

УДК 537.9, 536.631, 539.26

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА ЖИДКОЕ СТЕКЛО–МИКРОЧАСТИЦЫ ГРАФИТА<sup>1</sup>

В.А. Гостев<sup>а</sup>, Е.А. Питухин<sup>а</sup>, А.С. Устинов<sup>а</sup>, Д.А. Яковлева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, v gostev@psu.karelia.ru

Приведены результаты исследования композитного материала жидкое стекло–микрочастицы графита с повышенной термостойкостью и теплоизоляционными свойствами. Предложена композиция, состоящая из графита (42% по массе), жидкого стекла  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  (50% по массе) и отвердителя – натрия кремнефтористого  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (8% по массе). Предложена технология получения такой композиции. Экспериментально получены образцы композитного материала с частицами наполнителя (графита) размером несколько микрометров. Это подтверждено исследованием образцов методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Проведен качественный и количественный фазовый анализ структуры композитного материала. Выявлены значения предельных нагрузок, которые приводят к разрушению композитного материала. Выявлен характер разрывной поверхности. Определены численные значения удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности. Экспериментально получены зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности от температуры при монотонном нагреве. Исследования подтвердили повышенные теплоизоляционные свойства предложенной композиции. Композитные материалы с такими характеристиками могут быть рекомендованы в качестве покрытий, предназначенных для уменьшения тепловых потерь и устойчивых к воздействию высоких температур. В силу общедоступности и низкой стоимости компонентов предложенный материал может производиться в промышленных масштабах.

**Ключевые слова:** композиционный материал, теплоизоляционные свойства, жидкое стекло, наполнитель графит, рентгеноструктурный анализ, теплоемкость, теплопроводность.

## THERMAL INSULATION PROPERTIES RESEARCH OF THE COMPOSITE MATERIAL WATER GLASS–GRAPHITE MICROPARTICLES<sup>1</sup>

V.A. Gostev<sup>a</sup>, E.A. Pituhin<sup>a</sup>, A.S. Ustinov<sup>a</sup>, D.A. Yakovleva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, v gostev@psu.karelia.ru

Research results for the composite material (CM) water glass–graphite microparticles with high thermal stability and thermal insulation properties are given. A composition consisting of graphite (42 % by weight), water glass  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  (50% by weight) and the hardener - sodium silicofluoric  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (8% by weight). Technology of such composition receipt is suggested. Experimental samples of the CM with filler particles (graphite) and a few microns in size were obtained. This is confirmed by a study of samples by X-ray diffraction and electron microscopy. The qualitative and quantitative phase analysis of the CM structure is done. Load limit values leading to the destruction of CM are identified. The character of the rupture surface is detected. Numerical values of specific heat and thermal conductivity are defined. Dependence of the specific heat capacity and thermal conductivity on temperature at monotonic heating is obtained experimentally. Studies have confirmed the increased thermal insulation properties of the proposed composition. CM with such characteristics can be recommended as a coating designed to reduce heat losses and resistant to high temperatures. Due to accessibility and low cost of its components the proposed material can be produced on an industrial scale.

**Keywords:** composite material, thermal insulation properties, water glass, graphite filler, X-ray analysis, specific heat, thermal conductivity

### Введение

В настоящее время одной из важных проблем является создание материалов и покрытий, предназначенных для уменьшения тепловых потерь и устойчивых к воздействию высоких температур. Одним из путей решения данного вопроса является разработка технологии приготовления и применения композитов, после нанесения которых на поверхность замедляется ее прогрев [1]. За последние десятилетия композиты активно вошли в практику и заменили традиционные материалы в энергетике, транспорте, электронике и других сферах деятельности. Отличие большинства композиционных материалов от традиционных состоит в том, что процесс их изготовления может быть совмещен с процессом изготовления изделия [1]. Применение графита в качестве наполнителя [2] обосновано его высокой температурной и химической стойкостью. Широко известны композиционные материалы (КМ) на основе оксидных форм магния и алюминия [3–6] и других глиноземсодержащих компонентов, которые близки по составу, но имеют различную химическую активность по отношению к жидкому стеклу. Также существует мировой опыт применения композитных технологий на основе углеродных волокон [7–12].

Авторами настоящей работы разработан, получен и экспериментально исследован новый по составу КМ с повышенной термостойкостью и теплоизоляционными свойствами.

