

纳米孔硅质绝热材料

邓 蔚

(宜兴市百泰绝热材料公司 宜兴市 214264)

钱立军

(宜兴市百泰超级绝热材料中心 宜兴市 214264)

文 摘 介绍了纳米孔硅质绝热材料的绝热机理及发展概况,同时简要介绍其生产工艺,并对其主要物化性能、热学性能及其它应用特点作了较为详细的说明。

关键词 纳米孔,绝热,硅质气凝胶

Nanometer Porous Silica-based Materials for Thermal Insulation

Deng Wei

(Beta Heat-insulating Material Co. Yixing 214264)

Qian Lijun

(Beta Super Heat-insulating Material Center Yixing 214264)

Abstract This paper gives an introduction to the mechanism, developing history and the manufacturing process of nanometer-porous silica-based heat-insulating material. Its physical, chemical and thermal properties as well as characteristics in applications are also presented here.

Key words Nanometer-scale pore, Thermal insulation, Silica-based aerogel

1 概述

目前,超级绝热材料主要有两种:一种是真空绝热材料,另一种就是纳米孔绝热材料^[1]。超级绝热材料近几年发展明显加快,已成为有关绝热技术国际研讨会上关注的重点之一。

2 纳米孔绝热材料的发展历史及现状

处于静止状态的空气及大部分气体如二氧化碳、氮气等热导率都很低,但是由于它们的对流性能以及对红外辐射的透明性,决定了它们无法单独用作绝热材料。为此需要设计出一种结构来最大限度

地限制它们的对流性能及透红外性能,这种结构一般需采用一些固体材料来帮助实现。但是几乎所有的固体材料都具有比静止气体大得多的热导率,因此在实现这种结构时应尽量少使用固体材料。设想将这些空隙的大小限定到纳米数量级,则气体的传导及对流基本上得到控制,这类绝热材料的热导率低于静止的空气。

20世纪40年代,美国MONSANTO公司的Samuel Kistler先生将纳米孔结构模型首先在硅质气凝胶材料上变成现实。当时,他通过保留二氧化硅

收稿日期:2001-07-13

邓蔚,1958年出生,高级工程师,主要从事新型绝热材料的研究与应用开发工作

宇航材料工艺 2002年 第1期

— 1 —

颗粒在凝胶状态下的排列结构,成功制造了纳米孔型的绝热材料。这时的二氧化硅链结构围成了无数不大于空气分子自由程的纳米空间。

初期的纳米孔硅质绝热产品一直是以粉状材料提供的,直到后来才出现块状材料并应用于航天及核能等领域^[21]。

近几年来,绝热材料行业对纳米孔绝热产品愈来愈关注,生产工艺在不断地改进,产品成本明显地下降,应用范围也有了很大的发展。尽管如此,目前价格因素仍然是限制其在工业领域中大规模应用的主要障碍,因此降低生产成本,也是今后研发工作的主要方向之一。到目前为止,纳米孔绝热材料的最高使用温度在 1 050 左右,因此开发使用温度高于 1 050 的纳米孔绝热材料也是今后的科研任务之一。另外强度及抗水性能也待今后进一步提高。

3 纳米孔绝热材料的绝热机理

绝大部分绝热材料的传热主要有以下四个部分构成的:

- (1) 气体分子的热传导, Q_g ;
- (2) 气体的对流传热, Q_c ;
- (3) 固体材料的热传导, Q_s ;
- (4) 红外辐射传热, Q_r 。

因此总传热量为:

$$Q = Q_g + Q_c + Q_s + Q_r$$

相应地,总的表观热导率为:

$$= \lambda_g + \lambda_c + \lambda_s + \lambda_r$$

为了降低绝热材料的热导率,就需从以上四个方面入手对材料进行设计改造。纳米孔硅质绝热材料在这四个方面均有本质改善。

(1) 气体分子热传导的控制

根据分子运动及碰撞理论,气体热量的传递主要是通过高温侧的较高速度的分子向低温侧的较低速度分子相互碰撞,逐级传递能量。为了有效阻止这一过程发生,可以设想在温度梯度方向上建立一系列固体薄壁屏障,并使屏障间的距离小于气体分子的平均自由程。这样,气体分子将直接与屏障发生弹性碰撞而保留自己的速度与能量,无法参与热传递。通常,气体分子的平均自由程长度一般均在纳米级范围内,例如,0 时空气分子的平均自由程为 60 nm,所以可以称之为纳米孔。纳米孔硅质绝热材料中的二氧化硅微粒构架成的微孔尺寸均小于

