

УДК 666.965.3

В.П. СЕЛЯЕВ, д-р техн. наук, академик РААСН, А.К. ОСИПОВ, канд. хим. наук,
В.А. НЕВЕРОВ, канд. физ-мат. наук, Л.И. КУПРИЯШКИНА, канд. техн. наук,
О.Г. МАШТАЕВ, В.В. СИДОРОВ, инженеры (lord8718@rambler.ru),
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева (Саранск)

Теплоизоляционные свойства материалов на основе тонкодисперсных минеральных порошков

Актуальность решения задач энергосбережения, энергоэффективности зданий и сооружений выдвигает на первый план создание эффективных теплоизоляционных материалов. Особый интерес представляют технологии создания теплоизоляционных материалов с наноструктурированным поровым пространством на основе микроразмерных минеральных порошков.

Известно, что перенос тепла в пористых порошковых структурах обеспечивается в основном конвекцией и теплопроводностью воздуха или другого газа. Чем меньше размер пор или пустот материала, тем меньше его теплопроводность. В микропористом материале с размером пор около 10 нм механизм передачи тепла молекулами воздуха (газа) практически исключается при давлении 100 Па. Для получения эффективного теплоизоляционного материала на минеральной основе необходимо получить тонкодисперсные порошковые системы, желательны на основе микрокремнезема, с наноструктурированным поровым пространством.

Для достижения поставленной цели наиболее перспективными являются минеральные порошки на основе диатомитов и цеолитосодержащих пород, так как частицы из этих минералов имеют собственную поровую структуру наноразмерного уровня. Взаимодействуя между собой, частицы образуют кластеры с поровой структурой второго уровня, которая зависит от типа упаковки частиц и ее пористость может находиться в пределах от 0,26 (тетраэдрическая укладка шаровых частиц) до 0,47 (кубическая). Поровую структуру третьего уровня формируют кластеры и частицы, образующие каркас с крупными пустотами. Сеть пустот, пронизывающих каркас, образует поровую структуру четвертого уровня (рис. 1).

Упорядоченная полиструктурная модель используется для теоретических расчетов теплопроводности зернистых систем и ее зависимости от пористости и давления. Полиструктурная модель может быть реализована,

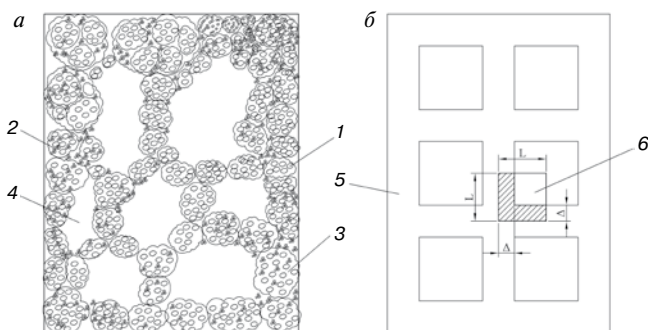


Рис. 1. Полиструктурная модель зернистого материала при свободной засыпке: а – хаотическая; б – упорядоченная; 1 – пористая частица; 2 – кластер из частиц; 3 – поры между частицами кластера; 4 – пустоты между кластерами; 5 – каркас из частиц; 6 – элементарная ячейка каркаса; L – масштабный размер элементарной ячейки; Δ – масштабный размер элемента каркаса из частиц

если минеральные частицы имеют собственную пористость и размеры частиц меньше 0,2 мм.

Для формирования наноразмерной поровой структуры на основе микроразмерных частиц кремнезема был выбран атемарский диатомит, который имеет химический состав, %: SiO₂ – 79,9±0,35; CaO – 2,54±0,04; MgO – 1,49±0,05; R₂O₃ – 8,84±0,12; Fe₂O₃ – 3,36±0,14; Al₂O₃ – 4,01±0,24; TiO₂ – 1,47±0,007; прочие элементы – 7,9±0,13; влажность – 5,78±0,26, истинная плотность – 2200 кг/м³.

