

湿热、盐雾和霉菌对氧化铝纳米隔热材料的性能影响

王晓艳 胡子君 孙陈诚 王晓婷 宋兆旭

(航天材料及工艺研究所,先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076)

文 摘 以氧化铝纳米隔热材料为研究对象,开展了湿热、盐雾和霉菌对材料的性能影响研究。结果表明:湿热环境下,密度为 0.45 g/cm^3 的材料室温下热导率由 $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 增加到 $0.047 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$;盐雾环境下,热导率由 $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 显著增加到 $0.136 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$;霉菌环境下,热导率基本保持不变为 $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。分析了材料表面与上述环境的相互作用,发展了材料表面防潮技术。经防潮后的氧化铝纳米隔热材料疏水性显著提高,接触角均超过 90° 。再经贮存环境试验考核,发现材料基本不受湿热、盐雾和霉菌的影响。

关键词 湿热,盐雾,霉菌,热导率,防潮,纳米隔热材料

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2018.02.013

Effects of Moist Heat Environment, Salt Spray and Mycete on Nano Al_2O_3 Thermal Insulating Materials

WANG Xiaoyan HU Zijun SUN Chencheng WANG Xiaoting SONG Zhaoxu

(Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The effects of moist heat environment, salt spray and mycete on nano Al_2O_3 thermal insulating materials were studied. The results showed that the thermal conductivity of materials with density of 0.45 g/cm^3 increased from $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ to $0.047 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ at 25°C after moist heat test. The thermal conductivity of materials rapidly increased from $0.031 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ to $0.136 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ after salt spray test. The thermal conductivity of materials was kept constant after mycete test. The interaction between the material surface and the test environments was analyzed, and the technology of surface moisture resistance was developed at the material surface. After moisture resistance treatment, the hydrophobicity of the nano-alumina insulating material was significantly increased, the contact angle was more than 90° , and the properties of materials were not affected by moist heat environment, salt spray and mycete.

Key words Moist heat, Salt spray, Mycete, Thermal conductivity, Moisture resistant, Nano insulating material

0 引言

导弹作为一种高可靠性武器装备,必须在发射前采取各种措施在地面把潜在的缺陷减至最少^[1],贮存环境中的可靠性尤为重要^[2]。氧化铝纳米隔热材料以其耐高温能力强、热导率低、结构质量轻等优点有望作为热防护系统的隔热材料应用于导弹上^[3-9],

但长期贮存中,环境因素如:温度、湿度、腐蚀介质、气压、霉菌等可能导致材料性能发生变化^[10-13]。其中,文献[14-15]认为贮存环境的温度或湿度均会对产品的固有贮存失效率产生重要影响。本文探讨氧化铝纳米隔热材料在国内贮存典型环境,包括温度、湿度、腐蚀介质和霉菌种类,对材料性能影响主要涉及

收稿日期:2017-05-15

第一作者简介:王晓艳,1979年出生,博士,高级工程师,主要从事防/隔热材料研究工作。E-mail: wxydnwpu@163.com

隔热和力学性能的变化,并分析变化原因,进一步开展材料组织结构优化,旨在通过优化材料自身的组织结构,将贮存环境对材料热力性能的不利影响,降至最低,从而为决策部门提供订购生产、储存布局和使用维护的决策数据^[16-17]。

1 实验

1.1 原料

氧化铝纳米隔热材料(自制,主要成分为纳米氧化铝、陶瓷纤维和遮光剂)和防潮试剂(自制,主要成分为硅烷)。

1.2 试样制备

试验材料为纤维增强 Al_2O_3 纳米隔热材料,样品密度分别为 0.45 g/cm^3 和 0.60 g/cm^3 ,尺寸为 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 。防潮改进试验件,是通过引入防潮试剂,在材料表面连接有机基团的方式,并通过超临界干燥进行防潮处理,尺寸不变。

1.3 测试表征

采用扫描电镜观察试样的微观形貌(型号 A-POLLO 300-INCA ENERGY 350/SCG620);采用日本 EKO,根据热流计法测试材料的室温热导率。

依据 GJB150.9A—2009 标准进行湿热试验研究。其湿热变化曲线如图 1 所示,全程湿度控制在 $(95 \pm 5)\%$ 。本试验以 24 h 为一个循环周期,共进行了 10 个周期。

