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-Петербургскийгосударственный 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 consi ered. 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). C. 55-61. 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 $\delta_{\rm cT} = \Delta/R = (0.05 - 0.8)$ [2-4] толщины стенок, плотности $\rho_{\rm cT}$ (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 ρ_{3ac} обычно находится в диапазоне [2-4]: $0.2 < \rho_{3ac} = f(\rho_{cT}, \delta_{cT}, D, vibr) < 2.0$, г/см³.

Относительная толщина стенок микросфер δ_{cT} связана с относительной объёмной долей воздуха в микросферах V_{2B} соотношением:

$$V_{2B} = \left(\frac{4}{3}\pi (R - \Delta)^3\right) / \left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = (1 - \Delta/R)^3 = (1 - \delta_{cT})^3$$
(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 П: a)0.3<П<0.4;б) 0.5<П<0.7;в) реальный высокопористый П>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 натрийборосиликатного 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 λ_{cT} и воздух (или иной газ) с теплопроводностью $\lambda_{BO3Д}$ (или λ_{Γ}), 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, Оделевским В.И. [12].

Формула Максвелла-Вагнера:

$$\lambda_{c\phi} = \lambda_{cT} \cdot \left[\frac{2\lambda_{cT} + \lambda_{\Gamma} - 2V_2(\lambda_{cT} - \lambda_{\Gamma})}{2\lambda_{cT} + \lambda_{\Gamma} + V_2(\lambda_{cT} - \lambda_{\Gamma})} \right],$$
(2)

где λ_{cT} – теплопроводность материала стенок микросфер; λ_{Γ} – теплопроводность газа (воздуха) в полостях микросфер, V_2 – объёмная доля воздуха (по отношению к объёму сферы).

Формула Оделевского В. И. [12]:

$$\lambda_{c\phi} = \lambda_{cT} \cdot \left[1 - V_2 \cdot \left(\frac{1}{1 - \lambda_{oT2}} - \frac{1 - V_2}{3} \right)^{-1} \right], \quad \lambda_{oT2} = \frac{\lambda_{BO3\Pi}}{\lambda_{cT}} = \frac{\lambda_{\Gamma}}{\lambda_{cT}}, \quad (3)$$

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 $\lambda_{c\phi}$, вычисленной по формулам (1) –(3), пористостью Π_{K}) и воздухом или иным газом (с теплопроводностью λ_{Γ}) в порах между микросферами (компонент 2) [9].

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

Теплопроводность каркаса λ_{κ} рассчитывается [9] по формулам:

$$\lambda_{\rm K} = \frac{\lambda_{\rm c} \Phi}{y_4^2} \left[\frac{D}{y_3^2} + \frac{1 - \lambda_{\rm oT3}}{2\lambda_{\rm oT3}} \left(D - 1 - \omega \ln \frac{\omega - D}{\omega - 1} \right)^{-1} \right]^{-1} + \lambda_{\rm oT4} \left(y_4^2 - y_3^2 \right), \tag{4}$$

$$y_3 = \frac{r_3}{r} = \frac{2\sqrt{N_{\rm K}-1}}{N_{\rm K}}, \quad y_4 = \frac{r_4}{r} = \frac{y_3}{\sqrt[3]{1-\Pi_{\rm K}}}, \quad D = \sqrt{1-y_3^2}, \quad \omega = \frac{1-\lambda_{\rm oT3}\sqrt{1-y_3^2} + B/(H \cdot \Delta_{\rm c}\phi_3)}{1-\lambda_{\rm oT3}},$$

$$\lambda_{\text{OT}3} = \frac{\lambda_{\text{C}} \phi_3}{\lambda_{\text{C}} \phi}, \lambda_{\text{OT}4} = \frac{\lambda_{\text{CIIK}}}{\lambda_{\text{C}} \phi},$$
$$\lambda_{\text{C}} \phi_3 = \lambda_{\text{C}} \phi_{3.MOJ} + \lambda_{\text{C}} \phi_{3.MJJ} = \frac{\lambda_{\Gamma} (H_0)}{1 + B/(H \cdot \Delta_{\text{C}} \phi_3)} + 4\varepsilon_{\Pi p} \sigma_{\text{C}-\text{B}} T^3 \Delta_{\text{C}} \phi_3, \ \Delta_{\text{C}} \phi_3 = \frac{2r}{N_{\text{K}}}, \quad (5)$$

где H – давление газа в порах засыпки (мм рт. ст), H_0 – атмосферное давление (760 мм рт. ст), $\Delta_{c\phi_3}$ – средняя интегральная толщина сферического зазора между контактирующими микросферами [6].