Микроразмерные частицы кремнезема получали из диатомита Атемарского месторождения путем выделения кремниевой кислоты из коллоидно-растворенного состояния в осадок. Осадок после высушивания представлял собой тонкодисперсный порошок белого цвета, состоящий из аморфного оксида кремния (SiO₂·n·H₂O).

Для сравнительного анализа были исследованы свойства промышленного микрокремнезема. В качестве аналогов выбраны: конденсированный микрокремнезем, произведенный ОАО «Кузнецкие ферросплавы»; тонкодисперсный пирогенный кремнезем (белая сажа) производства ОАО «Сода», г. Стерлитамак; тонкодисперсный порошок FRONT-VIP компании VACU-ISOTEC KG.

Исследования структуры поверхности мелкодисперсных кремнезёмов, полученных различными методами, проводили с применением инфракрасного фурье-спектрометра Инфалюм ФТ-02 в диапазоне волновых чисел 450–4000 см⁻¹. Все четыре спектра исследованных микрокремнезёмов имеют характерный для тонкодисперсных диоксидов кремния вид: всегда присутствует широкая полоса поглощения в области 3300–3600 см⁻¹, а также более узкая полоса в пределах 1630–1640 см⁻¹. Эти полосы соответствуют валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды.

Однако если для микрокремнезема, полученного из атемарского диатомита, и белой сажи спектры практически идентичны и интенсивности полос поглощения адсорбированной воды примерно одинаковы, то у конденсированного микрокремнезема содержание адсорбированных молекул воды значительно меньше.

В ИК-спектрах исследованных микрокремнезёмов линия, соответствующая волновому числу 1630 см⁻¹, представляет собой результат суперпозиции полос 1645 и 1625 см⁻¹. Следовательно, содержание капиллярно-конденсированной воды в широких порах конденсированного микрокремнезема меньше, чем мономолекулярно-адсорбированной в микропорах на поверхности кремнезема [1]. Меньшее содержание конденсированной воды в конденсированном микрокремнеземе подтверждается также заметно меньшей интенсивностью линии поглощения ~ 3400 см⁻¹.

Между тем в эталонном образце FRONT-VIP содержание адсорбированных молекул воды заметно больше, чем в конденсированном микрокремнеземе, но меньше, чем в образцах белой сажи и микрокремнезема, полученного из атемарского диатомита.

