

УДК 691.26: 538.971:699.86

Исследование теплофизических и наноструктурных характеристик зернистых материалов на основе аморфного диоксида кремния

В.А. Неверов, К.Н. Нищев, В.П. Селяев, М.А. Окин.

Методом лазерной вспышки и малоуглового рентгеновского рассеяния исследованы теплофизические параметры и характер структурных неоднородностей наноразмерного уровня некоторых зернистых материалов — перспективных наполнителей вакуумных теплоизоляционных панелей.

PACS: 65.60.+a; 61.05.cf

Ключевые слова: дисперсные микрокремнеземы, температуропроводность, вакуумные изоляционные панели, фрактальная размерность.

Введение

В работе [1] исследовались особенности тонкой структуры конденсированного микрокремнезема — нанодисперсного порошка, состоящего из сферических частиц, образованных в результате очистки газов печей при производстве кремнийсодержащих сплавов. Уникальные свойства указанных дисперсий на основе аморфного диоксида кремния природного происхождения (диатомиты, трепелы, цеолиты), а также полученных искусственно (микрокремнеземы, аэрогели и т. д.) позволяют использовать их в различных областях медицины, аэрокосмической техники, криогенных установках, при производстве фильтров, керамики, строительных материалов, теплоизоляционных систем. Особая роль дисперсным микрокремнеземам отводится при проектировании, моделировании и производстве вакуумных изоляционных панелей, которые широко применяются в странах Северной Европы, США, Канаде, выпускаются в Китае, однако практически отсутствуют на российском рынке [2].

Особенности теплопередачи в дисперсных и гетерогенных системах, их топологические и газокинетические модели теплопроводности, рассматривались в работах [3–6]. Теплофизические испытания некоторых природных микрокремнеземов [7] показали их низкую теплопроводность

и высокую термостойкость. Однако указанные модели не всегда учитывают гранулометрический состав, особенности поровой структуры и формы частиц, характер наноструктурных неоднородностей, вносящих вклад в рассеяние фононов, взаимодействие фононов с фрактонами [8].

Теплопроводность дисперсных материалов в большинстве случаев определяется группой стационарных методов [9, 10], которые вследствие ограниченного температурного диапазона, длительности процесса измерения, других методических особенностей не всегда пригодны для ряда исследований. В настоящей работе теплофизические параметры зернистых материалов определялись методом лазерной вспышки, который позволяет определить температуропроводность различных материалов в широком диапазоне температур и в различных средах (либо в вакууме) [11].

Цель данной работы состояла в определении температуропроводности и наноструктурных характеристик частиц аморфного диоксида кремния некоторых искусственных микрокремнеземов, а также порошка наполнителя вакуумных теплоизоляционных панелей зарубежного производства в плане поиска отечественного аналога для производства вакуумных изоляционных панелей (ВИП).

Образцы, приборы и методы исследований

В качестве «эталонного» образца дисперсного материала взят порошок — наполнитель сердцевины промышленно выпускаемой вакуумной изоляционной панели FRONT-VIP [12]. Соответственно, объектами исследований стали: *конденсированный* микрокремнезем производства ОАО «Кузнецкие ферросплавы», г. Новокузнецк; *белая сажа* — микрокремнезем производства ОАО «Сода», г. Стерлитамак; *дисперсный* микрокремнезем — получен из природного диатомита Атемарского месторождения (Республика Мордовия) по методике [13].

Неверов Вячеслав Александрович, доцент.

Нищев Константин Николаевич, доцент.

Селяев Владимир Павлович, профессор,
зав. кафедрой.

Окин Максим Александрович, доцент.

Мордовский государственный университет
им. Н. П. Огарёва.

Россия, 430000, г. Саранск, ул. Большевикская, 68.

Тел.: (342) 29–05–41.

E-mail: ua4uu@mail.ru; okinma@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28 мая 2014 г.

© Неверов В.А., Нищев К.Н., Селяев В.П., Окин М.А., 2014

Температуропроводность образцов определялась методом лазерной вспышки с использованием прибора LFA-427 фирмы NETZSCH. Измерения проведены при температурах 20–900 °С по стандартной методике. Температуропроводность вычислялась по модели трехслойной системы, реализованной в пакете программ математического обеспечения фирмы NETZSCH. Плотность испытуемых образцов составляла 320 кг/м³.

