

Г.Г. ЖУНЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

ВАКУУМНО-ДЕСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті описаний розроблений новий метод визначення питомої поверхні теплоізоляційних матеріалів по ємності молекул води в адсорбованому на їх поверхні моношару. Ємність моношару встановлена з результатів досліджених для матеріалів процесів вакуумування та газовідділення.

В статье описан разработанный новый метод определения удельной поверхности теплоизоляционных материалов по емкости молекул воды в адсорбированном на их поверхности монослое. Емкость монослоя установлена из результатов исследованных для материалов процессов вакуумирования и газоотделения.

The paper describes a new method for determining specific surface area of thermal insulation materials by measuring volume of the water molecules adsorbed in monolayer at their surface. The monolayer capacity was established from the results of studies of vacuum pumping and gassing processes in these materials.

В последние десятилетия резко возросло использование криогенных температур и жидких криоагентов в различных отраслях науки и техники. Это потребовало изготовления значительного количества различных криососудов, криоемкостей и криостатов для транспортирования, хранения и использования жидкого азота, водорода и гелия. К данным криогенным устройствам предъявляются жесткие условия – потери из них жидких криоагентов должны быть минимальными. В связи с этим в их теплозащите стали использовать наименее теплопроводную криогенную экранно–вакуумную теплоизоляцию (ЭВТИ). Она представляет размещенную в среде оптимального вакуума ($P \leq 10^{-3}$ Па) систему тонких экранов толщиной (δ) 5 – 12 мкм с высокой лучистой отражательной способностью, разделенных прокладочным материалом с значительным термическим сопротивлением толщиной $\delta = 40$ мкм.

С каждым годом промышленность выпускает все новые различные материалы, которые возможно использовать в качестве экранов и прокладок в теплозащитных ЭВТИ. Некоторые из них, возможно, являются более эффективными в сравнении с используемыми в современных криоустройствах. Поэтому, с целью совершенствования их теплозащитных характеристик для

уменьшения потерь криоагентов, необходимо регулярно проводить исследования новых таких материалов для выявления более эффективных из них по газодинамическим, вакуумным и другим параметрам, а также по величине удельной поверхности (S_y). Установлено, что чем больше удельная адсорбционная поверхность прокладочного изоляционного материала, используемого в ЭВТИ, тем ниже достигается в нем давление газов из продуктов газоотделения (в процессе эксплуатации криососудов) и, соответственно, его теплопроводность.

Методов, специально разработанных для определения удельной поверхности S_y изоляционных материалов, не существует. В литературе описаны лишь многочисленные экспериментальные методики определения данной характеристики для различных катализаторов и адсорбентов по емкости молекул Ar или N_2 в адсорбированном на их поверхности монослое при азотной температуре [1]. Однако, все они сложные, требуют использования криогенной температуры, хроматографов и другой аппаратуры, а также чистых рабочих газов (N_2 или Ar).

Для определения удельной поверхности новых изоляционных материалов мы решили использовать результаты, получаемые при проводимых для них исследованиях особенностей вакуумных процессов (изменения их давления (P) и газоотделения (W) от времени (τ) откачки) до достижения оптимальной величины газоотделения $W_o \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Связано это с тем, что только после достижения данного газоотделения W_o (при технологическом процессе термовакуумной дегазации) в теплозащитном пакете ЭВТИ возможно получение и длительное поддержание необходимого оптимального давления $P_o \leq 10^{-3} \text{ Па}$ после заполнения криососуда жидким азотом.

Длительное вакуумирование материалов из межстенной полости криососудов (или вакуумной камеры) должно представлять (согласно теоретической работе [2]) четыре последовательно протекающие процессы, схематично представленные на рис. 1.

Их анализ показывает, что третий этап представляет процесс вакуумирования и газоотделения для молекул газа, адсорбированных в монослое на поверхности материала (в интервале давлений от P_m до $P_{m.o.}$ и газоотделения от W_m до $W_{m.o.}$).

