

Научная статья

УДК 536.21

doi: 10.34987/vestnik.sibpsa.2022.31.12.010

Теплопроводность засыпок полых микросфер, как элементов огнезащитных покрытий

Дмитрий Павлович Волков¹

Юрий Петрович Заричняк²

Александра Андреевна Марова³

Анатолий Алексеевич Кузьмин¹

¹Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

³Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Автор ответственный за переписку: Волков Дмитрий Павлович; dp-lv@yandex.ru

Аннотация. Исследована структура свободных засыпок полых стеклянных и боросиликатных микросфер. Рассмотрены процессы кондуктивного переноса тепловой энергии по стенкам полых микросфер, молекулярного и лучистого переноса тепловой энергии внутри полых микросфер и в порах между ними. На предложенной модели структуры разработана методика расчёта/прогноза эффективной теплопроводности свободных засыпок полых микросфер. Результаты расчёта сопоставлены с опубликованными экспериментальными данными разных независимых источников.

Ключевые слова: полые микросферы, структура свободных засыпок микросфер, эффективная теплопроводность засыпок

Для цитирования: Волков Д.П., Заричняк Ю.П., Марова А.А., Кузьмин А.А. Теплопроводность засыпок полых микросфер, как элементов огнезащитных покрытий // Сибирский пожарно-спасательный вестник. 2022. № 3 (26). С. 55-61
<http://10.34987/vestnik.sibpsa.2022.31.12.010>.

Original article

THERMAL CONDUCTIVITY OF BACKFILLS OF HOLLOW MICROSPHERES AS ELEMENTS OF FIRE-RESISTANT COATINGS

Dmitrii P. Volkov¹

Yury P. Zarichnyack²

Aleksandra A. Marova³

Anatolii. A. Kuzmin¹

¹St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, St.Petersburg, Russia

²ITMO University, Saint Petersburg, Russia

³St. Petersburg State University Russia, St.Petersburg, Russia

Corresponding author: Dmitrii P. Volkov, dp-lv@yandex.ru

Abstract. The structure of free backfill of hollow glass and borosilicate micr spheres is investigated. The processes of conductive transfer of thermal energy in micr spheres, molecular and radiant heat transfer in pores between microspheres are considered. The proposed model of the structure developed a procedure for calculating / predicting the effective thermal conductivity of free fillings of hollow micro spheres. The results of the calculation are compared with the published experimental data of various independent sources.

Key words: hollow microspheres, structure of free backfill of hollow microspheres, effective thermal conductivity of backfill.

For citation: Volkov D.P, Zarichnyak Yu.P., Marova A.A, Kuzmin A.A. Thermal conductivity of backfills of hollow microspheres as elements of fire-resistant Coatings// Siberian Fire and Rescue Bulletin 2022. № 3 (26). С. 55-61. [http: 10.34987/vestnik.sibpsa.2022.31.12.010](http://10.34987/vestnik.sibpsa.2022.31.12.010).

Использование полых микросфер позволяет создавать теплозащитные и огнезащитные покрытия или прослойки с повышенными теплоизоляционными и эксплуатационными свойствами, стойкие к вибронагрузкам и агрессивным средам.

Полые микросферы, используемые в различных отраслях промышленности, в состоянии свободной засыпки представляют собой легкий сыпучий порошок белого или серого цвета.

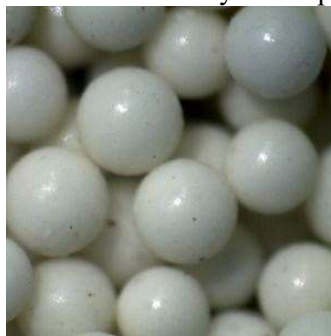


Рис.1. Микрофотографии структуры свободной засыпки полых стеклокристаллических микросфер алюмосиликатных (натриево-боросиликатное стекло) с размерами $50 < D < 70$ мкм [1,2]

Микросферы производят из жёстких (не деформируемых) компонентов - аморфных (обычное стекло), стеклокристаллических, алюмосиликатных (натриево-боросиликатное стекло) или керамических (корунд) компонентов с размерами в диапазоне: $2 < D < 1400$ мкм [1–8].

