Further Investigation into the Formation Mechanism of Ash Cenospheres from an Australian Coal-Fired Power Station // Energy Fuels. 2013. V. 27. № 2. P. 811–815.
7. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology // Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2005. 312 p.
8. Vassilev S.V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates // Fuel. 2004. V. 83. P. 585–603.
9. Донской А.В., Клубник В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. Ленинград: Машиностроение, 1979. 221 с.
10. Li G.W. Li L.T.W., Tian Z. C. et al. General and facile method to prepare uniform gamma-alumina hollow microspheres from waste oil shale ash // Materials Letters. 2014. V. 133. P. 143–146.

11. *Vakalova T.V., Khabas T.A., Revva I.B., Pavlova I.A.* Heat-Insulating Ceramics which Have a Nanoporous Structure and are Made with the Use of Ash-Bearing Wastes from Power Plants // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. V. 55. № 6. P. 505–510.
12. *Maciej Z., Rui C.N., Luis F.S., Karol W.* Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit // *Fuel*. 2016. V. 174. P. 49–53.
13. *Kim G.H., Sohn I.* Effect of Al_2O_3 on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing Na_2O and CaF_2 // *J. Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. P. 1530–1537.
14. *Kwan A.K.H., Chen J.J.* Adding fly ash microsphere to improve packing density, flowability and strength of cement paste // *Powder Technology*. 2013. V. 234. P. 19–25.
15. *Шеховцов В.В., Волокитин О.Г.* Технология получения микросфер различной структуры на основе золошлаковых отходов плазменным методом // *Техника и технология силикатов*. 2017. Т. 24. № 3. С. 2–6.
16. *Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г., Волланд С.* Физико-химические процессы получения зольных микросфер с использованием низкотемпературной плазмы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2016. № 3 (56). С. 139–145.
17. *Шеховцов В.В., Волокитин О.Г., Гафаров Р.Е., Семеновых М.А.* Получение микросфер на основе материалов алюмосиликатной группы // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета*. 2019. Т. 21. № 6. С. 134–139.

REFERENCES

1. *Hanifa Asad, Lu Zeyu, Li Zongjin.* Utilization of fly ash cenosphere as lightweight filler in cement-based composites A review. *Construction and Building Materials*. 2017. V. 144. No. 30. Pp. 373–384.
2. *Perfilov V.A., Kotlyarevskaya A.V., Kanavets U.V.* Vliyanie polykh steklyannykh mikrosfer na svoystva legkikh melkozernistykh betonov [Influence of hollow glass microspheres on light fine-grained concrete properties]. *Vestnik Volgogradskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. Seriya: Stroitel'stvo i arkhitektura*. 2016. No. 43 (62). Pp. 93–103. (rus)
3. *Navid R., Carsten K.* Cenospheres: A review. *Fuel*. 2017 V. 207. No. 1. Pp. 1–12.
4. *Inozemtsev A.S., Korolev E.V.* Deformatsii vysokoprochnykh legkikh betonov na polykh mikrosferakh i sposob ikh snizheniya [Deformation of high-strength lightweight concretes on hollow microspheres and method of deformation reduction]. *Stroitel'nye materialy*. 2015. No. 5. Pp. 23–30. (rus)
5. *Kornienko E.E., Lapushkina E.J., Kuzmin V.I.* Air plasma sprayed coatings of self-fluxing powder materials. *Journal of Physics: Conference Series*. 2014. V. 567. No. 1. P. 012010.
6. *Yi Li, Xiangpeng Gao, Hongwei Wu.* Further investigation into the formation mechanism of ash cenospheres from an Australian Coal-Fired Power Station. *Energy Fuels*. 2013. V. 27. No. 2. Pp. 811–815.
7. *Shelby J.E.* Introduction to glass science and technology. Cambridge: The Royal Society of Chemistry. 2005. 312 p.
8. *Vassilev S.V., Menendez R., Diaz-Somoano M., Martinez-Tarazona M.R.* Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multicomponent utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates. *Fuel*. 2004. V. 83. Pp. 585–603.
9. *Donskoi A.V., Klubnikin V.S.* Elektroplazmennye protsessy i ustanovki v mashinostroenii [Plasma processes and plants in mechanical engineering]. Leningrad: Mashinostroenie, 1979. 221 p. (rus)
10. *Li G.W., Li L.T.W., Tian Z. C., et al.* General and facile method to prepare uniform gamma-alumina hollow microspheres from waste oil shale ash. *Materials Letters*. 2014. V. 133. Pp. 143–146.
11. *Vakalova T.V., Khabas T.A., Revva I.B., Pavlova I.A.* Heat-insulating ceramics which have a nanoporous structure and are made with the use of ash-bearing wastes from power plants. *Refractories and Industrial Ceramics*. 2015. V. 55. No. 6. Pp. 505–510.
12. *Maciej Z., Rui C.N., Luis F.S., Karol W.* Characterization of fly-ash cenospheres from coal-fired power plant unit. *Fuel*. 2016. V. 174. Pp. 49–53.

13. Kim G.H., Sohn I. Effect of Al₂O₃ on the viscosity and structure of calcium silicate-based melts containing Na₂O and CaF₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012. V. 358. Pp. 1530–1537.
14. Kwan A.K.H., Chen J.J. Adding fly ash microsphere to improve packing density, flowability and strength of cement paste. *Powder Technology*. 2013. V. 234. Pp. 19–25.
15. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G. Tekhnologiya polucheniya mikrosfer razlichnoy struktury na osnove zoloshlakovykh otkhodov plazmennym metodom [Ash and slag-based microsphere plasma technology]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*. 2017. V. 24. No. 3. Pp. 2–6. (rus)
16. Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V., Skripnikova N.K., Volokitin O.G., Wolland S. Fiziko-khimicheskiye protsessy polucheniya zol'nykh mikrosfer s ispol'zovaniyem nizkotemperaturnoy plazmy [Physicochemical processes of spherical particle production using low-temperature plasma]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2016. No. 3 (56). Pp. 139–145. (rus)
17. Shekhovtsov V.V., Volokitin O.G., Gafarov R.E., Semenovikh M.A. Poluchenie mikrosfer na osnove materialov alyumosilikatnoi gruppy [Aluminosilicate microsphere production]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2019. V. 21. No. 6. Pp. 134–139. (rus)

Сведения об авторах

Власов Виктор Алексеевич, докт. физ.-мат. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rector@tsuab.ru

Шеховцов Валентин Валерьевич, ст. преподаватель, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Волокитин Олег Геннадьевич, докт. техн. наук, доцент, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, volokitin_oleg@mail.ru

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Волокитин Геннадий Георгиевич, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, vggtomsk@mail.ru

Гафаров Руслан Евгеньевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, GreexRayne@gmail.com

Authors Details

Viktor A. Vlasov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rector@tsuab.ru

Valentin V. Shekhovtsov, Senior Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru

Oleg G. Volokitin, DSc, A/Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, volokitin_oleg@mail.ru

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Gennady G. Volokitin, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, vgg-tomsk@mail.ru

Ruslan E. Gafarov, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, GreexRayne@gmail.com