

结构型隔热材料研究现状及发展趋势

吴海华 任超群 王 俊 陈 奎 刘丽芳

(三峡大学水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 宜昌 443002)

摘 要 结构型隔热材料因优异的保温、隔热、防火和力学性能而备受关注, 重点对散粒状隔热材料、纤维状隔热材料、微孔状隔热材料、层状隔热材料等 4 种结构型隔热材料的性能特点、制备工艺及其应用范围进行了介绍, 并在此基础上探讨了隔热材料的未来发展趋势。

关键词 结构型隔热材料, 特点, 制备工艺, 应用范围, 发展趋势

Research status and development trend of structural thermal insulation material

Wu Haihua Ren Chaoqun Wang Jun Chen Kui Liu Lifang

(Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design and Maintenance,
China Three Gorges University, Yichang 443002)

Abstract Structural thermal insulation materials have attracted much attention because of their excellent thermal insulation, fire prevention and mechanical properties. The performance characteristics, preparation technology and application scope of four kinds of structural thermal insulation materials, including granular thermal insulation material, fibrous thermal insulation material, microporous thermal insulation material and layered thermal insulation material were introduced in detail. On this basis, the development trend of thermal insulation materials in the future was discussed.

Key words structural insulation material, characteristic, preparation process, application range, development trend

隔热材料是指具有隔热性能, 能阻滞热流传递的材料, 通常具有质轻、疏松、孔隙率高、低导热的特点^[1], 因而被广泛应用于工业如热工设备及管道、建筑、航天航空等领域。隔热材料类别繁多, 性能也不尽相同。根据成分, 可分为有机隔热材料和无机隔热材料; 根据应用温度区间, 可以分为低温用隔热材料、中温用隔热材料 and 高温用隔热材料; 根据密度大小, 可以分为一般轻质隔热材料、常用轻质隔热材料和超轻质隔热材料; 根据结构, 可分为散粒状隔热材料、纤维状隔热材料、微孔状隔热材料和层状隔热材料。

其中结构型隔热材料因优异的保温、隔热、防火和力学性能而备受关注, 在工业生产中应用广泛。本文重点对散粒状隔热材料、纤维状隔热材料、微孔状隔热材料和层状隔热材料等 4 种结构型隔热材料的性能特点、制备工艺及应用范围进行了介绍, 并在此

基础上探讨了隔热材料的未来发展趋势。

1 散粒状隔热材料及其制备方法

散粒状隔热材料大多为粉末状, 质地较脆, 主要有硅藻土、蛭石粉、珍珠岩及其制品。硅藻土是一种硅质沉积岩, 化学成分以 SiO_2 为主, 还有少量的氧化物和有机质。硅藻土化学稳定性好, 具有细腻、质轻、吸水性和耐热性好等优点。利用硅藻土生产隔热材料所需的生产设备和工艺比较简单, 常被加工成轻质建筑砖、轻骨料、防火建筑材料, 用于热工管道、窑炉设备和建筑工程隔热^[2]。蛭石粉是由生蛭石原矿经过高温烧结、筛选、研磨加工而成的散粒状隔热材料, 具有质轻、导热系数低、热膨胀小、价格低廉、无毒等特点, 在建筑领域和热工管道、锅炉中具有广阔的应用前景。膨胀珍珠岩是一种由珍珠岩矿砂经高温焙烧膨胀后制得的白色多孔粒状隔热材

基金项目: 国家自然科学基金项目(51575313, 导电聚合物内嵌三维有序网络结构可控构筑机理及性能研究)

作者简介: 吴海华(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事石墨增材制造及其工程应用技术方面的研究。

料,化学成分主要是 SiO_2 ,具有施工方便、防火、轻质、耐高温、隔热、耐腐蚀、化学性质稳定、无毒等优点,目前在热工管道、窑炉和建筑物屋面墙体隔热保温中广泛应用^[3]。散粒状隔热材料虽然具有很高的社会使用价值,但还是有一些缺点,比如膨胀珍珠岩产品后期隔热性能差、易开裂,硅藻土、珍珠岩和蛭石粉耐水性差,容易吸湿腐烂,影响生产安全性和污染环境。

