

锆英石对纳米 SiO₂ 多孔绝热材料绝热性能的影响

封金鹏¹ 陈德平¹ 倪文¹ 高香珍¹ 胡子君²

(1 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 降低红外辐射传热是解决纳米 SiO₂ 多孔绝热材料高温绝热性能差的关键。本文探讨了锆英石作为红外遮光剂对纳米 SiO₂ 多孔绝热材料绝热性能的影响。结果表明:微米级锆英石的引入,可大幅降低红外辐射传热,显著提高材料高温绝热性能,当掺加 35% 锆英石时,可将材料 500℃ 时热导率从 0.119 W/(m·K) 降低至 0.053 W/(m·K)。同时对锆英石的红外遮光机理进行了探讨和分析。

关键词 锆英石, 纳米 SiO₂ 粉体, 遮光剂, 热导率

Effect of Zircon on Thermal Insulating Properties of Nano Silica Porous Thermal Insulating Material

Feng Jinpeng¹ Chen Deping¹ Ni Wen¹ Gao Xiangzhen¹ Hu Zijun²

(1 Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The reduction of radiation transfer is the key to improve thermal insulating properties of nano silica porous thermal insulating material at high temperatures. The effect of zircon on thermal insulating properties was investigated. The results show that the introduction of micro-zircon can greatly reduce IR radiation transfer and improve thermal insulating properties significantly at high temperatures. When zircon with mass ratio 35% is added, thermal conductivity can decrease from 0.119 W/(m·K) to 0.053 W/(m·K) at 500°C. In addition, the mechanism of IR opacification of zircon is also discussed and analyzed.

Key words Zircon, Nano silica powder, Opacifier, Thermal conductivity

1 前言

纳米 SiO₂ 多孔绝热材料是以非晶纳米 SiO₂ 粉体为基体材料,采用干法成型工艺制备而成的新型隔热材料。该材料具有轻质、孔隙率高、力学性能好、热导率低等优点,可广泛应用于冶金、建筑、化工和航天等领域^[1~2]。目前, Microtherm、Porextherm、Ego 等多家国外公司已成功开发出此类产品,国内尚没有此方面的公开报道。因此,纳米 SiO₂ 多孔绝热材料的研制不仅可以满足国内市场需求,也可为我国航天事业的发展提供可靠的技术支持。

纳米 SiO₂ 多孔绝热材料在较低的温度下使用时

绝热性能优异,但在中高温环境下热导率迅速攀升,绝热性能变差。究其原因,主要是因为在中高温环境下热量传递主要以辐射传热为主,而非晶态纳米 SiO₂ 粉末对 0.75~6 μm 波段红外热辐射几乎透明^[2~3]。本文以锆英石作为红外遮光剂,考察了锆英石对纳米 SiO₂ 多孔绝热材料绝热性能的影响。采用 XRD、TEM、热导率测定等方法对材料进行表征,并对锆英石红外遮光机理进行初步探讨。

2 实验

2.1 原料

实验采用的基体材料为无定形纳米 SiO₂ 粉末,比表

收稿日期:2009-09-20

基金项目:先进功能复合材料技术国防科技重点实验室基金资助(9140C56060C56)

作者简介:封金鹏,1979 年出生,博士研究生,主要从事纳米绝热材料研究工作。E-mail:goldminer@sina.com

面积为 (200 ± 25) m^2/g ;干燥减量 1%(100℃干燥 2 h);灼烧减量 4%(1 000℃灼烧 2 h);纯度 99.8%;悬浮液 pH 值 3.7~4.7(4%的水悬浊液);堆积密度 50 g/L 。纳米 SiO_2 颗粒本身较高的比表面能使其易发生团聚,团聚体粒径为微米级。因此,良好的分散是保证绝热材料优异性能的前提^[4~5]。由于具有较高的折射率和良好的热稳定性等特点,锆英石微粉已在红外反射涂层中得到广泛应用。本实验选用锆英石作为红外遮光剂,粒度分布如图 1 所示,平均粒径(X50)为 1.387 μm ,折射率 2.01,熔点 2 550℃。为了提高材料的力学性能,采用无碱超细玻璃纤维作为增强材料,纤维直径为 5~7 μm ,长度约为 5 mm。

