

На правах рукописи



Грушко Ирина Сергеевна

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ
ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕНОСТЕКЛА С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

2.1.5 Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Иваново - 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный консультант: **Федосов Сергей Викторович**, доктор технических наук, профессор, академик РААСН

Официальные оппоненты: **Селяев Владимир Павлович**
доктор технических наук, профессор, академик РААСН, ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва», заведующий кафедрой «Строительные конструкции»

Тараканов Олег Вячеславович
доктор технических наук, профессор, советник РААСН, ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», декан факультета «Управление территориями»

Пучка Олег Владимирович
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова», заведующий кафедрой «Стандартизация и управление качеством»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет»

Защита состоится «23» мая 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.300.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ивановский государственный политехнический университет» по адресу: 153000, Иваново, пр. Шереметевский, 21, ауд. У-109.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Ивановского государственного политехнического университета (www.ivgpi.ru).

Автореферат разослан «___» апреля 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Касьяненко Наталья Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Строительный комплекс является фактически главным звеном в проблеме энергосбережения больших городов. Основным направлением для решения проблемы тепловых потерь является увеличение сопротивления теплопередаче ограждающих конструкций за счет применения эффективных теплоизоляционных материалов.

Возрастающей проблемой производства существующих теплоизоляционных материалов является истощение природных ресурсов, используемых в их составе.

Решение данной проблемы возможно путем использования вторичных ресурсов и несомненна актуальность использования отходов, угрожающих экологии. Среди отходов производства и распределения электроэнергии в Стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года на первом месте выделены золошлаковые отходы, так как в настоящее время в Российской Федерации утилизируется из них лишь 6 – 7 %. В частности, в Ростовской области расположена электрическая станция НчГРЭС, где ежегодно в результате сжигания угля образуется более 1 млн. т золошлаковых отходов, а в отвалах электростанции в настоящее время расположено свыше 50 млн. т отходов. При этом золы и шлаки с объектов теплоэнергетики могут быть использованы в качестве основания дорожного полотна, при производстве теплоизоляционных материалов, в качестве наполнителя лаков и красок, сорбентов.

Перспективным с точки зрения практики утилизации золошлаковых отходов является строительный теплоизоляционный материал пеностекло, который обладает низкой теплопроводностью, морозостойкостью, низкой плотностью. Так же материал экологически безопасен, не воспламеняется и не горит, не подвержен поражению бактериями и грибами, не привлекает в качестве пищи грызунов ввиду полностью неорганического состава. Совокупность вышеуказанных свойств обеспечивает возможность его использования во многих отраслях народного хозяйства. При этом, современное пеностекло, при недостаточном вовлечении в качестве сырья отходов, отличается высокой ценой в пересчете на 1 м³. Кроме того, данный материал не обеспечивает прочности, что ограничивает его применение в сравнении аналогичными материалами, способными нести и конструкционную нагрузку.

Подавляющее большинство исследователей ставят своей целью максимальное снижение себестоимости конечного материала за счет использования в качестве сырьевой базы отходов промышленного производства различной природы. В частности, использованию золошлаковых отходов при производстве пеностекла посвящено значительное количество исследований. Исследования, посвященные повышению прочности пеностекла, рассматривают в основном макроструктуру пеностекла. При этом, очевидно, что физические свойства пеностекла зависят не только от макро-, но и от микроструктуры. Исследования микроструктуры межпоровой перегородки пеностекла, в частности, упрочнения за счет повышения количества кристаллической фазы в ней, носят разрозненный характер. Кроме того, полученные результаты показывают неоднозначное влияние кристаллической фазы на синтез пеностекла: при вспенивании затормаживает рост ячеек, при стабилизации увеличивает структурно-механическую прочность образовавшейся пены в пиропластичном состоянии. В научных работах, посвященных пеностеклу, отсутствует информация о прямой зависимости между физико-химическими параметрами стекла и наличием в нем кристаллической фазы. Мало изучены вопросы кинетики процесса вспенивания пеностекольных материалов, шихтовые составы которых по-разному предрасположены к кристаллизации, а также вопросы создания пеностекольного материала с заданными свойствами в зависимости от условий его синтеза.

Актуальным является обобщение и дополнение результатов существующих исследований, формирование единой методологии управления физико-химическими процессами кристаллизации в межпоровой перегородке пеностекла на основе

регулирования составов и режимов обработки сырья, а также разработка прикладных средств автоматизации проектирования новых структур и способов создания пеностекла с улучшенными свойствами.

Работа соответствует Перечню важнейших сквозных наукоемких технологий, утвержденному указом Президента Российской Федерации от 18.06.2024 №529, в части п. 23 «Технологии создания новых материалов с заданными свойствами и эксплуатационными характеристиками». Актуальность работы также подтверждается финансовой поддержкой научных исследований со стороны ведущих научных фондов РФ – Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ, договор № 19-33-60077\19 от 23.08.2019 г. «Установление закономерностей влияния гетерогенной микроструктуры пеностекляного материала на его теплофизические и прочностные свойства с применением математического моделирования», договор № 31 16-33-60177\15 «Исследование процесса формирования структуры золошлакового пористого стекла на стадии отжига с использованием гомогенных и дискретных моделей») и Совета по грантам Президента Российской Федерации (проект СП-2091.2018.1 «Исследование напряженно-деформированного состояния пористого стекла с учетом его микроструктуры в различных условиях деформации»).

Степень разработанности темы. Исследования по разработке составов и технологии композиционных тепло- и звукоизоляционных материалов, в том числе пеностекла с использованием вторичных ресурсов, проводились И.И. Китайгородским, Б.К. Демидовичем, Ф. Шиллом, Т.М. Кешишяном, В.С. Лесовиком, Н.И. Минько, О.В. Пучкой, С.В. Федосовым, А.Т. Беккером, В.Д. Черкасовым, О.В. Казьминой, Д.Р. Дадминовой, Г.Л. Осиповым, Ю.П. Горловым, А.А. Кетовым, В.С. Бессмертным, Р.Г. Мелконяном, Е.А. Яценко, Д. С. Кузьминым, Д. В. Моничем, П. А. Гребневым, Л.К. Казанцевой, Б.М. Румянцевой, А.И. Шутовым, В.И. Заборовым, Н.И. Ивановым, М.О. Бакановым и др., в т.ч. следующие иностранные ученые внесли вклад в развитие данного направления, ориентируясь на задачу утилизации актуальных для их регионов отходов R. Taurino, L. Barbieri, S. Agathopoulos, F. Andreola, S. Smiljanić, C.P. Ramesh.

Научная гипотеза. Управление формированием структуры твердой фазы пеностекла воздействием на кинетику кристаллизационных процессов, активизирующихся при формировании структуры, позволяет прогнозировать пути и методы повышения долговечности конструкционных элементов из пеностекла для различных отраслей его применения, а также способы оптимизации производственных режимов для целей ресурсо- и энергосбережения.

Объект исследования: влияние компонентов исходного состава, структурных характеристик, а также макро- и микроструктурных параметров пеностекла, полученного из техногенных отходов, на его механические и эксплуатационные свойства.

Предмет исследования: характеристики и закономерности, связывающие сырьевые компоненты для синтеза пеностекла, а также отдельные аспекты физических процессов и химических реакций, протекающие при его получении, включая формирование кристаллической фазы и развитие микропористой структуры в аморфной матрице.

Цель диссертационного исследования: комплексное решение крупной научной проблемы по разработке методологии прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе вторичных сырьевых материалов – продуктов сжигания угля.

Для достижения цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

1. Изучение физико-химических закономерностей получения пеностекла для корректировки и прогнозирования процессов, активизирующихся при формировании их структуры с учетом использования техногенных сырьевых материалов, таких как золошлаковые отходы.

2. Определение оптимального состава сырьевой смеси и режимов термообработки для установления наиболее эффективных условий получения пеностекла с требуемыми эксплуатационными свойствами.

3. Изучение влияния химического состава и дисперсности компонентов сырьевой смеси для определения зависимостей их влияния на пористую структуру и процессы кристаллизации в пеностекле.

4. Разработка математической модели процесса получения пеностекла для прогнозирования его свойств на основе входных параметров процесса, включая состав сырьевой смеси и режимы термообработки.

5. Исследование механизма формирования кристаллической фазы в пеностекле и его влияния на физико-механические свойства готовой продукции.

6. Разработка технологии получения пеностекла при использовании техногенного сырья и одностадийного режима термообработки.

7. Разработка комплексной методологии исследования, включающей систему методов термодинамических расчетов, физико-химического моделирования и другие экспериментальные методы, для всестороннего исследования процессов структурообразования.

8. Исследование влияния технологических добавок на структуру и свойства пеностекла в условиях термической обработки.

9. Разработка научно обоснованных рекомендаций по оптимизации технологических параметров производства, которые обеспечат снижение энергозатрат и себестоимости производства.

Научная новизна:

1. Разработана методология прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла на основе золошлаковых отходов, отличающаяся от известных тем, что учитывает влияние исходного состава на микроструктуру, влияющую в свою очередь на эксплуатационные свойства, обеспечивая таким образом повышенную точность расчетов для заранее заданных температурно-временного режима обработки и диапазона содержания исходных компонентов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , BaO , SO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , B_2O_3 , ZrO_2 .

2. Исследован комплекс физико-химических процессов, влияющих на динамику кристаллизации в гетерогенной структуре, и разработаны научно обоснованные способы управления структурообразованием пеностекла, отличающиеся использованием специализированных технологических добавок: оптимизация содержания MgO в комбинации с другими компонентами способствует увеличению фазы кварца и, как следствие, улучшению механических характеристик материала; введение Cr_2O_3 приводит к формированию фаз эсколаита, улучшая структурную целостность, что в свою очередь повышает прочностные характеристики при изгибе и сосредоточенной нагрузке, одновременно, повышая теплопроводность и прочность при сжатии, что компенсируется повышением содержания CaO ; образование волластонита снижает теплопроводность, увеличивая прочность на сжатие.

3. Разработана методика моделирования многокомпонентной системы $\text{Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-S-Si-Ti-B-Cr-F-N-H-O}$, представленной газовой фазой, расплавом и конденсированными фазами, основанная на методе минимизации изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса), отличающаяся наличием двух сценариев имитации процессов охлаждения расплава, выбор между которыми осуществляется исходя из априорной информации об условиях существования систем, обеспечивающая возможность расчета высокотемпературных преобразований (окислительно-восстановительных процессов и образования расплава) в процессе плавления золошлаковой смеси.

4. Определены закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства, заключающиеся в установленных в виде системы регрессионных уравнений зависимостях между входными (оксидный состав), промежуточными (значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы) и выходными величинами

(эксплуатационными параметрами: теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки), обеспечивающие возможность оптимизации эксплуатационных свойств пеностекла при сокращенном объеме экспериментальных исследований.

5. Разработаны составы для получения гетерогенного пеностекла, которые, отличаясь использованием золошлаковых отходов в качестве частичной замены стеклобоя, обеспечивают формирование однородной пористой структуры с улучшенными механическими и теплотехническими характеристиками, способствуя тем самым повышению устойчивости материалов к внешним воздействиям и улучшению их эксплуатационных показателей.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложенный комплексный подход к поставленной задаче, включающий использование теоретических методов расчета и практические методы исследования, которые наиболее информативны в области изучения образования и развития кристаллических фаз в аморфном материале, является базой для последующего теоретического анализа процессов направленной кристаллизации пористого стекла. Предложенный подход может быть положен в основу создания математических и численных моделей процессов кристаллизации аморфных несплошных сред. Полученные теоретические результаты вносят значимый вклад в развитие фундаментальных представлений о структурообразовании пористых стеклообразных материалов. Показана принципиальная возможность прогнозирования эксплуатационных параметров по данным химического состава и параметров микроструктуры, что позволяет разрабатывать алгоритмы решения обратных задач для проектирования материалов с заранее заданными свойствами. Практическая значимость состоит в создании алгоритмов и методик расчета составов пеностекла и условий его получения, основанных на знаниях процессов и условий зарождения кристалла и механизма его развития, что существенно сокращает практическую работу при разработке материалов с улучшенными показателями структуры и эксплуатационных свойств.

Методология и методы исследования. Методология базируется на принципах системного подхода, реализуемых через теоретическое обоснование и формулирование проблемной ситуации, рассмотрение и анализ способов решения проблемы, определение целей и задач исследования, выбор средств решения задач, определение критериев оценки их решения, определение допущений, математическое моделирование, планирование и выполнение экспериментов.

Определение основных элементов золошлакового отхода проводится методом рентгено-флуоресцентного анализа, фазово-минералогический анализ выполнен методом рентгеновской дифракции. Термические свойства золошлакового отхода исследуются методом синхронного термического анализа в инертной атмосфере (Ar) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Для определения качественного и количественного фазового состава образцов использован метод рентгенофазового анализа. Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено с помощью растровой электронной микроскопии. Параметры микроструктуры (общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объема пор по количеству, визуализация картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме) получены по результатам микротомографического сканирования.

Математическое моделирование процессов формирования микро- и макроструктуры пеностекла выполнено на основе методов математической физики. Параметрическая идентификация моделей проведена с использованием комплекса стандартных физико-химических методов термодинамического расчета. Экспериментальные исследования проводились с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств твердых фаз, с применением стандартных методов и методик ГОСТ. Обработка

экспериментальных данных осуществлялась методами статистической обработки и математической аппроксимации.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Методологический подход получения пеностекла неорганической природы, учитывающий механизмы влияния особенностей микро- и макростроения материала на его эксплуатационные свойства и позволяющий прогнозировать результаты технологических процессов термической обработки и синтезировать пеностекло с заданным комплексом эксплуатационных свойств;

2. Теория повышения прочности пеностекла и соответствующий ей способ управления структурообразованием, основанные на регулировании процессов частичной кристаллизации стекла, вынужденно возникающих и самопроизвольно протекающих при заданном температурно-временном режиме, и совмещении в качестве основных компонентов – стеклобоя, золошлакового отхода, в качестве технологических добавок – натрия тетраборнокислого 10-водного, антрацита, мела технического, в качестве активаторов кристаллизации – оксида хрома, оксида магния, диоксида циркония;

3. Математическая модель тепломассообменных процессов, предназначенная для термодинамического расчета образующихся аморфной и кристаллической фаз пеностекла и оптимизации физико-технических параметров на основании данных о его начальном составе и режиме синтеза;

4. Математические модели в форме регрессионных уравнений, отражающие зависимости между оксидным составом исходной шихты, параметрами микро- и макроструктуры (значения пористости, толщины межпоровых перегородок, качественные и количественные значения кристаллических фаз, химический состав и количество аморфной фазы) и эксплуатационными параметрами пеностекла (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки);

5. Составы и температурно-временной режим синтеза пеностекла, полученного с использованием отходов энергетической промышленности, в частности, золошлаковых отходов электрической станции НчГРЭС (Ростовская область);

6. Результаты теоретических и экспериментальных исследований физико-химических процессов образования аморфной и кристаллической фаз, распределения в аморфной матрице кристаллических включений, формирования пор и межпоровых перегородок в пеностекле, основных прочностных свойств, плотности и параметров тепло- и звукоизоляции пеностекла.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается комплексом современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментов, использованием адекватных методов математической обработки полученных результатов измерений и обсуждением основных положений работы на российских и международных научных конференциях и их публикацией в соответствующих журналах.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы представлены на международных («Моделирование. Теория, методы и средства», г. Новочеркасск, 2016 г.; «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2020 г.; «Информационные технологии в обследовании эксплуатируемых зданий и сооружений», г. Новочеркасск, 2020 г.; «Актуальные проблемы компьютерного моделирования конструкций и сооружений», г. Тамбов, 2023 г.; «Автоматизация, телекоммуникации, информационные технологии и программное обеспечение 2023 (ATITS 2023)», г. Ялта, 2023 г.; «Задачи и методы компьютерного моделирования конструкций и сооружений» («Золотовские чтения»), г. Москва, 2023 г.; SMARTBUILD-2023 «Стройка Политеха», г. Ярославль, 2023 г.; «Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование», г. Иваново, 2024 г.), всероссийских («Стекло: наука и практика – GLASSP»,

г. Санкт-Петербург, 2017, 2021 г.; «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», г. Москва, 2023 г.;) конференциях.