Полые микросферы используются как наполнитель с множеством функций в высококачественных композиционных материалах в различных отраслях промышленности, таких как [2–8]:

- строительные материалы: цементы, краски, клеи, лаки, шпатлевки, герметики, мастики и другие;
- высокотемпературные пожаро- и теплозащитные покрытия;
- низкотемпературные теплоизоляционные материалы и покрытия;
- строительные материалы для повышения жесткости и несущей способности синтактных пен.

Плотность ρ свободных засыпок неметаллических микросфер изменяется в довольно широких пределах в зависимости от размера микросфер $D = 2R$ (в пределах от 2 до 1400 мкм), абсолютной $\Delta = 0.3 - 60$ мкм и относительной $\delta_{ст} = \Delta/R = (0.05 - 0.8)$ [2-4] толщины стенок, плотности $\rho_{ст}$ ($2.4 - 4.4$ г/см³ – у стеклянных и керамических) и теплопроводности материала стенок.

Для наиболее широко распространённых микросфер из обыкновенного кварцевого или натрий-боросиликатного стекла насыпная плотность засыпки микросфер $\rho_{зас}$ обычно находится в диапазоне [2-4]: $0.2 < \rho_{зас} = f(\rho_{ст}, \delta_{ст}, D, vibr) < 2.0$, г/см³.

Относительная толщина стенок микросфер $\delta_{ст}$ связана с относительной объёмной долей воздуха в микросферах $V_{2В}$ соотношением:

$$V_{2В} = \left(\frac{4}{3} \pi (R - \Delta)^3 \right) / \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = (1 - \Delta/R)^3 = (1 - \delta_{ст})^3 \quad (1)$$

Структура свободных засыпок изомерных частиц и их модель

Исследовать и схематично представить структуру зернистых материалов возможно с помощью оптической или электронной микроскопии. Результаты таких наблюдений представлены на рис. 2.

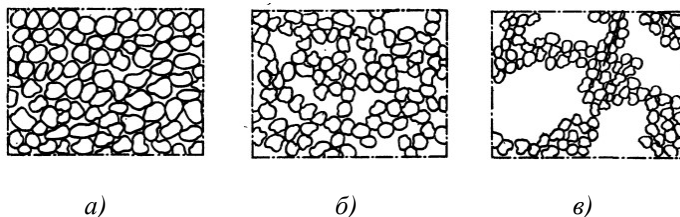


Рис. 2. Структура свободной засыпки зерен при различной пористости Π :
а) $0.3 < \Pi < 0.4$; б) $0.5 < \Pi < 0.7$; в) реальный высокопористый $\Pi > 0.8$ материал

Полиструктурная изотропная модель свободной засыпки округлых частиц (рис. 3) была предложена и опробована на различных зернистых материалах в работе [9].

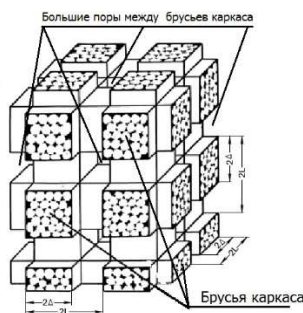


Рис. 3. Полиструктурная модель свободной засыпки округлых частиц [9]

Проведём поэтапную количественную оценку эффективной теплопроводности свободных засыпок полых тонкостенных и толстостенных микросфер различной пористости из натрий-боросиликатного и обычного кварцевого стекла, рассматривая засыпку полых сфер как сложную иерархическую структуру третьего порядка (рис. 3), образованную тремя иерархическими компонентами: полыми микросферами (структура первого порядка), каркасом с относительно плотной $0.26 < \Pi < 0.4$ укладкой контактирующих между собой микросфер (структура второго порядка) и системы более крупных «больших» пор, пронизывающих каркас и образующих с ним структуру третьего порядка.

