

Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

*Д.т.н., профессор, зав. кафедрой строительных конструкций В.П. Селяев;
к.физ.-мат.н., доцент В.А. Неверов;
аспирант О.Г. Маштаев;
аспирант А.В. Колотушкин,
ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва»*

Ключевые слова: диатомит; дисперсный микрокремнезем; вакуумная изоляционная панель

Кремнезем – одно из самых распространенных веществ в природе, оно широко используется в различных отраслях современной индустрии, в том числе строительной. Искусственные строительные материалы, производимые на основе кремнезема, такие как цемент, бетон, силикатные стекла, различные огнеупоры и теплоизоляция, грубая и тонкая керамика, имеют огромное хозяйственное значение. Наблюдается постоянный рост числа работ, связанных с получением различных коллоидных и микрогетерогенных форм кремнезема с развитой пористой поверхностью – порошков, зольей, гелей. Эти исследования послужили основой создания технологических процессов производства кремнийсодержащих материалов – микрокремнеземов, аэросила, белой сажи, кремнеземных волокон и т. д., которые уже нашли применение как сорбенты, селективные поглотители, наполнители (в том числе и армирующие), загустители дисперсных сред. Основными факторами, определяющими такое разнообразие физико-химических свойств кремнезема, являются его пористая структура и развитая поверхность. Растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства кремнезема подробно описаны в работе [1].

Авторами разработана технология получения золь-методом нанопорошков микрокремнезема на основе природного диатомита [2]. Задачи исследования: оценить свойства полученного порошка микрокремнезема; выявить его преимущества (кроме доступности) перед отечественными и зарубежными порошками микрокремнезема; оценить возможность его применения для создания вакуумных теплоизоляционных панелей и других теплоизоляционных материалов.

Согласно концепции долгосрочного развития Российской Федерации [3] особое внимание должно уделяться инновационным разработкам эффективных энергосберегающих систем для различных областей промышленности, строительства, ЖКХ и т. д. Современный рынок предлагает достаточно широкий выбор теплоизоляционных материалов для ограждающих конструкций зданий, позволяющих значительно уменьшить потери тепловой энергии при их эксплуатации. При общемировой тенденции снижения энергопотребления зданиями наиболее перспективным представляется использование вакуумных изоляционных панелей (ВИП) [4–6]. В качестве основного компонента наполнения сердцевины таких панелей используются высокопористые материалы – полидисперсные зернистые порошки, физические основы теплопроводности которых подробно рассмотрены в работах Г.Н. Дульнева [7, 8]. Так, выпускаемая промышленно вакуумная изоляционная панель FRONT-VIP компании VACU-ISOTEC KG (Радеберг, Германия) [9] имеет наполнитель в виде высокодисперсного диоксида кремния, между шарообразными нанопористыми частицами которого реализуются практически точечные переходы. Это значительно снижает теплопроводность каркаса зернистой системы, а ее вакуумирование блокирует конвективную составляющую теплопроводности. В качестве наполнителя ВИП применяется и пирогенный кремнезем, получаемый пламенным гидролизом четыреххлористого кремния высокой чистоты [10]. Однако пирогенный кремнезем имеет сложную технологию производства и высокую стоимость. Поэтому его замена, без ухудшения эксплуатационных качеств, на микрокремнезем из диатомита экономически и технологически обоснована. Для того чтобы замена была адекватной, необходимо обеспечить подобие свойств применяемых порошков. Именно с этой целью были проведены исследования строения и свойств микрокремнезема, полученного золь-методом из природного диатомита.

Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

Строение и свойства аморфного диоксида кремния различного происхождения достаточно подробно изучены. В работе [11] по данным измерения плотности большого набора образцов показано, что сферы SiO_2 не сплошные, а состоят из нескольких плотноупакованных сфер меньшего размера. Высказано предположение, что малые сферы могут иметь подобную субструктуру. Результатом такой укладки сферических частиц диоксида кремния будет наличие тетраэдрических и октаэдрических пустот различного размера: $\sim 40\text{...}80$ нм (большие пустоты первого порядка), $7\text{...}14$ нм (средние пустоты второго порядка) и $2\text{...}4$ нм (малые пустоты третьего порядка) (классификация авторов [11]). Кроме того, в работе [11] приводятся результаты измерений теплопроводности аморфного кремнезема (опала) в широком интервале температур. Внутренняя структура сферических частиц опала (аморфного диоксида кремния) исследовалась методом электронной микроскопии [12]. Авторам удалось показать, что относительно крупные (~ 1000 нм) сферические частицы кремнезема состоят из более мелких вторичных частиц диаметром ~ 100 нм, которые в свою очередь составлены из первичных частиц $\sim 5\text{...}10$ нм. При этом крупные частицы SiO_2 могут содержать центральное ядро, состоящее из первичных частиц и окруженное несколькими рядами вторичных частиц.

Исследования Н. Giesche [13] показали, что размеры субчастиц сферических частиц диоксида кремния заметно меньше 10 нм и могут изменяться от образца к образцу и не всегда регистрируются методом электронной микроскопии. Данный вывод согласуется с результатами Р. Айлера [1], который полагает, что размер субчастиц составляет менее 5 нм.

В работе [14] представлена оболочечная модель строения частиц аморфного диоксида кремния, полученного методом Штобера – Финка – Бона. По мнению авторов, частица SiO_2 состоит из центрального ядра, сложенного первичными частицами диаметром $5\text{...}10$ нм, и оболочек, состоящих из слоев вторичных частиц размером $20\text{...}40$ нм, покрытых слоями первичных частиц. Рассмотрены варианты распределения первичных частиц в оболочках и топология поровой системы, возникающей при этом. Фрактальная и поровая структуры частиц кремнезема в значительной степени определяются условиями синтеза и параметрами среды, в которой он происходит [15].

Следовательно, наполнитель сердцевины ВИП должен представлять собой полидисперсную систему аморфных пористых частиц нано- и субмикрометровых размеров с развитой поверхностью и сетью пустот различного масштаба. Этим требованиям отвечают частицы дисперсного микрокремнезема, которые могут быть получены из природных минеральных порошков – недорозового местного сырья, например, диатомита Атемарского месторождения (Республика Мордовия), который представляет собой сцементированную породу серого цвета, состоящую из панцирей диатомовых водорослей. Химический состав этого диатомита представлен следующими оксидами (в процентном отношении): SiO_2 – 79,50; CuO – 2,54; MgO – 1,49; R_2O_3 – 8,84; Fe_2O_3 – 3,36; Al_2O_3 – 4,01; TiO_2 – 1,47; прочие – 7,90; истинная плотность – 2200 кг/м^3 .

