

高温隔热材料热物性的预测和优化研究*

奚同庚 王圣妹 章宗德 陆燕静 李明华
(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

应用导热微观理论,对高温隔热材料诸导热因子进行理论分析,并对影响导热性能的显微组织、晶相组成和化学组份等物理化学因素开展了系统的实验研究,从而为预测和优化高温隔热材料的隔热性能提供了新的技术途径.

关键词 隔热材料, 热物性, 预测和优化

1 引言

在航天、能源、化工和冶金等众多工业领域已被广泛应用的新型隔热材料,在近十多年中一个重要发展动向是具有复合功能的隔热材料的研究和开发.传统耐火材料具有高温强度,但隔热性能欠佳,一般隔热材料具有优异的隔热性能,但缺乏高温强度.因此,兼有隔热性能和高温强度复合功能的耐火隔热材料成为新的研究热点,其技术关键是在材料配方设计和工艺研究中如何协调和兼顾隔热性能和高温强度这两个相互制约的物性.或许是因为涉及技术诀窍,有关这方面的系统研究结果至今报道甚少,本文通过对一种国产轻质耐火砖导热因子的理论分析以及影响导热性能物化因素的实验研究,进行了性能预测和评估,进而对材料配方设计和工艺制备进行优化的改性研究,开发出一种具有优异隔热性能和高温强度的复合功能耐火隔热材料,并在引进的大型乙烯裂解炉上替代了进口材料,获得了成功的应用.

2 固体导热因子的理论分析及影响因素

根据导热的微观理论,多孔隔热材料的有效导热系数 λ_e 由下列导热因子组成^[1]:

$$\lambda_e = f(\lambda_{ss}, \lambda_{rp}, \lambda_{gp}, \lambda_{cp}) \quad (1)$$

式中, λ_{ss} 为固相导热因子,导热载体为声子; λ_{rp} 为辐射导热因子,其载体为光子; λ_{gp} 和 λ_{cp} 分别为气相导热因子和对流导热因子,载体均为分子.

由导热的声子模型和动力学理论,上述导热因子可分别表示为^[2,3]

$$\lambda_{ss} = (C_v)_{ss} \cdot V_{ss} \cdot \bar{l}_{ss} / 3 \quad (2)$$

$$\lambda_{rp} = 4G \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot \bar{d}_p \cdot T^3 \quad (3)$$

$$\lambda_{gp} = \lambda_g \cdot \frac{\bar{d}_p}{l_g + \bar{d}_p} \quad (4)$$

* 1996年6月14日收到初稿, 7月15日收到修改稿

国家自然科学基金资助项目 (No. 59576027), 上海自然科学基金资助项目 (No. 95 ZE 14041)

$$\lambda_{cp} = f(\bar{d}_p \cdot Pr \cdot Gr \cdot T) \quad (5)$$

式中, $(C_v)_{ss}$ 、 V_{ss} 和 \bar{V}_{ss} 分别为固相的声子单位体积热容、运动速度(即等效声速)和平均自由程。 G 为气孔几何因子, ϵ 为热发射率, σ 为斯蒂芬-波尔茨曼常数, T 为气孔温度, \bar{d}_p 为气孔平均直径, λ_g 为自由气体导热系数, l_g 为自由气体分子平均自由程, P_r 和 G_r 分别为气孔内气体的普朗特数和葛拉晓夫数。

显然, 降低容重 D , 即增大气孔率 ρ , 能提高隔热性能, 但将使强度 E 下降。作为优异的耐火隔热材料, 如日本的 LBK-28, 其室温抗折抗压强度下限为 10MPa, 相应地要求 D 值为 750~800kg/m³ 以上。本工作设定材料的 D 为 650~700kg/m³, 再通过优化, 使其 E 提高到 10MPa 以上, 同时使 λ_e 显著减小以明显提高隔热性能。经对 (1)~(5) 式各导热因子及其影响因素的分析可发现: (1) σ 、 λ_g 、 l_g 和 T 均为常数; (2) $(C_v)_{ss}$ 、 V_{ss} 、 P_r 和 G_r 接近常数, 可调范围很小; (3) \bar{d}_p 、 G 和 \bar{l}_{ss} , 通过配方设计和工艺优化有较大可调范围, 从而使 $\lambda_e \downarrow$ 和 $E \uparrow$ 。

3 性能的预测、优化及其结果

3.1 \bar{d}_p 的优化

由 (2)~(5) 式, 减小气孔平均直径可使 λ_{rp} 、 λ_{gp} 、 λ_{cp} 明显降低; 同时增大固相导热的声子散射, 使 \bar{l}_{ss} 减小, 导致 λ_{ss} 下降。此外, 根据材料断裂力学理论, 在给定 D 时, \bar{d}_p 的减小有利于提高强度 E 。为此, 我们通过原料粉体的细化及烧制工艺的优化, 使被改性的