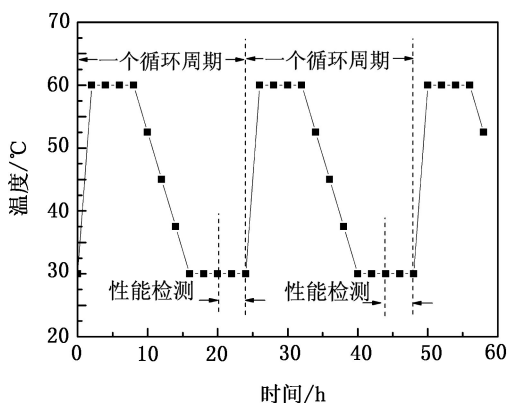


图 1 湿热测试图(1 个周期 24 h 内)

Fig. 1 Chart of moist heat test in a period of 24 h

根据 GJB150.11A—2009 进行盐雾试验,试验使用交替进行的 24 h 喷盐雾和 24 h 干燥两种状态共 96 h(2 个喷雾湿润阶段和 2 个干燥阶段)的试验程序。试验温度 $(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。调节盐雾的沉降率,使每个收集器在 80 cm^2 的水平收集区内(直径 10 cm)的收集量为 $(1 \sim 3) \text{ mL/h}$ 溶液。

根据 GJB150.10A—2009 开展霉菌试验。采用的菌种及编号分别为:黄曲霉 *Aspergillus flavus*(编号:AS3.3950)、杂色曲霉 *Aspergillus versicolor*(编号:AS3.3885)、绳状青霉 *Penicillium funiculosum*(编

号:AS3.3875)、球毛壳霉 *Chaetomium globosum*(编号:AS3.4254)、黑曲霉 *Aspergillus niger*(编号:AS3.3928),持续时间为 28 d。

上述的湿热、盐雾和霉菌试验,均在国家机械电子产品环境与可靠性质量监督检验中心的步入式环境试验箱中进行。

2 结果与讨论

2.1 湿热试验

在进行湿热试验之前,先初步测试了不同密度样品在 40°C 、90% 湿度,160 h 后的增重率。 0.45 g/cm^3 的 Al_2O_3 纳米隔热复合材料增重率为 4.5%, 0.6 g/cm^3 的 Al_2O_3 纳米隔热复合材料增重率为 4.6%,均有比较明显的增重现象。分析原因:氧化铝纳米隔热材料是由纳米颗粒和纳米孔隙构成的具有特殊的三维网络结构,氧化铝颗粒表面含有大量 $-\text{OH}$ 功能团,吸潮后会在表面形成一层“水膜”,大气中的 CO_2 、 SO_2 等气体会溶解在水膜中形成电解质,使材料性能下降。对于纳米隔热材料,一旦吸潮后,毛细管凝结,在与金属接触时,会使金属的临界湿度下降,从而促进金属的腐蚀。为了避免湿热给材料的储存等带来不确定的因素,需要对材料进行防潮处理。于是通过在材料表面连接有机基团 $-(\text{CH}_3)_n$,以实现防潮疏水的目的。防潮后样品的疏水效果非常明显,接触角均超过 90° ,且水滴不易在材料表面停留,水滴滚落处基本无肉眼可见痕迹。

湿热试验前后材料的性能变化如表 1 中所示。以 0.45 g/cm^3 的材料为例可以看出,材料未经防潮处理的情况下,增重 8.5%,热导率明显增加至 $0.047 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,增长了 51.6%;材料经防潮处理后,增重低于 1.0%,且 0.45 和 0.60 g/cm^3 材料热导率均不发生变化。

表 1 湿热试验前后材料的性能变化

Tab. 1 Change of material properties before and after moist heat test

样件	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	增重率 / %	室温热导率 / $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$
原始样件	0.45	-	0.031
未防潮	0.45	8.5	0.047
防潮	0.45	0.3	0.031
原始样件	0.60	-	0.034
未防潮	0.60	6.1	0.048
防潮	0.60	0.8	0.034

2.2 盐雾试验

根据盐雾试验的要求进行考核,试验后从外观上看材料基本未发生明显腐蚀效应。进一步分析材料宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 2 期