Внедрение результатов исследований. Разработанные на базе предложенной методологии конкретные составы, полученные из них образцы, их эксплуатационные характеристики подтверждают возможность производства изделий с улучшенными свойствами без значимых инвестиций в реорганизацию технологического процесса и оборудования, что имеет существенное значение, снижая в конечном итоге стоимость и сроки строительства. Эффективность разработанных решений подтверждена актами внедрения ООО «НПП «Гран-91» и ООО УМС «Минераловодское» (суммарный экономический эффект соответственно 1,5 млн. руб и 2,8 млн. руб). ООО «ХолодБизнесГрупп» подтверждено повышение стойкости изделий и увеличение срока их безремонтной службы в 1,5 раза при сохранении рыночной стоимости изделий.

Основные положения диссертационного исследования нашли практическое применение в разработке ряда учебных курсов и образовательных программ: учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Промышленное и гражданское строительство», ЮРГПУ(НПИ); учебная дисциплина «Строительное материаловедение», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство строительных материалов», ФГБОУ ВО ДГТУ; учебная дисциплина «Информационные технологии в отрасли инновационных материалов», направление подготовки 08.04.01 «Строительство», направленность «Инновационные материалы в современном строительстве», ФГБОУ ВО ДГТУ; учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций», ФГБОУ ВО «ТИУ»; учебная дисциплина «Современные строительные материалы и системы», направление подготовки 08.04.01 «Строительство», направленность «Производство и контроль строительных изделий и конструкций», ФГБОУ ВО «ТИУ»; учебная дисциплина «Строительные материалы», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Промышленное, гражданское строительство», институт архитектуры и строительства ФГБОУ ВО ВолгГТУ; учебная дисциплина «Процессы и аппараты технологии строительных материалов», направление подготовки 08.03.01 «Строительство», направленность «Производство строительных материалов, изделий и конструкций», институт архитектуры и строительства ФГБОУ ВО ВолгГТУ.

Личное участие автора. Представленная работа выполнена И.С. Грушко лично. Вся работа по сбору, обобщению и анализу теоретических и экспериментальных данных, отражающих процессы структурообразования, параметры макро- и микроструктуры, эксплуатационные свойства пеностекла, проводилась автором лично. Лично автору принадлежит постановка задач, разработка методики исследований, обработка и анализ результатов исследований.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационное исследование (предмет исследования, содержание задач и результаты решения) соответствует паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия, в том числе направлениям исследований: «1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых»; «3. Разработка научно обоснованных способов управления структурообразованием строительных материалов, основанных на регулировании процессов, вынужденно возникающих при совмещении отдельных компонентов, и самопроизвольно протекающих процессов самоорганизации, в том числе методами компьютерного проектирования»; «9. Разработка составов и совершенствование технологий изготовления эффективных строительных материалов и изделий с

использованием местного сырья и отходов промышленности, в том числе повторного использования материалов от разборки зданий и сооружений».

Публикации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 34 научных публикациях, в том числе 10 статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ, 7 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных SCOPUS и Web of Science. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 376 страницах машинописного текста, содержит 178 рисунков (из них 107 в приложениях), 153 таблицы (из них 9 в приложении), список литературы из 228 наименований и 7 приложений.

Автор выражает глубокую благодарность и признательность за научные консультации, оказанные при проведении теоретических и экспериментальных исследований, а также при обсуждении результатов работы советнику РААСН, доктору технических наук, доценту Максиму Олеговичу Баканову.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и описана степень разработанности избранной темы исследования, определены объект и предмет исследования, сформулированы научная гипотеза, цель и задачи исследования, научная новизна, описаны методология и методы исследования, дана общая характеристика работы, а также научные положения, которые выносятся на защиту, аргументирована теоретическая и практическая значимости результатов исследования.

В первой главе описаны технологические аспекты получения пеностекла на основе техногенного сырья. Технология пеностекла состоит из следующих производственных этапов: варка и подготовка основного стекла, приготовление пенообразующей смеси, вспенивание и отжиг, обработка и упаковка. Для расширения экономически эффективного производства пеностекла необходимо дешевое сырье, минимально возможные температуры и время процесса пенообразования, минимальный процент брака, автоматизация производства. Приведен обзор работ отечественных и зарубежных ученых, посвященных технологиям и способам получения пеностекла, составам сырьевых смесей. Установлена тенденция к возрастанию использования отходов и вторичных ресурсов, в частности, отходов производства и шлаков, что не только уменьшает нагрузку на окружающую среду, но и делает процесс производства более экономически эффективным за счет снижения стоимости сырья. Энергосберегающие технологии становятся важным направлением в развитии технологий производства строительных материалов. Сокращение энергетических затрат может включать разработку новых методов обработки и вспенивания, которые требуют меньше затрат энергии. Современные направления разработок шихтового состава включают использование новых газообразователей и технологических добавок для повышения теплоизоляционных свойств и прочности материала. Развитие технологий производства строительных материалов в будущем будет направлено на достижение баланса между экономической эффективностью, экологической безопасностью и техническими характеристиками конечных продуктов, что позволит создавать более устойчивые и конкурентоспособные решения в области строительства и архитектуры. Выполнен анализ сырьевых материалов для производства пеностекла на основе техногенного сырья, описаны отходы, которые могут служить заменой традиционным сырьевым ресурсам при производстве пеностекла. Выделены отходы тепловых электростанций как наиболее перспективные и подлежащие изучению. Приведены особенности формирования и развития кристаллической фазы в аморфных материалах, а также специфика процессов, протекающих при напряженно-деформируемом состоянии многофазных материалов в условиях термической обработки. Анализ показал разнообразие мнений относительно степени влияния кристаллической фазы на

формирование и развитие структуры пеностекла и его свойства. Возможность управления количеством, составом и размером кристаллической фазы открывает перспективы для оптимизации свойств материала, включая механическую прочность, плотность, пористость и водопоглощение, что особенно актуально для различных технологических процессов и применений. Для достижения необходимой прочности пеностекла критически важен аморфно-кристаллический каркас, составляющий до 20% массы всего материала. В этом каркасе кристаллические включения должны быть микро- и нанометрового размера, равномерно распределены и не вызывать концентрацию напряжений на границах раздела фаз. Такое распределение способствует улучшению прочностных характеристик и долговечности пеностекла.

Для решения задач диссертационного исследования разработана структурно-методологическая схема исследований, отражающая логическую последовательность проведения работ (рис. 1).

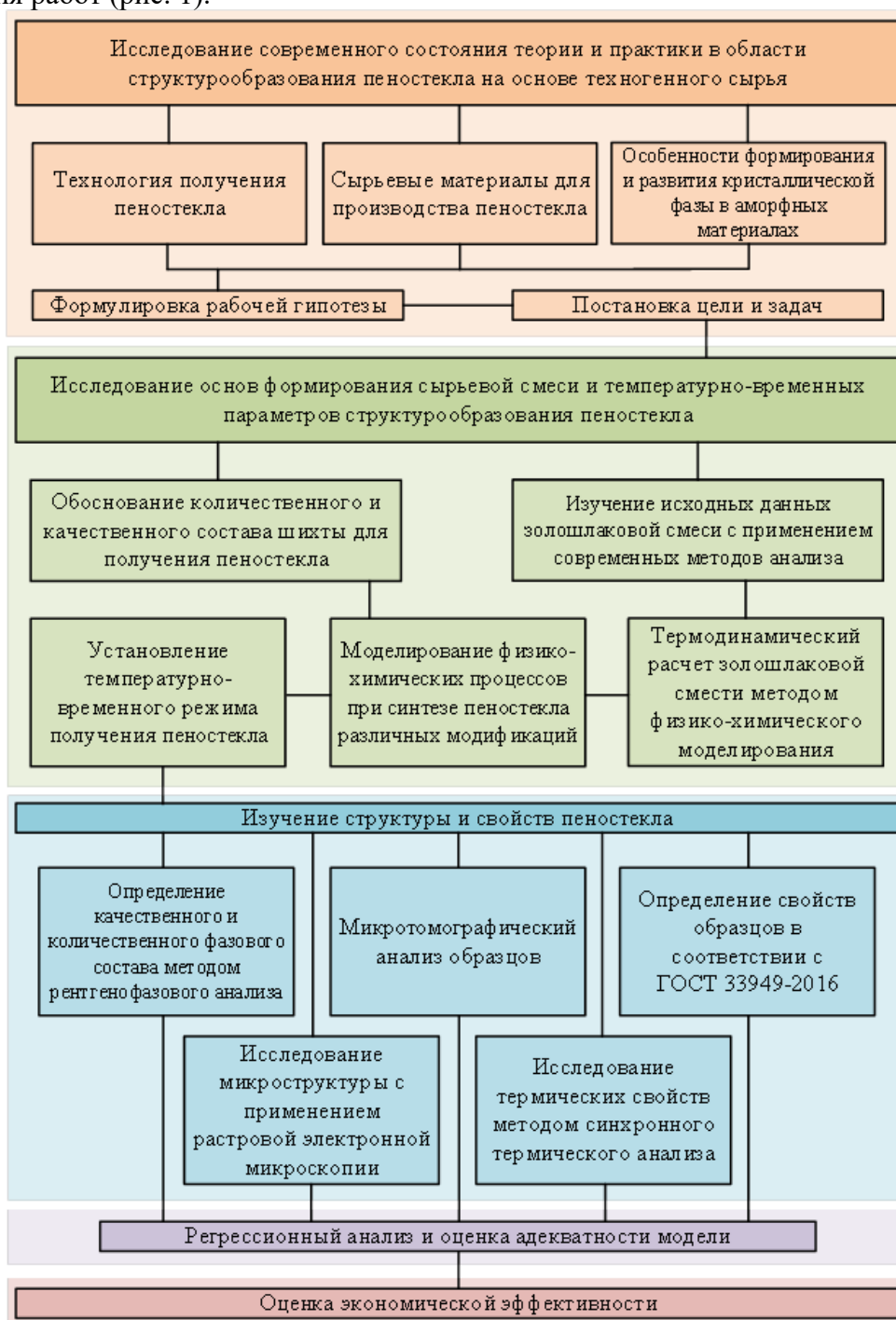


Рисунок 1 – Структурно-методологическая схема исследований

Во второй главе обоснован выбор сырьевых материалов, используемых для получения пеностекла. Представлена методика проведения экспериментальных исследований, обоснованы методы анализа и применяемое оборудование.



Рисунок 2 – Принципы структурообразования

В качестве сырьевых материалов использованы стеклобой в качестве основного компонента, золошлаковый отход ТЭС в качестве частичной замены стеклобоя, антрацит в качестве газообразователя, натрий тетраборнокислый 10-водный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бура) вводится в качестве плавня. Введение инициаторов кристаллизации в состав шихты обусловлено целью создания гетерогенной структуры пеностекла, включающую аморфную и кристаллическую фазы. Используются инициаторы кристаллизации: диоксид циркония, способствующий равномерному распределению пор, приводящего, в свою очередь, к уменьшению коэффициента пропускания звука; оксид хрома, позволяющий формировать однородную мелкокристаллическую структуру в шлаковых стеклах. Для снижения температуры плавления и вязкости, а также для улучшения механических и

химических свойств стекла, применены мел и оксид магния (рис. 2).

Проведены исследования золошлакового отхода ТЭС (ЗШО) для эффективного использования в качестве сырьевого материала. Поскольку отходы этого класса содержат, как правило, более десяти оксидов, а также так как фазовый состав может быть различным, необходимо понимание поведения материала при взаимодействии с другими компонентами шихты при термической обработке. Необходимый набор инструментальных анализов ЗШО приведен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Методы анализа ЗШО ТЭС

Определены вероятные фазовые переходы и преобразования, а также вероятные фазы и компоненты, образующиеся в процессе плавления золошлаковой смеси для ее

применения в технологическом процессе получения пеностекла в качестве сырьевого компонента.

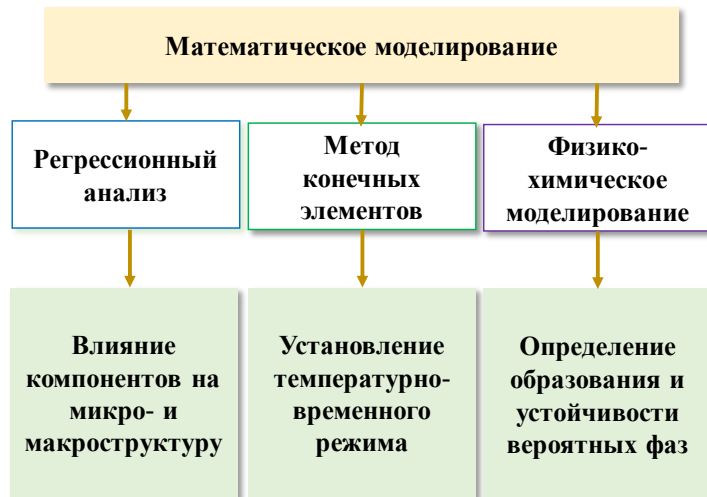


Рисунок 4 – Используемые методы моделирования

Анализ выполнен методом физико-химического моделирования, реализованным в программном комплексе «Селектор-С» (рис. 4).

Метод основан на определении глобального минимума термодинамического потенциала (энергии Гиббса) моделируемой системы на множестве ограничений, задаваемых системой уравнения баланса масс, неотрицательностью мольных количеств зависимых компонентов:

$$G(x) = G/RT, \quad (1)$$

где G – эмпирическая функция, заменяющая неизвестное истинное значение изобарно-изотермического потенциала; R – универсальная газовая постоянная.