### Исследование исходного материала наполнителя

Исследован фазовый состав исходного графита методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в  $\text{FeK}\alpha$  излучении. Время регистрации интенсивности при каждом фиксированном угле

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития Петрозаводского государственного университета на 2012–2016 годы.

<sup>1</sup>The work was supported by the Program for strategic development of Petrozavodsk State University for 2012-2016.

составляло 20 с. Съемки проводились в геометрии на отражение в интервале углов 3–145° с шагом 0,05°. По результатам анализа (рис. 1) сделан вывод, что модификация графита является гексагональной. В материале выявлено наличие примеси кремнезема SiO<sub>2</sub> до 3% по массе.

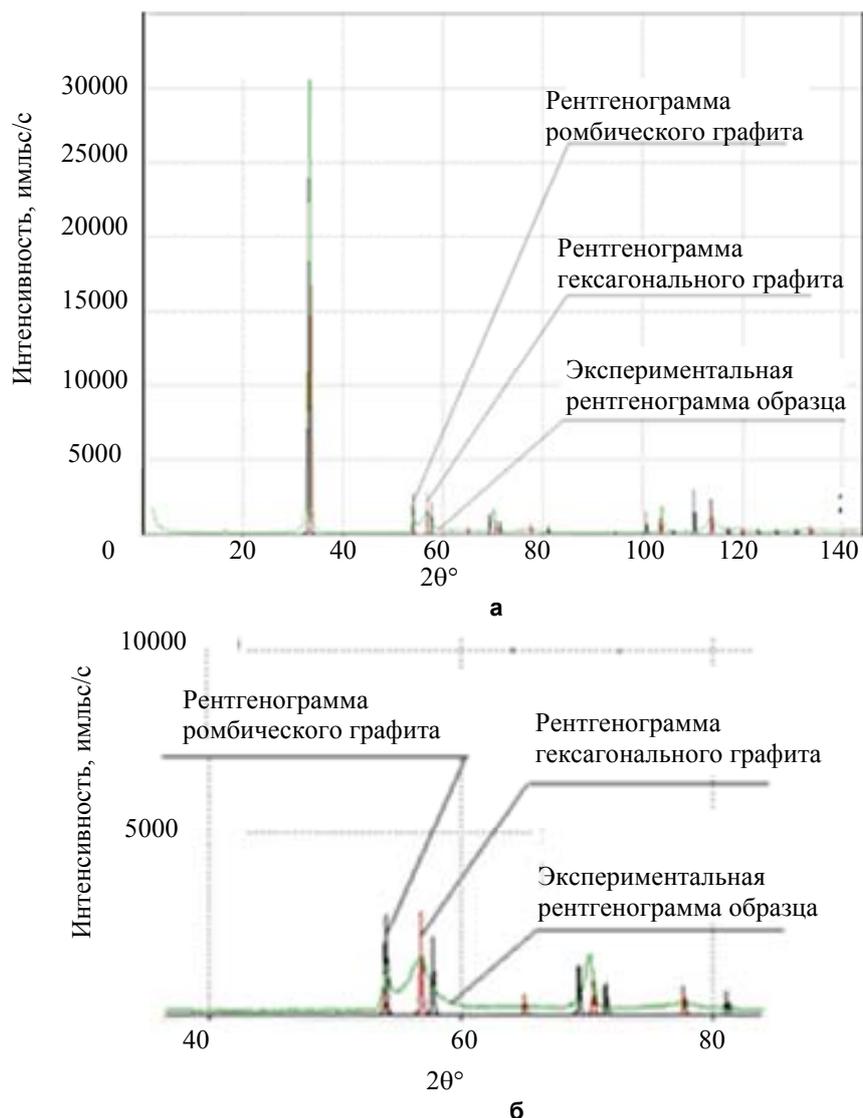


Рис. 1. Общий вид теоретически рассчитанной рентгенограммы ромбического, гексагонального графитов (а): экспериментальная рентгенограмма образца графита в диапазоне  $2\theta=40^\circ-80^\circ$  (б)

