

文章编号: 1001- 2486(2008) 04- 0039- 04

氧化铝气凝胶复合材料的制备与隔热性能*

高庆福, 张长瑞, 冯 坚, 武 伟, 冯军宗
(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘 要: 以仲丁醇铝为先驱体, 采用溶胶- 凝胶工艺制备氧化铝溶胶, 并将其与无机陶瓷纤维毡复合经超临界流体干燥得到氧化铝气凝胶隔热复合材料。利用扫描电子显微镜 (SEM) 和氮气吸附等方法对样品微观结构进行分析, 利用热平板法对材料的隔热性能进行测试, 并分析了氧化铝气凝胶隔热复合材料隔热机理。研究表明: 与氧化硅气凝胶相比, 氧化铝气凝胶具有更好的耐高温性能, 经 1000℃ 热处理后仍然能够较好地保持其纳米多孔结构; 将气凝胶与纤维复合后, 充分发挥了氧化铝气凝胶优良的隔热特性, 使得复合材料的隔热性能较纯纤维毡有了明显的改善, 其热面温度 1000℃ 时导热系数为 0.0685 W/m·K。

关键词: 溶胶- 凝胶; 氧化铝气凝胶; 复合材料; 隔热性能; 导热系数

中图分类号: TQ263 文献标识码: A

Preparation and Thermal Performance of Alumina Aerogel Insulation Composites

GAO Qing-fu, ZHANG Chang-ni, FENG Jian, WU Wei, FENG Jun-zong

(College of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: Alumina aerogel thermal insulation composites were prepared by sol-gel and supercritical drying process, using aluminum sec-butoxide as precursor, and ceramic fiber as reinforcement. The microstructures were characterized by nitrogen adsorption experiments and scanning electron microscope (SEM), and the thermal insulation property was tested by hot plate method. The mechanism of thermal insulation of alumina aerogel composites was analyzed. The results show that, compared with silica aerogel, alumina aerogel can withstand even 1000℃ calcinations but still keeps the porous network. When alumina aerogel is introduced into the ceramic fiber, due to the excellent thermal resistance property of alumina aerogel, the thermal insulation property of composites is evidently improved, and the thermal conductivity of composites is 0.685 W/m·K at 1000℃.

Key words: sol-gel; alumina aerogel; composite; thermal insulation; thermal conductivity

随着航天航空事业的发展, 高温隔热领域如可重复使用的航天飞行器等, 对隔热材料的要求越来越苛刻。传统的耐火纤维, 如硅酸铝或莫来石纤维毡在高温段隔热效果已经不能满足实际应用的要求。因此, 利用纳米技术开发气凝胶隔热复合材料已成为目前研制高效隔热材料的主要方向。这是因为, 气凝胶材料由于具有高的孔隙率、纤细的纳米多孔网络结构, 能够有效抑制热传导和热对流, 被认为是目前隔热性能最好的固体材料^[1-3]。目前研究和应用比较广泛的是氧化硅体系的气凝胶复合材料^[4-6], 但是氧化硅气凝胶高温稳定性差, 长期使用温度不高于 650℃, 因而难以在更高使用温度环境下应用。因此, 寻求耐高温的气凝胶隔热复合材料是国际上研究的主要方向。在众多的气凝胶中, 氧化铝气凝胶热导率低 (30℃、大气压时热导率仅为 0.029W/m·K, 800℃、大气压时热导率仅为 0.098W/m·K)^[7], 是制备耐高温隔热材料的理想材料。但是, 单纯氧化铝气凝胶和其他气凝胶一样存在力学性能差的问题, 难以直接应用于隔热领域。因此, 采用纤维增强氧化铝气凝胶是改善氧化铝气凝胶力学性能的一种重要方法。

* 收稿日期: 2008- 03- 01

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助项目

作者简介: 高庆福 (1981-), 男, 博士生。

1 实验部分

1.1 氧化铝溶胶的制备

以仲丁醇铝(aluminum sec-butoxide)、乙醇(EtOH)、去离子水为原料,以冰醋酸为催化剂制备氧化铝溶胶。首先将一定量的仲丁醇铝与低于化学计量比的水按比例混合于乙醇中,恒温 60℃ 搅拌一段时间后,溶胶逐渐由混浊变澄清,待溶胶冷却至室温后,加入一定量的冰醋酸、甲醇和水混合液,即得到氧化铝溶胶。