这一临界尺寸,由此从本质上切断了气体分子的热传导。在上述情形下,热导率的计算可采用 Kaganer 公式,即:

$$\lambda_g = \lambda_{g0} / (1 + 2 \cdot K_n), \text{ 其中, } K_n = l_g /$$

式中, λ_{g0} 为气体传导热导率;

m 为质量因子;

K_n 为 Knudsen 数值;

l_g 为气体分子平均自由程;

为纳米孔平均直径,可用以下公式得到:

$$d = 2 \cdot \lambda / 3(1 - \lambda)$$

λ 为空隙率;

d 为固体颗粒直径。

对于纳米孔硅质绝热材料: $d = 10 \text{ nm}$;

$\lambda = 0.9$, 在标准气压下 $\lambda = 60 \text{ nm}$;

$K_n = 1.2$ 。

图 1 为一种理想的二氧化硅微粒构架模型。

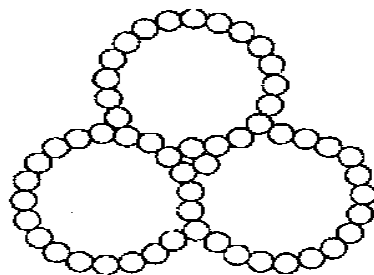


图 1 理想二氧化硅微粒构架模型

Fig. 1 Structure model of SiO₂ particles in ideal aerogel

(2) 气体对流传热

只要包围气体的微孔足够小,气体就无法进行对流传热,纳米级孔就可有效地控制气体的对流。通常温度愈高,微孔内的温度梯度愈陡,则阻断对流传热所需的临界孔径就愈小,因此对于纳米孔绝热材料, $\lambda_c = 0$ 。

(3) 固体材料的热传导

为了最大限度地降低固体材料的热传导,作为气体屏障的固体薄壁应尽量地薄。按直径 60 nm 的薄壁球形作为理论计算模型,如果将固体体积分数控制在 5%,那么,球形薄壁的厚度应控制在 2 nm 左右。硅质气凝胶就基本接近于这一理论模型,而且值得一提的是,据测定,硅质气凝胶的固体热传导率

比其在玻璃态时要低 2 至 3 个数量级,因此硅质气凝胶固体本身也具有极低的热传导。

对于纳米孔硅质绝热材料,可通过球形颗粒接触点传热的模型进行热导率推算:

$$\lambda_s = N (1 - \lambda_{sm})^2 \lambda_{sm} / r$$

其中,固体热导率 λ_{sm} 可由以下公式计算:

$$\lambda_{sm} = C_v v l_p \rho / 3$$

式中: N 为相邻颗粒平均接触点数量;

r 为接触半径;

λ_{sm} 为固体热导率;

r 为颗粒半径;

C_v 为固体比热容;

v 为固体声子速度;

l_p 为固体声子平均自由程;

ρ 为固体声子密度。

因石英的热导率 λ_{sm} 为 $1.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 根据电镜测算纳米孔硅质绝热材料的相关参数为: $r = 5 \text{ nm}$; $N = 1.16$; $\lambda_s = 0.007 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 由此得到纳米孔硅质绝热材料的 $\lambda_s = 0.007 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, 这一数值也可用实验方法在真空条件下测定,这时 $\epsilon_g = 0$, $\lambda = a + bT^3$, T^3 为红外辐射传热部分,因此在 $T - \lambda$ 曲线中,与 λ 轴的相交点即为 λ_s 。