Определение из экспериментальных данных методом интегрирования объема молекул в заполненном монослое (V_Σ), а также установление природы адсорбированных молекул и их посадочной площадки (ω_o), дает возмож-

ность рассчитать удельную поверхность материала S_y по известному соотношению [1]:

$$S_y = V_{\Sigma} \cdot \omega_o \cdot N, \quad (1)$$

где N – число Авогадро.

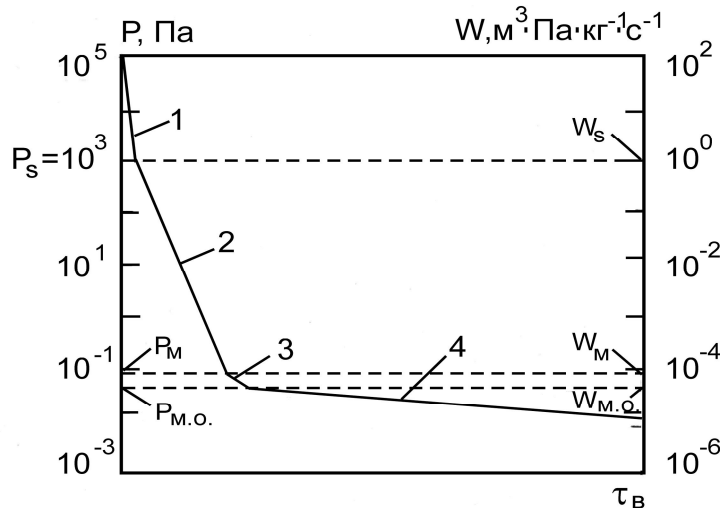


Рис. 1. Схематичное представление (согласно теории [2]) этапов длительного процесса вакуумирования $P(\tau_v)$ и газоотделения $W(\tau_v)$ вакуумной камеры с материалом:

- 1 – откачка газа из свободного объема;
- 2 – десорбционный процесс вакуумирования и газоотделения молекул газа из полислоев, адсорбированных на поверхности материала;
- 3 – десорбционный процесс вакуумирования и газоотделения для молекул газа из монослоя;
- 4 – диффузионный процесс вакуумирования и газоотделения для молекул газа, растворенных во внутренней структуре материалов.

Идея определения удельной поверхности для теплоизоляционных материалов (по выше предложенной нами методике) была апробирована в настоящей работе на примере экспериментальных результатов для изоляции ЭВТИ-7 (изготовленной из стеклянных волокон), а также УСНТ-10 (состоящей из целлюлозных, лавсановых и углеродных волокон). Данные результаты получены на опытной установке [3] для изоляционных материалов после их хранения в условиях окружающей среды и представлены на рис. 2.

Сделано предположение, что откачиваемыми с поверхности исследуемых материалов ЭВТИ-7 и УСНТ-10 газами являются молекулы воды, поскольку их теплота адсорбции (равная ~ 50000 Дж/моль [1]) в 2 – 4 раза выше

в сравнении с основными компонентами воздуха (N_2 , O_2 и Ar). Поэтому в условиях окружающей среды поверхность материалов должна быть покрыта в основном адсорбированными молекулами воды.

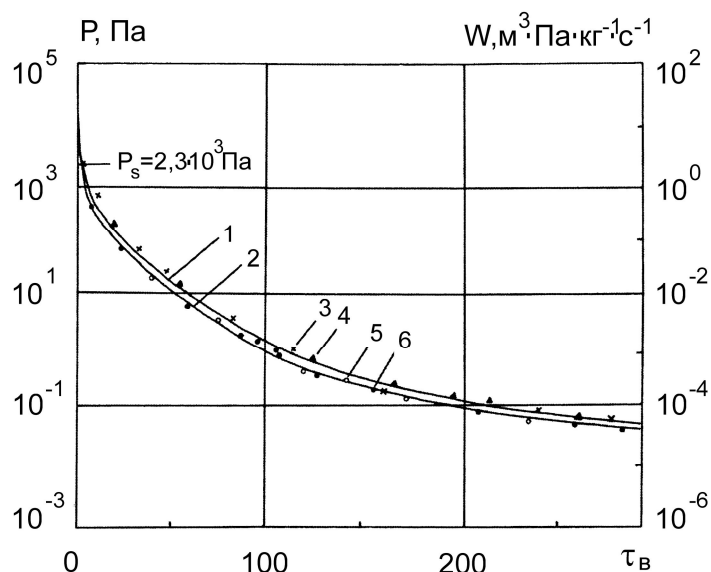


Рис. 2. Зависимость давления (P) и газоотделения (W) от времени вакуумирования ($\tau_{\text{в}}$) для теплоизоляционных материалов при температуре 294 К и скорости откачки $v_0 = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$:

1, 2 – теплоизоляции УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;

3, 5 – экспериментальные точки, полученные для материалов после их хранения в условиях окружающей среды;

4, 6 – опытные данные, установленные для материалов после откачки с их поверхности адсорбированного вещества и последующего насыщения парами воды.

Для проверки этого исследуемые материалы после откачки в течение трех суток при температуре 390 К и последующего их насыщения парами воды из емкости с дистиллированной водой, снова подвергались вакуумированию при температуре 294 К. Полученные для таких материалов экспериментальные точки 4 и 6, как видно, удовлетворительно согласуются с результатами для них после хранения в условиях окружающей среды (точки 3 и 4). Этим было показано, что поверхности исследуемых материалов (а также других) в условиях окружающей среды покрываются адсорбированными слоями молекул воды.

Далее проведены исследования по определению величины давления P_m и газоотделения W_m для молекул H_2O в начале откачки заполненного на поверхности материала монослоя. Для этого, после откачки камеры с опытным материалом до давления $(6 - 8) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ (соответствующего началу диффузии-

онного режима газоотделения), процесс вакуумирования прекращался и исследовалось изменение в ней давления.

Полученные результаты представлены на рис. 3.

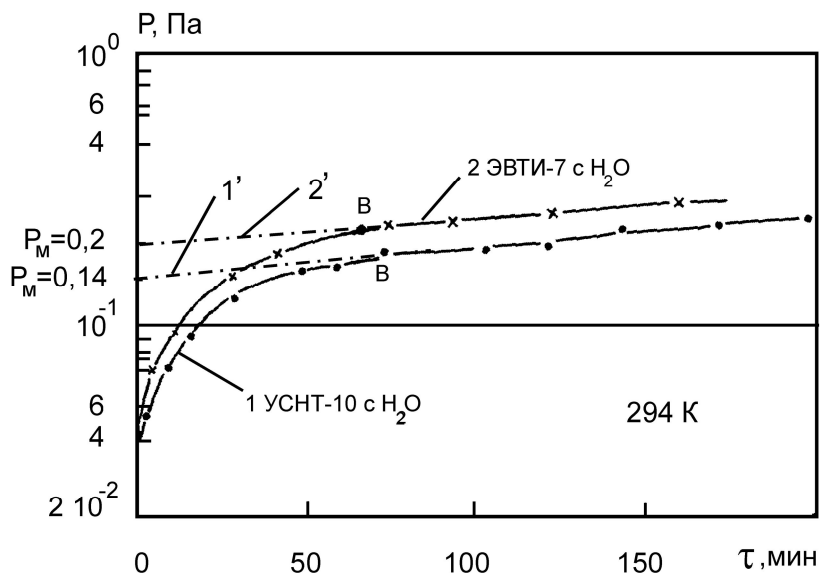


Рис. 3. Увеличение давления (P) с течением времени (τ) в вакуумной камере с изоляционными материалами при 294 К (после прекращения откачки) в результате газовой выделению молекул H_2O из внутренней структуры материала:

1, 2 – зависимости $P(\tau)$ для изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;

1', 2' – продолжение спрямленных участков на зависимости $P(\tau)$, образующихся после точки "В", до пересечения с осью давления P для определения давления молекул H_2O в заполненном монослое (согласно [1]);

"В" – точка, соответствующая заполнению молекулами H_2O монослоя на поверхности материалов [1].