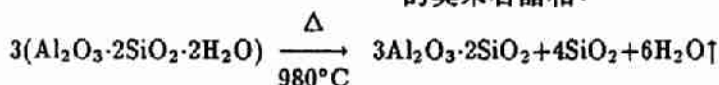
国产材料的气孔平均直径从 400 μ m 减至 160 μ m, 图 1 为优化后的气孔尺寸及形态的 EPMA 照片。

3.2 \bar{G} 的优化

研究表明^[4], 连通气孔转变为封闭气孔, 热流平行于轴的柱形气孔转变为球形气孔, 均能使 \bar{G} 下降, 导致 λ_{rp} 明显减小。从图 1 可以观察到, 优化后基本上为球形封闭气孔, 从而明显提高了隔热性能。

3.3 \bar{l}_{ss} 的优化

固相导热的声子自由程 \bar{l}_{ss} 的变化主要受固体中晶相(微观结构)及其组份的影响。本工作中所改性的国产隔热材料的主要原料是高岭土 ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)。加热过程中会生成莫来石 ($Al_6Si_2O_{13}$)。莫来石结构较 Al_2O_3 和 SiO_2 复杂, 对声子散射多而具有更低的 \bar{l}_{ss} 值和导热系数^[5](见表 1)。经对工艺条件(加热温度和时间等)的优化控制, 要促使材料在烧制过程中生成更多的莫来石晶相:



$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ 即一次莫来石 $Al_6Si_2O_{13}$ 。随着继续加温到 1200 $^\circ$ C 以上, 晶粒长大, 高岭土分解出的 SiO_2 (非晶态)与 $\alpha-Al_2O_3$ 生成二次莫来石:

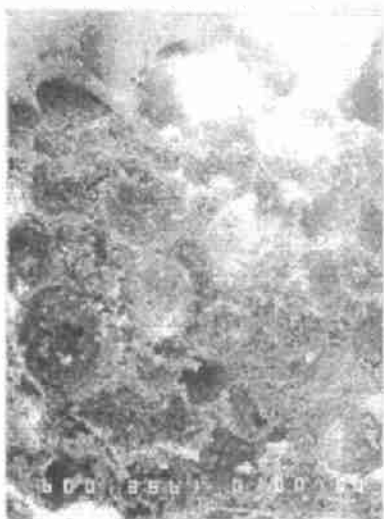
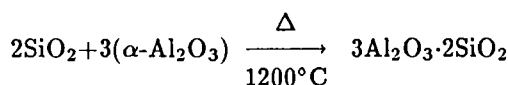


图 1 优化后的耐火隔热材料的电子探针显微照片

Fig.1 EPMA micrograph of the refractory thermal insulation material after optimization

表 1 Al_2O_3 与 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ 的导热系数Table 1 Thermal conductivity of Al_2O_3 and $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$

Oxides	Porosity	Thermal conductivity/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$					
		200 $^\circ\text{C}$	400 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	800 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	1200 $^\circ\text{C}$
Al_2O_3	0	22.52	13.14	9.12	7.20	6.15	5.53
$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	0	5.53	4.73	4.31	4.07	3.98	3.88

对用优化工艺制备的耐火隔热材料进行 X 射线衍射分析, 其结果示于图 2, 可以观察到大量的主晶相 $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, 还生成一定量的堇青石 ($\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{18}$). $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相明显减少. $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_{15}\text{O}_{18}$ 的结构及组份远较 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复杂, 因而具有更低的 λ_{ss} 值^[6].

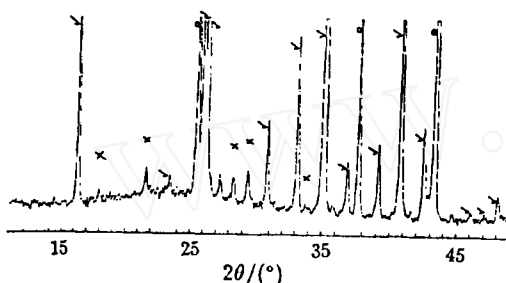


图 2 优化后的耐火隔热材料的 X 射线衍射图
Fig.2 X-ray diffraction patterns of the refractory thermal insulation material after optimization

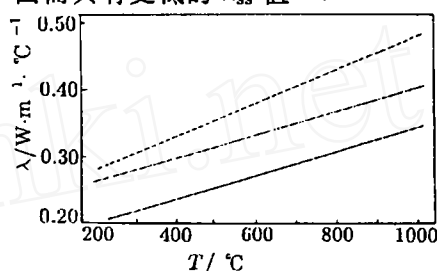


图 3 不同耐火隔热材料的导热系数温度曲线

Fig.3 Thermal conductivities of different refractory thermal insulation materials, versus temperature

--- HTI material before optimization
- · - LBK-28 material from Japan
— HTI material after optimization