Исследование частиц дисперсного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Частицы дисперсного микрокремнезема из Атемарского диатомита получали путем выделения кремниевой кислоты из коллоидно-растворенного состояния в осадок [2]. Для этого диатомитовую породу сплавляли со щелочными плавнями (K_2CO_3 – Na_2CO_3) в муфельной печи при температуре 800°C . Полученный таким образом сплав выщелачивали водой и разбавленным раствором соляной кислоты. Образовавшийся тонкодисперсный порошок белого цвета подвергся комплексному исследованию с целью определения его теплофизических и структурных характеристик. Анализ элементного состава (в пересчете на оксиды) полученного микрокремнезема показал, что он состоит в основном из диоксида кремния (в процентном отношении): SiO_2 – 97,82; Fe_2O_3 – 0,16; Al_2O_3 – 0,46; TiO_2 – 0,31; K_2O – 0,50; прочие – 0,75.

Исследование структуры осажденного микрокремнезема проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-6 (CuK_α – излучение) в интервале углов дифракции 2θ $20\text{...}90^\circ$ [16, 17]. Дифрактограмма имеет типичный для аморфного материала вид – наблюдается широкое диффузное гало в интервале углов $20\text{...}40^\circ$, что характерно для дисперсных материалов, в которых отсутствует дальний порядок в расположении составляющих их структурных единиц [18].

ИК-спектры поглощения микрокремнезема, выделенного из Атемарского диатомита, получены на Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-02» в диапазоне волновых чисел Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

450...4000 см^{-1} . Вид спектра соответствует аморфному кремнезему: кроме линий, соответствующих колебаниям Si–O связей, присутствует широкая полоса поглощения в области волновых чисел 3300...3600 см^{-1} и более узкая полоса в пределах 1630...1640 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Достаточно широкая полоса поглощения $\sim 950 \text{ см}^{-1}$ характеризует либрационные колебания молекул воды. Всё это указывает на то, что частицы исследуемого микрокремнезема имеют поверхность с развитым поровым пространством, что и определяет многие свойства данной дисперсной системы.

Гранулометрический анализ порошка микрокремнезема показал, что он представляет собой полидисперсную систему, состоит из частиц, крупность которых лежит в двух интервалах – 330...450 нм и 2...640 мкм, причем на первый интервал приходится около 17% их общего числа, а 75% частиц микрометрового масштаба имеют крупность 7...300 мкм.

Для исследования процессов, происходящих при нагревании дисперсного микрокремнезема, мы воспользовались данными термогравиметрического анализа [19, 20], проведенного в интервале температур 25...1200 °С. Скорость увеличения температуры составляла 10 °С/мин. При нагревании аморфного микрокремнезема происходит потеря массы образца в три этапа. На первом, в интервале температур 66,9...165,2 °С, теряется 21,5% исходной массы – происходит интенсивное удаление адсорбированной воды, содержащейся в материале в силу особенностей его синтеза [15]. Пик этого эндотермического процесса приходится на 120,5 °С, а его высота достигает 2,9 °С. Второй, менее выраженный, экзотермический пик наблюдается на 315,7 °С, его высота 0,7 °С, а интервал эффекта приходится на 248,6...406,0 °С. Образец при этом теряет еще 5,7% массы. Третий этап нагрева в интервале температур 420,5...494,0 °С приводит к потере еще 1,7% массы, что связано, по-видимому, как и на втором этапе, со структурными перестройками полиморфных модификаций диоксида кремния. Таким образом, при нагревании дисперсного микрокремнезема до температур выше 500 °С теряется около 31% его исходной массы, в основном за счет удаления адсорбированных молекул воды. Следовательно, для дегидратации данного порошка необходимо его прокалывание при температурах 400...600 °С. Аналогичные результаты термогравиметрического анализа получены и для порошков синтетических опалов [21], для которых также характерна структурная модификация в процессе термообработки.

Известно, что теплопроводность дисперсных систем определяется многими факторами: теплопроводностью твердого каркаса, конвекцией газа в поровом пространстве и его давлением, излучением, пористостью каркаса и отдельных частиц [6, 7, 10, 22, 23].

На рисунке 1 представлены графики зависимости теплопроводности от плотности засыпки порошков природного диатомита Атемарского месторождения (кривая 1), микрокремнезема, полученного из этого диатомита методом, описанным в работе [15] (кривая 2) и микрокремнезема, прокаленного при температуре 500 °С в течение 2 часов (кривая 3). В области значений плотности засыпки 200...340 кг/м^3 для всех дисперсных порошков наблюдается практически линейное увеличение эффективной теплопроводности, что, видимо, связано с уменьшением их пористости и, как следствие, с увеличением кондуктивной составляющей теплопроводности. Минимальные значения эффективной теплопроводности в указанном диапазоне изменений плотности имеет дисперсный микрокремнезем, прокаленный при 500 °С. Это, вероятно, связано с удалением адсорбированных молекул воды с поверхности частиц кремнезема, а также из макро- и мезопор.

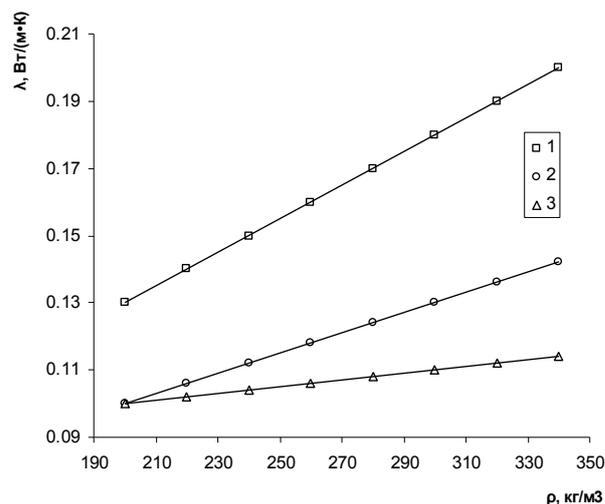


Рисунок 1. Зависимость теплопроводности от плотности засыпки для диатомита Атемарского месторождения (кривая 1), микрокремнезема (кривая 2) и термообработанного микрокремнезема (кривая 3)