(4) 红外辐射传热

绝大多数传统绝热材料均对红外光具有良好的透明性,当冷、热面温差在 100°C 以上时,这种传热将占主导地位。而且随着温度的提高,这种趋势将更为显著(根据玻耳兹曼定律,红外辐射传热量随温度的四次方增长),因此绝大多数绝热材料的热导率—温度曲线随着温差的升高,曲线斜率愈来愈陡。

对于硅质气凝胶,红外光与可见光的比湮灭系数可达 100 以上,对光的折射率也接近于 1,因此,在常温下硅质气凝胶具有较好的透光性,对红外光有较好的遮蔽作用,具有明显的透明绝热材料特点(透光而不透热)。但是硅质气凝胶对高温近红外热辐射具有较好的透明性,所以为了降低材料的辐射传热,就需进行遮蔽红外辐射的改性。

对于硅质纳米孔绝热材料

$$\lambda_r = 16 n^2 T^3 / [3 e(T)]$$

其中: n 为平均折射率;

$e(T)$ 为 Stefan-Boltzmann 常数;

宇航材料工艺 2002 年 第 1 期

T 为绝对温度;

$e(T)$ 为比湮灭系数。

综上所述,纳米孔硅质绝热材料独特的结构及性能,使其组成表观热导率的四个分项热导率的值均降到了很低的水平,所以纳米孔硅质绝热材料在其使用温度范围内均具有优异的绝热性能^[3,4]。

4 纳米孔硅质绝热材料的生产工艺

目前,纳米孔硅质绝热材料的主流生产工艺主要有两种。

4.1 Kistler 法

该工艺采用的原料主要有三类。

(1) 硅质原料,主要引进二氧化硅成分。用于本工艺的典型硅质原料有:有机硅化合物(如正硅酸乙酯);硅溶胶;水玻璃等。

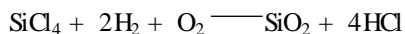
(2) 溶剂性原料,主要是一些醇类溶剂(如乙醇等)。

(3) 凝胶催化剂,用于控制凝胶化时间(如一些无机酸)。

首先将硅质原料与溶剂性原料充分混合,用无机酸作为凝胶催化剂调节凝胶时间。在完成凝胶化后,经过适当的陈化处理,再将该凝胶物质进行超临界干燥,即将硅凝胶加热到所含醇类物质的临界温度及压力,在无表面张力的超临界状态下,进行干燥,以气相来代替原有的液相,最后获得具有开链结构及纳米孔径的硅质气凝胶,这是一种目前世界上密度最轻的固体材料,其密度范围为 $0.003 \text{ g/m}^3 \sim 0.35 \text{ g/m}^3$ 。只要工艺控制适当,孔径大小合适、均匀,采用本工艺可生产出类似玻璃的透明绝热材料。由于醇类物质属于易燃易爆的危险品,在高温、高压的临界条件下极易发生爆炸危险,因此目前已用液态 CO_2 作为溶剂,替代醇类材料,使得该工艺更易实现、更安全^[5]。

4.2 焚烧法

焚烧法是生产“硅灰”的一种普遍生产工艺,它采用的原料主要是一些有机硅化合物,如四氯化硅等。有机硅化物的焚烧过程是在氢气保护下进行的,其焚烧过程的化学反应为:



由此生成的 SiO_2 颗粒聚集成链状体,并通过氢键将其硅烷醇基团结合成立体网状结构(见图 2)。

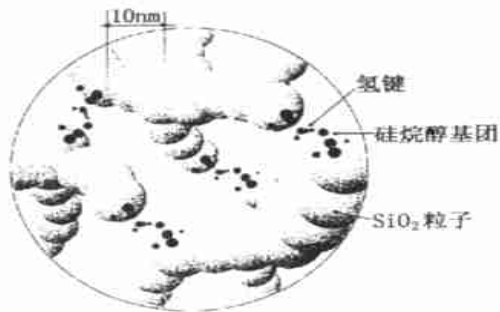


图2 硅质气凝胶微观网络

Fig.2 Micro-net of silica-based aerogel

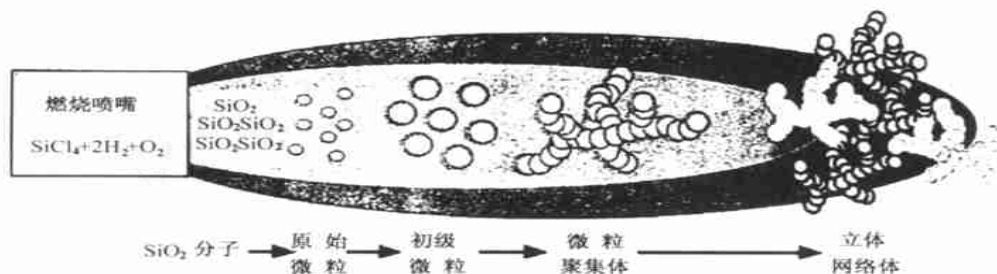


图3 焚烧中纳米孔的形成过程

Fig.3 Forming process of nanometer-scale pores in flames

此外,纳米孔硅质绝热材料还可以采用以下的“一步法”制造工艺:首先将硅质原料与溶剂性原料按规定配方充分混合(期间可加入一定的水来调节浓度),再将该混合物与红外遮蔽剂、增强剂按一定比例快速搅拌混合,在其均匀混合分散后,加入适量的催化剂来控制凝胶时间,然后立即将此浆料倒入模具中,进行快速凝胶化,将此凝胶经适当的陈化后,放入有高压釜组成的超临界干燥装置内进行干燥处理,最后即获得纳米孔硅质绝热产品,该工艺实际上是 Kistler 法的延伸使用。

5 纳米孔硅质绝热材料的主要性能

5.1 热学性能

- (1) 使用温度范围: - 190 ~ 1 050 。
- (2) 热导率: $0.020 \text{ W/m} \cdot \text{K} (T_m = 0)$;
 $0.024 \text{ W/m} \cdot \text{K} (T_m = 200)$;
 $0.029 \text{ W/m} \cdot \text{K} (T_m = 400)$ 。

图4是纳米孔硅质绝热产品与传统绝热材料的热绝热效果对比,可以看出,随着使用温度的提高,纳米孔硅质绝热材料的热绝热优势将更加明显^[6~9]。

由于这种结合力本身对液态水很敏感,所以当有水的作用时,这种结合易被支解,而使纳米孔结构塌陷。在焚烧工艺中,“硅灰”的微观形成过程见图3。通过一定的制品成型工艺,可将“硅灰”制成各种形状的绝热产品。

上述工艺获得硅气凝胶或“硅灰”即可用作下一步制品成型工艺的原料。纳米孔硅质绝热材料的成型工艺使用的原料有:硅质气凝胶或“硅灰”、红外遮蔽剂及其它添加剂。将上述原料按一定比例混合,再经有关制品成型工艺即可获得最终成品。