На первом этапе расчёта сами полые микросферы рассматриваются как двухкомпонентная структура низшего (первого) уровня, компонентами которой являются: материал стенок микросфер с теплопроводностью $\lambda_{ст}$ и воздух (или иной газ) с теплопроводностью $\lambda_{возд}$ (или $\lambda_{г}$), заполняющий внутреннюю полость микросферы.

Эквивалентную теплопроводность полых микросфер можно оценить, используя хорошо известные соотношения, полученные ещё Максвеллом Д.К. [10] и Вагнером К.В. [11] и, позже, Одеlevским В.И. [12].

Формула Максвелла-Вагнера:

$$\lambda_{сф} = \lambda_{ст} \cdot \left[\frac{2\lambda_{ст} + \lambda_{г} - 2V_2(\lambda_{ст} - \lambda_{г})}{2\lambda_{ст} + \lambda_{г} + V_2(\lambda_{ст} - \lambda_{г})} \right], \quad (2)$$

где $\lambda_{ст}$ – теплопроводность материала стенок микросфер; $\lambda_{г}$ – теплопроводность газа (воздуха) в полостях микросфер, V_2 – объёмная доля воздуха (по отношению к объёму сферы).

Формула Оделевского В. И. [12]:

$$\lambda_{сф} = \lambda_{ст} \cdot \left[1 - V_2 \cdot \left(\frac{1}{1 - \lambda_{от2}} - \frac{1 - V_2}{3} \right)^{-1} \right], \quad \lambda_{от2} = \frac{\lambda_{возд}}{\lambda_{ст}} = \frac{\lambda_{г}}{\lambda_{ст}}, \quad (3)$$

Если расчётные значения эквивалентной теплопроводности микросфер, полученные по формулам (2) и (3), различаются до 15%, то можно брать их среднее значение. Если различие окажется менее 10%, можно брать любое из них.

На втором этапе рассматривается каркас засыпки (квази-двухкомпонентная структура второго порядка), образованный относительно плотной упаковкой контактирующих микросфер (компонент 1 с эквивалентной теплопроводностью $\lambda_{сф}$, вычисленной по формулам (1)–(3), пористостью Π_K) и воздухом или иным газом (с теплопроводностью $\lambda_{г}$) в порах между микросферами (компонент 2) [9].

Считая в первом приближении микросферы гладкими и жёсткими, оценим теплопроводность каркаса λ_K по соотношениям, предложенным в [5] и опробованным на многих засыпках частиц различной природы (оксиды алюминия, магния, кремния, стекла, металлы (стали, свинец, уран), карборунд), различного размера частиц, пористости засыпок, рода и давления газов, заполняющих пространство между частицами.

Теплопроводность каркаса λ_K рассчитывается [9] по формулам:

$$\lambda_K = \frac{\lambda_{сф}}{y_4^2} \left[\frac{D}{y_3^2} + \frac{1 - \lambda_{от3}}{2\lambda_{от3}} \left(D - 1 - \omega \ln \frac{\omega - D}{\omega - 1} \right)^{-1} \right] + \lambda_{от4} (y_4^2 - y_3^2), \quad (4)$$

$$y_3 = \frac{r_3}{r} = \frac{2\sqrt{N_K - 1}}{N_K}, \quad y_4 = \frac{r_4}{r} = \frac{y_3}{\sqrt[3]{1 - \Pi_K}}, \quad D = \sqrt{1 - y_3^2}, \quad \omega = \frac{1 - \lambda_{от3} \sqrt{1 - y_3^2} + B/(H \cdot \Delta_{сфз})}{1 - \lambda_{от3}},$$

$$\lambda_{от3} = \frac{\lambda_{сфз}}{\lambda_{сф}}, \quad \lambda_{от4} = \frac{\lambda_{спк}}{\lambda_{сф}},$$

$$\lambda_{сфз} = \lambda_{сфз.мол} + \lambda_{сфз.изл} = \frac{\lambda_{г}(H_0)}{1 + B/(H \cdot \Delta_{сфз})} + 4\varepsilon_{пр}\sigma_{С-Б}T^3\Delta_{сфз}, \quad \Delta_{сфз} = \frac{2r}{N_K}, \quad (5)$$