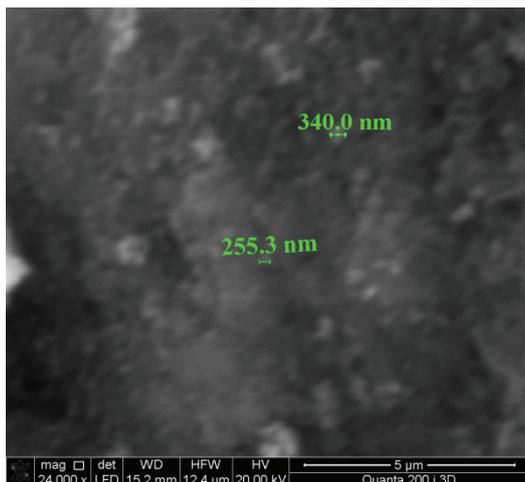


Рисунок 2. Микрофотография частицы аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Исследование тонкой структуры поверхности частиц микрокремнезема проведено методом электронной микроскопии [24] при увеличении в 24000 раз. На микрофотографии (рис. 2) отчетливо видно, что поверхность частиц покрыта порами различных размеров и форм микро- и нанометрового масштабов. Кроме того, наблюдаются протяженные, извилистые углубления, имеющие складчатую структуру, а также агломераты частиц аморфного кремнезема в виде диффузных шароподобных образований.

Структурные неоднородности частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, исследовались методом малоуглового рентгеновского рассеяния [25–27]. Индикатриса рассеяния рентгеновских лучей имеет вид плавно спадающей кривой, что характерно для системы неоднородностей с разными линейными размерами: зная интервал регистрируемых значений векторов рассеяния можно оценить их масштаб – 2...60 нм.

Высокие значения интенсивности рассеяния объясняются резким контрастом, вызванным большой разницей между плотностью частиц микрокремнезема и порами, которые и следует в данном случае считать рассеивающими неоднородностями. Рисунок 3 демонстрирует поведение индикатрисы малоуглового рентгеновского рассеяния структурными неоднородностями аморфного микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения.

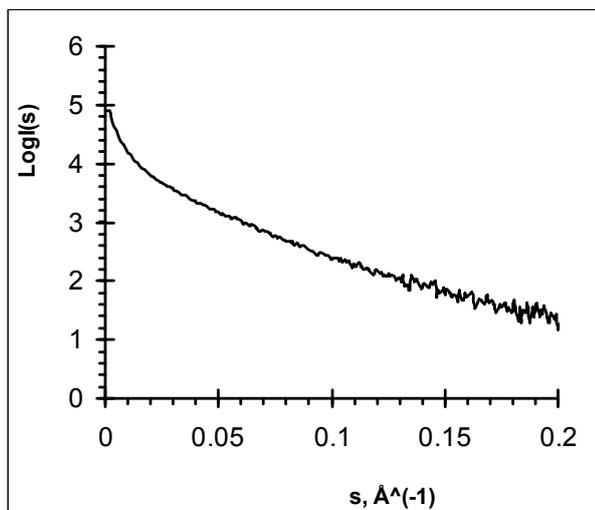


Рисунок 3. Экспериментальная кривая малоуглового рентгеновского рассеяния

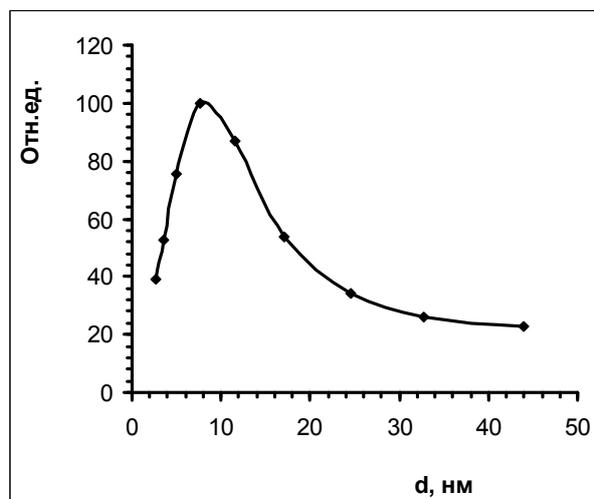


Рисунок 4. Функция распределения по размерам рассеивающих неоднородностей (пор) частиц микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения

Радиусы инерции рассеивающих неоднородностей (пор) и их линейные размеры определялись методом Гинье [28]. Так как поры (и их кластеры) имеют разные линейные масштабы, мы построили приближенную функцию распределения по размерам с использованием метода Китайгородского [25, 29] (рис. 4). Максимум этой функции приходится на значение $d \sim 8$ нм, среднее значение наблюдаемых неоднородностей составляет ~ 12 нм, разброс линейных размеров, оцениваемый на полувысоте кривой распределения – 3...18 нм.

Характерной особенностью кривой распределения пор по размерам аморфного микрокремнезема является наличие протяженного «хвоста» в области больших значений d , что, по-видимому, свидетельствует об относительно небольшом количестве крупномасштабных неоднородностей, участвующих в малоугловом рассеянии, а максимальную долю объема пор составляют наиболее мелкие, порядка 2...20 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с

данными работ [13, 30, 31], в которых обсуждается оболочечная модель строения частиц аморфного диоксида кремния, а пустоты (поры) с близкими к найденным нами линейными размерами характерны для плотноупакованных первичных частиц диоксида кремния при их тетраэдрической, октаэдрической или кубической укладке.