Наноструктурные неоднородности дисперсных частиц аморфных микрокремнеземов были изучены методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) [14, 15]. Использование физически обоснованных моделей при интерпретации данных МУРР позволяет оценить средние размеры рассеивающих неоднородностей — кластеров или пор, распределение их по размерам, исследовать фрактальные характеристики наноструктурных образований, а также поверхностей их раздела. Экспериментальный материал получен на малоугловом рентгеновском дифрактометре Несус S3 — MICRO с использованием отфильтрованного CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) и модуля вектора рассеяния $s = 2\pi \sin\theta / \lambda$ (здесь 2θ — угол рассеяния) в качестве координаты рассеяния. Дифракционная картина регистрировалась в диапазоне значений s от 0,007 до 0,200 \AA^{-1} , при этом линейные масштабы исследуемых неоднородностей составляли $L \sim 2\pi / s$ и имеют значения 3–90 нм.

Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости температуропроводности исследуемых порошков от температуры. Обращает на себя внимание, что кривые $a(t)$ симбатны (сходны) во всем диапазоне изменения температуры. При этом конденсированный микрокремнезем и белая сажа демонстрируют практически идентичный характер изменения. Несколько большие значения $a(t)$ конденсированного микрокремнезема, вероятно, связаны с особенностями строения частиц дисперсного мате-

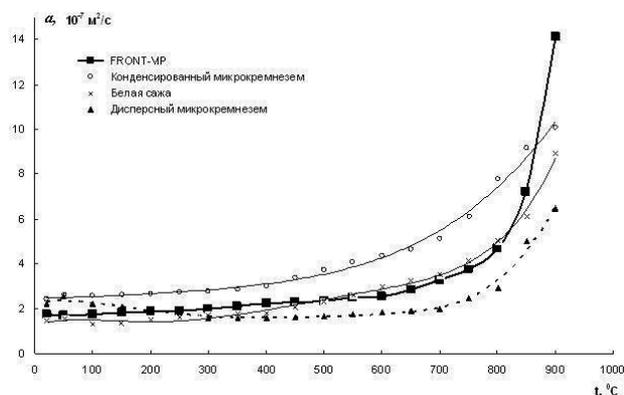


Рис. 1. Зависимости температуропроводности дисперсных порошков от температуры.

риала, обусловленного способом его получения. Монотонное увеличение температуропроводности начинает быть заметным после температур ~ 400 °С, а при температурах выше 700 °С ее рост можно считать значительным, так как начинает проявлять себя лучистая (фотонная) составляющая теплопроводности [6].

Несколько иной ход зависимости $a(t)$ имеет дисперсный микрокремнезем. В начале интервала температуропроводность образца близка к аналогичному параметру конденсированного микрокремнезема. Затем до температуры ~ 300 °С наблюдается монотонное уменьшение на ~ 20%, а далее значения температуропроводности практически не изменяются до ~ 600 °С. При температурах выше 700 °С начинается значительный рост температуропроводности рассматриваемого образца аналогично двум другим микрокремнеземам. Отметим, что в интервале температур 500–900 °С температуропроводность дисперсного микрокремнезема ниже температуропроводности белой сажи на 27–44%.

Температуропроводность $a(t)$ «эталонного» образца FRONT-VIP (рис. 1) в диапазоне температур 20–700 °С плавно увеличивается, после чего наблюдается резкий рост значения при 900 °С. В табл. 1 приведены некоторые параметры изменения кривых $a(t)$ исследованных материалов. Точность измерений составляет $\pm 0,05 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ в диапазоне температур 20–700 °С и $\sim \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ при 900 °С.

Таблица 1

Микрокремнезем	Температуропроводность (в единицах $10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$)	
	Интервал температур 20–700 °С	Температура 900 °С
FRONT-VIP	1,73–3,29	14,1
Конденсированный	2,42–5,11	10,0
Белая сажа	1,45–1,98	8,9
Дисперсный	2,24–1,98	6,5

Таким образом, ход зависимостей $a(t)$ образцов конденсированного микрокремнезема, белой сажи и FRONT-VIP, в целом, совпадают. Температуропроводность дисперсного микрокремнезема в области высоких температур даже ниже, чем у «эталонного» порошка FRONT-VIP. Характер изменения всех дисперсий аморфного диоксида кремния с температурой можно считать идентичным, а наиболее близким зернистым материалом к «эталонному» порошку являются микрокремнезем белая сажа и дисперсный микрокремнезем.