где H – давление газа в порах засыпки (мм рт. ст), H_0 – атмосферное давление (760 мм рт. ст), $\Delta_{сфз}$ – средняя интегральная толщина сферического зазора между контактирующими микросферами [6].

$$B = \frac{4\gamma}{\gamma + 1} \cdot \frac{2 - a}{a} \cdot L_{св.п.} \cdot H_0 \cdot Pr^{-1}, \quad (6)$$

здесь $\gamma = C_p / C_v$ – показатель адиабаты, C_p , C_v – изобарная и изохорная теплоемкость газа в порах засыпки, a – коэффициент аккомодации молекул газа, заполняющего поры на стенках микросфер (для воздуха $a \cong 0.97$), Pr – число (критерий) Прандтля (для воздуха составляет 0.7), $L_{св.п.}$ – средняя длина свободного пробега газа в порах при атмосферном давлении $H_0 = 760$ мм рт. ст., для воздуха величина $B = 1.75 \cdot 10^{-4}$.

На третьем этапе расчёта рассматривается структура свободной засыпки микросфер в целом, как квази-двухкомпонентная структура третьего порядка, образованная каркасом с теплопроводностью λ_k (4), в совокупности с крупными порами с теплопроводностью $\lambda_{БПЗ}$, пронизывающими его брусья. Результирующая эффективная теплопроводность засыпки рассчитывается по формулам, рекомендованным в работе [9]:

$$\lambda = \lambda_k [C^2 + \lambda_{отЗ} (1 - C)^2 + 2 \lambda_{отЗ} C (1 - C) (\lambda_{отЗ} C + 1 - C)^{-1}], \quad \lambda_{отЗ} = \lambda_{БПЗ} / \lambda_k. \quad (7)$$

Здесь $C = f(\Pi_3)$ – геометрический параметр, зависящий от объемной доли Π_3 сквозных пор, пронизывающих каркас и образующих с ним структуру третьего порядка, описывается уравнением:

$$\Pi_3 = 2C^3 - 3C^2 + 1, \quad (8)$$

$$\Pi_3 = \frac{\Pi - \Pi_k}{1 - \Pi_k}. \quad (9)$$

Относительный размер бруса каркаса в структуре третьего порядка $C = \Delta/L = f(\Pi_3)$ (см. рис. 3).

$$C = 0.5 + A \cdot \cos\left(\frac{2\pi - \varphi}{3}\right), \quad (10)$$

если $0 \leq \Pi_3 \leq 0.5$, то $A = -1$, $\varphi = \arccos(1 - 2\Pi_3)$,

если $0.5 \leq \Pi_3 \leq 1$, то $A = 1$, $\varphi = \arccos(2\Pi_3 - 1)$

Средний размер больших пор, пронизывающих каркас $L_{ПЗ}$ в структуре третьего порядка определяется выражением :

$$L_{ПЗ} = 15d \cdot [(I/C) - 1] \quad (11)$$

Вклад в теплопроводность больших пор $\lambda_{БПЗ}$, образующих с каркасом структуру третьего порядка, как и ранее, определяется суммой молекулярной $\lambda_{БПЗ.мол}$ и лучистой $\lambda_{БПЗ.изл}$ составляющих:

$$\lambda_{БПЗ} = \lambda_{БПЗ.мол} + \lambda_{БПЗ.изл} \quad (12)$$

Вклад молекулярного переноса тепловой энергии $\lambda_{БПЗ.мол}$ определяется выражением:

$$\lambda_{БПЗ.мол} \approx \frac{\lambda_{\Gamma}(H_0)}{1 + B/(H \cdot L_{ПЗ})} \quad (13)$$

Если имеются экспериментальные данные по величине коэффициента ослабления теплового излучения $\alpha_{осл}$ (m^{-1}), то вклад в теплопроводность сквозных пор, образующих с каркасом структуру третьего порядка, от переноса тепловой энергии излучением $\lambda_{БПЗ.изл}$ определяется выражением :

$$\lambda_{БПЗ.изл} \approx 0.3 \left(\frac{T}{100} \right)^3 \frac{1}{\alpha_{осл}} \quad (14)$$