制备散粒状隔热材料通常采用焙烧工艺,其基本流程是先对原料进行预处理,然后将其与粘结剂、添加剂等按一定比例快速混合搅拌,导入模具中,压制成型、脱模、自然风干,最后经高温烧结等工艺得到散粒状隔热材料制品。目前,利用该工艺方法以硅藻土为基材制备出了导热系数低于 $0.16\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的硅酸钙板^[4]。

2 纤维状隔热材料及其制备方法

纤维状隔热材料具有密度低、隔热性好、耐火性强、耐腐蚀、柔软等特性,而且加工方法简单方便,一直是隔热材料的首选。目前,我国纤维状隔热材料占据隔热材料市场的60%以上,通常可由单一或者几种纤维复合而成纤维板、纤维纸等。纤维状隔热材料按成分主要分为有机纤维和无机纤维。其中有机隔热纤维拥有良好的柔软性,具备一定的强度,加工性好,通常能依据结合件加工成不同的形状,但存在耐火性差、易燃、易吸湿等缺点,最终导致机械强度显著降低。因此,有机隔热纤维通常应用于中低温隔热。无机隔热纤维具备耐热性好、轻质、导热系数小、耐腐蚀性好等优点,是目前国内外隔热材料应用生产的首选材料,比如石棉、硅酸铝纤维、石英纤维、氧化铝纤维是当前应用较多的几种纤维材料。但是传统的无机纤维材料承载性能差、质脆、具有较强的吸湿能力,与形状不符的被包覆物表面结合性差,从而会严重影响工作效率,降低制品的隔热性能^[5-7]。

制备纤维状隔热材料的基本流程是将纤维与粘结剂、分散剂等按一定比例在快速混合搅拌设备中混合得到水基纤维浆料,然后通过真空抽滤或者模压成型去掉多余的水分,对成型后的毛坯进行干燥,最后经高温烧结等工艺得到纤维类隔热制品。目前,利用该工艺已成功制造出了密度为 $0.3\sim 0.9\text{g}/\text{cm}^3$,在 1500°C 经 1h 处理后收缩率 $\leq 1\%$,抗压强度为 $0.7\text{M}\sim 1.8\text{MPa}$,室温热导率为 $0.06\sim 0.10\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的超高温陶瓷瓦^[8]。该工艺方法的最

大优点是工艺简单,操作方便,生产成本低,适于小规模生产。

3 微孔状隔热材料及其制备方法

微孔隔热材料主要由固相、气相两部分传热,通过调控坯体内部气孔率从而降低导热系数来达到隔热效果,又称泡沫材料,主要包括泡沫玻璃、硅酸钙和轻质耐火材料^[9]。其中泡沫玻璃是通过在碎玻璃中加入发泡剂、发泡促进剂等,经混合均匀后进行高温熔化,发泡、退火而制成,具有隔热性能优异、吸水率低、防潮、耐腐蚀、防火、质轻、易加工等优点。近年来,泡沫玻璃已经开始在建筑工程、化工保温、船舶等领域广泛使用,但其制备工艺比较繁杂,对工艺条件把控要求精准严格,容易因为操作不当或是成形性等原因产生各种缺陷影响产品的性能^[10]。硅酸钙强度高、耐热性好、导热系数低、耐腐蚀,但其成形性较差。轻质耐火材料具有孔隙率高、质轻、导热系数低等特点,但也正是因为孔隙率高,导致其承载能力差,不适宜用在承重部位;另一方面,其导热系数在 $0.30\sim 0.90\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 之间,显然导热系数偏高,很难满足工业生产中对隔热的严格要求。

除了传统的多孔隔热材料外, SiO_2 气凝胶因独特的纳米孔结构成为目前新型多孔隔热材料的研究重点。 SiO_2 气凝胶是一种固体相多孔纳米网络非晶态功能材料,由纳米颗粒连接而形成三维空间网状结构,孔隙率可达 99%,孔隙直径为 $1\sim 100\text{nm}$,纳米颗粒尺寸在 $1\sim 20\text{nm}$ 之间,具有轻质、高比表面积、极低的导热系数^[11-13]。由于 SiO_2 气凝胶具备独特的孔结构,因此热量传递时主要是气相传热,大大降低了其导热系数,在常温下导热系数仍然很低,仅为 $0.013\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 左右^[14-16],在航天、工业保温、节能建筑、环境治理等领域具有广阔的发展前景。但 SiO_2 气凝胶自身比较脆、承载能力差,高温时易发生晶型转变使得其应用受限。目前,主要研究方向是提高 SiO_2 气凝胶的承载能力,通常选用隔热纤维与之复合,以扩大其应用范围^[17-19]。