Анализ индикатрисы рассеяния, перестроенной в двойные логарифмические координаты, позволил установить, что в интервале значений векторов $s \sim 0,016 \dots 0,160 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается фрактальный режим рассеяния [32]. На кривой $\log I(s) - \log(s)$ выделяются три прямолинейных участка, различающихся углом наклона $\alpha = \Delta \log I(s) / \Delta \log(s)$. Интервалы значений векторов рассеяния, угол наклона прямой, фрактальная размерность и линейные размеры рассеивающих образований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры малоуглового рассеяния, фрактальные размерности и линейные масштабы неоднородностей (пор) аморфного микрокремнезема

Образец \ Параметр	$\Delta S, \text{ \AA}^{-1}$	α	D	D_s	d, нм
Аморфный микрокремнезем	0,016 – 0,025	2,32	2,32		25 - 40
	0,025 – 0,080	2,13	2,13		8 - 25
	0,080 – 0,160	3,36		2,64	4 - 8

Точками кроссовера кривой $\log I(s) - \log(s)$ можно считать значения s 0,025 и 0,080 \AA^{-1} . Фрактальная размерность неоднородностей с линейными размерами $\sim 25 \dots 40$ нм имеет значение $D = 2,32$, а более мелкие образования $\sim 8 \dots 25$ нм – 2,13. Неоднородности (поры) указанных линейных масштабов представляют собой массовые (объемные) фракталы с негладкой, изрезанной поверхностью. Рассеяние от такого рода образований дисперсной системы по характеру близко к рассеянию обычной трехмерной частицы соответствующего размера с резкими межфазными границами.

Прямолинейный фрагмент кривой $\log I(s) - \log(s)$ в интервале s 0,080...0,160 \AA^{-1} дает значение параметра $\alpha = 3,36$. Отсюда следует, что наиболее маломасштабные поры (4...8 нм) обладают фрактальной поверхностью раздела с размерностью $D_s = 2,64$. Такое значение фрактальной размерности соответствует достаточно сильно изрезанной, складчатой поверхности, в то время как совершенно гладкой поверхности соответствует $D_s = 2,0$.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- частицы дисперсного кремнезема нано- и микроразмерного масштаба могут быть получены из природного диатомита, например, Атемарского месторождения (Республика Мордовия), который на $\sim 80\%$ состоит из аморфного диоксида кремния;
- в составе частиц порошка, полученных золь-методом, преобладает диоксид кремния (до 97%);
- согласно данным рентгеноструктурного анализа диоксид кремния дисперсного микрокремнезема представлен аморфной фазой;
- инфракрасные спектры микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, содержат полосы поглощения, характерные для валентных, деформационных и либрационных колебаний адсорбированных молекул воды, частично заполняющих поровое пространство частиц дисперсного кремнезема;
- анализ гранулометрических характеристик аморфного микрокремнезема показал, что в состав этого полидисперсного материала входит до 17% частиц (агломератов) масштаба 330...450 нм;
- термогравиметрические измерения доказывают возможность частичной дегидратации порошка дисперсного микрокремнезема при его прокаливании при температурах $\sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$;
- эффективная теплопроводность порошка микрокремнезема линейно увеличивается в зависимости от плотности (в интервале 200–360 кг/м^3); аналогичная зависимость наблюдается и для порошкообразного природного диатомита Атемарского месторождения, что объясняется уменьшением порового пространства системы с взаимопроницаемыми компонентами и, как следствие, увеличением кондукционной составляющей теплопроводности. При одинаковой плотности теплопроводность порошка микрокремнезема меньше, чем у природного диатомита.

Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колодушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

- методом малоуглового рентгеновского рассеяния изучены структурные неоднородности частиц диоксида кремния, среднее значение размеров которых ~ 12 нм, а линейные масштабы лежат в интервале 2...20 нм, что соответствует размерам пустот (пор) между первичными сферическими частицами при их упаковке в процессе самоорганизации и формировании частиц диоксида кремния нано- и микрометровых размеров;
- рассеивающие неоднородности микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, представляют собой массовые фракталы, а поверхности раздела поры – твердое тело, имеющее фрактальную размерность 2,64.

Таким образом, проведенные исследования микрокремнезема, полученного из диатомита Атемарского месторождения, подтверждают наличие развитой поровой структуры частиц полидисперсного порошка, что соответствует системе с большой удельной поверхностью. Содержание значительного числа частиц и пор нанометровых размеров ведет к увеличению реакционной способности дисперсного материала, что дает возможность использования его не только в качестве наполнителя вакуумных изоляционных панелей, но и как активную добавку к сухим строительным смесям [33] и цементным композитам, в качестве источника аморфного диоксида кремния при производстве пеностекла, а учитывая высокую термостойкость – как компонент жаростойких бетонов, огнеупорных материалов, теплоизолирующих засыпок.

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния могут быть полезными при построении топологических моделей теплопроводности зернистых систем, позволят учесть специфику свойств нанодисперсных материалов, например, их склонность к самоорганизации в кластеры и ансамбли подструктур разных масштабных уровней [34–36], а также могут способствовать проведению количественного описания сложных структур на основе мультифрактального подхода. Кроме того, различные пути развития процессов самоорганизации дисперсных систем дают возможность использования приведенных результатов для анализа процессов синтеза и деградации наноматериалов [37] в неравновесных и метастабильных условиях.

Сравнение химического и гранулометрического состава, топографии поверхности частиц микрокремнезема аморфного, полученного из природного диатомита, и частиц микрокремнезема, российского и зарубежного производства позволяет сделать вывод: по гранулометрическому и химическому составу, топографии поверхности порошок аморфного микрокремнезема (из природного диатомита) отличается от природного диатомита и близок по свойствам к порошку, применяемому для изготовления теплоизоляционных панелей FRONT-VIP (см. табл. 2, 3, 4).

Таблица 2. Химический состав природных диатомитов, микрокремнеземов и порошка FRONT-VIP

Оксид, %	Диатомит Атемарский	Диатомит Инзенский	Диатомит Никольский	Микрокремнезем аморфный	Конденсированный микрокремнезем	Белая сажа	FRONT-VIP
SiO ₂	87,23	86,26	84,11	97,8	90,34	96,47	99,77
Fe ₂ O ₃	3,41	2,67	3,87	0,2	1,7	0,19	0,09
Al ₂ O ₃	5,15	7,09	7,16	0,5	0,6	0,62	-
TiO ₂	0,32	0,42	0,52	0,3	-	-	0,01
K ₂ O	1,21	1,53	1,77	0,1	2,5	-	0,02
CaO	1,75	0,5	1,26	-	0,6	0,54	0,02
MgO	0,73	1,21	0,98	-	1,8	0,15	-
Na ₂ O	-	0,20	-	-	0,9	0,74	-
SO ₃	0,03	0,03	0,17	-	0,7	0,12	-
P ₂ O ₅	0,06	0,03	0,03	-	0,3	-	-
MnO	-	-	-	-	0,3	0,18	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	0,03
Cl	-	-	-	-	-	-	0,02
NiO	-	-	-	-	-	-	0,01

Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

Из анализа данных таблицы 2 видно, что микрокремнезем аморфный по своему химическому составу достаточно близок к порошку FRONT-VIP.