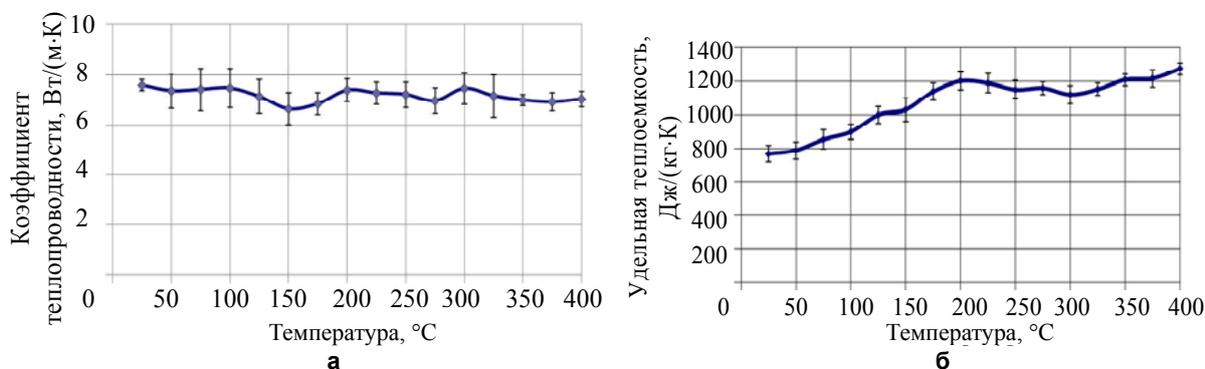


Рис. 2. Значения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  графита (а) и значения удельной теплоемкости  $c$  графита (б) при изменении температуры от 25°C до 400°C

Для определения термостойкости исходных образцов графита и оценки теплоизоляционных свойств были проведены измерения коэффициента теплопроводности (рис. 2, а) и удельной теплоемкости (рис. 2, б) при температуре от 25 °С до 400 °С с помощью измерителей ИТ- $\lambda$ -400 и ИТ-с-400 в режиме

монотонного нагрева [13–15]. Результаты измерений обрабатывались методами математической статистики. Случайная погрешность измерений при коэффициенте Стьюдента, равном 2,9, с вероятностью 0,90 показана на графиках (рис. 2).

Из рис. 2, а, видно, что значение коэффициента теплопроводности КМ при изменении температуры от 25 °С до 400 °С меняется незначительно и остается в диапазоне 6–8 Вт/(м·К) с учетом случайной погрешности измерений. Рис. 2, б, иллюстрирует кусочно-линейный характер возрастания удельной теплоемкости. При изменении температуры в интервале от 25 °С до 200 °С наблюдается значительный рост удельной теплоемкости от 800 Дж/(кг·К) до 1200 Дж/(кг·К) по сравнению с участком нагрева от 200 °С до 400 °С, где удельная теплоемкость возрастает незначительно от 1200 Дж/(кг·К) до 1270 Дж/(кг·К). Такая зависимость может объясняться, в частности, испарением внутренней влаги на первом участке нагрева КМ.

#### Получение композитного материала на основе жидкого стекла с наполнителем графитом

На первом этапе изготовления микрокомпозиции был получен микропорошок графита с размером частиц 1–10 мкм путем помола исходных образцов, что, по нашему мнению, обеспечивает большую поверхность смачивания, увеличение адгезии и площади фазового контакта. Помол осуществлялся с помощью лабораторной планетарно-центробежной мельницы – активатора ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У).

На втором этапе приготавливался композитный материал. В качестве связующего компонента выбрано жидкое стекло натриевое  $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$  с силикатным модулем 2,8. Жидкостекольную композицию готовили при комнатной температуре, смешивая вручную в ступке порошок графита (42% по массе), жидкое стекло (50% по массе) и отвердитель – натрий кремнефтористый  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (8% по массе). Соотношение компонентов подобрано авторами работы экспериментально при условии отсутствия разрушения образцов при нагреве до 100 °С, что позволило проводить исследования при повышенной температуре. Процентное соотношение по массе определялось путем взвешивания на электронных весах. Процесс смачивания частиц связующим компонентом протекал в течение 7 суток. Снимки поверхности образцов с помощью электронного микроскопа Hitachi SU 1510 (рис. 3) подтвердили, что частицы графита в композиции имеют размеры несколько микрометров. Структура поверхности хорошо просматривается.