Индикатрисы рассеяния исследуемыми материалами рентгеновских лучей на малых углах

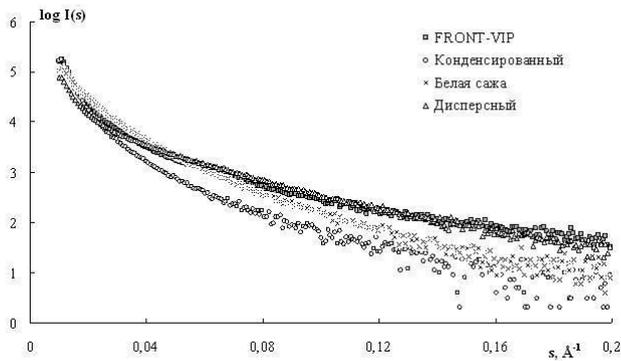


Рис. 2. Индикатрисы МУРР дисперсных порошков.

свидетельствуют о наличии частиц (пор, кластеров) различных линейных размеров нанометрового масштаба, а высокие значения интенсивности рассеяния обусловлены резким контрастом, вызванным значительной разницей между плотностью аморфного диоксида кремния и порами. На рис. 2 представлены экспериментальные значения интенсивности рассеяния в координатах $\log I(s) — s$, из которого видно, ход кривых для разных образцов несколько различается, однако характер зависимостей $I(s)$ всех порошков оказался сходным. Кроме того, анализ показал, что в областях с малыми значениями s отсутствуют участки с линейной зависимостью $\log I(s) — s^2$, т.е. ни одна из них не описывается формулой Гинье [14]. Вероятно, структурные неоднородности образуют агрегаты (кластеры), и результат рассеяния не может быть интерпретирован моделью однородных сферических частиц.

Для исследования фрактальных характеристик неоднородностей частиц дисперсных порошков экспериментальные кривые МУРР были построены в координатах $\log I(s) — \log s$. Результаты обработки представлены в табл. 2.

Детальный анализ полученных данных позволяет считать, что структурные неоднородности частиц аморфного диоксида кремния всех порошков рассеивают излучение как фрактальные образования, а именно, массовые фракталы и фрактальные поверхности.

Неоднородности порошка–наполнителя FRONT-VIP весьма разнообразны. Фрактальный режим рассеяния начинается со значения вектора рассеяния $s \sim 0,012 \text{ \AA}^{-1}$, что с учетом условия $L \sim 2\pi/s$ соответствует масштабу неоднородностей ~ 50 нм. Первый прямолинейный участок кривой $\log I(s) — \log s$ имеет интервал векторов рассеяния $\Delta s = 0,012—0,021 \text{ \AA}^{-1}$ ($L = 30—50$ нм) характеризует фрактальную поверхность с фрактальной размерностью $D_s = 2,61$. Агрегаты указанных линейных размеров имеют достаточно сильно изрезанную поверхность. В диапазоне векторов рассеяния $\Delta s \sim 0,021—0,031 \text{ \AA}^{-1}$ (агрегаты с $L = 20—30$ нм) рассеяния происходит на фрактальной поверхности с $D_s = 3,00$, что соответствует «абсолютно шеро-

ховатой» поверхности, т.е. пористой поверхности с «рваной» структурой. Менее крупные агрегаты масштаба 5—20 нм представляют массовые фракталы в виде рыхлых кластеров с фрактальными размерностями $D = 2,61—2,76$. Наиболее маломасштабные неоднородности 3—5 нм рассеивают рентгеновские лучи как однородные сферические образования.

Наименее разнообразные структурные неоднородности зарегистрированы в материале конденсированного микрокремнезема: образования с $L = 40—54$ нм характеризуются практически гладкой поверхностью, а неоднородности масштаба 38—50 нм имеют фрактальную размерность $D_s = 2,48$. Характер наноразмерных неоднородностей частиц конденсированного микрокремнезема свидетельствует о специфических условиях формирования этого вида аморфного диоксида кремния, происходящего в процессе очистки дымов плавильных печей.

Структурные неоднородности частиц микрокремнезема белая сажа достаточно разнообразны. Кластеры масштаба 20—50 нм представляют собой массовые фракталы, причем фрактальная размерность (для $L = 30—50$ нм) $D = 2,32$ указывает на достаточно плотные агрегаты, а $D = 2,70$ (для линейных размеров 20—30 нм) — на менее плотные объекты. Частицы с размерами 15—20 нм могут считаться массовыми фракталами с предельной фрактальной размерностью. Более мелкие неоднородности с $L = 10—15$ нм имеют фрактальную поверхность ($D_s = 2,52$), а наиболее малоразмерные ($L = 5—10$ нм) имеют гладкую поверхность (параметр $\alpha = 4$), т.е. для них выполняется закон Порода [14].