Если принять, что $\Phi = \{(1, 2, \dots, n(\Phi))\}$ – множество индексов фаз мультисистемы, которые потенциально могут находиться в равновесии при фиксированных PT -условиях и данном химическом составе системы, а $L = \{(1, 2, \dots, n(L))\}$ – множество индексов зависимых компонентов и разбить L на $n(\Phi)$ подмножеств l_α , таких, что $\bigcup_{\alpha \in \Phi} l_\alpha = L$, то можно выделить величину $l_\alpha = \{(1, 2, \dots, n(l_\alpha))\}$ – подмножество индексов зависимых компонентов в фазе α . В таком случае для гетерогенной мультисистемы из $n(L)$ зависимых компонентов, которая одновременно может включать конденсированные однокомпонентные и многокомпонентные фазы, а также газовую смесь, изобарно-изотермический потенциал можно записать:

$$G(x) = \sum_{j \in L} c_j x_j + \sum_{j \in l_\alpha} x_j \ln \frac{x_j}{X_\alpha} - \sum_{j \in S_w^\circ} x_j \ln \frac{x_{j_w}}{X_\alpha}, \alpha \in \Phi, \quad (2)$$

где x_j – число молей зависимого компонента; $X_\alpha = \sum_{j \in l_\alpha} x_j$ – число молей зависимых компонентов в фазе α ; x_{j_w} – число молей растворителя (воды); величина c_j определяется выражением:

$$c_j = \begin{cases} \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j; j \in L \setminus (S_g \cap S_w^\circ); \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln P; j \in S_g; \\ \frac{g_j}{RT} + \ln \gamma_j + \ln 55,51; j \in S_w^\circ, \end{cases} \quad (3)$$

где g_j – эмпирические функции, заменяющие неизвестные истинные значения изобарно-изотермических потенциалов зависимых компонентов мультисистемы в выбранном стандартном состоянии и системе отсчета, приведенной к одному уровню; S_g – множество индексов компонентов газовой смеси, жидких растворов, твердых растворов и расплавов; S_w – множество индексов, соответствующих фазе, стандартные состояния компонентов которой выбираются в асимметричной системе сравнения (водный раствор); $S_w^\circ = S_w \setminus j_w$ – подмножество индексов компонентов водного раствора, имеющих асимметричную систему отсчета, без компонентов самого растворителя (воды); здесь j_w – фиксированный индекс, относящийся к растворителю; γ_j – коэффициент активности или фугитивности зависимого компонента j в соответствии с принятой системой отсчета g_j .

Система уравнений баланса масс мультисистемы $\sum_j a_{ij} x_j = b_i; j \in L; i=1, 2, \dots, n$ или в векторной форме: $Ax = b$, где A – матрица размерности $n(N) \times n(L)$, элемент которой a_{ij}

показывает число молей независимого компонента i в одном моле зависимого компонента j ; $\mathbf{x}$ – вектор-столбец размерности $n(L)$, элемент которого x_j – мольное количество зависимого компонента с индексом j ; $\mathbf{b}$ – $n(N)$ -мерный вектор-столбец, элемент которого b_i представляет собой общее число молей независимого компонента i в системе.

В изобарно-изотермических условиях равновесный состав системы находится, как оптимальное решение $\hat{\mathbf{x}}$ путем минимизации непрерывной скалярной функции (2) на множестве ограничений, задаваемых уравнениями баланса масс:

$$\hat{\mathbf{x}} = \operatorname{argmin} G(\mathbf{x}) \quad (4)$$

При разработке температурно-временного режима синтеза пеностекла ключевым этапом является отжиг, определяющий структурную целостность материала. Низкая теплопроводность пеностекла обуславливает неоднородное распределение температуры по объему образца при термообработке, создавая значительный градиент температур между поверхностными и внутренними слоями. Это приводит к дифференцированному термическому расширению/сжатию матрицы, формируя механические напряжения, способные вызвать макротрещины. Дополнительным фактором деструкции выступает кристаллизация стеклофазы, провоцирующая микронапряжения второго рода из-за разницы коэффициентов термического расширения аморфной и кристаллической составляющих. Неконтролируемые остаточные напряжения, сохраняющиеся после отжига, могут привести к постепенной деструкции материала в эксплуатационных условиях. Для прогнозирования термомеханических деформаций и оптимизации режимов отжига применено конечно-элементное моделирование, учитывающее взаимосвязь теплопередачи, реологических свойств стекломассы и кинетики релаксации напряжений.

Алгоритм проведения анализа НДС образца пеностекла заключается в решении системы уравнений методом конечных элементов в программном комплексе *Ansys* по методике, позволяющей учесть релаксацию свойств материала:

$$T_{fi} = T - \int_0^t \exp \left[- \int_{t'}^t \frac{dt''}{\tau_i(t'')} \right] \frac{dT(t')}{dt'} dt', \quad (5) \quad T_{fi} = \sum_{i=1}^n g_{it} T_{fi}, \quad (6)$$

где $\sum_{i=1}^n g_{it} = 1$,

$$\lg \tau_i = \left(A + \frac{B}{T_{f\tau} - T_0} - \lg K_i \right) \frac{T_{f\tau}}{T} - \lg \tau_0 \left(\frac{T_{f\tau}}{T} - 1 \right), \quad (7) \quad T_{fP} = \sum_{i=1}^n g_{iP} T_{fi}, \quad (8)$$

где $\sum_{i=1}^n g_{iP} = 1$,

$$P = P_i(T_{fP}) + \int_{T_{fP}}^T \left(\frac{\partial P}{\partial T'} \right)_{T_{fP}} dT', \quad (9)$$

где T – температура, °C; T_f – структурная температура, °C; t – время, с; τ – время релаксации, с; g_i – весовые коэффициенты; n – число внутренних параметров, характеризующих структуру вещества; A , B и T_0 – постоянные в уравнении Фулчера-Таммана; P – свойство; P_i – свойство вещества в равновесном (жидком) состоянии; $K_i = \frac{\eta}{\tau_i}$, здесь η – вязкость, Па·с.

Математическое моделирование процесса теплопереноса в исследуемом объекте основано на численном решении начально-краевой задачи:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \nabla^2 T, \quad (10)$$

где $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)$ – выражение оператора Лапласа в декартовой системе координат;

$T(\tau, x, y, z)$ – искомая функция распределения температуры, $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ – коэффициент температуропроводности ($\text{м}^2/\text{с}$), ρ – плотность ($\text{кг}/\text{м}^3$); c – удельная теплоемкость среды ($\text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$). Граничное условие первого рода задается в виде распределения температуры на границах расчетной области $T_{\Pi} = f(x_{\Pi}, y_{\Pi}, z_{\Pi}, t)$, условие задавалось на внешней поверхности в виде линейного снижения температуры от 600 °C до 25 °C в течение 12000 с. Граничное условие третьего рода соответствует теплообмену и определяется коэффициентом теплопередачи, задается только на твердых границах расчетной области, на поверхности образца и подложки, определяется через излучение, температуру окружающей среды и коэффициент излучения тела, включает величину степени черноты

каждого излучающего компонента, которая зависит от числа его молекул в газовой смеси и от его температуры T_g . Последнее определяется пропорционально парциальному давлению газовой смеси, а также так называемой толщине газового слоя. Толщина газового слоя определяется по формуле $l = 3,6 V/F$, где V – объем газового тела; F – площадь окружающей его твердой поверхности. Выделение газов во внутренних частях образца при снижении температуры постепенно прекращается, и он уже выходит из печи практически в состоянии выравнивания давления. В процессе отжига при дальнейшем охлаждении происходит необходимое снижение давления газов в отдельных ячейках, так что готовое пористое стекло характеризуется значительным разрежением в ячейках, составляющим 1/3 от атмосферы (33,8 кПа). Тогда требуемая степень черноты в диапазоне снижения температуры в среднем составит 0,01. Для оценки вклада радиационной составляющей в общее распределение температуры делается предположение, что степени черноты шихты и исходного стекла одинаковы ($\epsilon_{ст} = 0,94$). Излучение с поверхности стенда задается аналогичным образом со значениями его черноты. Граничное условие четвертого рода соответствует теплообмену соприкасающихся твердых тел, когда температура соприкасающихся тел одинакова. В сборке для передачи тепла от одного тела (образец) к другому (подставка) используются контактные регионы. Так как элементы изначально находятся в контакте, между ними происходит теплопередача.

В соответствии с особенностями технологического режима стадии отжига снижение температуры среды осуществляется линейно со скоростью 2-3 °C/мин.

Нахождение напряжений осуществляется из системы уравнений следующего вида:

$$\sigma_{ik} = 2G \left(\epsilon_{ik} + \frac{\mu}{1+\mu} \frac{S}{2G} \delta_{ik} - \alpha T \delta_{ik} \right), \quad (11) \quad \epsilon_{ik} = \epsilon_{ki} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial U_k}{\partial x_i} + \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right), \quad (12) \quad \sum \frac{\partial \sigma_{ki}}{\partial x_k} = 0, \quad (13)$$

$i, k = 1, 2, 3,$

где σ_{ik} – напряжения (σ_{ii} – нормальные напряжения, σ_{ik} ($i \neq k$) – касательные напряжения), Па; ϵ_{ik} – деформации; U_i – перемещение, м; $S = \sum \sigma_{ii}$ – сумма нормальных напряжений, Па; T – температура среды, К; G – модуль сдвига, Па; $2G = \frac{E}{1+\mu}$, E – модуль Юнга, Па; μ – коэффициент Пуассона; α – коэффициент теплового расширения, 1/К; $\delta_{ik} = \begin{cases} 1, i = k, \\ 0, i \neq k; \end{cases}$ – символ Кронекера.

Для определения качественного и количественного фазового состава образцов пеностекла использован метод рентгенофазового анализа (рис. 5). Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе.

Параметры микроструктуры пеностекла, такие как общая и закрытая пористость, гистограммы распределения объёма пор по количеству, визуализация картины распределения вещества, наиболее плотных включений и пор в объеме, получены по результатам микротомографического сканирования.

Термические свойства пеностекла изучены методом синхронного термического анализа (СТА) с одновременной регистрацией кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК).

Исследование свойств образцов пеностекла (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 7076-99 «Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме», ГОСТ EN 1602-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения кажущейся плотности», ГОСТ 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений (Приложение А)», ГОСТ 17177-94 «Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний», ГОСТ EN 1607-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при растяжении перпендикулярно к лицевым

поверхностям», ГОСТ EN 12430-2011 «Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Метод определения прочности при действии сосредоточенной нагрузки».

Исследования закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства (теплопроводность, плотность, прочность при сжатии, прочность на растяжение при изгибе, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочность при действии сосредоточенной нагрузки) проведены с применением специальной программы, реализованной на языке программирования *Python*, с использованием библиотеки *SciKit-Learn* для проведения корреляционного и регрессионного анализа (рис. 4).

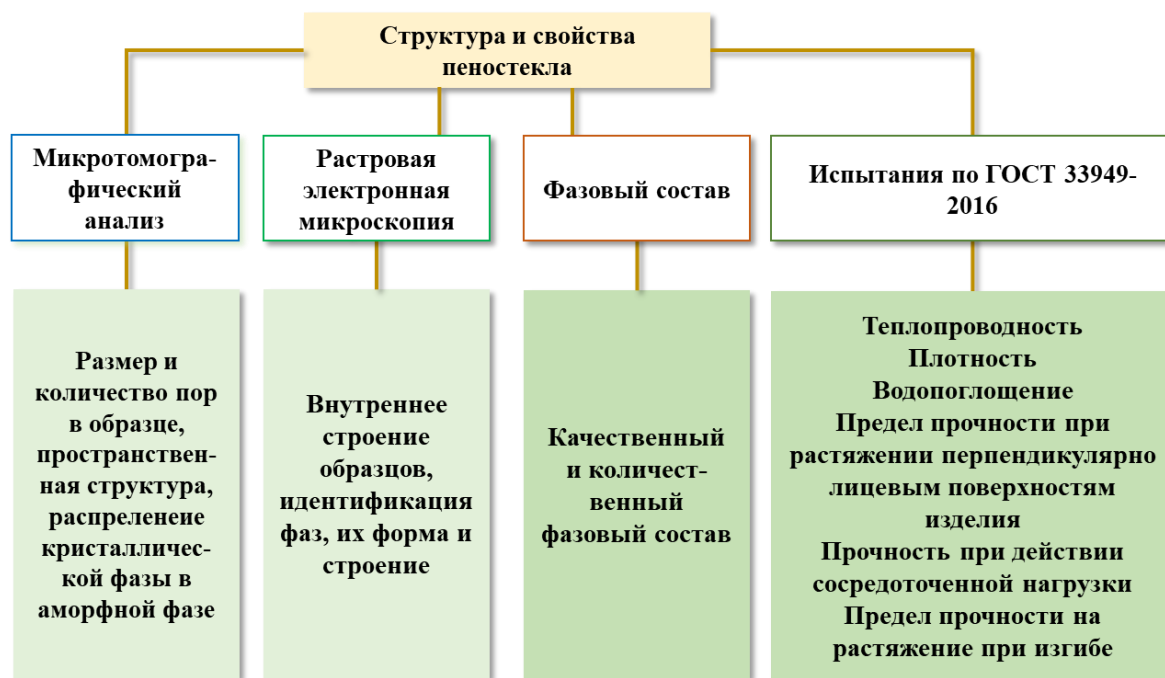


Рисунок 5 – Методы анализа образцов пеностекла

Для корреляционного анализа использован критерий Пирсона, так как он позволяет определить степень и направление линейной зависимости между количественными переменными. Данный метод подходит для данных с нормальным распределением и обеспечивает простую интерпретацию результата через коэффициент корреляции. Для регрессионного анализа выбрана модель множественной линейной регрессии, поскольку она позволяет учитывать влияние нескольких независимых переменных на зависимую переменную, а также обеспечивает простоту интерпретации коэффициентов. Для минимизации ошибки модели использован метод градиентного спуска, обеспечивающий лучшую глобальную сходимость процесса оптимизации. Предварительная нормализация данных через среднее значение и стандартное отклонение была применена для улучшения сходимости метода градиентного спуска и предотвращения проблем, связанных с различными масштабами переменных. На этапе поиска коэффициентов модели использована метрика среднеквадратичной разницы (MSE), поскольку она штрафует большие ошибки сильнее, чем маленькие, что способствует более точной настройке модели. Для оценки качества модели на финальном этапе применен квадратный корень из средней квадратичной разницы (RMSE), так как эта метрика выражается в тех же единицах измерения, что и зависимая переменная, что делает её удобной для интерпретации и сравнения моделей.

Первой гипотезой регрессионного исследования является разработка моделей по двум сценариям с последующей оценкой эффективности каждого (под обобщенным понятием эффективности в данном случае понимается комплекс величин воспроизводимости и RMSE). Сценарий №1 предполагает получение уравнений регрессии, описывающих

влияние B_{ij} компонентов химического состава X_j непосредственно на эксплуатационные свойства ξ_i :

$$\xi_i = B_{0,i} + \sum_j B_{ij}X_j; j \in K; i \in E, \quad (14)$$

где K – множество индексов химических компонентов, E – множество индексов эксплуатационных свойств, B_0 – постоянное смещение относительно нуля.