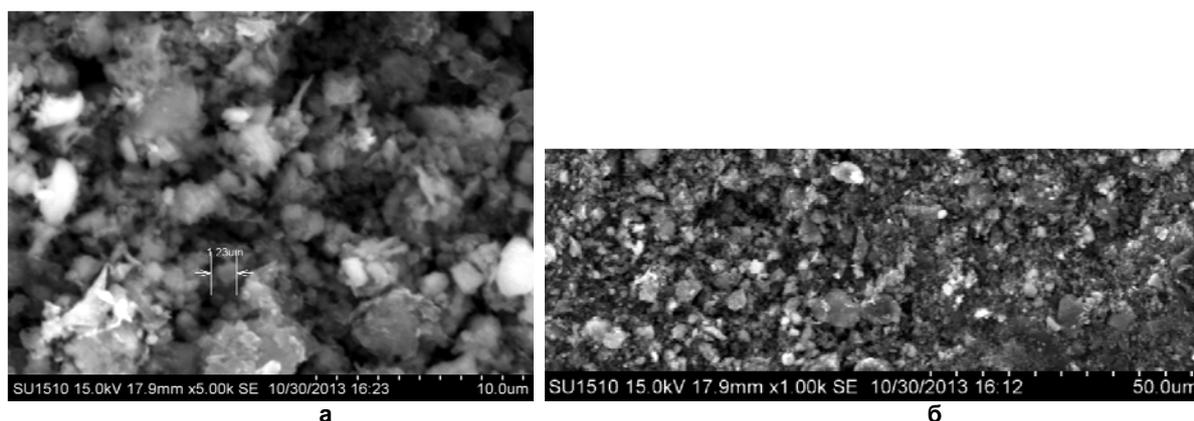


Рис. 3. Микрофотографии поверхности жидкостекольной композиции с наполнителем графитом с размерами изображения по горизонтали: 10 мкм (а); 50 мкм (б)

#### Механические испытания композиционного материала на прочность

Важной характеристикой, определяющей прочностные свойства композиционного материала, является адгезия [6]. Эта характеристика в значительной степени влияет на наступление предельного состояния при нагрузках. Для исследования процессов, происходящих при смешении графита с жидким стеклом в присутствии отвердителя, проведены механические испытания композиционного материала [16, 17] с целью определения нагрузки, необходимой для отрыва испытываемого покрытия от поверхности основания. Готовая композиция наносилась на деревянные образцы (толщина слоя 2 мм). После полного высыхания образцы разрывали, определяя нагрузку в момент разрыва покрытия с точностью 10 Н/м<sup>2</sup>. Нагрузка на образец прикладывалась путем подвешивания груза на приспособления – крючки (рис. 4, а, б). Разрушение образцов (рис. 4, в-д) происходило по границе композитного материала и подложек по самой структуре в продольном сечении. Трещины в образцах не образовывались. Предельное зафиксированное значение нагрузки составило 1,22 МПа.