Их анализ показывает, что после прекращения откачки, в результате интенсивного газоотделения из внутренней структуры материала, происходит повышение давления в камере и адсорбция молекул H_2O на их поверхности. По мере заполнения монослоя газоотделение из внутренней структуры материала замедляется в 7 – 10 раз, достигая минимальной величины после образования монослоя на его поверхности. Об этом свидетельствует (согласно [1]) образование точки перегиба "В" на зависимостях $P(\tau)$ 1 и 2 (рис. 3). Продолжение образовавшихся после точки "В" спрямленных участков линиями 1' и 2' до пересечения с осью давления P позволило определить (согласно [1]) величины давления P_M для молекул H_2O в заполненном на поверхности материалов монослое. Для изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7 данные давления P_M оказались равными 0,14 Па и 0,2 Па, соответственно.

Вторым граничным параметром на зависимостях $P(\tau)$ и $W(\tau)$ для моно-слоя является давление $P_{м.о.}$ и газоотделение $W_{м.о.}$, соответствующих окончанию процесса вакуумирования его с поверхности материала. После чего начинается процесс вакуумирования и газоотделения для молекул, растворенных внутри материала. Для их определения участки исследованных зависимостей $P(\tau_b)$ и $W(\tau_b)$ для опытных материалов (рис. 2), полученных в течение от ~ 100 до ~ 300 часов вакуумирования, представлены (для удобства анализа) в увеличенном масштабе на рис. 4.

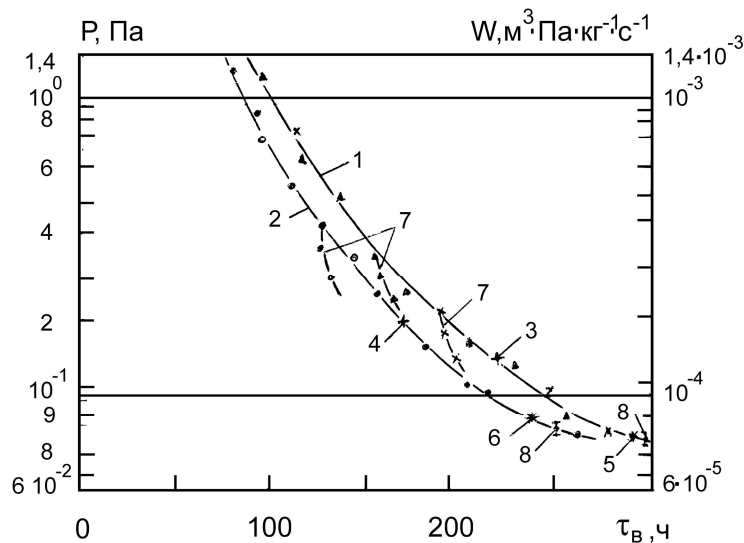


Рис. 4. Зависимость давления (P) и газоотделения (W) для изоляционных материалов УСНТ-10 и ЭВТИ-7 от времени вакуумирования (τ_b) при температуре 294 К и различных скоростях вакуумирования:

- 1, 2 – теплоизоляция УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;
- 3, 4 – давление P_m и газоотделение W_m для молекул H_2O при заполненном монослое на поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;
- 5, 6 – давление и газоотделение в конце откачки монослоя в десорбционном режиме с поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;
- 1, 2 – зависимости, полученные при скорости откачки $v_o = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$;
- 8 – зависимости, полученные в диффузионном режиме при скорости откачки $v_o = 5,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$.

Анализ представленных на рис. 4 результатов показывает, что через 290 часов вакуумирования на зависимостях $P(\tau_b)$ 1 и $W(\tau_b)$ 1 для изоляции УСНТ-10 появляется точка перегиба (излом) 5. Аналогичный излом 6 также появляется и на зависимости $P(\tau_b)$ 2 и $W(\tau_b)$ 2 для изоляции ЭВТИ-7 через 230 часов откачки. Сделано предположение, что это связано с окончанием откачки молекул H_2O из поверхностного монослоя в десорбционном режиме (ко-