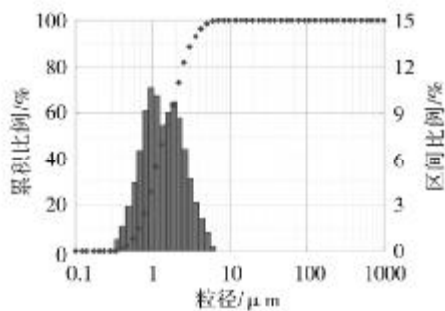


图 1 锆英石粒径分布图
Fig.1 Particle distribution image of zircon

2.2 制备工艺

纳米 SiO_2 多孔绝热材料采用干法成型工艺制备。首先采用 MJ-250 型高速分散设备将纳米 SiO_2 团聚体充分打散,分散均匀。随后加入锆英石和短切纤维,将三种原料充分混合均匀。混合时间不宜过长,因为过长时间的搅拌会将原本分散好的纤维重新缠绕在一起,导致分散效果变差。然后将分散好的物料经防回弹预处理后置入模具中压制成型,经 150℃ 热处理 2 h 后,纳米 SiO_2 多孔绝热材料即可制得。

2.3 性能表征

采用 JEM-200CX 透射电镜对材料微观结构进

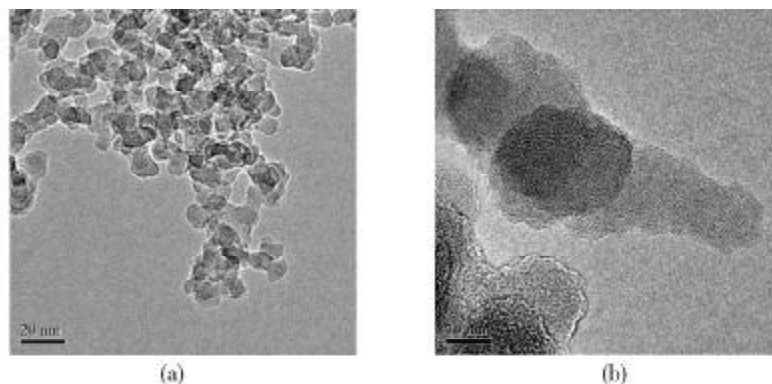


图 3 纳米 SiO_2 粉体 TEM 图
Fig.3 TEM images of nano silica powders

行表征,加速电压 200 kV,放大倍数 900~650 000 倍,倾转角 $\pm 25^\circ$;采用日本 MAC 公司 M21 超大功率 X 射线衍射仪(XRD)对材料高温烧结过程中晶相变化进行分析,最大功率 21 kW,测角仪半径 185 mm, 2θ 测角范围 $-60^\circ\sim 150^\circ$;采用日本 QTM-500 热导仪对材料进行热导率测量,测量误差小于 10%;背温试验设备为自制装置,热面由 1.5 kW 电炉供热,从电炉加热开始每隔 2 min 分别记录样品热面和冷面温度,当热面温度到达 500℃ 时恒温直至冷面温度恒定,继续读取冷面温度,以冷热面温差的大小来评价材料绝热性能的好坏。

3 结果与讨论

3.1 物相及微观结构分析

图 2 为纳米 SiO_2 粉体的 XRD 图,可以看出,在 2θ 为 21.5° 左右出现一个范围宽广的弥散峰,无尖锐的特征衍射峰出现,说明纳米 SiO_2 粉末为非晶态。无定形态的 SiO_2 粉末具有更高的服役温度,加之特有的纳米孔结构,因而纳米 SiO_2 多孔材料具有良好的绝热性能,可在较高的环境温度下使用。图 3 为纳米 SiO_2 粉体 TEM 图,从图 3(a)可以看出, SiO_2 粉末粒径均匀,较高的比表面能使颗粒之间相互团聚,呈链状分布。从图 3(b)可知,颗粒没有规则的外形,这也进一步验证了 XRD 的测试结果,单个颗粒的粒径约为 15 nm。

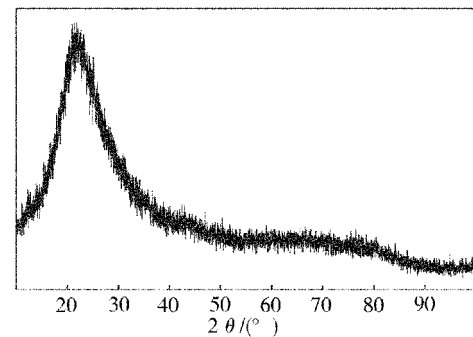


图 2 纳米 SiO_2 粉体 XRD 图
Fig.2 XRD patterns of nano silica powders

3.2 背温试验结果

背温试验用于直观地考察绝热材料绝热性能的优劣。本试验样品为无遮光剂试样和掺加 35% 锆英石试样, 样品厚度分别为 23 和 14 mm, 容重分别为 245 和 424 kg/m³。由图 4(a)可知, 当热面温度恒定在 500℃时, 无遮光剂试样冷面温度为 77℃, 冷热面温差为 423℃。由图 4(b)可看出当加入 35% 锆英石作为遮光剂后, 试样冷面温度 72℃, 冷热面温差为 428℃。两块试样隔热效果相当, 但无遮光剂试样却