Сценарий №2 состоял из получения уравнений регрессии, отражающих влияние B_{ij} компонентов химического состава X_j на микроструктуру образца M_k , и получения уравнений регрессии, отражающих влияние микроструктуры образца M_k на эксплуатационные свойства ξ_i . Предполагается, что в таком случае значение ошибки в расчетах будет существенно ниже, чем при оценке влияния химического состава на эксплуатационные свойства материала.

Второй гипотезой регрессионного исследования является выполнение расчета для оценки влияния не только отдельных факторов X_i , но их сочетаний в виде полиномиальных параметров второй степени (X_jX_m), исключая квадратичные зависимости (X_j^2). Ниже представленные уравнения (15)–(16) отражают в общем виде учет влияния факторов и их сочетаний для сценария №2.

$$M_k = B_{0,k} + \sum_j B_{kj}X_j + \sum_m \sum_j B_{kjm}X_jX_m; j, m \in K, j \neq m; k \in \Pi, \quad (15)$$

$$\xi_i = B_{0,i} + \sum_k B_{ik}M_k + \sum_n \sum_k B_{ikn}M_kM_n; k, n \in \Pi, k \neq n; i \in E, \quad (16)$$

где Π – множество индексов параметров микроструктуры.

В третьей главе приведены результаты исследований ЗШО. Определена эффективная удельная активность природных радионуклидов Ra-226, Th-232, K-40, величина составила 174 ± 21 Бк/кг. Величина допустимого уровня (1 класс) составляет не более 370 Бк/кг. ЗШО относится к I-му классу строительных материалов, может быть использован для всех видов строительства, в том числе в жилых и общественных зданиях.

Химический состав приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав золошлаковой смеси

оксид	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
значение	57,13	0,88	21,46	10,55	0,12	1,73	2,90	1,11	3,28
оксид	P ₂ O ₅	BaO	SO ₃	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	LOI	SUM	
значение	0,13	0,14	0,07	0,03	0,02	0,01	0,43	99,99	

Результаты рентгенофазового анализа золошлаковой смеси приведены на рисунке 6. Согласно результатам рентгенофазового анализа, исследуемые образцы содержат три кристаллические фазы (кварц – SiO₂, оксид железа (II, III) – Fe₃O₄, и оксид алюминия калия – Al₉KO_{9,5}) и аморфную фазу.

Выполнены исследование микроморфологии ЗШО (рис. 7). Частицы зол-уноса в своем большинстве имеют сферическую или близкую к ней форму в сочетании с гладкой остеклованной поверхностью. Крупные фракции ЗШС содержат агрегаты, полученные путём слипания множества отдельных зёрен или путём агрегации расплава в нижней части котлов. Шлаковые частицы имеют губчатую форму, образованную за счет процесса диффузии кислорода в процессе горения, как к поверхности частицы.

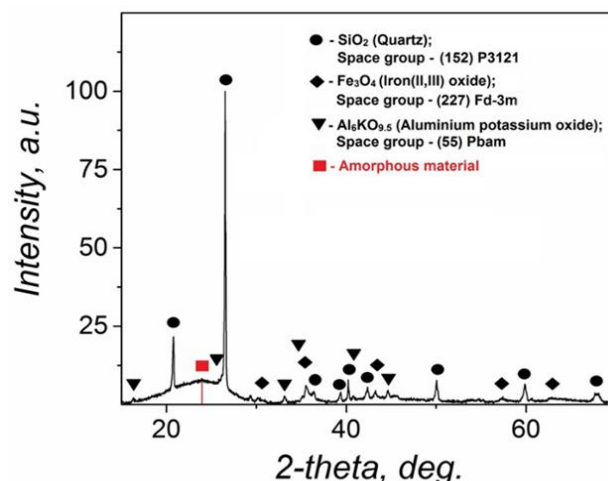
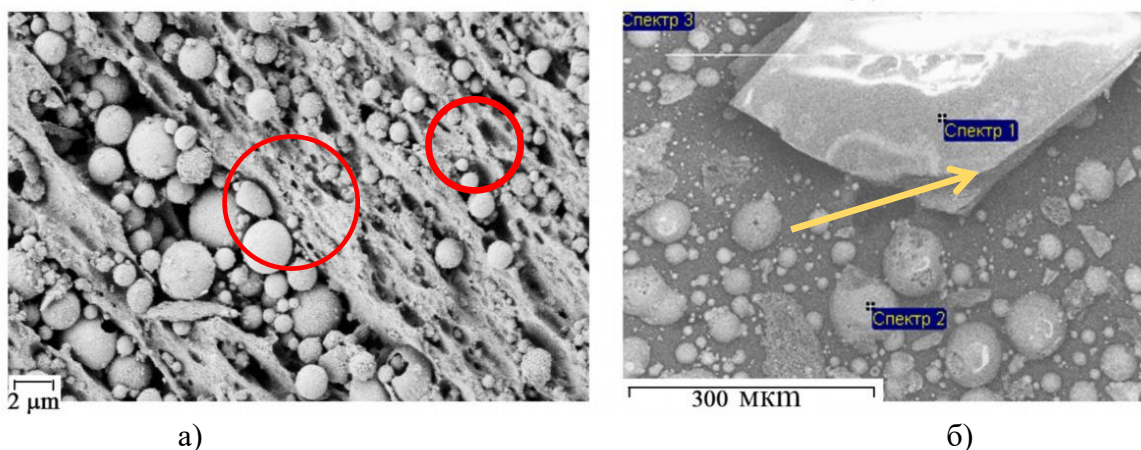


Рисунок 6 – Порошковая рентгеновская дифрактограмма золошлаковой смеси



а) б)
Рисунок 7 – Микроморфология частиц золошлаковой смеси (а) и EDX-анализ (б)

Выполнен термодинамический расчет и анализ золошлаковой смеси для использования при получении пеностекла, определены фазовые превращения и компоненты в процессе ее плавления, разработана физико-химическая модель плавления, выполнены термодинамические исследования и оптимизация процесса плавления (рис. 8).

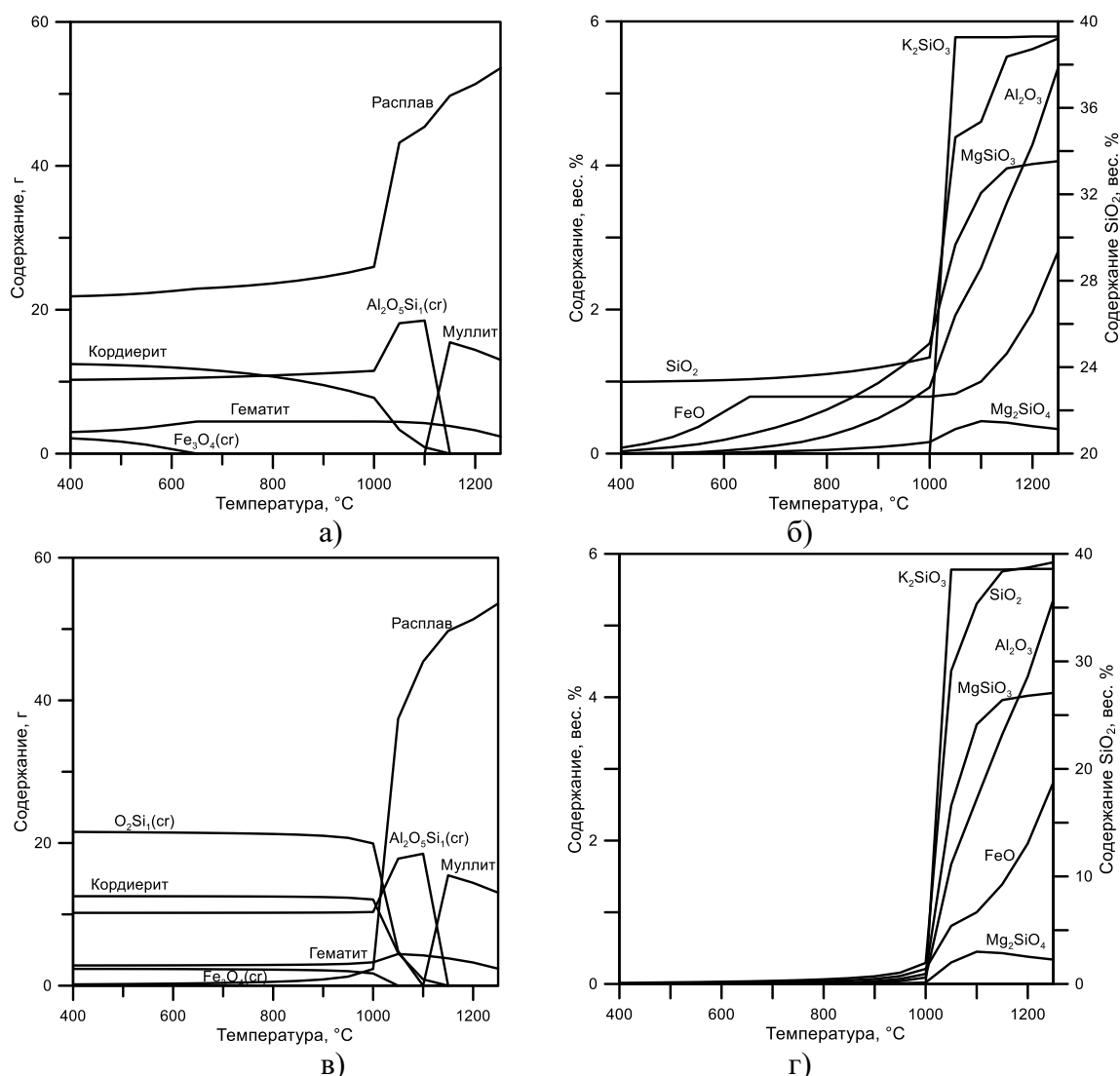


Рисунок 8 – Система Al-C-Ca-Fe-K-Mg-Mn-Na-P-Si-Ti-B-Cr-F-N-H-O в зависимости от температуры золошлакового отхода: (а) равновесная структура системы при наличии аморфных фаз, (б) равновесный состав расплава при наличии аморфных фаз, (в) равновесная структура системы при наличии кристаллических фаз, (г) равновесный состав расплава при наличии кристаллических фаз

Имитационная модель процесса, протекающего по первому сценарию, показала, что благодаря легкоплавким аморфизированным кварцу и калиевому полевому шпату, расплав появляется на самых ранних стадиях процесса при температурах 450 °С (рисунок 8,а). По мере увеличения температуры количество расплава медленно увеличивается, и только когда температура достигает 850 °С, рост количества расплава становится обвальным. Следует отметить, что увеличение количества расплава происходит, главным образом, за счет уменьшения количества аморфного кварца, аморфизированного калиевого полевого шпата, магнетита и андалузита. Содержание тугоплавких минералов альбита и анортита не меняется, что соответствует экспериментальным исследованиям (рис. 8,а). На этом выводе основана корректность расчетов гетерогенных равновесий методом минимизации свободной энергии Гиббса. Содержание кордиерита также снижается, на завершающих стадиях плавления вместо него образуется муллит. Расплав представлен следующими компонентами SiO₂, Al₂O₃, FeO, MgCO₃, KSiO₃, их содержание соразмерно с увеличением температуры возрастает, однако основным компонентом остается SiO₂ (рис. 8,б).

Согласно второму сценарию, плавление начинается при температурах не ниже 900 °С. Это связано с более высокой температурой плавления кристаллического кварца, в данном случае α-кварца. Остальные минералы, в первую очередь альбит и анортит ведут себя так, как в случае с аморфизированными фазами, за исключением магнетита. Это связано с изменением окислительно-восстановительной обстановки вследствие образования меньшего количества расплава. Магнетит замещается гетитом (рис. 8,в). Состав расплава с границы плавления кристаллических фаз практически не отличается от расплава, полученного по первому сценарию (рис. 8,г). При кристаллизации расплава, полученного при температуре выше температуры плавления твердых фаз, образуется следующая минеральная ассоциация: альбит NaAlSi₃O₈, фаялит Fe₂SiO₄, андалузит Al₂SiO₅, магнетит Fe₃O₄, энстатит MgSiO₃, кварц SiO₂, калисилит KAlSiO₄.

Разработаны и проанализированы составы для синтеза пеностекла с использованием золошлаковой смеси (табл. 2), определены закономерности протекания физических процессов и химических реакций при получении пеностекла.

Таблица 2. Шихтовые составы для получения пеностекла

Состав	Компоненты, масс. %							
	ЗШС	Стеклобой	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	Антрацит	Мел	ZrO ₂	MgO	Cr ₂ O ₃
0	26	60	8	6	-	-	-	-
1	25,82	59,59	7,95	5,95	-	-	-	0,69
2	25,78	59,48	7,93	5,95	-	-	-	0,86
3	25,49	58,83	7,84	5,89	1,7	0,25	-	-
4	24,86	57,37	7,65	5,73	4,14	0,25	-	-
5	25,49	58,83	7,84	5,89	1,7	-	0,25	-
6	24,86	57,37	7,65	5,73	4,14	-	0,25	-
7	25,49	58,83	7,84	5,89	1,7	-	-	0,25
8	24,86	57,37	7,65	5,73	4,14	-	-	0,25

На основании анализа способов изготовления пеностекла, разработан температурный режим синтеза (рис. 9): холодные образцы загружены в печь при температуре 25 °С, далее со скоростью 10 °С/мин нагрев до 350 °С. Выдержка при 350 °С составила 40 мин. Далее со скоростью 20 °С/мин осуществлен нагрев до 830 °С, выдержка при 830 °С - 30 мин. Далее термоударом температура снижена до 600 °С, выдержка при 600 °С - 40 мин. Далее осуществляется отжиг до температуры 25 °С.

Результаты моделирования взаимодействий между тепловыми, механическими и прочностными характеристиками материала в процессе отжига методом конечных элементов представлены на рисунках 10-11. В соответствии с результатами моделирования установлено, что оптимальной скоростью отжига является 2 °С/мин.