1.2 氧化铝气凝胶隔热复合材料的制备

将一定体积分数的陶瓷纤维毡与氧化铝溶胶充分混合,得到纤维复合氧化铝溶胶混合物,待其凝胶后,以醇溶剂为干燥介质进行超临界干燥即可得到氧化铝气凝胶隔热复合材料。

1.3 测试方法

采用马弗炉对氧化铝气凝胶进行 1000℃ 热处理 2h 表征耐温性能;用 Autosorb-1 型静态体积吸附分析仪测试气凝胶的比表面积和孔径分布;用 Siron-200 场发射扫描电镜对氧化铝气凝胶及其复合材料微观形貌进行表征;用 SIEMENS D500 型 X-射线衍射仪(Cu K α = 0.5046 nm) 分析气凝胶的晶态结构;用热平板法(Hot plate method, 测试仪器: PBD-12-4Y/P 平板导热仪;样品尺寸: Φ 180mm \times 20mm) 测量材料在不同温度下的导热系数。其原理是:通过冷却水计算热流量 q ,并测量出样品的传热面积 S ,利用公式 $q' = q/S$ 计算热流密度 q' (W/m²),用热电偶测量冷热面温差 ΔT (°C),测量出样品厚度 Δx (m),由傅立叶一维导热定律 $q' = k \Delta T / \Delta x$ 求出样品热导率 k (W/m·K)。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝气凝胶微观结构分析

图 1 为 1000℃ 热处理前后氧化铝气凝胶 SEM 照片,可以发现,热处理后的氧化铝气凝胶仍有较为完整的多孔网络结构,网络颗粒大小均匀,且这些颗粒相互连接、堆积并连成网络,形成大量的孔洞,没有出现严重的网络结构塌陷或颗粒团聚现象。经 BET 测试发现,氧化铝气凝胶在 1000℃ 热处理后比表面积仍有 175.7m²/g,而氧化硅气凝胶比表面积则接近为零^[8]。这主要是由于超临界干燥后氧化铝气凝胶为多晶态网络结构(如图 2 所示),而氧化硅气凝胶则为无定形态^[8],研究认为^[7],氧化铝气凝胶的多晶结构是其在高温下仍具有较高比表面积的主要原因。因此,氧化铝气凝胶在高温隔热方面更具优势。

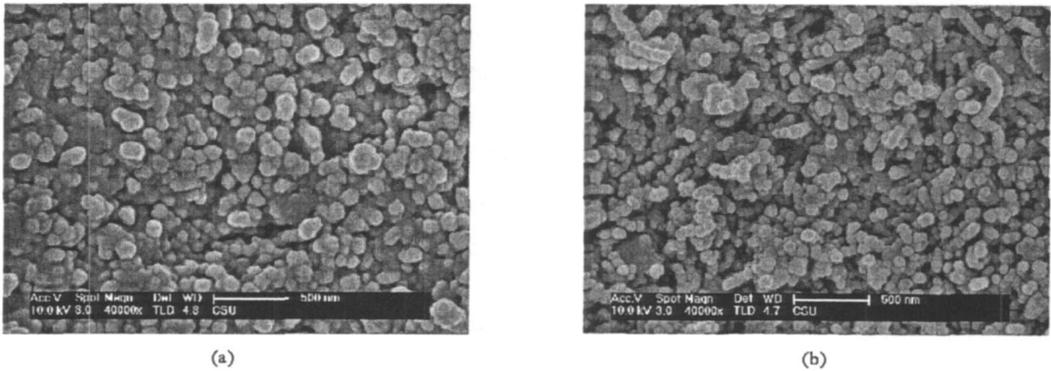


图 1 超临界干燥(a)及 1000℃ 热处理后(b)氧化铝气凝胶 SEM 图

Fig. 1 Microstructures of alumina aerogel after supercritical drying (a) and 1000℃ heat treatment (b)

2.2 氧化铝气凝胶复合材料隔热性能分析

为了直观比较某纤维毡与氧化铝溶胶复合前后材料隔热性能的差异,在相同外界环境下,采用热平板法测试了两种材料在不同热面温度下的隔热性能,结果如图 3 所示。由图可知,200℃ 氧化铝气凝胶