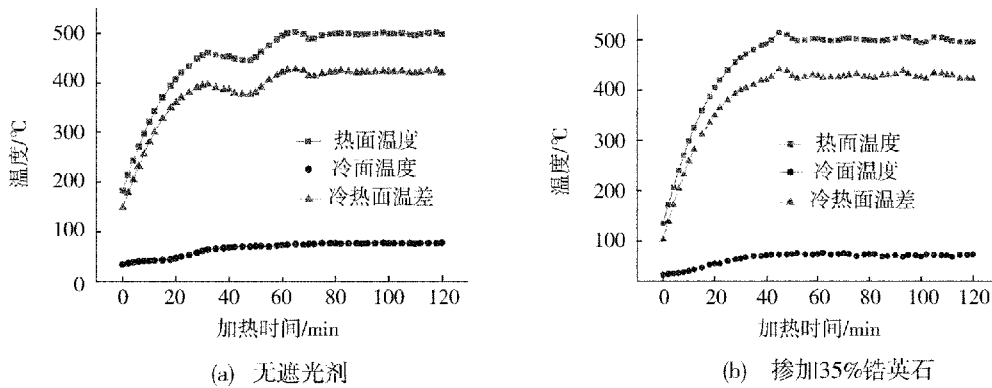


图 4 有无遮光剂试样背温试验曲线

Fig. 4 Back temperature measurement curves of samples with and without opacifier

3.3 热导率测定

采用热线法对无遮光剂试样和掺加 35% 锆英石试样进行热导率测定, 结果如图 5 所示。常温下, 两种样品的热导率分别是 0.033 和 0.036 W/(m·K), 锆英石的加入对材料的热导率影响不大。当温度升至 500℃时, 无遮光剂试样热导率骤升至 0.119 W/(m·K), 而掺加 35% 锆英石试样热导率仅为 0.053 W/(m·K)。由此可见, 锆英石的引入能显著降低纳米 SiO₂ 多孔绝热材料高温热导率, 这也进一步验证了背温试验的结果。

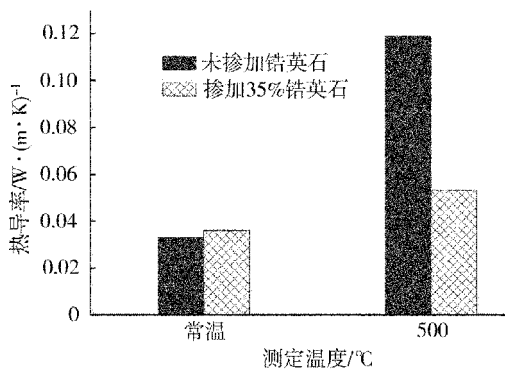


图 5 锆英石对试样热导率的影响

Fig. 5 Effect of zirconium on thermal conductivities of samples

从热量传递的机理上来说, 有三种基本热传递方式, 即热传导(导热)、热对流和热辐射, 通常情况下, 这三种热传递方式会同时存在^[6]。对于纳米 SiO₂ 多孔绝热材料而言, 本身的纳米孔洞结构大大限制了对

比掺加 35% 锆英石试样厚 9 mm。由此可见, 锆英石的加入能显著提高材料的高温绝热性能。另一方面, 锆英石的密度为 4.7 g/cm³ 远远高于纳米 SiO₂ 粉体, 致使材料容重增加, 如将此材料应用于航天器隔热材料, 会增加航天器的发射成本。同时, 大量固体颗粒的加入也会使材料固体热传导传热增加, 因此, 在保证锆英石在纳米 SiO₂ 体系中均匀分散的同时, 还应进一步优化锆英石加入量与材料绝热性能之间的关系。

流传热的发生, 材料内部热量传递主要以热传导和热辐射为主^[2,7]。在高温环境下, 辐射传热占总热传递的主导地位(图 6)。当加入锆英石后, 虽然会使热传导传热增加, 但其高折射率可将红外热辐射散射或反射, 从而大幅降低辐射传热, 因此, 材料总热导率会显著降低。由此可见, 对于红外透过率较高的绝热材料而言, 适当引入一些具有红外遮蔽效果的遮光剂不仅可以提高材料的高温绝热性能, 还可在一定程度上提高材料的最高使用温度。