3.4 化学组份的优化

为了提高耐火隔热材料的耐高温性能和高温强度性能, 必须对其化学组份优化. 本工作改性的国产隔热材料主要组份为 Al_2O_3 和 SiO_2 . 由 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 二元相图以及各类杂质对该系统耐高温性能影响的研究结果均表明, 铁氧化物 (Fe_2O_3) 和碱金属氧化物杂质的影响最大. 特别在材料制备过程中易引进 Fe_2O_3 , 因而在选料、原料处理等工艺环节中进行严格的技术监控, 使 Fe_2O_3 在制备成的耐火隔热材料中的含量, 应控制在 JIS 和 ASTM 规定的限量 (1%) 以下. 本工作所改性的国产材料, Fe_2O_3 含量为 1.37%, 经优化工艺后, 降至 0.56% 以下, 从而使材料耐高温性能获得明显改善.

为验证优化显微组织、晶相和化学组份后对材料性能改善的程度, 我们对国产隔热材料优化前后的热学性能及力学性能进行了测试, 并与国外性能先进的同类材料——日本 LKB-28 耐火隔热材料进行了对比, 结果分别示于表 2 和图 3. 其中导热系数用日本 QTM-F1 型热线法热导仪测定, 线收缩率用瑞士 18AVRFR 示差法热膨胀仪测定, 强度用美国 Instron-1195 材料试验机测定. 数据是可靠的.

表 2 和图 3 表明, 国产隔热材料经优化后, 隔热能力比优化前提高约 30%, 超过日本 LBK-28 材料, 其它性能也超过或达到日本 LBK-28 材料. 本工作优化的耐火隔热材料 HIT

从 1989 年起已在上海石化总公司的多台进口裂解炉上替代日本 LBK-28 材料, 并获得满意结果, 这无疑是对本工作研究成果的一个重要验证。

表 2 优化后的耐火隔热材料 HTI 和日本的耐火隔热材料 LBK-28 的热学性能和力学性能

Table 2 Thermal and mechanical properties of optimized HTI refractory thermal insulating material and LBK-28 refractory thermal insulating material from Japan

Samples	Density /kg·m ⁻³	Linear shrinkage%	Compressive strength /MPa	Bending strength /MPa	Thermal conductivity 350°C/W·m ⁻¹ ·°C ⁻¹	Fe ₂ O ₃ content/%
HTI	675	1300°C <2	>1	>1	<0.23	<0.56
LBK-28	<800	1230°C <5	>1	>1	<0.28	<1.0

4 结论

1. 在容重确定后, 气孔尺寸和形态是影响隔热材料导热系数的主要因素. 通过优化工艺使气孔尺寸减小并呈闭气孔形态, 将显著提高材料隔热性能, 并有助于改善强度性能.
2. 在原料确定后, 通过优化工艺使材料中生成或增加结构复杂的主晶相, 有利于增大声子散射, 使 \bar{l}_{ss} 减小, 也是提高隔热材料隔热性能的另一主要技术途径.
3. 通过优化工艺, 减少碱金属氧化物和铁氧化物含量, 是提高耐火隔热材料耐高温性能的有效技术途径.
4. 经本工作优化的 HTI 材料, 还有进一步改善性能的潜力. 一个可行的重要技术途径是优化 (细化) 原材料粉体将气孔尺寸进一步减小; 此外, 在材料中添加少量辐射吸收物质 (如 Cr₂O₃、炭黑微粒), 或添加少量的辐射散射型物质 (如 ZrO₂、TiO₂ 等对红外线有高折射率的微粒), 对于抑制辐射导热因子, 提高高温隔热性能有重要作用 [7].

参 考 文 献

- 1 奚同庚, 严东生等. 工程热物理学报, 1983, 4 (2): 154.
- 2 奚同庚. 无机材料热物性学. 上海: 上海科技出版社, 1981. 68.
- 3 Speil S. *Appl. Materials Research*, 1964, 3 (4): 238.
- 4 奚同庚. 自然杂志, 1983, 6 (1): 38.
- 5 Kingery W D, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, 37 (2): 107.
- 6 奚同庚、王梅华等. 固体热物理性质导论—理论和测量, 北京: 中国计量出版社, 1987. 26.
- 7 奚同庚等. 工程热物理学报, 1984, 5 (4): 385.

A Prediction and Optimization of Thermophysical Properties for High temperature Thermal Insulation Materials

XI Tonggeng WANG Shengmei ZHANG Zhongde LU Yanjing LI Minghua
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

According to the microscope theories of heat conduction, a theoretical analysis of heat conduction factors for the high temperature thermal insulation materials was studied. The main physical and chemical factors including microscope structure, crystal phase and chemical components which effect thermal conductivity were examined systematically, and consequently the new technical approach for prediction and optimizing the properties of thermal insulation materials was provided.

Key words thermal insulation material, thermophysical property, prediction and optimization