Неоднородности частиц дисперсного микрокремнезема масштаба 38—45 нм представляют массовые фракталы, рыхлые, с фрактальной размерностью $D = 2,86$. Следует отметить, что в интервале значений векторов рассеяния $\Delta s \sim 0,022—0,052 \text{ \AA}^{-1}$ для неоднородностей размеров $L = 12—29$ нм параметр $\alpha = 2,00$ ($D = 2,00$), что позволяет предположить наличие фрактальных агрегатов в виде плоских, сплюснутых частиц. Поверхности неоднородностей размеров $L = 4—8$ нм обладают изрезанной поверхностью с $D_s = 2,61$.

Анализ зависимостей $a(t)$ порошков и фрактальных характеристик рассеивающих образований их частиц позволяет сделать предположение о возможной корреляции теплофизических параметров (температуропроводности, теплопроводности) с особенностями структурной организации наноразмерных неоднородностей дисперсий аморфного диоксида кремния. Это, возможно, является одним из факторов, способствующих уменьшению температуропроводности (теплопроводности) дисперсного микрокремнезема.

Таблица 2

Микрокремнезем	$\Delta s, \text{Å}^{-1}$	$L, \text{нм}$	α	D	D_s
FRONT-VIP	0,012–0,021	50–30	3,39		
	0,021–0,031	30–20	3,00	2,73	
	0,031–0,042	20–15	2,73	2,61	2,61
	0,042–0,063	15–10	2,61	2,76	3,00
	0,063–0,126	10–5	2,76	3,00	
	0,126–0,200	5–3	3,00		
Конденсированный	0,011–0,016	54–40	4,00		2,00
	0,017–0,126	38–5	3,52		2,48
Белая сажа	0,012–0,021	50–30	2,32		
	0,021–0,031	30–20	2,70	2,32	
	0,031–0,042	20–15	3,00	2,70	2,52
	0,042–0,063	15–10	3,48	3,00	
	0,063–0,126	10–5	4,00		
Дисперсный	0,014–0,017	45–38	2,86		
	0,022–0,052	29–12	2,00	2,86	2,61
	0,078–0,156	8–4	3,39	2,00	

Примечание: Δs — диапазон изменений вектора рассеяния; L — масштаб рассеивающих неоднородностей; параметр α определяется углом наклона участка прямой зависимости $\log I(s) - \log s$; $D = \alpha$ — фрактальная размерность массового фрактала; $D_s = 6 - \alpha$ — фрактальная размерность рассеивающей поверхности (границы раздела неоднородностей).

Заключение

Методом лазерной вспышки определены значения температуропроводности дисперсных микрокремнеземов в широком интервале температур. Установлен сходный характер зависимости $\alpha(t)$ у всех исследованных порошков. Малоугловое рентгеновское рассеяние позволило выявить особенности наноструктурных неоднородностей частиц аморфного диоксида кремния, которые представлены массовыми фракталами и фрактальными поверхностями различной размерности. По своим теплофизическим и фрактальным характеристикам неоднородностей микрокремнезем *белая сажа* наиболее приближен к «эталонному» образцу порошка-наполнителя FRONT-VIP. В качестве дисперсного наполнителя вакуумных изоляционных панелей, кроме *белой сажи*, может использоваться и *дисперсный* микрокремнезем, полученный из местного минерального сырья, что должно привести к уменьшению стоимости готовых изделий. Применение *конденсированного* микрокремнезема для указанных целей менее целесообразно.

Методы лазерной вспышки и малоуглового рентгеновского рассеяния могут быть с успехом использованы для моделирования процессов пе-

редачи тепла в гетерогенных системах, а также стать основой практических разработок новых теплоизоляционных материалов различного назначения, в том числе и вакуумных изоляционных панелей.

Литература

1. Неверов В.А., Ницев К.Н., Селяев В.П., Панов А.А. // Прикладная физика. 2013. № 4. С. 38
2. Данилевский Л.Н. // Архитектура и строительство. 2006. № 5. С. 114
3. Васильев Л.Л., Танаева С.А. Теплофизические свойства пористых материалов. — Минск: Наука и техника, 1971.
4. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. — Л.: Энергия, 1974.
5. Селяев В.П., Осипов А.К., Неверов В.А. и др. // Региональная архитектура и строительство. 2012. № 2. С. 5–11.
6. Гладков С.О. // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. № 7. С. 12
7. Selyaev V.P., Neverov V.A., Kupriyashkina L.I., et al. in Science, Technology and Higher Education. April 17th, 2013. Vol. II. — Westwood, Canada. 2013. P. 218–227.