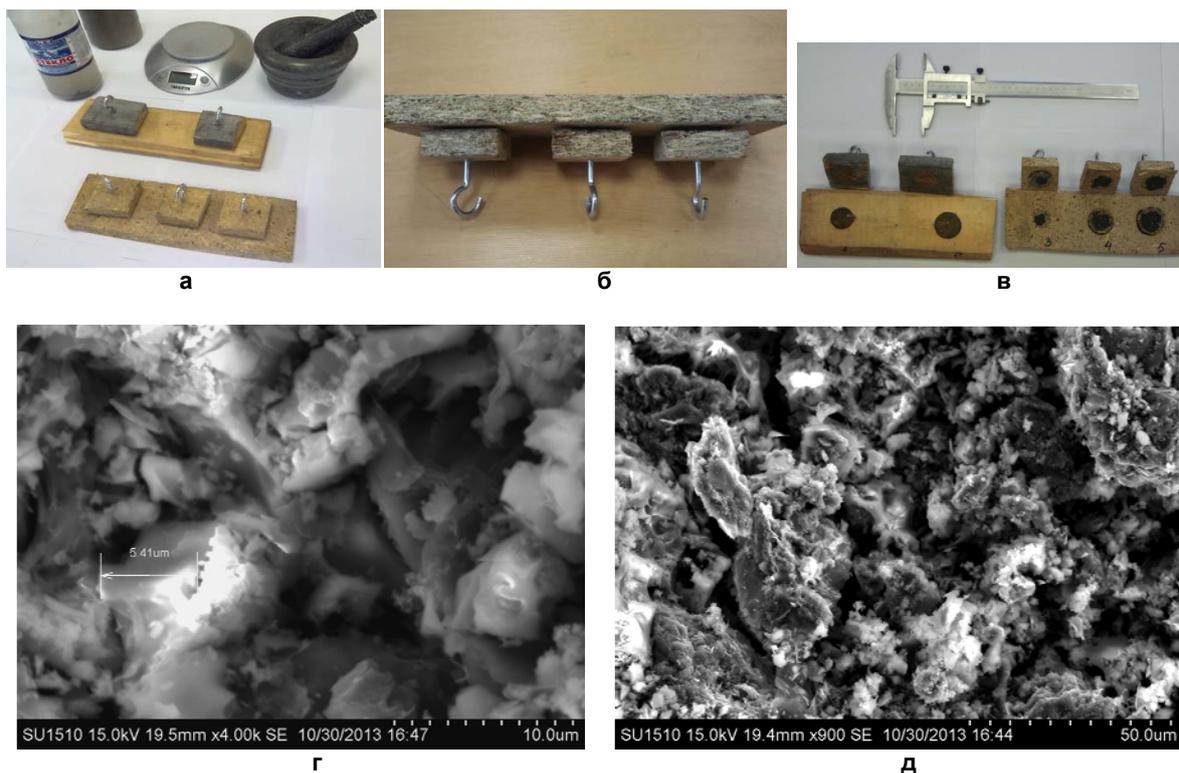


Рис. 4. Приспособления для определения нагрузки для отрыва покрытия и снимки разрывной поверхности после эксперимента (электронный микроскоп Hitachi SU 1510): деревянные приспособления (общий вид) (а); деревянные приспособления (вид сбоку) (б); характер отрыва покрытия (в); микрофотографии поверхности отрыва (масштаб 10 мкм) (г); микрофотографии поверхности отрыва (масштаб 50 мкм) (д)

#### Исследование строения и физических свойств композитного материала на основе жидкого стекла с наполнителем графитом

С целью обеспечения достоверности результатов эксперимента исследовались четыре одинаковых образца. Для определения термостойкости композитного материала два образца монотонно нагревали от 25 °С до 400 °С. Другие два образца являлись контрольными. Проведен рентгеноструктурный анализ образцов с использованием дифрактометра ДРОН-3 (FeK $\alpha$  излучение, длина волны  $1,93597 \cdot 10^{-10}$  м) (рис. 5).

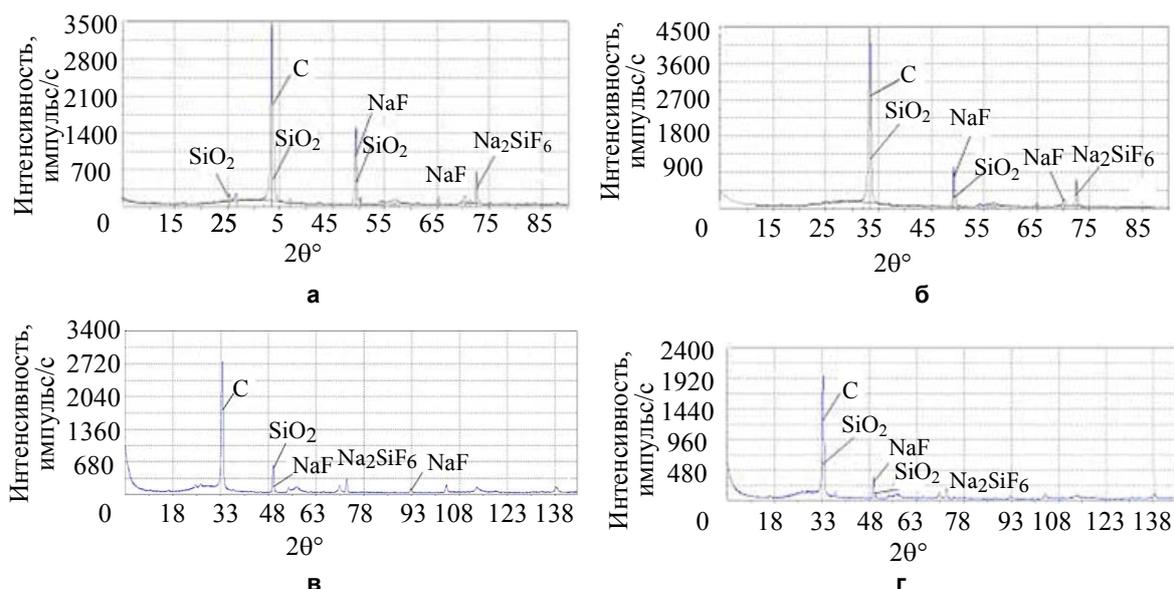


Рис. 5. Рентгенограммы исследуемых образцов: № 1 (а); № 2 (б); № 3 (в); № 4 (г)