$$B = \frac{4\gamma}{\gamma+1} \cdot \frac{2-a}{a} \cdot L_{\text{CB.II.}} \cdot H_0 \cdot Pr^{-1}, \qquad (6)$$

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), $L_{\rm CB.II.}$ – 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 $\lambda_{\text{БПЗ}}$, пронизывающими его брусья. Результирующая эффективная теплопроводность засыпки рассчитывается по формулам, рекомендованным в работе [9]:

$$\lambda = \lambda_{\kappa} \left[C^2 + \lambda_{\text{or3}} (1 - C)^2 + 2 \lambda_{\text{or3}} C (1 - C) (\lambda_{\text{or3}} C + 1 - C)^{-1} \right], \quad \lambda_{\text{or3}} = \lambda_{\text{EII3}} / \lambda_{\kappa}.$$
(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:

$$\Pi_3 = 2C^3 - 3C^2 + 1, \tag{8}$$

$$\Pi_3 = \frac{\Pi - \Pi_{\kappa}}{1 - \Pi_{\kappa}}.$$
(9)

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

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

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

Средний размер больших пор, пронизывающих каркас $L_{\Pi 3}$ в структуре третьего порядка определяется выражением :

$$L_{\Pi 3} = 15d \cdot [(l/C) - 1] \tag{11}$$

Вклад в теплопроводность больших пор $\lambda_{\text{БП3}}$, образующих с каркасом структуру третьего порядка, как и ранее, определяется суммой молекулярной $\lambda_{\text{БП3.мол}}$ и лучистой $\lambda_{\text{БП3.изл}}$ составляющих:

$$\lambda_{\rm E\Pi3} = \lambda_{\rm E\Pi3.Mon} + \lambda_{\rm E\Pi3.M3n} \tag{12}$$

Вклад молекулярного переноса тепловой энергии $\lambda_{БП3,мол}$ определяется выражением:

$$\lambda_{\text{БП3.мол}} \approx \frac{\lambda_{\Gamma}(H_0)}{1 + B/(H \cdot L_{\Pi 3})} \tag{13}$$

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

$$\lambda_{\rm E\Pi 3.\mu_{3\Pi}} \approx 0.3 \left(\frac{T}{100}\right)^3 \frac{1}{\alpha_{\rm ocn}} \tag{14}$$

При отсутствии экспериментальных данных вклад переноса тепловой энергии в больших порах структуры третьего порядка $\lambda_{\text{БП3.изл}}$ оценивается по формуле [9]:

$$\lambda_{\rm E\Pi 3.4331} = 4\varepsilon_{\rm IIIP}\sigma_{\rm C-E}T^3L_{\Pi 3} \tag{15}$$

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 микросфер

Расчёт : 1 — Микросферы из боросиликатного стекла при $\delta_{cT} = 0.1$; 2 — Микросферы из боросиликатного стекла при $\delta_{cT} = 0.3$; 3 — Микросферы из боросиликатного стекла при $\delta_{cT} = 0.5$; 4 — Корундовые микросферы при $\delta_{cT} = 0.1$; 5 — Корундовые микросферы при $\delta_{cT} = 0.3$; 6 — Корундовые микросферы при $\delta_{cT} = 0.5$;

Эксперимент : ДДД – Стеклокерамические микросферы, данные из [5];

□□□ – Алюмосиликатные микросферы, данные из [5]; $\circ \circ \circ$ – Корундовые микросферы, данные из [5]; ■ – Стеклянные микросферы, данные из [6]; микросферы, данные из [6]

Список источников

1. Кудряш М.Н., Тарасов А.А., Тарасов Д.А. Использование полых корундовых микросфер 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 микросфер 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 микросфер и огнезащитного покрытия. Патент RU 2774759C1.

8. Гайдук А. А., Десятков Д. В. Энергосберегающее антикорроизонное 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 ognezashhita na osnove kombinacii negoryuchej sverxtonkoj teploizolyacii na osnove poly`x mikrosfer i ognezashhitnogo pokry`tiya. Patent RU 2774759S1.

8. Gajduk A. A., Desyatkov D. V. E`nergosberegayushhee antikorroizon-noe pokry`tie s ponizhennoj pozharnoj opasnost`yu i sposob ego polucheniya. Patent RU 2 551 363(13) C2.

9. Dul'nev G.N., Zarichnyak Yu.P. Teploprovodnost' smesej i kompozicionny'x materialov: spravochnaya 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. Zarichnyack - 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 редакция 20.09.20222; одобрена после рецензирования 29.09.2022; принята к публикации 29.09.2022.

The article was submitted 20.09.20222, approved after reviewing 29.09.2022, accepted for publication 29.09.2022.