торый зависит от скорости вакуумирования v_0) и переходом на очень медленный режим диффузионной откачки молекул H_2O из внутренней структуры материала (не зависящего от скорости вакуумирования). Подтверждается это согласием между экспериментальными точками 8 (полученными в диффузионном режиме при в 2 раза больших скоростях откачки $5,9 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$) и результатами, соответствующими процессам вакуумирования со скоростями $2,94 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$. В десорбционном режиме повышение скорости вакуумирования материалов обуславливает увеличение интенсивности откачки и газоотделения, что видно на примере анализа зависимостей 7 на рис. 4. Данные исследования позволили определить граничные давления ($P_{\text{м.о.}}$) и газоотделения ($W_{\text{м.о.}}$) для молекул H_2O в конце процесса их откачки из монослоя на поверхности изоляции УСНТ-10 ($P_{\text{м.о.}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ и $W_{\text{м.о.}} = 8,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), а также для ЭВТИ-7 ($P_{\text{м.о.}} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ и $W_{\text{м.о.}} = 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{Па} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

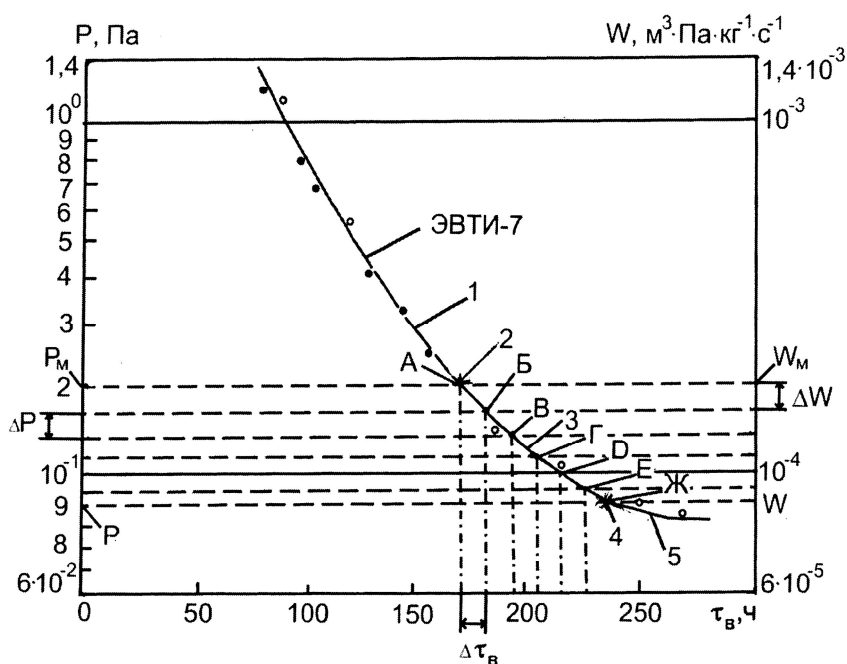


Рис. 5. Вакуумно-десорбционный метод определения емкости молекул H_2O (V_m) в адсорбированном при температуре 294 К монослое на поверхности изоляции ЭВТИ-7: 1 – десорбционный процесс вакуумирования полислоев; 2 – давление P_m и газоотделение W_m для молекул H_2O , соответствующие заполненному монослою; 3 – процесс вакуумирования и газоотделения для молекул H_2O из монослоя; 4 – давление $P_{\text{м.о.}}$ и газоотделение $W_{\text{м.о.}}$, соответствующие окончанию вакуумирования монослоя; 5 – диффузионный процесс вакуумирования $P(\tau_{\text{в}})$ и газоотделения $W(\tau_{\text{в}})$ из внутренней структуры материала; А, Б, В, Г, Д, Е, Ж – границы элементарных участков по давлению (ΔP), газоотделению (ΔW) и продолжительности откачки ($\Delta \tau_{\text{в}}$), на которые разбит участок 3 зависимости $P(\tau_{\text{в}})$ и $W(\tau_{\text{в}})$ для монослоя.

После определения данных граничных параметров для монослоя на материалах следующей задачей исследований является нахождение суммарных объемов молекул воды (V_{Σ}), которые адсорбированы на поверхности изоляций ЭВТИ-7 и УСНТ-10 в монослое. Рассмотрим решение данной задачи на примере изоляции ЭВТИ-7. Для этого на рис. 5 представлен участок (2 – 4) зависимостей $P(\tau_b)$ и $W(\tau_b)$, соответствующий процессу откачки и газоотделению молекул H_2O из адсорбированного на поверхности ЭВТИ-7 монослоя.