Из сравнения рентгенограмм всех четырех образцов – двух, прогретых до 400 °С (рис. 5, а, б), и двух, не подвергавшихся прогреву (рис. 5, в, г) – видно, что положения дифракционных максимумов совпадают. Качественный анализ показал, что исследуемые образцы многофазны. Фаза графита принадлежит гексагональному графиту. Диоксид кремния SiO<sub>2</sub> находится в кристаллическом состоянии α-кварц. Изменение фона при 2θ=27 показывает, что в композиции присутствуют также аморфный диоксид кремния SiO<sub>2</sub> и фторид натрия NaF в виде кристаллов. Присутствие фазы натрия кремнефтористого Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в кристаллическом виде показывает, что химическая реакция образования геля кремниевой кислоты, который связывает фазу наполнителя, прошла не полностью.

Количественный анализ фазового состава производился на электронном микроскопе Hitachi SU 1510 и на дифрактометре ДРОН-3. Анализ базируется на точном определении положений дифракционных максимумов. Результаты исследования КМ приведены в таблице. Спектры излучения, полученные на электронном микроскопе, приведены на рис. 6.

Фаза	Массовые доли компонентов в образцах, %				Среднее значение, %	Молярная масса, г/моль	Молярная доля, x <sub>i</sub>
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4			
C	42,1	42	44,2	42,4	42,6	12	0,76
NaF	22,8	21	22,8	21,7	22,1	41,98	0,11
SiO <sub>2</sub>	33	32,7	30,9	34,2	32,8	60,08	0,12
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	2,1	4,3	2,1	1,7	2,5	188	0,01

Таблица. Значения массовых и молярных долей компонентов КМ

Таким образом, авторами показано, что исследуемый материал характеризуется термостойкостью и способен сохранять практически неизменным химическое строение в диапазоне температур от 25 °С до 400 °С.

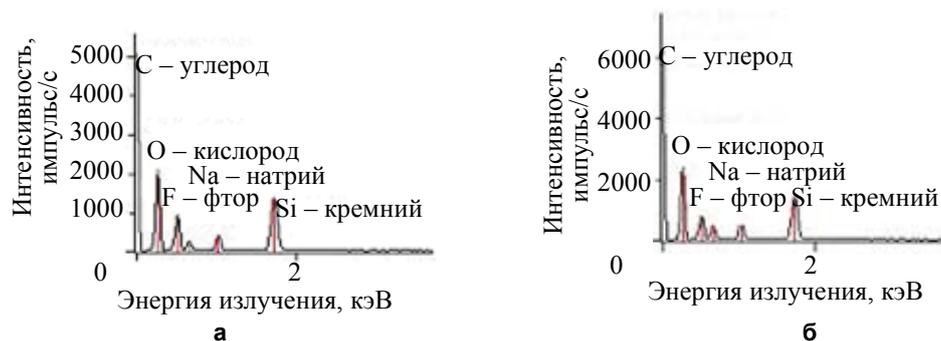


Рис. 6. Спектр излучения образцов КМ, не подвергавшегося прогреву (образец № 1) (а) и прогретого (образец № 2) (б)

Для оценки теплоизоляционных свойств образцов КМ проведены измерения коэффициента теплопроводности λ, Вт/(м·К) (рис. 7, а) и удельной теплоемкости смеси c<sub>см</sub> (рис. 7, б) при температуре от 25 °С до 400 °С с помощью измерителей ИТ-λ-400 и ИТ-с-400 в режиме монотонного нагрева [7–9]. Результаты измерений обрабатывались методами математической статистики. Случайная погрешность измерений при коэффициенте Стьюдента, равном 2,9 с вероятностью 0,90 показана на графиках (рис. 7).