При отсутствии экспериментальных данных вклад переноса тепловой энергии в больших порах структуры третьего порядка $\lambda_{БПЗ.изл}$ оценивается по формуле [9]:

$$\lambda_{БПЗ.изл} = 4\epsilon_{пр} \sigma_{С-Б} T^3 L_{ПЗ} \quad (15)$$

Количественные оценки диапазона изменения эффективной теплопроводности свободных засыпок тонкостенных и толстостенных микросфер из обычного и натрий-боросиликатного стекла в широком диапазоне изменения плотности и пористости засыпок сопоставлены с экспериментальными данными [5,6] на рис. 4:

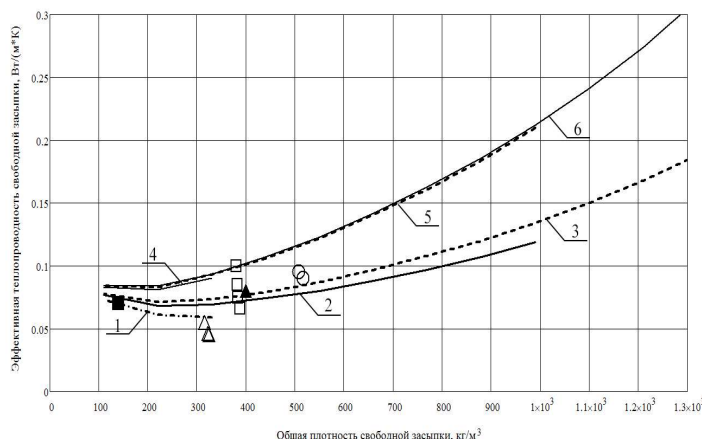


Рис. 4. Эффективная теплопроводность свободных засыпок тонкостенных и толстостенных микрошар

Расчёт : 1 – Микрошары из боросиликатного стекла при $\delta_{ст} = 0.1$; 2 – Микрошары из боросиликатного стекла при $\delta_{ст} = 0.3$; 3 – Микрошары из боросиликатного стекла при $\delta_{ст} = 0.5$; 4 – Корундовые микрошары при $\delta_{ст} = 0.1$; 5 – Корундовые микрошары при $\delta_{ст} = 0.3$; 6 – Корундовые микрошары при $\delta_{ст} = 0.5$;

Эксперимент : ▲▲▲ – Стеклокерамические микрошары, данные из [5];

□□□ – Алюмосиликатные микрошары, данные из [5]; ○○○ – Корундовые микрошары, данные из [5]; ■ – Стекланные микрошары, данные из [6]; ▲ – Зольные алюмосиликатные микрошары, данные из [6]

Список источников

1. Кудряш М.Н., Тарасов А.А., Тарасов Д.А. Использование полых корундовых микрошар в керамических изделиях. <http://kom.misis.ru/files/presentations/Кудряш.pdf>
2. ОАО «Новгородский завод стекловолокна». [Электронный ресурс]. URL: <http://nzsv.ru>
3. АО «СПЕЦХИММОНТАЖ». Комплексная защита строительных конструкций, трубопроводов и оборудования. [Электронный ресурс]. URL: <http://shm-sbor.ru>
4. Sue Ren, JiachenLiu, AnranGuo, Haiyan Du. Mechanical properties and thermal conductivity of a temperature resistance hollow glass microspheres/borosilicate glass buoyance material. Materials Science and Engineering: A. 2016. V. 674. P. 604–614.
5. Григорьев Ю.А. Высокотемпературное теплозащитное покрытие. Патент 2482146 РФ, С09 D 5/00, С09 D 1/00, Опубл. 20.05.2013, Бюлл. № 14.
6. Логанина В.И., Фролов М.В. Эффективность применения теплоизоляционной штукатурки с применением микрошар для отделки газобетонной ограждающей конструкции. Известия ВУЗ, Строительство. 2016. № 5. С. 55-62.
7. Бояринцев А.В. Высокоэффективная комбинированная конструктивная огнезащита на основе комбинации негорючей сверхтонкой теплоизоляции на основе полых микрошар и огнезащитного покрытия. Патент RU 2774759C1.
8. Гайдук А. А., Десятков Д. В. Энергосберегающее антикоррозионное покрытие с пониженной пожарной опасностью и способ его получения. Патент RU 2 551 363(13) C2.
9. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: справочная книга, Л.: Энергия, 1974.
10. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford University Press Warehouse, 1881.
11. Wagner K.W. "Aroh Elektrotech" 1914, № 9, s 371.
12. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. ЖТФ. 1951. Т. 21, Вып. 6. С. 667-685.