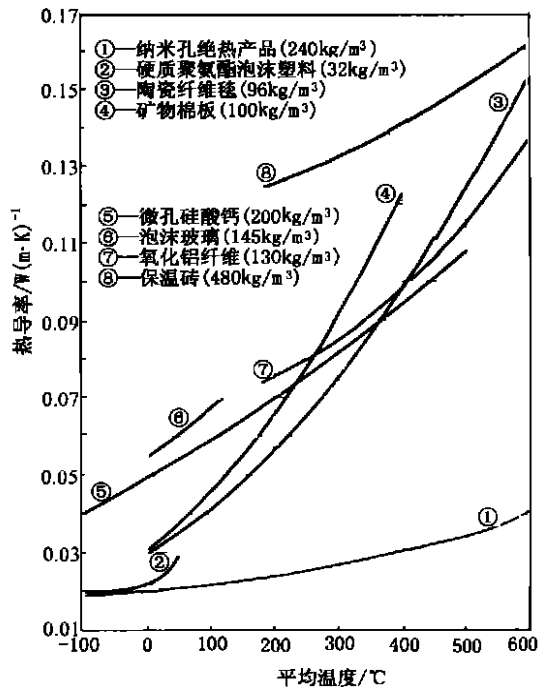


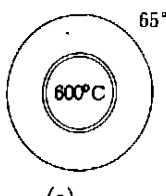

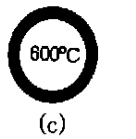
图4 纳米孔绝热产品热导率及其对比

Fig.4 Thermal conductivity of different insulation materials

表 1 为在 150 mm 管道上用矿物棉材料绝热与用纳米孔硅质绝热材料绝热的等效对比(管道温度 600)。

表 1 等效绝热效果对比

Tab. 1 Comparison of equivalent insulation results

| 等效绝热结构 (热面温度 600℃) | 金属管直径 /mm | 绝热管直径 /mm | 绝热层厚度 /mm | 冷面温度 /℃ | 散热损失 /W·m ⁻¹ | 相对绝热 体积 |
|---|--------------|--------------|--------------|------------|----------------------------|------------|
| 矿物棉绝热  (a) | 150 | 310 | 80 | 65 | 480 | 1 |
| 纳米孔硅质绝热材料绝热 表面温度等效散热损失等效  (b) | 150 | 200 | 25 | 65 | 340 | 0.24 |
|  (c) | 150 | 182 | 16 | 86 | 480 | 0.14 |

(3) 红外光反射性:纳米孔硅质绝热产品对各种波长红外光的反射率见图 5。图 5 显示了纳米孔硅质绝热产品几乎是一种完美的红外光反射器。

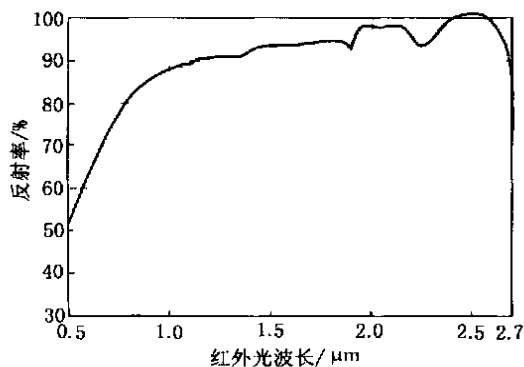


图 5 纳米孔绝热产品的红外光反射率

Fig. 5 IR spectrum of nanometer-porous heat-insulating material

5.2 加热线收缩率

加热线收缩率也是衡量绝热产品最高使用温度的重要指标。纳米孔硅质绝热产品的加热线收缩率在高温下趋稳的时间相对较长。表 2 为某种纳米孔

硅质绝热产品在 1 000 h 下各时间段的加热线收缩率。

表 2 某种纳米孔硅质绝热产品的加热线收缩率

Tab. 2 Linear shrinkage of heating for a kind of nanometer-porous silica-based material

| 恒温时间 /h | 加热线收缩率 / % |
|------------|---------------|
| 24 | 0.28 |
| 168 | 0.79 |
| 336 | 1.73 |
| 672 | 2.75 |
| 1 008 | 4.10 |

预计要在大约 800 h 后,这种纳米孔硅质绝热产品的加热线收缩率才能达到基本的稳定。

5.3 电学性能

纳米孔硅质绝热材料的基本电性能主要取决于材料中的含水量,含水量愈高,则电阻愈低。据两个预埋在纳米孔硅质绝热块内相距 5 mm 的电极测定,当湿含量为 1.5 %时,电阻为 10 000 M ;湿含量为 3.0 %时,电阻为 100 M ;湿含量为 6.0 %时,电