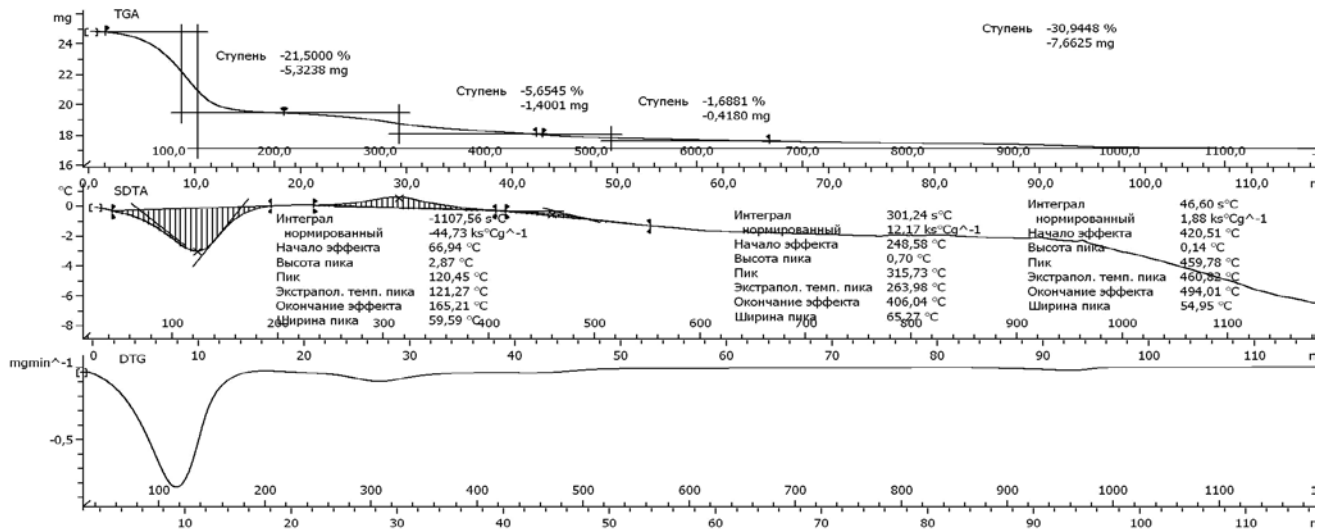


Рис. 2. Кривые TGA, DTA и DTG для микрокремнезема из диатомита

Еще одним подтверждением того факта, что конденсированный микрокремнезем содержит в основном мономолекулярно-адсорбированную воду, является наличие достаточно широкой полосы поглощения ИК-излучения в районе 950 см⁻¹. Вслед за авторами работы [2] будем считать, что данная полоса характеризует либрационные колебания адсорбированной воды. В конденсированном микрокремнеземе такая полоса не наблюдается. В ИК-спектре эталонного образца FRONT-VIP указанная полоса поглощения едва проявляется себя, что может свидетельствовать о незначительном количестве мономолекулярно-адсорбированной воды.

Таким образом, на основании ИК-спектров можно сделать вывод, что наноразмерные частицы кремнезема

имеют развитую поровую поверхность, которая может служить местом адсорбции молекул воды. В конденсированном кремнеземе поверхность частиц и микропоры содержат в основном моно- и димерноадсорбированные молекулы воды. В микрокремнеземах, полученных осаждением из коллоидно-растворенного состояния, в широких порах конденсируется вода, которая может служить причиной увеличения теплопроводности полидисперсной системы. Для дегидратации микрокремнезема необходимо их предварительное прокалывание.

Экспериментальные исследования дегидратации микрокремнезема были проведены методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа TGA/SDTA 851. Для каждого вида микрокремнезема были получены кривые TGA, DTA и DTG в интервале температур 25–1200°C, цикл нагрева до максимальной температуры сменялся охлаждением образца от 1200 до 25°C. Скорость нагрева и охлаждения 10°C/мин.

Как видно из экспериментальных кривых TGA, DTA и DTG на рис. 2, потеря массы микрокремнезема из диатомита происходит в три этапа. На первом этапе в интервале температур 66,9–165,2°C образец теряет 21,5% своей массы – происходит интенсивное удаление адсорбированной воды, содержащейся в нем в силу особенностей синтеза [2]. Пик кривой DTA приходится на 120,5°C, а его высота достигает 2,9°C. Второй, менее выраженный экзотермический пик приходится на 315,7°C, высота пика 0,7°C, эффект наблюдается в интервале температур 248,6–406°C. При этом образец теряет 5,7% своей массы, вероятно, за счет удаления поровой воды. Третий этап потери массы исследуемого микрокремнезема наблюдается в интервале температур 420,5–494°C; высота пика 0,1°C при 459,8°C. Потеря массы составляет всего 1,7%; процесс может быть связан с выгоранием органических веществ, содержащихся в образце согласно ГОСТ 18307–78 «Белая сажа». Дальнейший рост температуры, вплоть до 1200°C, не сопровождается изменением массы образца, так же как и при охлаждении его до 25°C.

Таким образом, при нагревании микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, от 25 до 1200°C в общей сложности теряется 30,9% массы образца (при скорости нагрева 10°C/мин), подавляющая часть которой приходится на адсорбированную и поровую воду. Следовательно, для удаления адсорбированной воды в мелкодисперсных кремнеземах необходимо проводить тепловую обработку материала при температурах, соответствующих этапу дегидратации вещества. Однако не следует без необходимости превы-