Таблица 3. Гранулометрический состав диатомита Атемарского, микрокремнеземов и порошка FRONT-VIP

Дисперсный порошок	Крупность, нм	Крупность, мкм
Диатомит Атемарский	360 — 1500	2 – 100
Микрокремнезем аморфный	330 — 450	2 – 640
Конденсированный микрокремнезем	290 — 1200	2 – 640
Белая сажа	290 – 1000	3 – 1900
FRONT-VIP	290 – 1000	2 – 64

По гранулометрическому составу (таблица 3) микрокремнезем аморфный также близок к FRONT-VIP и имеет более мелкодисперсную структуру нанометрового уровня.

Таблица 4. Фрактальные характеристики исследованных дисперсных материалов

№	Образец	Параметр				
		$\Delta S, \text{Å}^{-1}$	α	D	D_s	d, нм
1	Диатомит Атемарский	0,013 – 0,026	2,59	2,59	2,27	24 – 48
		0,031 – 0,061	1,56	1,56		10 – 20
		0,067 – 0,095	3,73			7 – 9
2	Никольский	0,011 – 0,025	2,53	2,53	2,28	25 – 57
		0,035 – 0,068	1,07	1,07		9 – 18
		0,075 – 0,102	3,72			6 – 8
3	Инзенский	0,010 – 0,025	2,40	2,40		25 – 62
		0,030 – 0,047	1,73	1,73		13 – 21
		0,047 – 0,071	2,63	2,63		9 – 13
4	Аморфный микрокремнезем	0,016 – 0,025	2,32	2,32	2,64	25 – 40
		0,025 – 0,080	2,13	2,13		8 – 25
		0,080 – 0,160	3,36			4 – 8
5	Конденсированный микрокремнезем	0,016 – 0,160	3,60		2,40	4 – 40
6	Белая сажа	0,016 – 0,025	3,17	2,66	2,83	25 – 40
		0,025 – 0,160	2,66			4 – 25
7	FRONT - VIP	0,016 – 0,032	2,59	2,59	2,70	20 – 40
		0,032 – 0,056	3,30			12 – 20
		0,056 – 0,160	4,10			4 – 12

В таблице 4 приняты обозначения:

ΔS – диапазон значений векторов рассеяния;

α – параметр, определяющий наклон прямолинейного участка индикатрисы малоуглового рассеяния и характеризующий фрактальную размерность неоднородности;

D – фрактальная размерность рассеивающих неоднородностей ($D=\alpha$);

D_s – фрактальная размерность рассеивающих поверхностей ($D=6-\alpha$);

d – линейные масштабы рассеивающих неоднородностей (массовых фракталов и фрактальных поверхностей), соответствующие диапазонам векторов рассеяния ΔS .

Фрактальные характеристики микрокремнезема аморфного (табл. 4), полученные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, имеют примерно схожие значения с характеристиками порошка FRONT-VIP.

Вакуумные теплоизоляционные панели на основе порошков микрокремнезема из природного диатомита

На основе аморфного микрокремнезема, полученного из природного диатомита, были разработаны составы и технология изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей. Панели состоят из минерального наполнителя и воздухонепроницаемой оболочки, торцы которой запаиваются после создания вакуума заданного уровня с применением специальной вакуум-упаковочной машины типа TITAN-F800.

Наполнитель формируется из аморфного микрокремнезема, минерального волокна и специальных добавок. Компоненты дозируются в определенной пропорции, перемешиваются, и затем из полученной волокнисто-дисперсной системы формируется плита заданных размеров. После этого плита помещается в оболочку и отправляется для вакуумирования и запайки в вакуум-упаковочную машину.

В экспериментальных исследованиях состав наполнителя подбирался в соответствии с планом Коно (см. табл. 5). После изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей были проведены испытания на теплопроводность. Установлено, что теплопроводность вакуумных теплоизоляционных панелей экспериментальных составов меняется в пределах от 0,0204 до 0,0268 Вт/м²·°С. Зависимость теплопроводности вакуумных теплоизоляционных панелей от содержания в наполнителе порошка аморфного микрокремнезема и минеральных волокон показана на рисунке 5.

Экспериментальные значения теплопроводности, определенные для вакуумных теплоизоляционных панелей на основе аморфного микрокремнезема, сопоставимы с теплопроводностью зарубежного аналога FRONT-VIP ($\lambda=0,018-0,022$ Вт/м²·°С).

Таблица 5. Теплопроводность опытных образцов вакуумных теплоизоляционных панелей на основе аморфного микрокремнезема

Номер образца	Количество наполнителя по массе	Теплопроводность, Вт/м ² ·°С
1	Минеральное волокно – 2,5% Аморфный микрокремнезем – 87,5% Специальные добавки – 10%	0,0224
2	Минеральное волокно – 2,5% Аморфный микрокремнезем – 90% Специальные добавки – 7,5%	0,0229
3	Минеральное волокно – 2,5% Аморфный микрокремнезем – 92,5% Специальные добавки – 5%	0,0205
4	Минеральное волокно – 5% Аморфный микрокремнезем – 87,5% Специальные добавки – 7,5%	0,0220
5	Минеральное волокно – 5% Аморфный микрокремнезем – 90% Специальные добавки – 5%	0,0221
6	Минеральное волокно – 5% Аморфный микрокремнезем – 92,5% Специальные добавки – 2,5%	0,0204
7	Минеральное волокно – 7,5% Аморфный микрокремнезем – 87,5% Специальные добавки – 5%	0,0268
8	Минеральное волокно – 7,5% Аморфный микрокремнезем – 90% Специальные добавки – 2,5%	0,0216
9	Минеральное волокно – 7,5% Аморфный микрокремнезем – 92,5% Специальные добавки – 0%	0,0213

Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В. Свойства микрокремнезема из природного диатомита и его применение в производстве вакуумных теплоизоляционных панелей