阻为 1 M。通常纳米孔硅质绝热材料的湿含量低于 3%，具有很好的绝缘性。纳米孔硅质绝热材料在各种温度下的击穿电压见图 6(测试电极间距为 2 mm)。

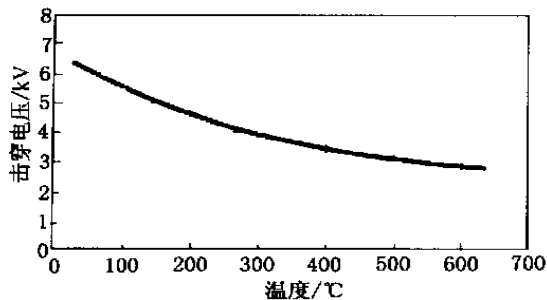


图 6 纳米孔绝热产品击穿电压与温度的关系

Fig. 6 Relations between breakdown voltage and temperature

5.4 应力腐蚀效应

绝热材料在与奥氏体不锈钢高温接触使用时,应严格控制绝热材料中的氯离子含量,防止氯离子在不锈钢应力集中处富集而产生应力腐蚀破坏。如果,材料中同时含有游离的 Na 离子及 SiO₃ 离子,那么在一定程度上将抵消部分氯离子的应力腐蚀效应。纳米孔硅质绝热材料本身含有一定量的 SiO₃ 离子,因此发生应力腐蚀效应的可能性很低。尽管如此,在生产及使用过程中也应尽量避免氯离子的引入。图 7 提供了一种判断绝热材料在与奥氏体不锈钢高温接触时是否安全的参考图表。其中,“×”表示某些典型纳米孔硅质绝热材料所在的位置。

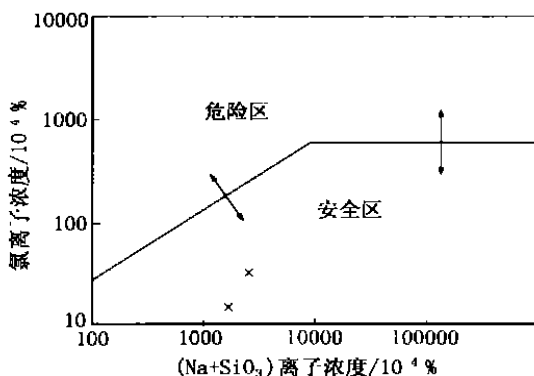


图 7 应力腐蚀效应的参考判断图

Fig. 7 Reference figure for stress corrosion effect

6 纳米孔硅质绝热材料的主要产品及其应用

为了满足各种应用需求,纳米孔硅质绝热产品

形式的多样化、系列化也是近几年来纳米孔硅质绝热材料发展的一大特点,按照产品的性能特点,大致可分为五类。

(1) 标准型

典型的标准型纳米孔硅质绝热产品价格适中,最高使用温度一般为 950。

(2) 高温型

在原料中加入一些能改善制品加热线收缩率的添加剂,就可得到由标准型改性而成的高温型纳米孔硅质绝热产品,其最高使用温度一般为 1 025。

(3) 防水型

由于硅质纳米孔结构具有亲水性,而且水的进入可直接导致绝热性能的恶化,因此,在一些可能与水接触的使用场合就需选用具有防水功能的纳米孔硅质绝热产品。

(4) 高温防水型

高温防水型是通过对高温型纳米孔硅质绝热材料进行防水改性而获得的。

(5) 优化型

优化型纳米孔硅质绝热产品的强度指标及使用温度均比标准型有所改进,其短时间使用温度可达 1 200,长期使用温度达 1 000。此外,由粉尘引起的矽肺危害也比其它产品明显降低。

与传统绝热材料相比,纳米孔硅质绝热材料可以用更轻的质量、更小的体积达到等效的隔热效果。这一特点在航空、航天应用领域具有举足轻重的优势。例如,飞机上记录飞行状况数据的黑匣子已用该材料作为隔热层,英国“美洲豹”战斗机的机舱隔热层采用的也是该材料,另外,它还可以用于高温燃料电池的隔热层。美国 NASA 在“火星流浪者”的设计中,也用过硅质气凝胶材料作为保温层,用来抵挡火星夜晚 - 100 以下的超低温^[10]。在国内我们也将该材料成功应用于高能粒子加速器上的隔热。

纳米孔硅质绝热产品可以用多种机械方法进行加工,也可以用激光切割来获得更为精密的尺寸形状。在应用中,如果遇到只能用两块以上绝热产品才能覆盖绝热面的情况,应尽量采用两层或两层以上的绝热结构,并保证相邻的层内接缝相互错开,尽量避免“热桥”的产生。对于应用温度超过纳米孔硅质绝热产品规定温度的场合,可与陶瓷纤维等制品配合使用。此外也可以与其它绝热材料如微孔硅酸