List of sources

1. Kudryash M.N., Tarasov A.A., Tarasov D.A. Ispol'zovanie poly'x korundovy'x mikrosfer v keramicheskix izdeliyax. <http://kom.misis.ru/files/presentations/Kudryash.pdf>
2. OAO «Novgorodskij zavod steklovolokna». [E'lektronny'j resurs]. URL: <http://nzsv.ru>
3. AO «SPECzXIMMONTAZh». Kompleksnaya zashhita stroitel'ny'x konstrukcij, truboprovodov i oborudovaniya. [E'lektronny'j resurs]. URL: <http://shm-sbor.ru>
4. Sue Ren, JiachenLiu, AnranGuo, Haiyan Du. Mechanical properties and thermal conductivity of a temperature resistance hollow glass micro-spheres/borosilicate glass buoyance material. Materials Science and Engineering: A. 2016. V. 674. P. 604–614.
5. Grigor'ev Yu.A. Vy'sokotemperaturnoe teplozashhitnoe pokry'tie. Patent 2482146 RF, C09 D 5/00, C09 D 1/00, Opubl. 20.05.2013, Byull. № 14.
6. Loganina V.I., Frolov M.V. E'ffektivnost' primeneniya teploizolyacionnoj shtukaturki s primeneniem mikrosfer dlya otdelki gazobetonnoj ograzhdayushhej konstrukcii. Izvestiya VUZ, Stroitel'stvo. 2016. № 5. S. 55-62.
7. Boyarincev A.V. Vy'sokoe'ffektivnaya kombinirovannaya konstruktivnaya ognезashhita na osnove kombinacii negoryuchej sverxtonkoj teploizolyacii na osnove poly'x mikrosfer i ognезashhitnogo pokry'tiya. Patent RU 2774759S1.
8. Gajduk A. A., Desyatkov D. V. E'nergoberegayushhee antikorrozionnoe pokry'tie s ponizhennoj požarnoj opasnost'yu i sposob ego polucheniya. Patent RU 2 551 363(13) C2.
9. Dul'nev G.N., Zarichnyak Yu.P. Teploprovodnost' smesey i kompozicionny'x materialov: spravocnaya kniga, L.: E'nergiya, 1974.
10. Maxwell J.C. A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford University Press Warehouse, 1881,
11. Wagner K.W. "Aroh Elektrotech" 1914, № 9, s 371.
12. Odelevskij V. I. Raschet obobshhennoj provodimosti geterogenny'x sistem. ZhTF. 1951. T. 21, Vy'p. 6. S. 667-685.

Информация об авторах

Ю.П. Заричняк - доктор физико-математических наук, профессор

Д.П. Волков - кандидат технических наук, доцент

А.А. Кузьмин - кандидат педагогических наук, доцент

Information about the author

Y. P. Zarichnyak - Holder of an Advanced Doctorate (Doctor of Science) in Physico-mathematical Sciences, Full Professor

D. P. Volkov - Ph.D. of Engineering Sciences, Docent

A. A. Kuzmin - Ph.D. of Pedagogic Sciences, Docent

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 20.09.2022; одобрена после рецензирования 29.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.

The article was submitted 20.09.2022, approved after reviewing 29.09.2022, accepted for publication 29.09.2022.