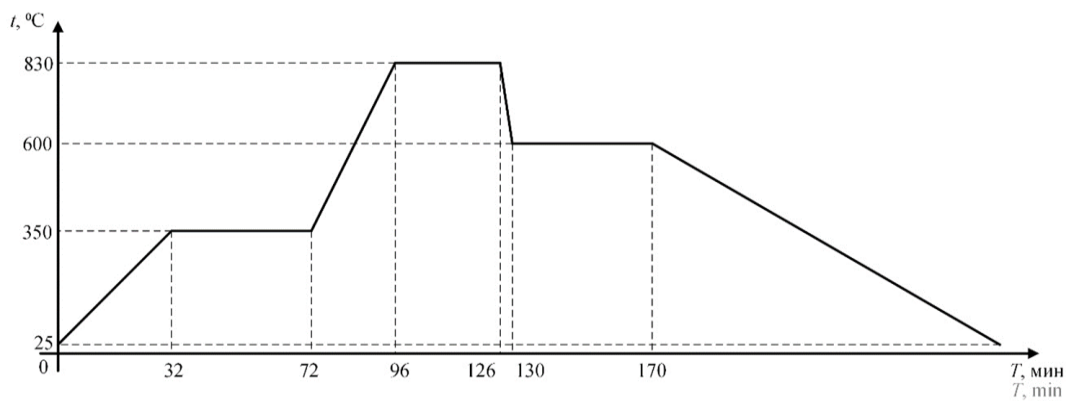


Рисунок 9 – Температурно-временной режим синтеза образцов пеностекла

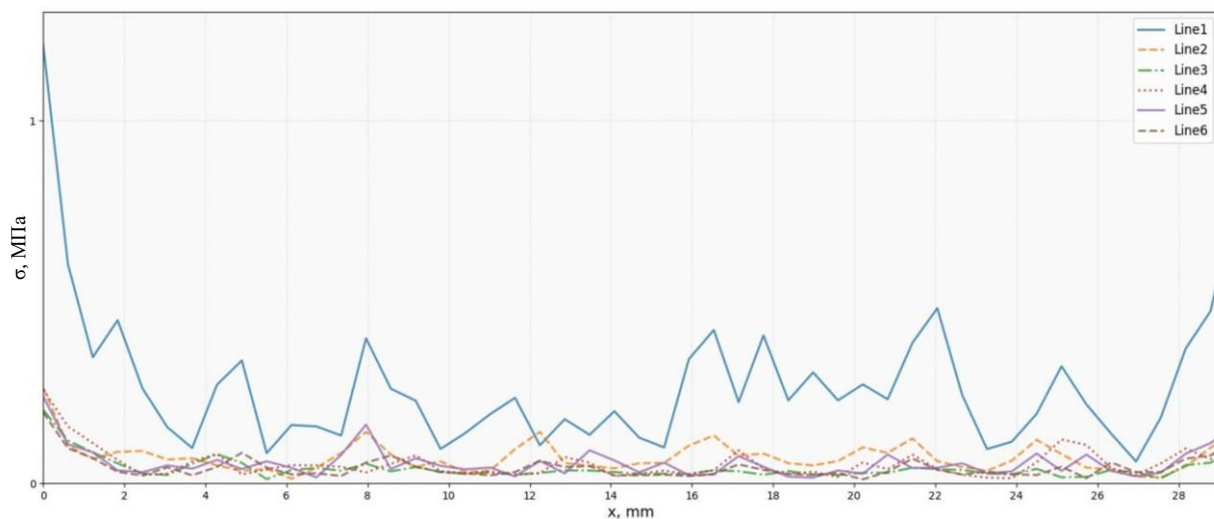
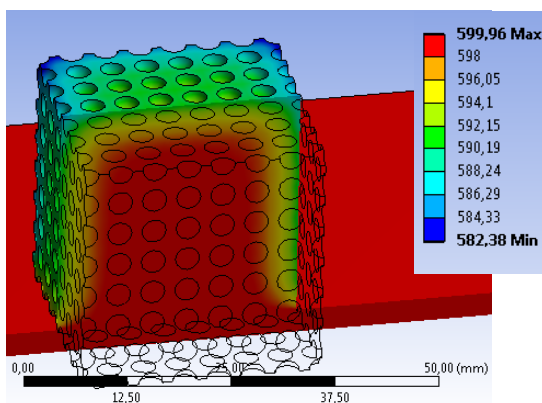
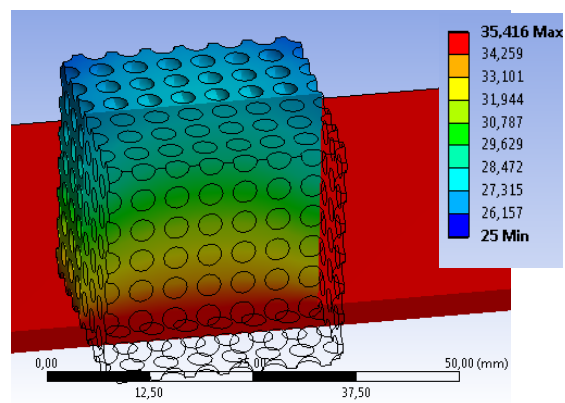


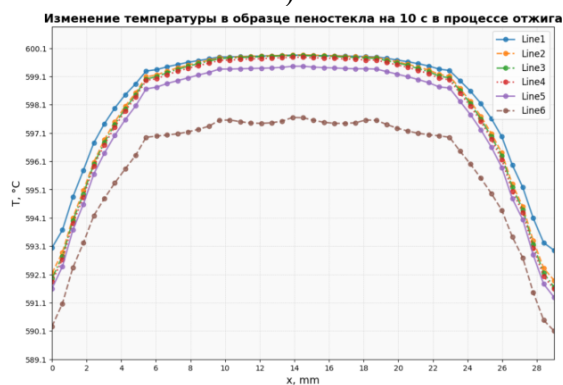
Рисунок 10 – Величина напряжений в образце в момент времени 12000 с



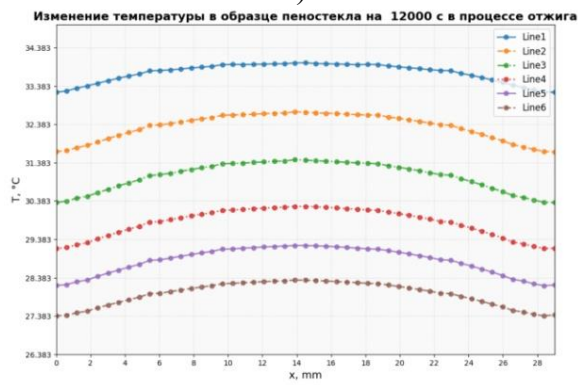
а)



б)



в)



г)

Рисунок 11 – Изменение температуры в образце: (а), (в) в момент времени 10 с; (б), (г) в момент времени 12000 с

Получено 9 различных модификаций, обладающих равномерной пористой структурой (рис. 12) и содержащих различную долю содержания кристаллических фаз в аморфном материале.

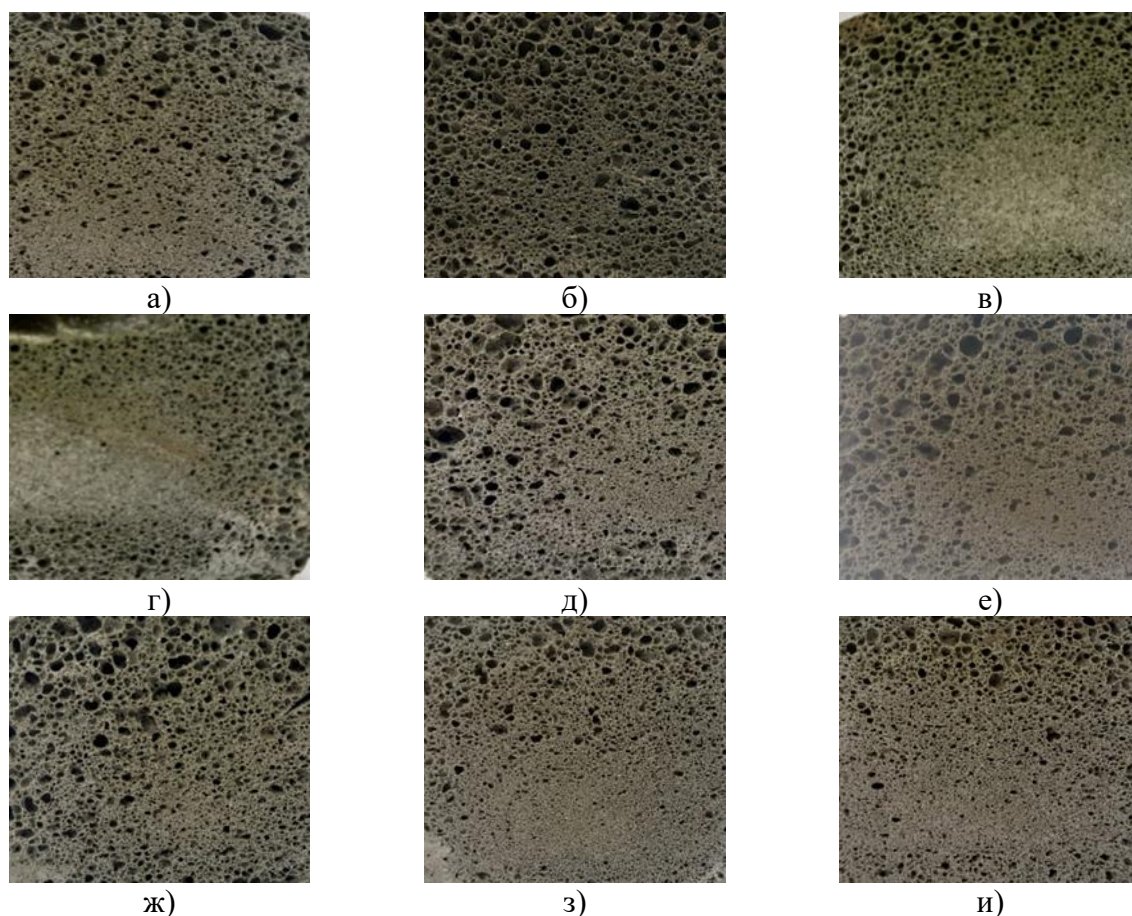


Рисунок 12 – Образцы пеностекла, составы: (а) № 0, (б) № 1, (в) № 2, (г) № 3, (д) № 4, (е) № 5, (ж) № 6, (з) № 7, (и) № 8

Все образцы после обжига сохранили геометрическую форму, что свидетельствует о верном значении приложенной нагрузки при формовании, поверхность образцов ровная, открытые поры практически отсутствуют. Макроструктуру образцов в разрезе можно охарактеризовать как пористую, равномерную, все имеющиеся поры соразмерны в удовлетворительном объеме. Методами физико-химического моделирования изучен процесс спекания тепловой обработки шихты, представленной золошлаковой смесью, стеклобеем, антрацитом, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и природным мелом, MgO , ZrO_2 , Cr_2O_3 .

В результате расчетов (рис. 13) установлено, что на образование и состав пеностекла, кроме буры, существенное влияние оказывает мел. Воздействие микропримесей определяет образование новых алюмосиликатных фаз и перераспределение основных химических элементов между минеральными компонентами пеностекла и изменением плотности и состава аморфных фаз.

Бура играет определяющую роль в формировании минерального состава пеностекла. Натрий способен значительно снизить температуру плавления и влиять на состав стекла, особенно на аморфные фазы. Введение мела в шихту приводит к небольшому снижению количества стекловидных фаз и возможности образования волластонита, нефелина и эсколаита. Основной железосодержащей фазой является Fe_3O_4 . Количество SiO_2 меняется незначительно в зависимости от состава шихты. Основной борсодержащей фазой является $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ее количество остается практически неизменным, также как и содержание диоксида и нефелина.

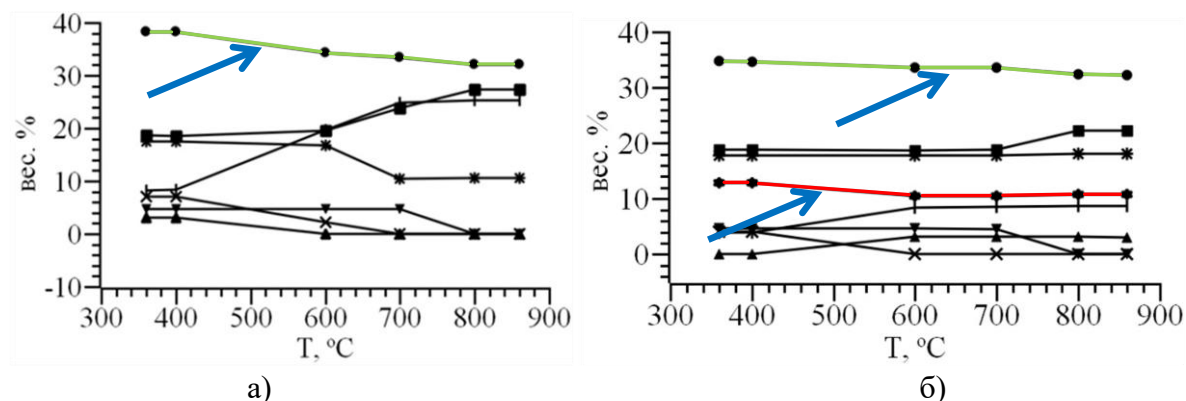


Рисунок 13 – Образцы пеностекла, результаты расчета для составов: (а) № 0, (б) № 7; обозначение маркеров на кривых: (а): ● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$; ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$; × – арагонит; * – нефелин; | – клинопероксен; (б): ● – $\text{SiO}_2(\text{cr})$; ■ – $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; ▲ – Fe_3O_4 ; ▼ – $\text{Na}_2\text{O}(\text{B}_2\text{O}_3)_3$; × – MgFe_2O_4 ; * – нефелин; | – клинопероксен; ● – волластонит

Включение MgO , Cr_2O_3 и ZrO_2 в качестве исходных компонентов шихты приводит к образованию новых кремнийсодержащих фаз. Однако, их небольшое содержание не оказывает существенного влияния на перераспределение основных элементов шихты. Хром может незначительно влиять на образование аморфных фаз, как расплава. Установлено, что в состоянии равновесия всегда присутствуют газовая фаза, расплав, кварц (кristобалит) и пироксен. Также в минимальных количествах присутствуют соединения бария, хрома и циркония. Важными следами являются $\text{BaO}(\text{SiO}_2)$, апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}_2\text{H}_2$ и гаусманит Mn_2O_3 , а также TiO_2 .

Исследованы термические свойства шихтовых модификаций для синтеза пеностекла материала методом синхронного термического анализа. Результаты дифференциально-термического анализа показали потерю массы, экзо- и эндотермические эффекты, подтверждающие фазовые переходы, полиморфные превращения при нагревании в процессе синтеза пеностеклокristаллического материала.

В четвертой главе изучена структура и фазовый состав пеностекла, в том числе определен качественный и количественный фазовый состав. Исследована пространственная макро- и микроструктура, выполнен микротомографический анализ образцов. Микроструктура исследована с применением растровой электронной микроскопии энергодисперсионного микроанализа.

Результаты количественного анализа образцов приведены в таблице 3. Все исследованные образцы помимо кристаллических фаз содержат рентгеноаморфную фазу, результаты количественного анализа для образцов приведены без учета содержания рентгеноаморфной фазы. Результаты качественного рентгенофазового анализа образцов с результатами определения фаз представлены на рисунке 14. Согласно полученным результатам (табл. 3, рис. 14), в 9-ти исследуемых составах обнаружены следующие кристаллические фазы, преобладающие количественно: кварц SiO_2 , пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, кристобалит SiO_2 , нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$, эсколаит Cr_2O_3 , волластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$. Модификации SiO_2 в виде кварца и кристобалита содержат все исследованные образцы пеностеклокristаллического материала.

Пироксен (диопсид) является количественно преобладающей фазой во всех образцах, его содержание варьируется в пределах 44,8-72,4 %. Эсколаит присутствует во всех образцах, содержащих в качестве инициатора кристаллизации Cr_2O_3 . Волластонит обнаружен только в составах № 3, 4, 5, 6, 7, 8, содержащих технический мел.