8. Зосимов В.В., Лямшев Л.М. // Успехи физических наук. 1995. Т. 165. № 4. С. 361
9. Чернышева Т.И., Чернышев В.Н. Методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов.— М.: Машиностроение, 2001.
10. Фокин В.М. Неразрушающий контроль теплофизических характеристик строительных материалов.— М.: Машиностроение, 2004.
11. Wei Gaosheng, Zhang Xinxin, Yu Fan, Chen Kui. // Int. J. Thermophys. 2006. V. 27. No. 1. P. 235.

12. Вакуумная теплоизоляционная панель FRONT-VIP. [Электронный ресурс]. http://gerprom.com/izolyacia/vacu_isotec/83-vakuumnaya-teploizolyacionnaya-panel-front-vip.html
13. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Седова А.А., и др. // Наука: 21 век. 2011. № 3 (15). С. 76
14. Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние.— М.: Наука, 1986.
15. Svergun D.I. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 495

Thermophysycal and nanostructural study of granular materials based on amorphous silicon dioxide

V. A. Neverov, K. N. Nishchev, V. P. Selyaev, and M. A. Okin

Mordvinian State University
68 Bolshevistskaya str., Saransk, Mordovia, 430005, Russia
E-mail: ua4uu@mail.ru; okinma@mail.ru

The thermophysycal parameters and heterogeneity of the nanostructure of some granular materials were investigated by laser flash analysis and small-angle X-ray scattering. It is dealt with possibility of use of materials as filler for vacuum heat-insulating panel.

PACS: 65.60.+a; 61.05.cf

Keywords: amorphous silicon dioxide, thermal diffusivity, vacuum heat-insulating panel, fractal dimension.

References

1. V. A. Neverov, K. N. Nishchev, V. P. Selyaev, and A. A. Panov, *Prikladnaya Fizika*, No. 4, 38 (2013).
2. L. N. Danilevskii, *Arkhitektura i Stroitelstvo*, No. 5, 114 (2006).
3. L. L. Vasil'ev and S. A. Tanaeva, *Thermalphysic Properties of Porous Materials* (Nauka i Tekhnika, Minsk, 1971) [in Russian].
4. G. N. Dulnev and Yu. P. Zarichnyak, *Thermal Conductivity of Mixtures and Composites. Handbook*. (Energia, Leningrad, 1974) [in Russian].
5. V. P. Selyaev, A. K. Osipov, V. A. Neverov, et al., *Regionalnaya Arkhitektura i Stroitelstvo*, No. 2, 5 (2012).
6. S. O. Gladkov, *Tech. Phys.* **78**, 12 (2008).
7. V. P. Selyaev, V. A. Neverov, L. I. Kupriyashkina, et al. in *Science, Technology and Higher Education*. (April 17th, 2013. Vol. II.— Westwood, Canada. 2013) pp. 218–227.
8. V. V. Zosimov and L. M. Lyamshev, *Phys. Usp.* **165**, 361 (1995).
9. T. I. Chernysheva and V. N. Chernyshev, *Methods and Facilities for Nondestructive Testing the Thermalphysic Properties of Materials* (Mashinostroenie, Moscow, 2001) [in Russian].
10. V. M. Fokin, *Nondestructive Testing the Thermalphysic Properties of Building Materials* (Mashinostroenie, Moscow, 2004) [in Russian].
11. Wei Gaosheng, Zhang Xinxin, Yu Fan, and Chen Kui, *Int. J. Thermophys.* **27**, 235 (2006).
12. FRONT-VIP, http://gerprom.com/izolyacia/vacu_isotec/83-vakuumnaya-teploizolyacionnaya-panel-front-vip.html
13. V. P. Selyaev, L. I. Kupriyashkina, A. A. Sedova, et al., *Nauka: 21 Vek*, No. 3 (15), 76 (2011).
14. D. I. Svergun and L. A. Feyigin, *X-ray and Neutron Small-Angle Scattering* (Nauka, Moscow, 1986) [in Russian].
15. D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **25**, 495 (1992).