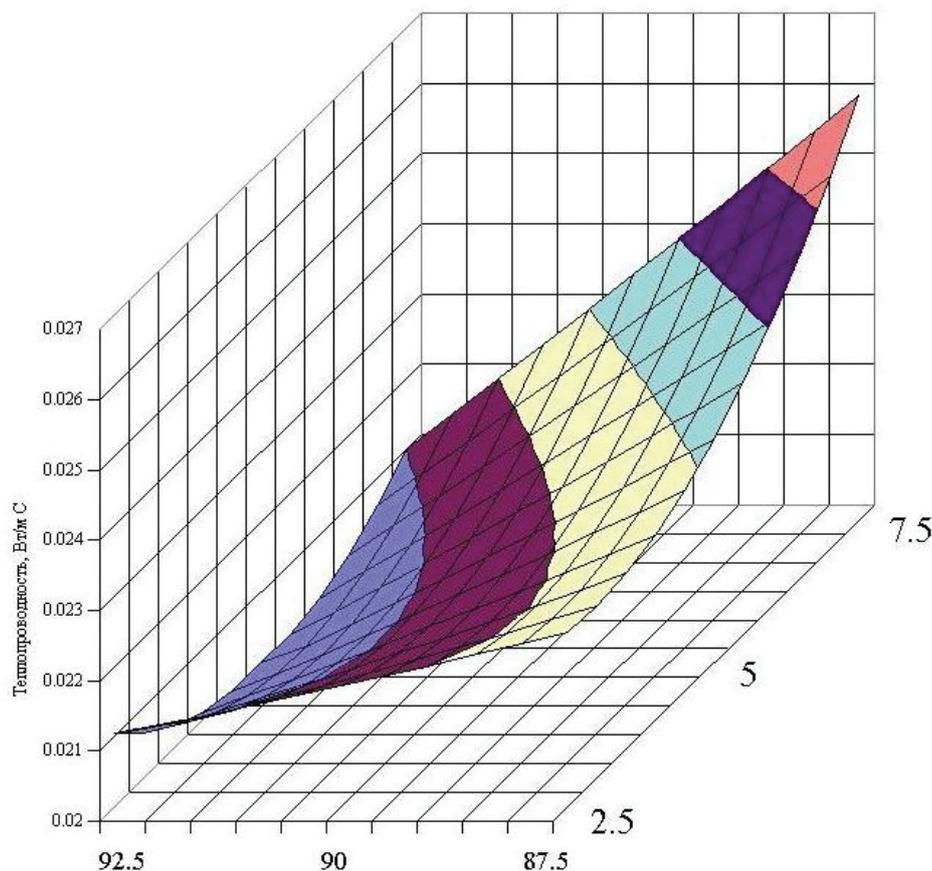


Рисунок 5. Влияние количества минерального волокна и порошка микрокремнезема на теплопроводность

Выводы

1. Впервые золь-методом получен порошок микрокремнезема из природного диатомита. Исследования частиц порошка показали, что он вполне может конкурировать по структуре, свойствам, химическому составу, стоимости с порошками микрокремнезема, производимыми в России и за рубежом.

2. Разработаны составы и технология изготовления вакуумных теплоизоляционных панелей на основе порошков микрокремнезема из природного диатомита, минеральных волокон и специальных добавок, которые по сравнению с зарубежным аналогом FRONT-VIP значительно (на 20%) ниже по стоимости при одинаковых физико-технических характеристиках.

3. Результаты исследований структуры, химического состава, свойств порошков микрокремнезема, полученного из природного диатомита, свидетельствуют о том, что по химическому составу, микроразмерному масштабу частиц, структурной неоднородности поверхности эти порошки могут применяться: в качестве активных добавок в цементном вяжущем; для получения пеностекла, фильтровальных порошков; для получения теплоизоляционных материалов и изделий.

Литература

1. Iler R. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. New York: Wiley-Interscience, 1979. 866 p.
2. Селяев В.П., Осипов А.К., Куприяшкина Л.И., Седова А.А., Кечуткина Е.Л., Супонина Л.А. Возможность создания теплоизоляционных материалов на основе наноструктурированного микрокремнезема из диатомита // Наука: 21 век. 2011. №3(15). С. 76–86.
3. Об утверждении Стратегии инновационного развития Российской Федерации на период до 2020 года. Распоряжение Правительства РФ №2227-р от 08.12.2011 [Электронный ресурс]. URL: http://minsvyaz.ru/ru/doc/?id_4=685 (дата обращения: 24.10.2013).
4. Данилевский Л.Н. Вакуумная теплоизоляция и перспективы ее использования в строительстве // Архитектура и строительство. 2006. №5. С.114–117.
5. Oehler S. Münsterländer Hof renoviert // 10 Internationale Passivhaustagung 2006. Hannover, 2006. Pp. 57–62.
6. Diefernbach N. Modernisierung von Zweifamilienhäusern auf unterschiedliche energetische Standards unter einatz von Großelementen mit Vakuumdämmung // 10 Internationale Passivhaustagung 2006. Hannover, 2006. Pp. 63–68.
7. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга. Л.: Энергия, 1974. 264 с.
8. Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр.отд-ние, 1991. 248 с.
9. FRONT-VIP - Das Vakuum Isolationspaneel [Электронный ресурс]. URL: <http://www.vacu-isotec.de/vip-front.php?herkunft=baugewerbe> (дата обращения: 24.10.2013).
10. Порошковая вакуумная теплоизоляция [Электронный ресурс] // Архитектура и строительство. 2011. №1(219). URL: www.ais.by/story/12315 (дата обращения: 24.10.13).
11. Богомолов В.Н., Парфеньева Л.С., Прокофьев А.В., Смирнов И.А. [и др.] Влияние периодической кластерной сверхструктуры на теплопроводность аморфного кремнезема (опалов) // Физика твердого тела. 1995. Т. 37. №11. С. 3411–3418.
12. Карпов И.А., Самаров Э.Н., Масалов В.М., Божко С.И. и др. О внутренней структуре сферических частиц опала // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. №2. С. 334–338.
13. Giesche H. Synthesis of monodispersed silica powders // Journal of the European Ceramic Society. 1994. Vol. 14. Issue 3. Pp.189–204.
14. Масалов В.М., Сухинина Н.С., Емельченко Г.А. Наноструктура частиц диоксида кремния, полученных многоступенчатым методом Штобера-Финка-Бона // Хімія, фізика та технологія поверхності. 2011. Т. 2. №4. С. 373–384.
15. Keefer K.D., Schaefer D.W. Growth of fractally rough colloids // Physical Review Letters. 1986. Vol. 56. Issue 22. Pp. 2376–2379.
16. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 2002. 360 с.
17. Bowen D.K., Tanner B.K. High Resolution X-ray Diffractometry and Topography. London: Taylor and Francis, 1998. 278 p.
18. Klug H.P., Alexander L.T. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York: John Wiley and Sons, 1974. 966 p.
19. Wendlandt W. Thermal Analysis. New York: John Wiley and Sons, 1986. 833 p.
20. Brown M.E. Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 264 p.
21. Самаров Э.Н., Мокрушин А.Д., Масалов В.М., Абросимова Г.Е. [и др.] Структурная модификация синтетических опалов в процессе их термообработки // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. Вып. 7. С. 1212–1215.
22. Алиев Ф.Э., Ахмеджанова Н.Х., Криворотов В.Ф., Холманов И.Н. [и др.] Теплопроводность опала, заполненного ионным проводником $\text{LiI}O_3$ // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 60–67.