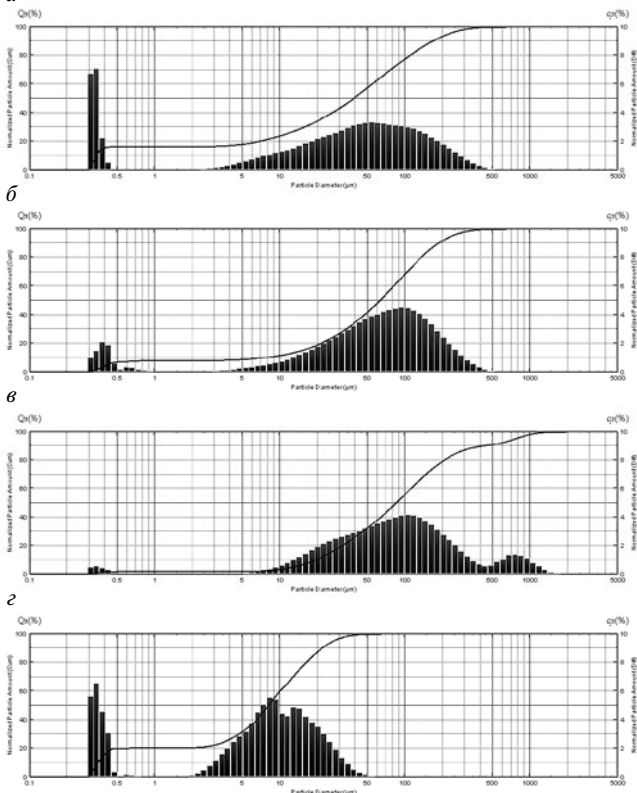


Рис. 3. Гранулометрические гистограммы дисперсных микрокремнезема: а – микрокремнезем из атемарского диатомита; б – конденсированный микрокремнезем; в – белая сажа BC-100; г – порошок FRONT-VIP

Вид порошка	Характеристики порошков				
	$\gamma_{и}$, кг/м ³	$\gamma_{н}$, кг/м ³	P, %	S, м ² /г	λ , Вт/(м·К)
Микрокремнезем из диатомита	2200	150–200	93	12	0,04–0,09
Конденсированный микрокремнезем	2200	150–200	93	12	0,144
Пирогенный кремнезем (белая сажа)	2200	100	95	20	0,035–0,049
Тонкодисперсный порошок FRONT-VIP	2200	800	96	20	0,013

Примечание. Здесь $\gamma_{и}$ – истинная плотность; $\gamma_{н}$ – насыпная плотность; P – пористость ($P=1-\gamma_{н}/\gamma_{и}$); λ – теплопроводность.

шать указанные значения температур, чтобы исключить возможные структурные перестройки наноструктурированных составляющих микрокремнезема, так как эти процессы носят необратимый характер и ведут к деградации свойств высокопористого материала.

Конденсированный микрокремнезем, как это следует из кривых TGA, DTA и DTG, также теряет массу тремя этапами. На первых двух ступенях теряется по 1,8% (всего 3,6%) в интервале 25–500°C. Потеря массы происходит, вероятно, за счет удаления из образца адсорбированной поровой воды. При дальнейшем нагреве в интервале 500–1000°C наблюдается ярко выраженный эндотермический эффект, что соответствует третьей ступени потери массы. Потеря массы невелика, всего 0,3%. Начало эффекта соответствует 539,3°C, а его окончание – 1001°C. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан со структурной перестройкой первичных частиц микрокремнезема и их агрегатов, которые могут сопровождаться изменениями схемы пространственной организации агломератов.

При нагреве белой сажи от 25 до 1200°C наблюдается уменьшение массы, которое происходит двумя ступенями: первая, ярко выраженная ступень в температурном интервале 41,7–245,7°C; потеря массы составляет 7,6%. На этом этапе удаляется адсорбированная вода. На втором этапе, от 245 до 800°C, масса образца уменьшается еще на 3,8%. Скорее всего на этом этапе происходит удаление оставшейся внутрипоровой влаги. В интервале температур 870–1050°C наблюдается эндотермический пик зависимости изменения температуры от времени. Сам эффект, вероятно, связан со структурными перестройками аморфного кремнезема и входящими в него примесей в виде оксидов различных металлов.