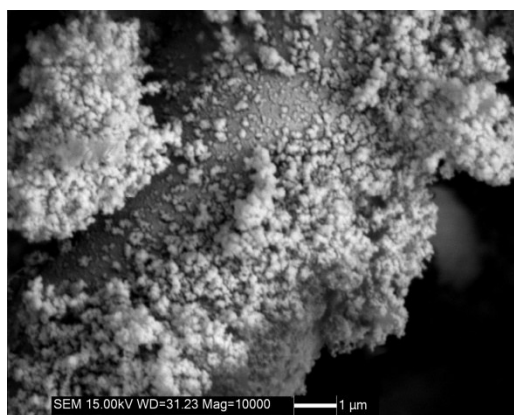
试验前后的质量和热导率变化,见表2。可以看出,材料在未经防潮处理的情况下,增重显著,2#试验件的增重率高达约43.5%,5#试验件的增重率达到约15.0%。两者对比可以看出,随着密度增加,增重率下降。对比热导率变化情况可见,未经防潮处理试验件的热导率上升非常明显,以0.44 g/cm³材料为例,其热导率增加了约3.4倍。材料经防潮处理后,增重

率明显下降,不同密度试验件均低于1.0%,且材料热导率基本与原始状态热导率一致。结合材料的微观形貌(图2)分析:防潮件经盐雾试验后,微观形貌基本无变化,仍能观察到多孔疏松纳米颗粒包裹纤维;未防潮件发生了非常显著的变化,纳米颗粒的分布明显减低,且被NaCl团团包裹,密实的NaCl的存在是材料热导率上升的主要原因。

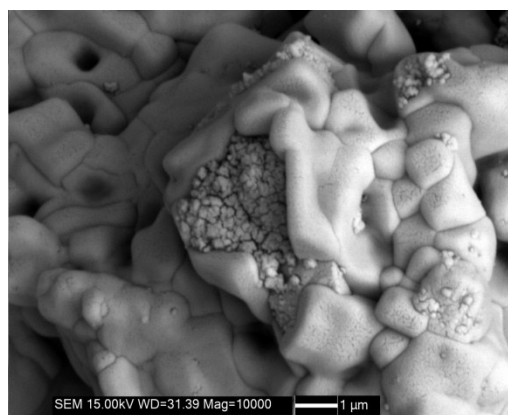
表2 盐雾试验前后材料的性能变化

Tab.2 Change of material properties before and after salt spray test

样件	密度 /g·cm ⁻³	质量/g		增重率 /%	室温热导率 /W·(m·K) ⁻¹
		试验前	试验后		
原始样件(1#)	0.45	202.5			0.031
未防潮(2#)	0.44	196.3	281.6	43.5	0.136
防潮(3#)	0.45	202.4	202.7	0.2	0.031
原始样件(4#)	0.60	271.2			0.034
未防潮(5#)	0.61	275	316.3	15.0	0.120
防潮(6#)	0.60	271.2	271.5	0.1	0.035



(a) 防潮后



(b) 防潮前

图2 盐雾试验后样品的SEM图

Fig.2 SEM image of samples after salt spray test

2.3 霉菌试验

按照GJB150.10A—2009条件进行霉菌试验,测试结果显示为1级,即存在分散、稀少或非常局限的霉菌生长。本项目中涉及的纳米隔热复合材料本质上是一种无机绝缘材料,不易产生原发性(指霉菌直接从材料或产品中获取营养物质)侵蚀;但是在产品制造、贮存和使用期间,其表面可能积聚或沾染尘埃、汗渍和其他污秽物,于是产生了局部非常局限的霉菌生长,进一步分析局部霉菌生长是否会对材料性能产生其他影响。材料防潮处理后和未经防潮处理的样品,材料均无明显增重现象,且经过室温热导率测试后,防潮试验件和未防潮试验件的热导率均无变化。可见,霉菌基本不会对氧化铝纳米隔热材料的隔热性能产生影响。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018年 第2期

3 结论

(1) 湿热环境会使未防潮的氧化铝纳米隔热材料的热导率上升,材料增重;而对防潮处理的试验件基本无影响。

(2) 盐雾环境会使未防潮的氧化铝纳米隔热材料的热导率显著上升,材料增重非常明显;而对防潮处理的试验件基本无影响。

(3) 霉菌环境对未防潮试验件和防潮试验件的影响均不显著,材料基本不增重,热导率也基本无变化。

对氧化铝纳米隔热材料进行表面防潮处理,能显著提高材料在复杂环境中的适应性。

参考文献

[1] 金恂叔. 航天器研制中的环境试验及其发展趋势

(上)[J]. 环境技术, 2001(5): 16~18.