23. Гладков С.О. Газокинетическая модель теплопроводности гетерогенных веществ // Журнал технической физики. 2008. Т. 78. Вып. 7. С. 12–15.
24. Goldstein J. [et al]. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. New York: Plenum Publishers, 2002. 586 p.
25. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.–Л.: Гос. изд. техн.-теорет. лит., 1952. 588 с.
26. Svergun D.I., Semenyuk A.V. and Feigin L.A. Small-Angle-Scattering-Data Treatment by the Regularization Method // Acta Crystallographica. 1988. Vol. A44. Pp. 244–250.
27. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria // Journal of Applied Crystallography. 1992. Vol. 25. Part 4. Pp. 495–503.
28. Guinier A. Theorie et technique de la radiocristallographie. Paris: A.Dunod, 1964. 740 p.
29. Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К., Гречинская А.В., Данишевский А.М. Исследование структуры нанопористого углерода, полученного из поликристаллических карбидных материалов, методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. №8. С. 1484–1488.
30. Philipse A.P. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres // Colloid and Polymer Science. 1988. Vol. 266. Issue 12. Pp. 1174–1180.
31. Bogush G.H., Zukoski IV C.F. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model // Journal of Colloid and Interface Science. 1991. Vol. 142. Issue 1. Pp. 19–34.
32. Martin J.E., Hurd A.J. Scattering from fractals // Journal of Applied Crystallography. 1987. Vol. 20. Part 2. Pp. 61–78.
33. Пустовгар А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях // Строительные материалы. 2006. №10. С. 62–64.
34. Halsey T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P. [et al]. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets // Physical Review A. 1986. Vol. 33. Issue 2. Pp. 1141–1151.
35. Колмаков А.Г., Солнцев К.А., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Баринов С.М. Системное описание структуры наноматериалов // Материаловедение. 2012. №9. С. 37–45.
36. Vstovsky G.V. Transform information: A symmetry breaking measure // Foundations of Physics. 1997. Issue 10. Pp. 1413–1444.
37. Колмаков А.Г., Солнцев К.А., Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Баринов С.М. Системное описание структуры наноматериалов // Материаловедение. 2012. №10. С. 33–38.

*Владимир Павлович Селяев, г. Саранск, Республика Мордовия
+7(8342)47-71-56; эл. почта: ntorm80@mail.ru*

*Вячеслав Александрович Неверов, г. Саранск, Республика Мордовия
+7(8342)47-71-56; эл. почта: ua4uu@mail.ru*

*Олег Геннадьевич Маштаев, г. Саранск, Республика Мордовия
+7(927)195-57-65; эл. почта: oleg.mashtaev@bk.ru*

*Алексей Владимирович Колотушкин, г. Саранск, Республика Мордовия
+7(927)173-52-72; эл. почта: karlson1520@yandex.ru*

© Селяев В.П., Неверов В.А., Маштаев О.Г., Колотушкин А.В., 2013

doi: 10.5862/MCE.42.3

Properties of silica fume procured from natural diatomite and its usage in the production of vacuum insulation panels

V.P. Selyaev*N.P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, Mordovia
+7(8342)47-71-56; e-mail: ntorm80@mail.ru***V.A. Neverov***N.P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, Mordovia
+7(8342)47-71-56; e-mail: ua4uu@mail.ru***O.G. Mashtaev***N.P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, Mordovia
+7(927)195-57-65; e-mail: oleg.mashtaev@bk.ru***A.V. Kolotushkin***N.P. Ogarev Mordovia State University, Saransk, Mordovia
+7(927)173-52-72; e-mail: karlson1520@yandex.ru*

Key words

diatomite; powder silica fume; vacuum insulation panel

Abstract

The article shows the results of the research of silica fume particles procured from diatomite from Atemar deposit by means of separating silicic acid from colloidal dissolved state into the sediment. The objective of the work was to define thermal-physical and structural characteristics of the silica fume.

The research included IR-spectrometry, granulometry, thermal gravimetric analysis, X-ray structural analysis, optical microscopy, and small angle X-Ray scattering. As a result of the research, the silica fume was defined to predominantly consist of amorphous silicon dioxide and had the developed pore structure of particles.

A large number of nanosized particles and pores decreases heat transmission and increases reactive capability, that gives opportunity of using the powder silica fume as an active agent in dry mixes and concrete composites, as a component of sponge-glass, and as a filler material in vacuum insulation panel.