В образцах № 0, 1, 2 кальций содержат только лишь основные компоненты (золотшлаковая смесь 2,9 %, стеклобой 7,99 %), предположительно, волластонит присутствует в этих материалах в следовых количествах.

Таблица 3. Количественный фазовый анализ образцов (вес. %) по данным полнопрофильного анализа методом Ритвельда

Наименование фазы	Номер образца								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Кварц SiO_2	10,8	7,7	7,6	8,9	6,1	9,7	5,3	6,2	6,0
Пироксен (диопсид) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{Si}_2\text{O}_6)$	72,4	69,9	67,9	66,6	49,1	67,5	53,8	66,3	44,8
Кристаллит SiO_2	15,5	9,2	12,4	5,1	2,2	4,0	1,9	3,8	3,2
Нефелин $\text{Na}_3\text{K}(\text{AlSiO}_4)_4$	1,3	5,3	2,0	1,3	6,7	5,0	6,1	5,1	5,8
Эсколаит Sr_2O_3	—	7,9	10,1	—	—	—	—	4,3	2,3
Волластонит $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$	—	—	—	18,0	36,0	13,8	32,9	13,9	37,7
R_p (%)*	2,4	2,6	2,6	2,5	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6

(*) R_p – фактор сходимости расчетного и экспериментального рентгеновских профилей

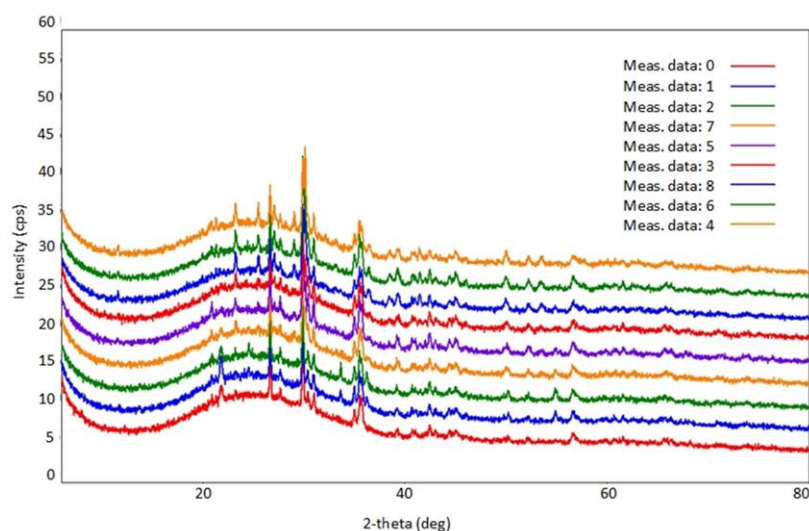


Рисунок 14 – Сравнение диффрактограмм образцов

Выполненные микротомографические исследования (рис. 15) позволяют заключить, что все рассмотренные образцы обладают равномерно распределенной пористостью по объему, имеют кристаллические включения в аморфной матрице материала, расположенные в матрице равномерно, преобладают поры нанометрового объема, межпоровые перегородки имеют толщину в диапазоне десятков нм. Величина пористости находится в пределах от 56,1 % (образец 0) до 74,9 % (образец 5). Образцы отличаются по распределению пор в пространстве и по соотношению количества пор разного размера.

При изменении содержания активатора кристаллизации оксида хрома (составы 0, 1, 2) наблюдается тенденция роста общей пористости от 56,1 % до 70,1 %, а закрытая – напротив, снижается от 1,2 % до 0,5 %. При увеличении содержания мела закрытая пористость возрастает в составах, содержащих диоксид циркония от 0,6 % до 0,8 %, и оксид магния от 0,1 % до 0,8 %. При увеличении содержания мела в образцах 5 и 6 значение закрытой пористости снижается более, чем в два раза (от 1,9 % до 0,7 % соответственно). Присутствие мела в образцах дает более высокое значение пористости по сравнению с образцами без мела. Общая пористость снижается во всех составах, содержащих активаторы кристаллизации, при увеличении количества мела.

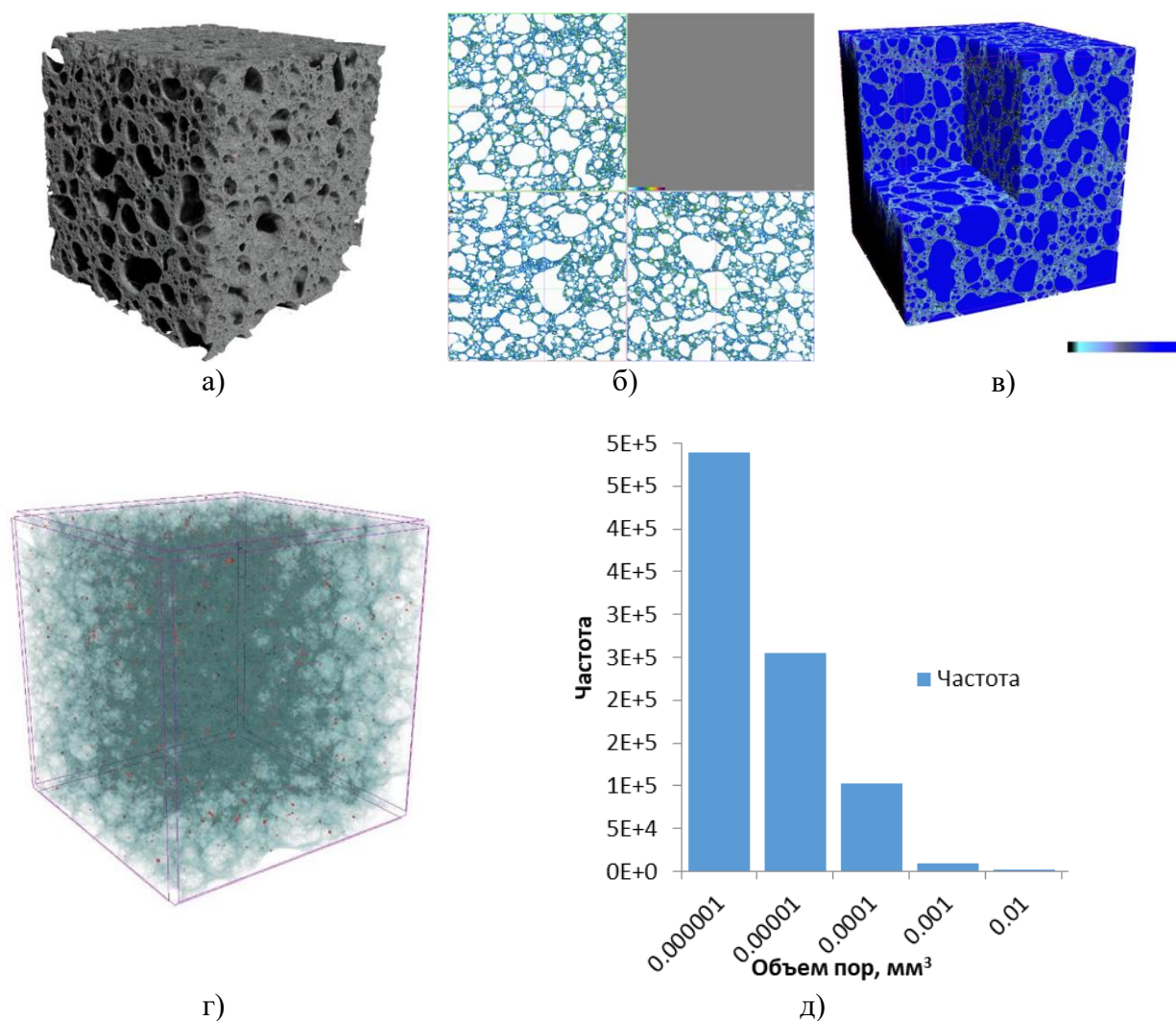


Рисунок 15 – Результаты исследования пространственной макро- и микроструктуры пеностекла: (а) визуализация строения образца, (б) визуализация распределения пор в образце (в 2D срезах), размер образца 10 мм, (в) визуализация распределения пор в объеме образца, цветом кодируется размер пор от черного (наименьшие) к синему (наибольшие), (г) визуализация распределения частиц с высокой плотностью (выделено красным) в объеме образца, (д) гистограммы распределения объёма пор по количеству (частота встречаемости)

Анализ гистограмм распределения объема пор по количеству (частоте встречаемости) выявил следующие закономерности: в составах 0, 1, 2 количество пор размером $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$ увеличивается по мере появления и возрастания оксида хрома в составе материала, количество пор размером $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ незначительно снижается, а поры размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ растут по частоте встречаемости при появлении оксида хрома, а при увеличении его на 0,25 % остаются неизменными.

Образцы, содержащие мел и активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния) при увеличении содержания мела обнаружено следующее: количество пор размером $1 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3$ снижается у составов с диоксидом циркония и оксидом хрома, в составах с оксидом магния напротив, их количество растет. Частота встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3$ снижается в составах с оксидом магния и оксидом хрома, а в присутствии диоксида циркония их количество увеличивается. Общая тенденция снижения частоты встречаемости пор размером $1 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3$ наблюдается во всех вышеуказанных составах, содержащих активаторы кристаллизации.

Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла, в том числе фазовый (качественный и количественный) состав, пространственная макро- и

микроструктура, показали образование различной доли кристаллических фаз в аморфном каркасе пеностекла. Показан механизм объемной кристаллизации стекла, характеризующийся химической дифференциацией стекла, обуславливающий неоднородность его структуры. В роли центров кристаллизации выступали как имеющиеся в сырьевых компонентах кристаллические фазы (в ЗШС), так и введенные дополнительно активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для формирования дополнительных кристаллических фаз и равномерной пористой структуры введены технический мел как источник кальция. Результаты исследования микроструктуры с применением растровой электронной микроскопии энергодисперсионного микроанализа представлены на рисунке 16.

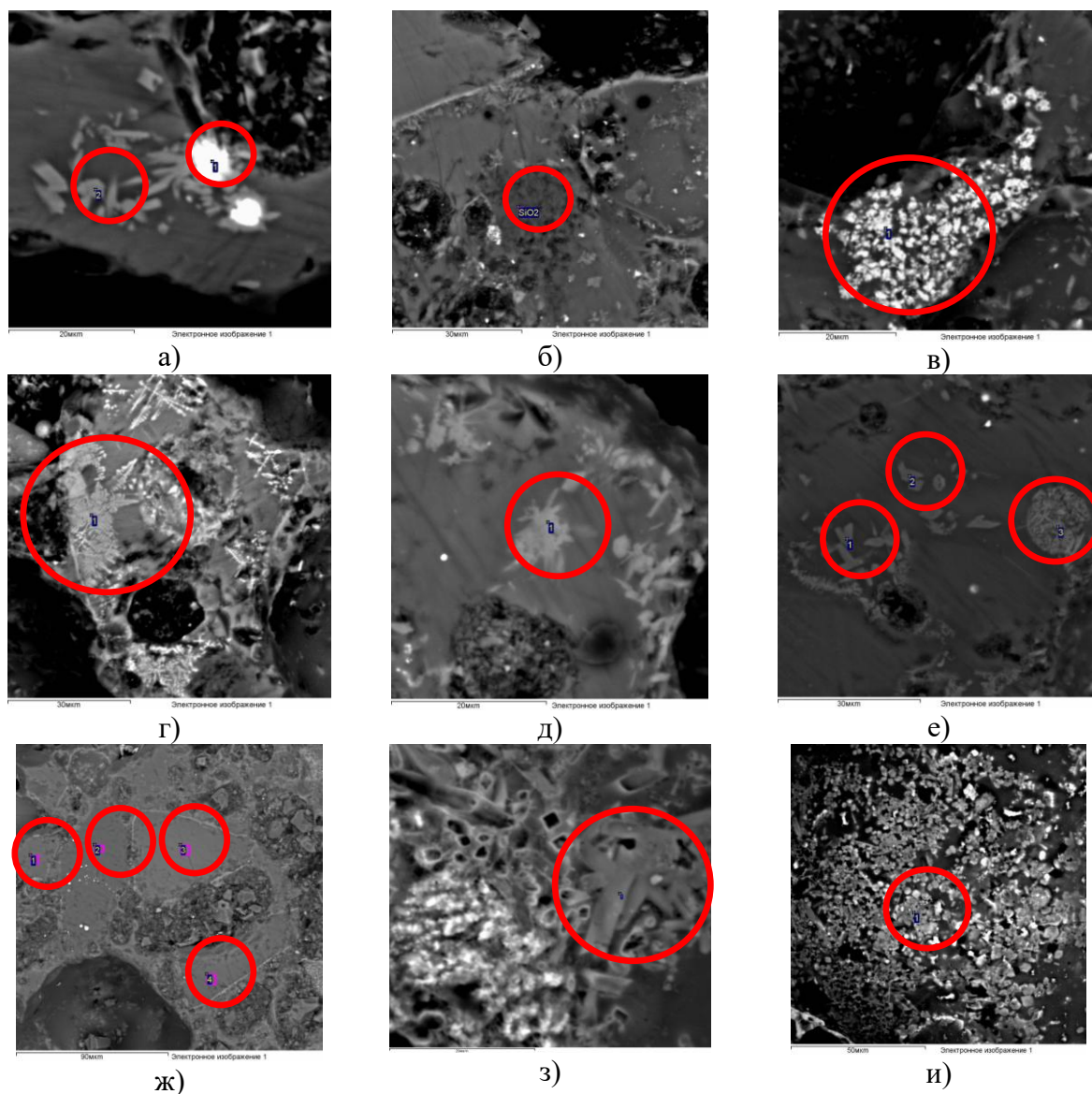


Рисунок 16 – Результаты исследования микроструктуры: (а) состав №0, фаза оксида железа (1) и пироксенового состава (2); (б) состав №1, фаза SiO_2 , (в) состав №2, эсколаит; (г) состав №3, скелетные кристаллы магнетита; (д) состав №4, кальциевый силикат (возможно, волластонит); (е) состав №5, Mg-Са-силикаты пироксенового состава; (ж) состав №6, вариации состава «блоков» мозаичной массы стекла; (з) состав №7, фаза пироксена; (и) состав №8, кристаллические силикатные фазы, тесно ассоциирующие со стеклом

Анализ полученных данных показал, что стекломасса образцов имеет мозаичное строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в

поперечном размере) с дифференцированным химическим составом, по границам которых развиты кристаллы. Между крупными относительно однородными по составу блоками отмечаются зоны шириной до 100 мкм, в которых отмечаются еще более мелкие блоки с менее контрастно различающимся составом; в пределах таких зон нередко наблюдаются округлые выделения стекла, концентрирующего легкие элементы, предположительно бора. Определены составы микрофаз, идентифицированы силикаты, также обнаружены и идентифицированы микронные фазы. Также обнаружены кристаллы и агрегаты фаз преимущественно в зонах между блоками мозаичной стеклофазы.

Таким образом, изучение строения микроструктуры образцов пеностекла показало наличие кристаллических фаз различного размера и принадлежности, расположенных в аморфной структуре матрицы межпоровых перегородок.