Эталонный образец FRONT-VIP при нагревании, также теряет часть своей массы тремя ступенями: на первой из них потеря составляет около 1% первоначальной массы; на второй – 2,3%. На этих ступенях, по всей видимости, происходит удаление адсорбированной воды. Небольшой эндотермический пик наблюдается в районе 820°C. В отличие от всех описанных выше кремнеземов на кривой TGA FRONT-VIP регистрируется четвертая ступень, связанная с изменением массы: в температурном интервале 1100–1200°C происходит увеличение массы образца на 0,57% от первоначальной. Связано это, по-видимому, со структурной перестройкой полиморфных модификаций диоксида кремния либо примесей.

Форму, размеры, поверхность частиц изучали с применением инвертированного металлографического микроскопа OLYMUS GX-71 и анализатора размера частиц Shimadzu SALD – 3101.

Анализ показал, что первичные частицы микроструктурированных дисперсных кремнеземов могут иметь пористую структуру.

Использование анализатора размера частиц позволило установить, что по гранулометрическому составу все изученные микрокремнеземы подобны. Так, кремнезем, полученный из диатомита Атемарского месторождения, имеет крупность частиц, которая изменяется в двух интервалах (рис. 3), от 0,325 до 0,451 мкм и от 1,69

до 642,954 мкм. Аналогичную структуру имеют и другие порошки микрокремнеземов: конденсированный – от 0,291 до 1,215 мкм и от 1,69 до 642,954 мкм; белая сажа – от 0,291 до 0,975 мкм и от 1,69 до 63,792 мкм; FRONT-VIP – от 0,291 до 0,975 мкм и от 3,271 до 1931,947 мкм. Сравнение крупности частиц показывает, что наиболее мелкие частицы входят в состав конденсированного кремнезема.

По гранулометрическому составу микрокремнезем из атемарского диатомита близок к конденсированному.

По данным, полученным с применением анализатора размера частиц, можно утверждать, что порошок микрокремнезема состоит в основном из агрегатов (кластеров), сформированных из первичных частиц. Размеры первичных частиц микрокремнезема составляют ~ 13 нм.

Основные характеристики тонкодисперсных порошков, полученные в результате исследований, приведены в таблице.

Экспериментально было установлено, что при свободной засыпке зернистых систем пористость в пределах 0,9–0,95 может быть достигнута при крупности зерен 10^{-5} – 10^{-7} м. Следовательно, эффективные теплоизоляционные порошки с наноструктурированным поровым пространством можно получать при крупности зерен, не превышающей величины 10^{-5} м (10 мкм). Микрокремнезем, полученный из атемарского диатомита, соответствует этим требованиям.

В таблице приведены значения коэффициента теплопроводности зернистых систем в условиях свободной засыпки. Лучшие теплозащитные свойства тонкодисперсных порошков FRONT-VIP можно объяснить тем, что крупность частиц, их поровая структура позволяют при свободной засыпке формировать наноразмерную поровую структуру первых трех уровней. При изменении внутрипорового давления воздуха рассмотренные микрокремнеземные порошки дают возможность получить теплозащитные материалы с уникальными свойствами.

Из анализа полученных данных следует, что диатомиты Атемарского месторождения пригодны для получения микрокремнезема методом выделения кремниевой кислоты из коллоидного состояния в осадок. Полученный порошок микрокремнезема по качеству не уступает известным зарубежным и отечественным аналогам.

Диатомитовый микрокремнезем пригоден для создания теплоизоляционных материалов на минеральной основе, превосходящих по теплоизоляционным свойствам известные материалы на полимерной основе. Для создания эффективных теплоизоляционных материалов на основе минеральных порошков необходимо стремиться к формированию наноразмерной поровой структуры первых трех уровней.

Ключевые слова: диатомит, дисперсный микрокремнезем, полиструктурная модель, теплопроводность.

Список литературы

1. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.
2. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М.: Принта, 2008. 172 с.