References

1. Iler R. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Interscience, 1979. 866 p.
2. Selyaev V.P., Osipov A.K., Kupriyashkina L.I., Sedova A.A., Kechutkina E.L., Suponina L.A. *Nauka: 21 vek*. 2011. No.3(15). Pp. 76–86. (rus)
3. *Ob utverzhdenii Strategii innovatsionnogo razvitiya Rossiyskoy Federatsii na period do 2020 goda. Rasporyazheniye Pravitelstva RF №2227-r ot 08.12.2011* [About approval of innovative progress strategy of Russian Federation on the period till 2020 year. The order of the government of Russian Federation No.2227-r of 8 December 2011]. [Online resource]. URL: http://minsvyaz.ru/ru/doc/?id_4=685 (accessed: October 24, 2013). (rus)
4. Danilevskiy L.N. *Arkhitektura i stroitelstvo*. 2006. No.5. Pp. 114–117. (rus)
5. Oehler S. Münsterländer Hof renoviert. *10 Internationale Passivhaustagung 2006*. Hannover, 2006. Pp. 57–62.
6. Diefenbach N. Modernisierung von Zweifamilienhäusern auf unterschiedliche energetische Standards unter einatz von Großelementen mit Vakuumdämmung. *10 Internationale Passivhaustagung 2006*. Hannover, 2006. Pp. 63–68.
7. Dulnev G.N., Zarichnayk Yu.P. *Teploprovodnost smesey i kompozitsionnykh materialov. Spravochnaia kniga* [Thermal conductivity of mixes and composite materials. Directory]. Leningrad: Energiya, 1974. 264 p. (rus)
8. Dulnev G.N., Novikov V.V. *Protsessy perenosa v neodnorodnykh sredakh* [Transport process in inhomogeneous medium]. Leningrad: Energoatomizdat. Leningr.otd-nie, 1991. 248 p. (rus)
9. *FRONT-VIP - Das Vakuum Isolationspaneel* [Online resource]. URL: <http://www.vacuo-isotec.de/vipfront.php?herkunft=baugewerbe> (accessed: October 24, 2013).

Selyaev V.P., Neverov V.A., Mashtaev O.G., Kolotushkin A.V. Properties of silica fume procured from natural diatomite and its usage in the production of vacuum insulation panels

10. *Arkhitektura i stroitelstvo* [Online resource]. 2011. No.1(219). URL: www.ais.by/story/12315 (accessed October 24, 2013) (rus)
11. Bogomolov V.N., Parfenyeva L.S., Prokofyev A.V., Smirnov I.A. [et al]. *Fizika tverdogo tela*. 1995. Vol. 37. No.11. Pp. 3411–3418. (rus)
12. Karpov I.A., Samarov E.N., Masalov V.M., Bozhko S.I. [et al]. *Fizika tverdogo tela*. 2005. Vol. 47. issue 2. Pp. 334–338. (rus)
13. Giesche H. Synthesis of monodispersed silica powders. *Journal of the European Ceramic Society*. 1994. No.3. Pp.189–204.
14. Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emelchenko G.A. *Khimiya, fizika ta tekhnologiya poverkhnosti*. 2011. Vol. 2. No.4. Pp. 373–384. (rus)
15. Keefer K.D., Schaefer D.W. Growth of fractally rough colloids. *Physical Review Letters*. 1986. Vol. 56. Issue 22. Pp. 2376–2379.
16. Gorelik S.S., Skakov Iu.A., Rastorguev L.N. *Rentgenograficheskiy i elektronno-opticheskiy analiz* [X-ray and electron-optical analysis]. Moscow: MISIS, 2002. 360 p. (rus)
17. Bowen D.K., Tanner B.K. *High Resolution X-ray Diffractometry and Topography*. London: Taylor and Francis, 1998. 278 p.
18. Klug H.P., Alexander L.T. *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. New York: John Willey and Sons, 1974. 966 p.
19. Wendlandt W. *Thermal Analysis*. New York: Willey and Sons, 1986. 833 p.
20. Brown M.E. *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001. 264 p.
21. Samarov E.N., Mokrushin A.D., Masalov V.M., Abrosimova G.E. [et al]. *Fizika tverdogo tela*. 2006. Vol. 48. Issue 7. Pp. 1212–1215. (rus)
22. Aliev F.E., Akhmedzhanova N.Kh., Krivorotov V.F., Kholmanov I.N. [et al]. *Fizika tverdogo tela*. 2003. Vol. 45. Issue1. Pp. 60–67. (rus)
23. Gladkov S.O. *Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 78. Issue 7. Pp. 12–15. (rus)
24. Goldstein J. [et al]. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. New York: Plenum Publishers, 2002. 586 p.
25. Kitaygorodskiy A.I. *Rentgenostrukturnyy analiz melkokristallicheskiykh i amorfnykh tel* [X-ray structure analysis of metal-crystalline and amorphous solids]. Moscow–Leningrad: Gos. izd. tekhn.-teor. lit. 1952. 590 p. (rus)
26. Svergun D.I., Semenyuk A.V., Feigin L.A. Small-Angle-Scattering-Data Treatment by the Regularization Method. *Acta Crystallographica*. 1988. Vol. A44. Pp. 244–250.
27. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. *Journal of Applied Crystallography*. 1992. Vol. 25. Part 4. Pp. 495–503.
28. Guinier A. *Theorie et technique de la radiocristallographie*. Paris: A.Dunod, 1964. 740 p.
29. Kiutt R.N., Smorgonskaya E.A., Gordeev S.K., Grechinskaya A.V., Danishevskiy A.M. *Fizika tverdogo tela*. 1999. Vol. 41. No.8. Pp. 1484–1488. (rus)
30. Philipse A.P. Quantitative aspects of the growth of (charged) silica spheres. *Colloid and Polymer Science*. 1988. No.12. Pp. 1174–1180.
31. Bogush G.H., Zukoski C.F. Uniform silica particle precipitation: an aggregative growth model. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991. Vol. 142. Issue 1. Pp. 19–34.
32. Martin J.E., Hurd A.J. Scattering from fractals. *Journal of Applied Crystallography*. 1987. Vol. 20. Part 2. Pp. 61–78.
33. Pustovgar A.P. *Construction materials*. 2006. No.10. S. 62–64. (rus)
34. Halsay T.C., Jensen M.H., Kadanoff L.P. et al. Fractal measures and their singularities: The characterization of strange sets. *Physical Review A*. 1986. Vol. 33. Issue 2. Pp. 1141–1151.
35. Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vitiaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheifets M.L., Barinov S.M. *Materials Science*. 2012. No.9. Pp. 37–45. (rus)
36. Vstovsky G.V. Transform information: A symmetry breaking measure. *Foundations of Physics*. 1997. Issue 10. Pp. 1413–1444.
37. Kolmakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheifets M.L., Barinov S.M. *Materials Science*. 2012. No.10. Pp. 33–38. (rus)

Full text of this article in Russian: pp. 15–25