В пятой главе выполнен технико-экономический анализ пеностекла. Проведены исследования свойств образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 33949-2016 «Изделия из стекла теплоизоляционные для зданий и сооружений. Технические условия»: теплопроводность, плотность, водопоглощение, адсорбционная влажность, предел прочности при сжатии, предел прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям изделия, прочность при действии сосредоточенной нагрузки, предел прочности на растяжение при изгибе (табл. 4). Значения величин лежат в следующих диапазонах: эффективная теплопроводность 0,1121 – 0,1694 Вт/м К, плотность 658,502 – 900,134 кг/м³, прочность при сжатии 7,52 – 29,70 МПа, прочность на растяжение при изгибе 0,34 – 0,90 МПа, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям 9,78 – 19,44 МПа, прочность при действии сосредоточенной нагрузки (коэффициент упругости) 6637,97 – 27314,43 кН/м, водопоглощение 0,746 – 28,127 %, адсорбционная влажность 0,011 – 0,059 %. Полученные значения плотности и прочностных характеристик при сопоставимых уровнях иных параметров численно превосходят аналогичные характеристики пеностекла, предлагаемого на рынке.

Таблица 4. Результаты испытаний образцов в соответствии с требованиями ГОСТ 33949-2016

№ образца	$\lambda_{\text{ср}}$, Вт/м К	ρ ср, кг/м ³	W_o^n ср, %	$W_{\text{ест.}}$ ср, %	$R_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{мтср}}$, МПа	Коэф-т упр., кН/м	$R_{\text{изг}}$, МПа
0	0,1580	875,4	0,746	0,036	12,51	12,92	23602,45	0,90
1	0,1694	900,1	0,933	0,018	7,52	14,58	27314,43	0,85
2	0,1508	845,3	1,007	0,011	10,27	19,44	25721,64	0,79
3	0,1231	723,8	26,281	0,039	17,76	12,53	9710,11	0,45
4	0,1362	786,0	26,644	0,047	25,12	13,93	11817,90	0,51
5	0,1121	658,5	16,344	0,019	16,43	9,78	6637,96	0,34
6	0,1207	804,5	28,127	0,030	29,70	12,21	11016,25	0,58
7	0,1242	721,6	26,837	0,036	22,88	14,53	15563,67	0,51
8	0,1305	809,5	20,299	0,059	19,88	16,16	7214,87	0,58

Результаты исследования параметров микроструктуры образцов представлены в таблице 5. Химический состав компонентов приведен в таблице 6.

По данным табл. 3-6 исследованы закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства. Рассчитаны и проанализированы: матрица корреляций, отражающая зависимости между параметрами микроструктуры (табл. 3, 5) и химическим составом (включая сочетания элементов – столбцов табл. 6); матрица корреляций, отражающая зависимости между эксплуатационными свойствами (табл. 5) и параметрами микроструктуры (табл. 3, 5). Анализ полученных значений в матрице корреляций позволяет сделать вывод о непротиворечивости результатов экспериментов теоретическим положениям: количество кристаллических фаз находится в сильной обратной зависимости с количеством аморфной фазы; увеличение пористости снижает

теплопроводность, плотность, прочность; повышение количества Cr_2O_3 в исходном составе положительно влияет на количество кристаллических фаз, в первую очередь за счет образования эсколаита. Вывод об адекватности полученной статистической (корреляционной) модели определяет возможности выявления неочевидных зависимостей и взаимодействий факторов на эксплуатационные свойства, а также создания адекватной регрессионной модели. Модели проверены на воспроизводимость, расчет коэффициентов каждой модели выполнен 5 раз, полученные значения показали стабильность в пределах $\pm 10\%$.

Таблица 5. Характеристики микроструктуры. Микротомографический анализ

№ образца	Пористость, %	Толщина межпоровых перегородок, мм	Количественные значения кристаллических фаз, %	Количество аморфной фазы, %
0	56,1	0,28	0,604	43,296
1	69,9	0,26	4,503	25,597
2	70,1	0,32	21,544	8,356
3	72,6	0,30	2,177	25,223
4	68,3	0,17	2,538	29,162
5	74,9	0,36	2,455	22,645
6	71,4	0,32	2,434	26,166
7	77,3	0,30	1,009	21,691
8	71,1	0,32	2,259	26,641

Таблица 6. Химический оксидный состав исследуемых образцов

№ образца	Оксидный состав, масс. %							
	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O
0	63,13	0,27	8,17	3,56	0,04	3,16	6,73	11,50
1	62,96	0,25	7,49	3,27	0,03	2,90	6,16	11,30
2	62,84	0,25	7,48	3,26	0,04	2,89	6,15	11,28
3	62,28	0,25	7,42	3,23	0,50	2,88	7,13	11,19
4	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00
5	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	3,19	7,17	11,25
6	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	3,12	8,53	11,00
7	62,57	0,25	7,45	3,25	0,04	2,90	7,17	11,25
8	61,88	0,25	7,29	3,18	0,04	2,84	8,53	11,00
№ образца	Оксидный состав, масс. %							
	K_2O	P_2O_5	BaO	SO_3	V_2O_5	Cr_2O_3	B_2O_3	ZrO_2
0	1,40	0,04	0,04	0,02	0,009	0,006	1,90	-
1	1,29	0,03	0,04	0,02	-	0,77	3,48	-
2	1,28	0,04	0,05	0,03	0,02	0,97	3,48	-
3	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	-	3,45	0,30
4	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	-	3,4	0,29
5	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,02	3,46	-
6	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	-	3,40	-
7	1,29	0,04	0,05	0,03	0,02	0,31	3,46	-
8	1,25	0,04	0,04	0,03	0,02	0,29	3,40	-

Модели, разработанные по Сценарию №2 позволяют (с расчетной погрешностью до 1 %) прогнозировать значения плотности, прочности при сжатии/растяжении на основании данных о процентной доле следующих компонентов и указанных для них

диапазонов варьирования: $\text{SiO}_2 \in [61,88 \div 63,13] \% \cap \text{TiO}_2 \in [0,25 \div 0,27] \% \cap$
 $\cap \text{Al}_2\text{O}_3 \in [7,29 \div 8,17] \% \cap \text{Fe}_2\text{O}_3 \in [3,18 \div 3,56] \% \cap \text{MnO} \in [0,03 \div 0,50] \% \cap$
 $\cap \text{MgO} \in [2,84 \div 3,19] \% \cap \text{CaO} \in [6,15 \div 8,53] \% \cap \text{Na}_2\text{O} \in [11,00 \div 11,50] \% \cap$
 $\cap \text{K}_2\text{O} \in [1,25 \div 1,40] \% \cap \text{P}_2\text{O}_5 \in [0,03 \div 0,04] \% \cap \text{BaO} \in [0,04 \div 0,05] \% \cap$
 $\cap \text{SO}_3 \in [0,02 \div 0,03] \% \cap \text{V}_2\text{O}_5 \in [0,00 \div 0,02] \% \cap \text{Cr}_2\text{O}_3 \in [0,00 \div 0,97] \% \cap$
 $\cap \text{B}_2\text{O}_3 \in [1,90 \div 3,48] \% \cap \text{ZrO}_2 \in [0,00 \div 0,30] \%$.

Разработанные регрессионные модели позволили выявить неочевидные зависимости. Ключевое и при этом негативное влияние на эксплуатационные параметры пеностекла оказывает Cr_2O_3 , примеры подтверждающих зависимостей приведены в уравнениях теплопроводности λ (17), плотности ρ (18) и прочности на сжатие $R_{\text{сж}}$ (19):

$$\lambda(x_{\text{компи}}) = (0.38 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 0.34 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.33 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.31 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - 0.30 \cdot x_{\text{SO}_3} - \\ - 0.26 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.17 \cdot x_{\text{CaO}} + 0.16 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.15 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.13 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.13 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + \\ + 0.13 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.13 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.13 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.07 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.05 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 8.00) \cdot 10^{-2}; \quad (17)$$

$$\rho(x_{\text{компи}}) = (5.59 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 4.49 \cdot x_{\text{BaO}} - 1.79 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 1.67 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 1.65 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - \\ - 1.22 \cdot x_{\text{MnO}} - 1.22 \cdot x_{\text{CaO}} - 1.21 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 0.85 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.64 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.55 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} + \\ + 0.50 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - 0.49 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.34 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 0.23 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.09 \cdot x_{\text{MgO}} + 79.16) \cdot 10; \quad (18)$$

$$R_{\text{сж}}(x_{\text{компи}}) = -2.66 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.89 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.99 \cdot x_{\text{SiO}_2} - 0.93 \cdot x_{\text{MnO}} + 0.51 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 0.48 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.48 \cdot x_{\text{SO}_3} + 0.45 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.39 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 0.38 \cdot x_{\text{ZrO}_2} - 0.34 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - \\ - 0.19 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.14 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.13 \cdot x_{\text{MgO}} + 0.12 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.04 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 18.00. \quad (19)$$

Это объясняется тем, что Cr_2O_3 приводит к развитию эскалита:

$$n_{\text{эскалит}}(x_{\text{компи}}) = 2.11 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 0.93 \cdot x_{\text{MgO}} - 0.85 \cdot x_{\text{CaO}} - 0.47 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.46 \cdot x_{\text{SiO}_2} - \\ - 0.39 \cdot x_{\text{MnO}} - 0.32 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} + 0.12 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.10 \cdot x_{\text{SO}_3} - 0.09 \cdot x_{\text{TiO}_2} + 0.08 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + \\ + 0.08 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.04 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 0.03 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.02 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.001 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 2.73, \quad (20)$$

который оказывает отрицательное влияние на теплопроводность, плотность и, как следствие, на прочность при сжатии, но, одновременно, повышает прочностные характеристики при изгибе и сосредоточенной нагрузке. Вторым по влиянию на прочность при сжатии компонентом, способным компенсировать отрицательное влияние Cr_2O_3 , как видно из (19), является CaO . Причем данный эффект проявляется в сочетании CaO со всеми иными компонентами шихты. Повышение содержания в шихте CaO увеличивает содержание в материале кристаллической фазы K (21) и снижает содержание аморфной A (22), что показывает значительное влияние CaO на внутреннее строение материала:

$$K(x_{\text{компи}}) = 6.88 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} - 3.19 \cdot x_{\text{CaO}} + 2.33 \cdot x_{\text{MgO}} + 2.22 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 2.22 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - \\ - 1.95 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 1.79 \cdot x_{\text{BaO}} + 1.72 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} + 1.17 \cdot x_{\text{SO}_3} - 1.04 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} + 0.72 \cdot x_{\text{SiO}_2} + \\ + 0.67 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.66 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.25 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.08 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.002 \cdot x_{\text{MnO}} + 4.39; \quad (21)$$

$$A(x_{\text{компи}}) = -4.58 \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 2.53 \cdot x_{\text{CaO}} + 1.65 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} - 1.56 \cdot x_{\text{SO}_3} - 1.53 \cdot x_{\text{V}_2\text{O}_5} - \\ - 1.30 \cdot x_{\text{MgO}} - 1.14 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} - 1.03 \cdot x_{\text{B}_2\text{O}_3} + 0.93 \cdot x_{\text{TiO}_2} - 0.86 \cdot x_{\text{BaO}} - 0.81 \cdot x_{\text{SiO}_2} + \\ + 0.75 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 0.66 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.34 \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.17 \cdot x_{\text{ZrO}_2} + 0.06 \cdot x_{\text{MnO}} + 25.42. \quad (22)$$

Повышение количества в шихте MgO в различных сочетаниях с иными компонентами влияет на увеличение кварца:

$$n_{\text{кварц}}(x_{\text{компи}}, x_{\text{компи}} \cdot x_{\text{компи}}) = (1.88 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{BaO}} + 1.28 \cdot x_{\text{MgO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - \\ - 1.25 \cdot x_{\text{BaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.21 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + 1.20 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.10 \cdot x_{\text{K}_2\text{O}} \cdot x_{\text{MgO}} + \\ + 1.04 \cdot x_{\text{MgO}} - 1.02 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.00 \cdot x_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MgO}} + 1.00 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot x_{\text{MgO}} + \\ + 0.82 \cdot x_{\text{TiO}_2} \cdot x_{\text{MgO}} + 0.47 \cdot x_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot x_{\text{MgO}} - 0.43 \cdot x_{\text{CaO}} \cdot x_{\text{Na}_2\text{O}} - 0.42 \cdot x_{\text{SiO}_2} \cdot x_{\text{CaO}} - \\ - 0.42 \cdot x_{\text{CaO}} + 75.37) \cdot 10^{-1}, \quad (23)$$

что напрямую определяет показатели прочности на растяжение при изгибе $R_{изг}$ (24) и сжатии $R_{сж}$ (25) материала:

$$R_{изг}(z_{парам.i}, z_{парам.i} \cdot z_{парам.j}) = (-2.67 \cdot П \cdot n_{кварц} - 2.39 \cdot П + 1.98 \cdot d \cdot A - 1.86 \cdot П \cdot n_{пироксен} + 1.76 \cdot A \cdot n_{кристобалит} - 1.50 \cdot n_{кристобалит} \cdot n_{волластонит} + 1.49 \cdot n_{кристобалит} + 1.48 \cdot A - 1.44 \cdot n_{кварц} \cdot n_{нефелин} + 1.44 \cdot n_{пироксен} \cdot n_{кристобалит} + 1.42 \cdot n_{кристобалит} \cdot n_{нефелин} + 1.35 \cdot A \cdot n_{эсколаит} + 1.34 \cdot n_{кварц} \cdot n_{кристобалит} - 1.29 \cdot n_{кварц} \cdot n_{волластонит} - 1.27 \cdot n_{кварц} + 54.94) \cdot 10^{-2}; \quad (24)$$

$$R_{сж}(z_{парам.i}) = -5.32 \cdot n_{кварц} - 4.87 \cdot n_{эсколаит} + 1.88 \cdot n_{пироксен} - 1.19 \cdot n_{кристобалит} + 1.06 \cdot n_{волластонит} + 0.66 \cdot К - 0.53 \cdot n_{нефелин} - 0.42 \cdot П + 0.27 \cdot d - 0.20 \cdot A + 18.01. \quad (25)$$

Образование волластонита снижает теплопроводность:

$$\lambda(z_{парам.i}) = (0.45 \cdot n_{эсколаит} - 0.45 \cdot П + 0.44 \cdot n_{кристобалит} - 0.43 \cdot d - 0.29 \cdot n_{волластонит} + 0.18 \cdot A + 0.17 \cdot К + 0.07 \cdot n_{пироксен} - 0.05 \cdot n_{кварц} + 0.03 \cdot n_{нефелин} + 7.95) \cdot 10^{-2}, \quad (26)$$

увеличивая прочность на сжатие:

$$R_{сж}(z_{парам.i}) = -5.32 \cdot n_{кварц} - 4.87 \cdot n_{эсколаит} + 1.88 \cdot n_{пироксен} - 1.19 \cdot n_{кристобалит} + 1.06 \cdot n_{волластонит} + 0.66 \cdot К - 0.53 \cdot n_{нефелин} - 0.42 \cdot П + 0.27 \cdot d - 0.20 \cdot A + 18.01. \quad (27)$$

Проведена оценка экономической эффективности применения разработанных составов. Анализ приведённых требований нормативно-правовой документации рассмотрен на примере жилого дома, запроектированного в городе Новочеркасске Ростовской области. Выполнен анализ использования пеностекла образца №7 в качестве теплоизоляции, а также звуко- и шумоизоляционного материала с использованием программы «ЭКО центр - Шум» (рис. 17). Оценка воздействия источников шума на объект строительства выполнена в соответствии с ГОСТ 31295.2-2005 «Шум. Затухание звука при распространении на местности. Часть 2. Общий метод расчета». По картограмме значений уровня звукового давления выявлено попадание границы жилого дома в изополе, находящееся в пределах от 75 до 80 Дб, что противоречит требованиям, в которых допустимое значение изоляции наружных стен с учетом расположения жилых комнат в неблагоприятной зоне должно достигать значения, не превышающего 55 Дб.