钙、泡沫玻璃等组成复合绝热结构,以提高绝热工程的经济性。

参考文献

- 1 Field Alan. Super-insulation from sand. Building services: The CIBSE Journal, 1994; 16(10): 45 ~ 46
- 2 Boeing to evaluate frozen smoke gel. Flight international, 1994; (12): 20
- 3 Bütner D, Fricke J, Krapf R, Reiss H. Measurement of the thermal conductivity of evacuated load-bearing, high-temperature powder and glass board insulations with a 700 × 700 mm² guarded hot-plate device. In: Proc. 8th Eur. Conf. Thermophys. Prop., Badern-Baden, 1982
- 4 Kaganer M G. Thermal insulation in cryogenic engineering. In: Israel Progr. Sci. Transl., Jerusalem, 1969
- 5 Rautiainen L. Transparent thermal insulations (TIM): performance properties. In: Espoo, Finland: Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Building Materials Laboratory, 1992: 29

- 6 Battelle develops insulator with better R-values than CFC foams-Battelle-Columbus Labs: develops silica-based aerogel made up 95 % by air. Air conditioning heating & refrigeration news, 1991; (5): 4

- 7 Hunt Arlon J, Jantzen C A, Cao W. Aerogel: a high performance insulating material at 0.1 bar. In: Insulation materials: testing and applications, Gatlinburg, TN, Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials, 1001. 1992: 455 ~ 463

- 8 Reim M. Highly insulating aerogel glazing for solar energy usage. In: Proc. 6th ISA, Albuquerque, 2000

- 9 Gesele G, Linsmeier J, Drach V, Fricke J, Arens Fischer R. Temperature-dependent thermal conductivity of porous silicon. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 1997; 30: 2 911 ~ 2 916

- 10 Fricke J, Emmerling A. Aerogels recent progress in production techniques and novel applications. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998; 13: 299

(编辑 李洪泉)

辐射交联热缩制品

本成果研制的产品是采用聚烯烃材料加入添加剂热塑成型,经高能电子辐照处理后,加工定型制成。辐射交联热缩套管具有热缩性能,当加热到一定温度时,可收缩到原来挤塑时的形状和尺寸,即产生“记忆效应”。加工方便,质量优异,成本低廉,节省能源,没有污染。

产品热缩温度为 115 ~ 130 ;使用温度为 - 55 ~ 80 ;脆化温度为 - 70 ;耐电压强度 > 15 kV/mm · min;体积电阻率 > 5.42 × 10¹⁶ cm;抗张强度(23) > 15.68 MPa;极限伸长率(23) > 400 %;纵向收缩率 < 10 %。辐射交联热缩制品可广泛应用于航天、航空、电力、通讯、化工、石油、矿山、铁路和家用电器等方面。在线缆接续密封、绝缘、防潮、防腐蚀、护套集束保护等方面改变了传统缠包工艺。

新型导热绝缘胶

本成果研制的导热绝缘胶,利用分子原子结构与导热绝缘的内在联系,选用多种高分子化合物和对导热绝缘的填料进行物化处理,再经精确配制而成。本产品既导热又绝缘,热导率 > 37.1 W/m · K,体积电阻率 > 10¹⁴ cm;抗电强度 > 25 kV/mm;粘结强度 > 2 MPa;工作温度为 - 55 ~ 250 。室温固化成型,时间一天,操作方便。

本产品与一般导热胶相比,热导率高 4~5 倍,接近国外加银粉的导电胶,绝缘性能高出国内外同类产品 5~10 倍。可广泛应用于电子元器件生产,元器件与印刷电路板组装,集成块、大功率管、磁场线圈及它们的组装,表面安装技术、微包装技术及家用电器等。经航天、航空、电子、科研与院校院所众多单位使用,效果良好,受到用户好评。使用该胶,可明显提高元器件的功率,延长寿命,缩小体积、质量达 50 %,节电、降低成本,经济效益和社会效益十分可观。

· 李连清 ·