Разбиваем его на элементарные участки А – Б, Б – В, В – Г, Г – Д, Д – Е и Е – Ж по давлению (ΔP), газоотделению (ΔW) и продолжительности откачки ($\Delta\tau_b$), как показано на рис. 5. После этого на границах участков А, Б... Ж определяем величины газоотделения $W_A, W_B \dots W_{\text{Ж}}$, а также продолжительности вакуумирования молекул H_2O из каждого элементарного участка монослоя $\Delta\tau_{A-B}, \Delta\tau_{B-B} \dots \Delta\tau_{E-Ж}$. Далее рассчитываем средние значения газоотделения для таких участков:

$$W_{A-B}^{cp} = \frac{W_A + W_B}{2}; W_{B-B}^{cp} = \frac{W_B + W_B}{2}; \dots W_{E-Ж}^{cp} = \frac{W_E + W_{\text{Ж}}}{2}, \text{ м}^3 \text{ Па} \cdot \text{кг}^{-1} \text{ с}^{-1}. \quad (2)$$

Полученные результаты позволяют определить объемы для десорбированных молекул H_2O со всех элементарных участков монослоя по аналогии, например, с участком А – Б:

$$V_{A-B} = \frac{W_{A-B}^{cp} \cdot \Delta\tau_{A-B} \cdot 3600 \cdot 273}{760 \cdot 294 \cdot 133,3}, \text{ нм}^3 / \text{кг}. \quad (3)$$

Сложив их, получаем суммарный объем V_{Σ} для молекул H_2O , которые были десорбированы из монослоя изоляции ЭВТИ-7:

$$V_{\Sigma} = V_{A-B} + V_{B-B} + \dots + V_{E-Ж}, \text{ нм}^3 / \text{кг}. \quad (4)$$

Он оказался равным $153 \text{ нм}^3 / \text{кг}$.

Найденный аналогичным методом объем V_{Σ} для изоляции УСНТ-10 оказался равным $187 \text{ нм}^3 / \text{кг}$.

Рассчитанные по уравнению (1) с использованием полученных результатов V_{Σ} , а также посадочной площадки для молекул воды ω_0 (равной $13 \cdot 10^{-20} \text{ \AA}^2$ [1]) удельные поверхности S_y оказались равными для изоляций ЭВТИ-7 и

УСНТ-10, соответственно, 528 и 617 м²/кг. Большая на ~15 % удельная поверхность для изоляционных прокладок УСНТ-10 обусловлена использованием в ее структуре волокон из углеродных материалов для увеличения их адсорбционной способности к продуктам газоотделения.

Проведенные исследования показали, что применение в теплозащитных пакетах ЭВТИ на криостатах прокладок УСНТ-10 с большей удельной поверхностью (вместо ЭВТИ-7) обеспечивает получение в нем на ~30 % меньшего давления. Это обуславливает улучшение теплозащитных характеристик таких ЭВТИ и уменьшение потерь жидких криоагентов из криососудов.

Таким образом в данной работе показано, что необходимую важную характеристику для новых изоляционных материалов (какой является их удельная поверхность S_y) возможно установить из результатов проведенного для них исследования процессов вакуумирования $P(\tau_B)$ и газоотделения $W(\tau_B)$. Для этого из участка данных зависимостей, соответствующих откачке молекул H_2O из адсорбированного монослоя, следует определить их суммарный объем V_Σ , а затем и искомую для него удельную поверхность S_y .

Список литературы: 1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. – М.: Химия, 1976. – 512 с. 2. Гетманец В.Ф. Адсорбционно-диффузионная модель газовой выделенной вакуумных систем / В.Ф. Гетманец // Расчет и исследование криогенных систем. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 22 – 32. 3. Жунь Г.Г. Исследование десорбционно-диффузионных процессов вакуумирования и газоотделения материалов / Г.Г. Жунь // Вопросы атомной науки и техники. – 1998. – (Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»). – Вып. 1(2). – С. 22 – 30.

Поступила в редколлегию 21.05.12