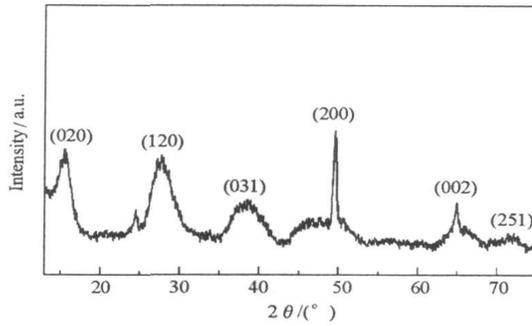


图2 超临界干燥后氧化铝气凝胶 XRD 谱图

Fig. 2 XRD pattern of alumina aerogel after supercritical drying

隔热复合材料的导热系数与纯纤维毡的相差不大,但随着温度的升高,纯纤维毡的导热系数快速升高,从200℃的0.029 W/m·K上升到1000℃的0.127 W/m·K;而氧化铝气凝胶隔热复合材料的导热系数上升相对较为缓慢,其热面温度1000℃时导热系数为0.0685 W/m·K。这表明氧化铝气凝胶隔热复合材料中气凝胶对气体对流和红外辐射的阻隔作用都相当明显,隔热性能得到了很大的提高。

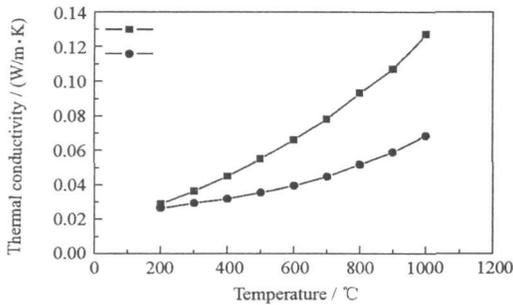


图3 氧化铝气凝胶复合材料与陶瓷纤维毡在不同热面温度的导热系数

Fig. 3 Thermal conductivities of alumina aerogel composites and ceramic fiber felt at different temperatures

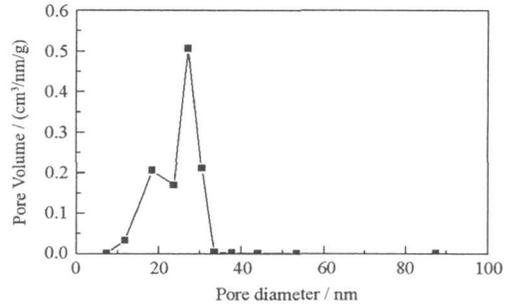


图4 超临界干燥后氧化铝气凝胶孔径分布曲线

Fig. 4 Pore size distribution of alumina aerogel after super critical drying

一般来说,大部分隔热材料的导热系数主要有4个部分构成^[9]:(1) 固体材料的热传导;(2) 气体分子的热传导;(3) 气体的对流传热;(4) 红外辐射传热。研究表明,当气凝胶的平均孔径小于空气分子的平均自由程时(一般为69nm),能够有效抑制热传导和热对流,从而降低材料的导热系数^[10]。图4为氧化铝气凝胶的孔径分布曲线,可知,氧化铝气凝胶孔结构呈双峰分布且峰形较为尖锐,主要分布在10~35nm,属于介孔范围,平均孔径为39nm,小于空气分子的平均自由程,基本上消除对流传热,使得气体传热大幅度降低,因此氧化铝气凝胶的引入对于复合材料的隔热性能有显著改善。

在纯纤维毡中存在许多微米量级的孔洞,纤维之间呈现疏松的状态(如图5(a)所示),其传热方式主要有纤维-纤维接触传热和纤维-空气-纤维传热。其中纤维-纤维接触增加了纤维固体传导的路径,在热传导中产生“热桥”效应,不利于隔热;纤维-空气-纤维的传热主要为空气的气体传热,也不利于隔热。当纤维毡与氧化铝气凝胶先驱体复合后,大部分纤维与纤维之间的空隙被氧化铝气凝胶先驱体所填满,气凝胶先驱体充分包裹增强纤维,纤维与纤维之间被有效地分散,经凝胶、干燥后得到气凝胶基体包裹纤维骨架的复合结构(如图5(b)所示)。

由于氧化铝气凝胶的引入,使得传热方式由纯纤维毡的纤维-纤维接触传热和纤维-空气-纤维的气体传热转变为氧化铝气凝胶隔热复合材料的纤维-气凝胶-纤维接触传热(如图6所示)。低导热系数气凝胶的引入形成了一个新的传热路径,降低固体传热,利用气凝胶纳米孔径抑制空气对流传热,气凝胶与纤维的复合减少了纤维-纤维接触传热,导致大部分固体传热通过低热导率的气凝胶传递,同时气凝胶充分填充纤维间的空洞,有效抑制了自由气体分子的传热,因此气凝胶复合材料具有较好的隔