[2] 朱冕, 王卫国, 吴昌. 某型空空导弹贮存寿命研究[J]. 国防技术基础, 2007(5): 40~44.

[3] 胡子君, 周洁洁, 陈晓红, 等. 氧化铝气凝胶的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2009, 5(28): 1002~1007.

[4] POCO J F, SATCHER JR JH, HRUBESH LW. Synthesis of high porosity monolithic alumina aerogels [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001, 285: 57-63.

[5] 高庆福, 张长瑞, 冯坚, 等. 氧化铝气凝胶复合材料的制备与隔热性能[J]. 国防科技大学学报, 2008, 4(30): 39~42.

[6] KIM S M, LEE Y J, JUN K W, et al. Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite [J]. Materials Chemistry Physics, 2007, 104(1): 56~61.

[7] HORIUCHI T, CHEN L Y, OSAKI T, et al. A novel alumina catalyst support with high thermal stability derived from silica-modified alumina aerogel [J]. Catalysis Letters, 1999, 58(2): 89~92.

[8] DORCHEH A S, ABBASI M H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1): 10~26.

[9] 高庆福, 张长瑞, 冯坚, 等. 低密度、块状氧化铝气凝胶制备[J]. 无机化学学报, 2008, 9(24): 1456~1460.

[10] 李正, 童小燕, 宋保维. 环境因素对产品贮存寿命影响的模糊确定方法[J]. 弹箭与制导学报, 2007, 3(27): 284~286.

[11] 陈万创. 环境条件对战术导弹贮存可靠性的影响[J]. 环境技术, 1995(2): 7-11.

[12] 阮金元, 阮新. 环境因素对装备影响机理分析[J]. 标准化报道, 1998, 19(5): 8-13.

[13] 赵庆军, 王宝孝, 蔡方平. 军用物资贮存环境条件分析研究[C]. 第三届国际可靠性、维修性、安全性会议, 1996.

[14] 陈迪, 周百里, 费鹤良. 导弹系统贮存可靠性预测的数学模型[J]. 宇航学报, 1996, 17(3): 51-57.

[15] 韩庆田, 刘梦军. 导弹贮存可靠性预测模型研究[J]. 战术导弹技术, 2002(3): 32-36.

[16] 牛跃听, 穆希辉, 杨振海. 自然贮存环境下某型控制舱贮存寿命评估[J]. 装备环境工程, 2014, 4: 7~11.

[17] 阮金元, 阮新. 物资贮存环境条件分类研究[J]. 标准化报道, 1999, 3(20): 8-13.



欢迎订阅 2018 年《宇航材料工艺》

《宇航材料工艺》(双月刊)创刊于 1971 年,是经国家科委和国家新闻出版署批准出版的国家级技术类期刊,中国科技论文统计用刊,中国中文核心期刊,已被国际宇航文摘《IAA》、美国化学文摘《CA》、金属文摘《METADDEX》、《中国期刊网》、万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国科学引文数据库》等多种文摘和数据库收录。2002 年在第二届国家期刊奖评比活动中,《宇航材料工艺》获百种重点期刊奖。

《宇航材料工艺》主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践,内容丰富,信息量大。除大量刊登学术类技术论文、研究报告、综述和专论外,还刊登新材料、新工艺、新产品及技术改造、技术革新、生产经验、国外科技、科技见闻、成果简介及会议信息等。

刊号 $\frac{\text{ISSN1007-2330}}{\text{CN11-1824/V}}$ 双月刊,全年 6 期,共 120 元/年 国外订价:120 美元/年

帐户名称:航天材料及工艺研究所 请注明:订阅《宇航材料工艺》

开户银行:工行东高地支行

帐号:0200006509008800374 税号:121000004000053103

邮汇:北京 9200 信箱 73 分箱《宇航材料工艺》编辑部。邮编:100076,电话:010-68383269

开发票需要以 word 文档提供以下信息:(1)地址(具体物业地址,不能是信箱)(2)电话(财务)(3)开户银行(4)帐户名称(5)帐号(6)税号(7)单位税务登记证书原件照片。

以上开票信息、邮寄邮编地址请发至邮箱,E-mail:rtao703@163.com。按本所财务规定信息不全者无法开具发票,财务部门每年 12 月 10 号至次年 3 月封账,不能开具发票,开账后可以补开。