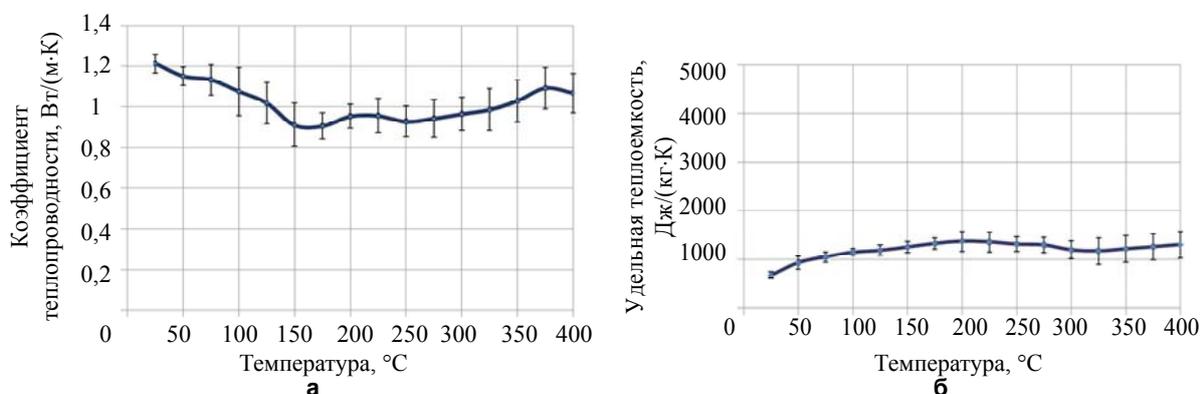


Рис. 7. Температурная зависимость образцов КМ: коэффициента теплопроводности λ (а) и удельной теплоемкости c<sub>см</sub> (б) в диапазоне от 25°С до 400°С

Таким образом, в ходе исследования показаны повышенные теплоизоляционные свойства КМ. Так, при монотонном увеличении температуры в диапазоне от 25 °С до 400 °С значение удельной теплоемкости логарифмически возрастает от 700 до 1200 Дж/(кг·К). В конце нагрева наблюдается замедление роста удельной теплоемкости. Значение коэффициента теплопроводности в том же температурном диапазоне (плавный нагрев) находится в пределах 0,85–1,2 Вт/(м·К).

### Заключение

Исследован композиционный материал с повышенной термостойкостью и теплоизоляционными свойствами [6, 18].

Рентгеноструктурный анализ образцов, подвергнутых нагреву до 400 °С, показал, что материал способен сохранять неизменным химическое строение, что подтверждает его повышенную термостойкость. Экспериментально полученные зависимости удельной теплоемкости и коэффициента теплопроводности от температуры показали хорошие теплоизоляционные свойства композитного материала.

Композитный материал с такими характеристиками может быть применен в качестве материала или покрытия, предназначенного для уменьшения тепловых потерь и устойчивого к воздействию высоких температур. В силу общедоступности и низкой стоимости его компонентов предложенный материал может производиться в промышленных масштабах.