热效果。

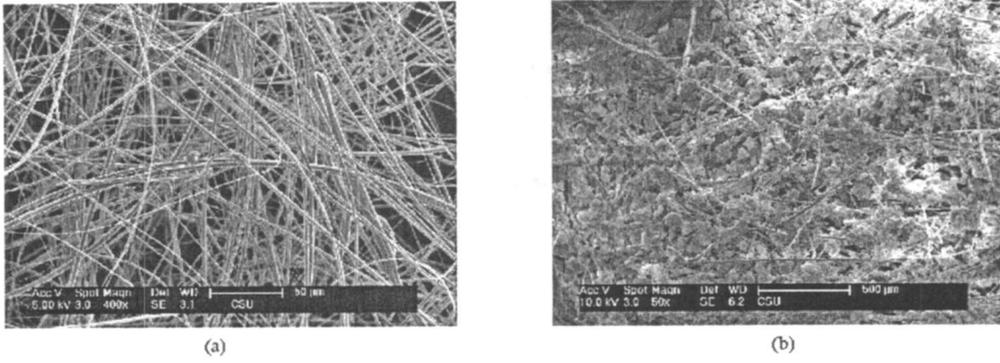


图5 纤维毡(a)以及氧化铝气凝胶复合材料(b)微观形貌

Fig.5 SEM image of ceramic fiber felt (a) and alumina aerogel composites (b)

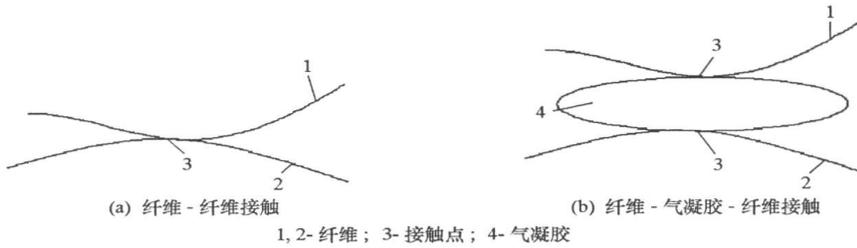


图6 纤维-纤维和气凝胶-纤维传热模型^[11]

Fig.6 Thermal conduction model of fiber-fiber and alumina aerogel-fiber

3 结论

采用纤维复合氧化铝气凝胶隔热材料在高温阶段(1000℃)具有较好的隔热效果,这主要是由于氧化铝气凝胶的纳米多孔结构能够有效抑制热传导和热对流,同时在与纤维复合后,改变了纤维的传热途径,而且在高温阶段仍然具有相对高的比表面积,多孔网络结构没有出现明显的团聚或塌陷,因此在1000℃热处理后导热系数依然较低,具有较好的隔热效果,这使得其在航天飞行器中具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Hrubesh L W. Aerogel Applications [J]. J. Non-Cryst. Solids, 1998, 225: 335- 342.
- [2] 沈军, 周斌, 吴广明, 等. 纳米孔超级绝热材料气凝胶的制备与热学特性 [J]. 过程工程学报, 2002, 2(4): 341- 345.
- [3] Reim M, Korner W, Manara J, et al. Silica Aerogel Granulate Material for Thermal Insulation and Daylighting [J]. Sol. Energy, 2005, 79: 131 - 139.
- [4] Fesmire J E. Aerogel Insulation Systems for Space Launch Applications [J]. Cryogenics, 2006, 46: 111- 117.
- [5] Rao A V, Bhagat S D, Hirashima H, et al. Synthesis of Flexible Silica Aerogels Using Methyltrimethoxysilane (MTMS) Precursor [J]. J Colloid Interf. Sci., 2006, 300: 279- 285.
- [6] 杨海龙, 倪文, 孙陈诚, 等. 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的研制 [J]. 宇航材料工艺, 2006(2): 18- 22.
- [7] Poco J F, Satcher Jr J H, Hrubesh L W. Synthesis of High Porosity Monolithic Alumina Aerogels [J]. J Non-Cryst. Solids, 2001, 285: 57- 63.
- [8] 冯军宗. 二氧化硅气凝胶高效隔热复合材料的制备与应用研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2007.
- [9] Leo J, Leek H, Yn T J, et al. Determination of Mesopore Size of Aerogels from Thermal Conductivity Measurements [J]. J Non-Cryst. Solids, 2002, 298(2- 3): 287- 292.
- [10] Deng Z S, Wang J, Wu A M, et al. High Strength SiO₂ Aerogel Insulation [J]. J Non-Cryst. Solids, 1998, 225: 101- 104.
- [11] Ryu J, Diego S. Flexible Aerogel Superinsulation and Its Manufacture [P]. US Patent 6068882, 2000.