Проанализировав результаты программы в семи расчетных точках, отмеченных на рисунке 17,б и находящихся в пределах границ жилого дома, можно сделать вывод, что благодаря использованию пеностекла в качестве шумо- и звукоизоляции, ни одно из значений не превышает нормативное.

По картограмме значений уровня звукового давления выявлено попадание границы жилого дома в изополе, находящееся в пределах от 55 до 60 Дб, что соответствует требованиям, в которых допустимое значение изоляции наружных стен с учетом расположения жилых комнат в неблагоприятной зоне должно достигать значения, не превышающего 55 Дб.

Расчетное сопротивление теплопередаче и толщина теплоизоляционного материала определены методом теплотехнического расчета с помощью расчетной программы «LIT THERMO ENGINEER Ограждающие конструкции», учитывающей требования СП 50.13330.2012 «Тепловая защита зданий. Актуализированная редакция СНиП 23-02-2003» и СП 23-101-2004 «Проектирование тепловой защиты зданий». Сравнение приведенного (2,69 м² С/Вт) и требуемого (2,57 м² С/Вт) значений сопротивления

теплопередаче показало, что условия энергосбережения при выбранном составе наружной ограждающей конструкции выполняются.



Рисунок 17 — Шумовая карта объекта строительства: (а) без использования пеностекла; (б) с использованием пеностекла

Произведен расчет экономической эффективности пеностекла в качестве тепло- и звукоизоляционного материала. Сравнение стоимости спроектированного состава наружного ограждения с использованием образца № 7 в качестве тепло- и звукоизоляции и наружного ограждения с применением другого теплоизоляционного материала и дополнительной шумозащитой внутри помещения показало экономию в размере 4,46 млн руб. применительно к расчетному объекту.

Преимущества рассматриваемого материала ограничены не только эффективной тепло- и звукоизолирующей способностью, экологичностью, негорючестью, материал так же способен не корродировать, что позволяет использовать его в районах с особо влажным климатическим режимом, в целях изоляции помещений с различными режимами влажности. Пеностекло может быть использовано не только в качестве теплоизоляционного, но и в качестве звукоизоляционного материала, сокращает расходы на дополнительные меры защиты помещений от шума в случае использования другого материала в качестве утеплителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлены закономерности взаимодействия факторов, влияющих на управляемую кристаллизацию в стекле, заключающиеся в выявлении отличительных характеристик кристаллического формирования, таких как гомогенные и гетерогенные процессы, кинетика кристаллизации и стационарные параметры зарождения. Также разработаны методики исследования микроструктуры пеностекла и формирования нанокристаллов, позволяющие применять твердые производственные отходы для его создания.

2. Установлено, что золошлаковая смесь ТЭС (г. Новочеркасск, Ростовская область, РФ) относится к I классу строительных материалов и может быть применена в различных сферах строительства, включая жилые и общественные здания. Определены ее химические компоненты, заключающиеся в доминирующих оксидах кремния, алюминия, железа, калия и кальция. По классификации золошлаковых отходов тепловых электрических станций, данная смесь относится к группе инертных материалов и рекомендуется для дорожного строительства и производства строительных материалов без вяжущих свойств. Степень кристалличности образца составила 59,6 %, в то время как аморфная фаза достигла 40,4 %. Выявлено практически полное сгорание органической составляющей, при этом рентгеноаморфная фаза играет важную роль наряду с кристаллическими компонентами. Основная масса материала представлена сферическими частицами различного диаметра.

3. Получены результаты термодинамического расчета и анализа золошлаковой смеси, направленные на разработку методики эффективного применения технологических добавок. Выявлены вероятные фазы и компоненты, образующиеся при плавлении данной смеси. Рассмотрен процесс структурно-вещественного преобразования кремнийсодержащих отходов для создания высококачественных строительных материалов. Имитационные модели переработки позволили установить оптимальную температуру плавления и состав расплавов, а также акцентировали внимание на окислительно-восстановительных процессах и причинах снижения температуры плавления золошлаков по сравнению с кристаллическими фазами.

4. В результате термодинамического исследования золошлаковой смеси установлено, что расплав формируется при 450 °С, значительно увеличиваясь при 850 °С. При кристаллизации расплава образуется минеральная ассоциация, включающая альбит, фаялит, андалузит, магнетит, энстатит, кварц и калисилит. При кристаллизации расплава, полученного при температуре выше температуры плавления твердых фаз, образуется следующая минеральная ассоциация: альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, фаялит Fe_2SiO_4 , андалузит Al_2SiO_5 , магнетит Fe_3O_4 , энстатит MgSiO_3 , кварц SiO_2 , калисилит KAlSiO_4 .

5. Разработаны составы исходной шихты для синтеза пеностекла, прошедшие термическую обработку, получено 9 модификаций с равномерной пористой структурой. Образцы сохранили геометрическую форму, имеют ровную поверхность и удовлетворительную макроструктуру. Включают кварц, пиросен, кристобалит, нефелин, эскалоит и волластонит.

6. Результаты исследования модификаций микроструктуры пеностекла показывают, что пористость варьируется в диапазонах от 56,1 % до 74,9 %. Обнаружена закономерность к росту общей пористости при увеличении оксида хрома и различия в закрытой пористости (1,2 % до 0,5 %). Увеличение мела снижает общую пористость, при этом поры $1 \cdot 10^{-6}$ мм³ увеличиваются в присутствии оксида хрома, и изменяются в составах с диоксидом циркония и оксидом магния.

7. Доказано, что мел оказывает существенное влияние на минералогический состав пеностекла помимо бора. Установлено, что воздействие микропримесей приводит к образованию новых алюмосиликатных фаз и к перераспределению основных химических элементов между минеральными компонентами пеностекла, что сопровождается изменениями плотности и состава морфологических фаз.

8. Определено, что бура оказывает определяющее влияние на формирование минерального состава пеностекла. Выявлено, что натрий способствует снижению температуры плавления и определению состава стекла, особенно в отношении аморфных фаз. Доказано, что введение мела приводит к незначительному уменьшению количества стеклофаз и способствует образованию волластонита, нефелина и эскалоита.

9. Показано, что стекломасса изготовленных образцов имеет мозаичное строение, проявленное в наличии отчетливо выраженных блоков (первые сотни мкм в поперечном размере) с дифференцированным химическим составом, по границам которых развиты кристаллы. Между крупными относительно однородными по составу блоками отмечаются зоны шириной до 100 мкм, в которых отмечаются еще более мелкие блоки с менее контрастно различающимся составом; в пределах таких зон нередко наблюдаются округлые выделения стекла, концентрирующего легкие элементы.

10. Показан механизм объемной кристаллизации стекла, характеризующийся химической дифференциацией стекла, обуславливающий неоднородность его структуры. В роли центров кристаллизации выступали как имеющиеся в сырьевых компонентах кристаллические фазы (в золошлаковой смеси), так и введенные дополнительно активаторы кристаллизации (оксид хрома, диоксид циркония, оксид магния). Для формирования дополнительных кристаллических фаз и равномерной пористой структуры введены технический мел как источник кальция.

11. Выполнены испытания эксплуатационных свойств девяти серий образцов пеностекла в соответствии с требованиями ГОСТ. Значения величин лежат в следующих диапазонах: эффективная теплопроводность 0,1121 - 0,1694 Вт/м К, плотность 658,502 - 900,134 кг/м³, прочность при сжатии 7,52 - 29,70 МПа, прочность на растяжение при изгибе 0,34 - 0,90 МПа, прочность при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям 9,78 - 19,44 МПа, прочность при действии сосредоточенной нагрузки (коэффициент упругости) 6637,97 - 27314,43 кН/м, водопоглощение 0,746 - 28,127 %, адсорбционная влажность 0,011 - 0,059 %.

12. Разработана система регрессионных моделей, описывающая зависимости оксидного состава, параметров макро- и микроструктуры и эксплуатационных параметров строительных материалов. Полученные регрессионные модели можно считать адекватными, воспроизводимыми и достаточно точными, что позволяет использовать их для установления формы и проектирования новых составов материалов и прогнозирования свойств.

13. Определены закономерности влияния микроструктуры пеностекла на его свойства – значения показателей, которые закреплены ГОСТом 33949-2016 «Изделия из пеностекла теплоизоляционные для зданий и сооружений»: значения теплопроводности, плотности, прочности при сжатии, прочности на растяжение при изгибе, прочности при растяжении перпендикулярно лицевым поверхностям, прочности при действии сосредоточенной нагрузки.

14. Получены результаты испытаний звукоизоляционных свойств образцов. Сформированы рекомендации по данному типу применения.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ

1. Грушко, И. С. Теоретическое и практическое изучение золошлаковой смеси ТЭС Ростовской области как сырьевого материала для производства пеностекла / И. С. Грушко // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2020. – № 4(81). – С. 168-186. К2.

2. Грушко, И. С. Влияние технологических добавок на структуру пеностекла / И. С. Грушко // Строительные материалы. – 2022. – № 4. – С. 44-49. – DOI 10.31659/0585-430X-2022-801-4-44-48. К1.

3. Баканов, М. О. Моделирование нелинейных процессов динамики теплопереноса на стадии изотермической выдержки пеностекла / М. О. Баканов, И. С. Грушко, И. А. Кузнецов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2023. – № 3-4(92). – С. 103-115. К2.

4. Федосов, С. В. Использование регрессионного анализа для прогнозирования эксплуатационных свойств пеностекла / С. В. Федосов, М. О. Баканов, И. С. Грушко // Эксперт: теория и практика. – 2023. – № 3(22). – С. 121-130. – DOI 10.51608/26867818_2023_3_121. К2.

5. Федосов, С. В. Моделирование физико-химических процессов при синтезе пеностекла различных модификаций: фазовый анализ и прогнозирование свойств / С. В. Федосов, М. О. Баканов, И. С. Грушко, В. А. Бычинский // Construction and Geotechnics. – 2023. – Т. 14, № 4. – С. 19-33. – DOI 10.15593/2224-9826/2023.4.02. К2.

6. Федосов, С. В. Применение техногенного сырья в процессе синтеза пеностекла с гетерогенной микроструктурой / С. В. Федосов, М. О. Баканов, И. С. Грушко // Вестник МГСУ. – 2024. – Т. 19, № 2. – С. 258-269. – DOI 10.22227/1997-0935.2024.2.258-269. К1.

7. Федосов, С. В. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 1. Введение в методологию исследования / С. В. Федосов, М. О. Баканов, И. С. Грушко // Academia. Архитектура и строительство. – 2024. – № 1. – С. 171-179. – DOI 10.22337/2077-9038-2024-1-171-179. К1.

8. Федосов, С.В. Предиктивное моделирование эксплуатационных свойств пеностекла с использованием моделей машинного обучения на основе линейной регрессии / С.В. Федосов, М.О. Баканов, **И.С. Грушко** // Умные композиты в строительстве. – 2024. – Т. 5, № 2. – С. 20-38. – DOI: 10.52957/2782-1919-2024-5-2-20-38. К3.

9. Федосов, С.В. Анализ влияния принципов гетерогенной кристаллизации на формирование структуры и свойств пеностекла. Часть 2. Влияние состава сырья и технологических параметров производства на свойства пеностекла / С.В.Федосов, М.О. Баканов, **И.С. Грушко** // Academia. Архитектура и строительство. – 2024. – № 3. – С. 128-136. – DOI: 10.22337/2077-9038-2024-3-128-136. К1.

10. **Грушко, И.С.** Теоретические и технологические основы процессов формирования микроструктуры пеностекла с использованием вторичного минерального сырья // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2024. № 11. С. 16–25. DOI: 10.34031/2071-7318-2024-9-4-16-25. К1.

***Статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и
международные реферативные базы данных и системы цитирования,
рекомендованных ВАК РФ***

11. **Grushko, I. S.** Mathematical modeling of the technological stages of porous glass production (review) / I. S. Grushko // Glass and Ceramics. – 2017. – Vol. 73. – No 9-10. – P. 355-360. – DOI 10.1007/s10717-017-9888-1, (Q 3).

12. **Grushko, I. S.** Computation of Foam Glass Thermal Field in the Annealing Process / I. S. Grushko // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No 3. – P. 228-233. – DOI 10.1134/S1087659618030045. (Q 3).

13. **Grushko, I. S.** Crystalline Phase Formation in a Foam Glass Matrix and its Effect on Material Performance / I. S. Grushko, M. P. Maslakov // Glass and Ceramics. – 2019. – Vol. 75. – No 11-12. – P. 465-470. – DOI 10.1007/s10717-019-00113-6. (Q 3).

14. **Grushko, I.S.** Ways of Formation and Features of Development of the Crystal Phase in Amorphous Material (A Review) // Glass Physics and Chemistry. – 2020. - Vol. 46. - No 6. - P. 549-561 – DOI 10.31857/S0132665120060104. (Q 3).

В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

15. **Grushko, I. S.** Matematical model of the foaming process of porous slag glass / I. S. Grushko // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2017. – Vol. 52. – No 1. – P. 87-92. (Q 2).

16. **Grushko, I.** The influence of the annealing mode on stress elimination in a foam glass structure / I. Grushko // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2021. – Vol. 86. – No 1. – P. 103-113. – DOI 10.2298/JSC191218034G. (Q 3).

17. **Grushko, I. S.** Physicochemical Simulation of the Melting Process of Silicon-Containing Waste from the Energy Complex / I. S. Grushko, V. A. Bychinskii, K. V. Chudnenko // Journal of the Minerals Metals & Materials Society. – 2021. – Vol. 73. – No 10. – P. 3000-3009. – DOI 10.1007/s11837-021-04820-w. (Q 1).

Объекты интеллектуальной собственности

18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019667109 Российская Федерация. Расчет режимов отжига пеностекла: № 2019662539: заявл. 10.10.2019: опубл. 19.12.2019 / **И. С. Грушко**; заявитель федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова».

19. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2024612578 Российская Федерация. Автоматизированная аналитическая система для исследования эксплуатационных свойств пеностекла: № 2024611180: заявл. 22.01.2024: опубл. 02.02.2024 / С. В. Федосов, М. О. Баканов, **И. С. Грушко**, И. А. Кузнецов.