### Reference

1. Karpov Ya.S., Ivanovskaya O.V. *Kompozitsionnye materialy: komponenty, struktura, pererabotka v izdeliya* [Composite materials: components, structure, processing into products]. Khar'kov, National Aircraft Univ. Publ., 2001,
2. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical encyclopedia] / Ed. I.L. Knunyants, N.S. Zefirov. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1998.
3. Korenev V.I., Danilov V.V. *Rastvorimoe i zhidkoe steklo* [Soluble and alkali silicate]. St. Petersburg, Stroizidut Publ., 1996, 213 p.
4. Romanenkov I.G., Levites F.A. *Ognezashchita stroitel'nykh konstruksii* [Fire protection of building constructions]. Moscow, Stroizidut Publ., 1991, 320 p.
5. Meshalkin A.B., Kaplun A.B. Phase equilibria in the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, vol. 48, no. 10, pp. 1567–1569.
6. Eremina N.V. *Ognezashchitnye kompozitsii na osnove zhidkogo stekla i mekhanicheski aktivirovannykh oksidov alyuminiya i magniya. Diss. kand. tekhn. nauk* [Fire retardant compositions based on liquid glass and mechanically activated aluminum oxide and magnesium. Candidate's eng. sci. thesis]. Tomsk, 2007, 156 p.
7. Murariu M., Dechief A.L., Bonnaud L., Paint Y., Gallos A., Fontaine G., Bourbigot S., Dubois P. The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, vol. 95, no. 5, pp. 889–900. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.12.019
8. Huang J., Baird D.G., McGrath J.E. Development of fuel cell bipolar plates from graphite filled wet-lay thermoplastic composite materials. *Journal of Power Sources*, 2005, vol. 150, no. 1–2, pp. 110–119. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.02.074
9. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Thomas S., Grohen Y. Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Progress in Polymer Science*, 2014, vol. 39, no. 4, pp. 749–790. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.08.003
10. Das A., Kasaliwal G.R., Jurk R., Boldt R., Fischer D., Stöckelhuber K.W., Heinrich G. Rubber composites based on graphene nanoplatelets, expanded graphite, carbon nanotubes and their combination: A comparative study. *Composites Science and Technology*, 2012, vol. 72, no. 16, pp. 1961–1967. doi: 10.1016/j.compscitech.2012.09.005
11. Barreto C., Proppe J., Fredriksen S., Hansen E., Rychwalski R.W. Graphite nanoplatelet/pyromellitic dianhydride melt modified PPC composites: Preparation and characterization. *Polymer*, 2013, vol. 54, no. 14, pp. 3574–3585. doi: 10.1016/j.polymer.2013.04.068
12. Wang B., Jiao Y., Gu A., Liang G., Yuan L. Dielectric properties and mechanism of composites by superposing expanded graphite/cyanate ester layer with carbon nanotube/cyanate ester layer. *Composites Science and Technology*, 2014, vol. 91, pp. 8–15. doi: 10.1016/j.compscitech.2013.11.014
13. *GOST 7076-99. Materialy i izdeliya stroitel'nye. Metod opredeleniya teploprovodnosti i termicheskogo soprotivleniya pri statsionarnom teplovom rezhime* [State Standard 7076-99. Building materials and products. Method of determination of steady-state thermal conductivity and thermal resistance]. Moscow, Standartinform Publ., 2000, 27 p.
14. *GOST 23250-78. Materialy stroitel'nye. Metod opredeleniya udel'noi teploemkosti* [State Standard 23250-78. Building materials. Method of specific heat determination]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1979, 11 p.
15. Volkov D.P., Korablev V.A., Zarichnyak Yu.P. *Pribory i metody dlya izmereniya teplofizicheskikh svoistv veshchestv* [Devices and methods for measuring thermophysical properties of substances]. St. Petersburg, SPBSU ITMO Publ., 2006, 66 p.
16. *GOST 15140-78. Materialy lakokrasochnye. Metody opredeleniya adgezii* [State Standard 15140-78. Paintwork materials. Methods for determination of adhesion]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1979, 12 p.
17. *GOST 28574-90. Zashchita ot korrozii v stroitel'stve. Konstruksii betonnye i zhelezobetonnye. Metody ispytaniy adgezii zashchitnykh pokrytii* [State Standard 28574-90. Corrosion protection in construction. Concrete and reinforced concrete constructions. Methods of the protection covers adhesion testing]. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1990, 7 p.
18. Volkova V.K. *Teplofizicheskie svoistva kompozitsionnykh materialov s polimernoj matritsei i tverdykh rastvorov* [Thermophysical properties of composite materials with polymeric matrix and solid solutions]. Moscow, Nauka Obrazovaniya Publ., 2011, 104 p.

- Гостев Валерий Анатольевич* – кандидат физико-математических наук, доцент, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, [vgostev@psu.karelia.ru](mailto:vgostev@psu.karelia.ru)
- Питухин Евгений Александрович* – доктор технических наук, профессор, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, [Eugene@petsu.ru](mailto:Eugene@petsu.ru)
- Устинов Антон Сергеевич* – старший преподаватель, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, [smi06@mail.ru](mailto:smi06@mail.ru)
- Яковлева Дарья Алексеевна* – студент, Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия, [speedtree@rambler.ru](mailto:speedtree@rambler.ru)
- Valeriy A. Gostev* – Associate professor, PhD, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [vgostev@psu.karelia.ru](mailto:vgostev@psu.karelia.ru)
- Eugene A. Pitukhin* – Professor, D.Sc., Professor, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [Eugene@petsu.ru](mailto:Eugene@petsu.ru)
- Anton S. Ustinov* – senior lecturer, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [smi06@mail.ru](mailto:smi06@mail.ru)
- Darya A. Yakovleva* – student, Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia, [speedtree@rambler.ru](mailto:speedtree@rambler.ru)

*Принято к печати 07.02.2014*

*Accepted 07.02.2014*