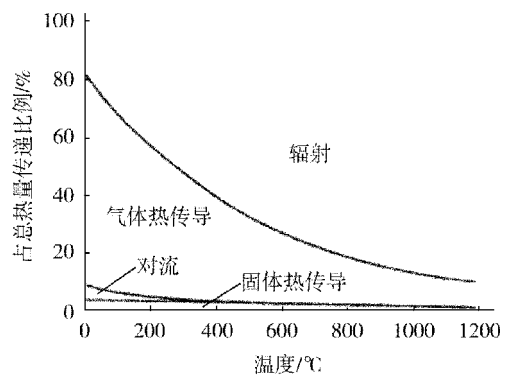


图 6 温度与热量传递关系 Rossland 模型曲线^[8]

Fig. 6 Rossland model curves of relation between temperature and heat transfer

4 结论

采用锆英石作为红外遮光剂, 通过干法成型工艺成功制备出纳米 SiO₂ 多孔绝热材料。利用 XRD 和 TEM 等表征方法研究了纳米 SiO₂ 粉体的物相及微

观结构,通过背温试验和热导率测定等手段考察了锆英石对材料高温绝热性能的影响,并对绝热机理进行了分析和探讨,得出如下结论:

(1)纳米 SiO_2 粉体为非晶态,单体直径约为 15 nm,较高的比表面能使其易发生团聚,因此,材料制备过程中应尽可能将其充分分散;

(2)背温试验和热导率测定结果表明,锆英石微粉的引入可显著提高材料的高温绝热性能;

(3)锆英石具有高折射率,可将红外热辐射散射或反射,从而大幅降低辐射传热,使材料总热导率降低,高温绝热性能提高。当掺加 35% 锆英石时,可将材料 500℃ 时热导率从 0.119 W/(m·K)降低至 0.053 W/(m·K)。

参考文献

- 1 封金鹏,陈德平,杨淑勤等. SiC 作为纳米 SiO_2 多孔绝热材料红外遮光剂的试验研究. 宇航材料工艺, 2009; 39(1): 38~40
- 2 高香珍. 纳米 SiO_2 绝热材料性能研究. 北京科技大学硕士论文, 2009

- 3 Kuhn J, Gleissner T, Arduini-Schuster M C et al. Integration of mineral powders into SiO_2 aerogels. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995; 186: 291~295

- 4 Makio Naito, Akira Kondo, Toyokazu Yokoyama. Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials. ISIJ International, 1993; 33(9): 915~924

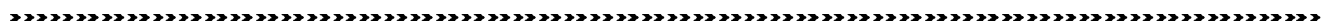
- 5 Hiroya Abe, Isami Abe, Kazuyoshi Sato et al. Dry powder processing of fibrous fumed silica compacts for thermal insulation. Journal of the American Ceramic Society, 2005; 88(5): 1359~1361

- 6 Holman J P. Heat transfer. Beijing: China Machine Press, 2008; 5~13

- 7 杨淑勤. 红外遮光剂在绝热材料中的应用及其作用机理. 北京科技大学硕士论文, 2008

- 8 Spinnler M, Winter E R F, Viskanta R et al. Theoretical studies of high-temperature multilayer thermal insulations using radiation scaling. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radioactive Transfer, 2004; 84: 477~491

(编辑 李洪泉)



(上接第 19 页)

- 3 Schmidt M, Schwertfeger F. Applications for silica aerogel products. J. Non-Crystalline Solids, 1998; 225(1): 364~368

- 4 Fricke J, Tillotson T. Aerogels: production, characterization and applications. Thin Solid Films, 1997; 297(1~2): 212~223

- 5 戚才军主编. 纳米建材. 北京: 化学工业出版社, 2003

- 6 杨德新编著. 气体分子运动论. 沈阳: 辽宁教育出版社, 1986

- 7 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Transport properties of gas in silica aerogel. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995; 186: 264~270

- 8 Earle H. Kennard. Kinetic theory of gases. New York and London: McGraw-Hill Book Company, Inc., 1938

- 9 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Mean free path and apparent thermal conductivity of a gas in a porous medium.

- ASME Journal of Heat Transfer, 1995; 117: 758~761

- 10 高本辉,崔素言. 真空物理. 北京: 科学出版社, 1983

- 11 Ziman J M. Electrons and phonons. London: Oxford University Press, 1960

- 12 Chen G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. Physical Review B, 1998; 57(23): 14958~14973

- 13 Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Geometric structure and thermal conductivity of porous medium silica aerogel. Journal of Heat Transfer, 1995; 117: 1055~1058

- 14 Lee O J, Lee K H, Yim T J et al. Determination of mesopore size of aerogels from thermal conductivity measurements. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002; 298: 287~292

(编辑 任涛)