微孔状隔热材料制备工艺种类繁多,依据材料材质的不同所采取的制备工艺也不相同。具有良好的隔热性能的材料一般要求较高的气孔率,以下几种制备方法应用最多。

3.1 添加造孔剂法

在陶瓷配料中加入造孔剂,使造孔剂和陶瓷配料尽量分散均匀,通过不同工艺成型;然后在高温烧结过程中除去坯体中的造孔剂,留下相应孔洞,获得

多孔预制体。例如,宋咸雷^[20]以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为基材、淀粉为造孔剂、粘土为粘结剂,采用模压成型工艺,在 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ 范围内烧结制得孔隙率为 $45\%\sim 50\%$ 、抗弯强度为 $13.5\text{M}\sim 14.5\text{MPa}$ 的多孔氧化铝陶瓷。该工艺的的优点在于可以任意调整造孔剂的添加量,进而控制多孔隔热材料的孔隙率的高低,从而达到调节导热系数的目的,且制备工艺简单,易于规模化生产。但由于陶瓷配料和造孔剂粒度通常不一致,致使在混合时很难使造孔剂分散均匀,导致多孔隔热材料的孔隙分布均匀性差。其工艺关键在于造孔剂的种类、性质和用量的选择。

3.2 燃尽物法

即通过燃烧将坯体中可燃物除去留下气孔的方式来制备轻质隔热材料的工艺方法。首先将原料和可燃物均匀混合,然后采用机压法、挤泥法、捣打法、半干法或浇注法等方式成型后,再经干燥、烧制,即可制得隔热材料。例如,Zhang 等^[21]把微米级的棉线浸渍到粉末浆料中,然后进行有序缠绕,利用棉线被烧掉后留下的有特定取向的孔隙,制备出了单向排列多孔陶瓷。这种方法的优点是工艺简单、可控,造孔剂多为廉价的锯末碎屑、糠和聚丙烯球等;缺点在于造孔剂与粉料很难混合均匀,制备的隔热材料在结构上存在部分缺陷,并且燃烧后的气体会对环境产生污染。

3.3 泡沫法

在陶瓷配料中添加有机或无机发泡剂、催化剂,充分混合均匀后,经过热处理使得添加物挥发,在坯体内产生泡沫,经干燥和烧结处理制得多孔隔热材料。该制备方法的优点是制备效率高,形成的气孔完全封闭,并且密度极低;缺点在于对制备工艺条件需把控精准,但因发泡过程无法控制使孔隙结构难以调控,在制备过程中容易因发泡造成坯体破裂或者粉化。例如,Yang 等^[22]以工业莫来石为原料、十二烷基磺酸钠为发泡剂,在 $1350\sim 1550^\circ\text{C}$ 范围内烧结后制得孔隙率为 $78\%\sim 81\%$ 、体积密度为 $0.59\sim 0.69\text{g}/\text{cm}^3$ 的多孔莫来石。

3.4 凝胶注模法

首先按一定配比将有机单体和去离子水混合均匀,再加入适量分散剂和交联剂得到预混液;然后将陶瓷粉料加入预混液中,充分搅拌均匀;最后加入适量引发剂和催化剂促使有机单体发生聚合反应,料浆凝固形成坯体,再经过干燥、高温烧结后处理制得多孔陶瓷。该方法的优点是制备过程操作方便,适合批量生产,对环境无污染性,但是在干燥过程中容

易因为温度设置不当造成坯体起皮或者开裂。例如,毋娟^[23]以矾土和硅灰作为基材、聚苯乙烯球做造孔剂,混合均匀后,通过水基丙烯酸酰胺体系凝胶注模制得孔隙率为 87% 、导热系数为 $0.16\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的莫来石隔热材料。

3.5 冷冻干燥法

先将浆料进行低温处理,使浆料中的液态水形成固态冰;然后对其高温干燥,干燥过程中随着温度的升高固态冰升华成气体排出,在坯体中形成一定的孔洞结构;再经过高温烧结处理后制得多孔陶瓷。该工艺的最大优点是无污染,制品孔隙率高达 90% ,制备过程简单,属于低成本工艺,具有广阔的发展前途^[24-25]。例如,曹阳等^[26]以冰为造孔剂,经真空冷冻干燥过程制备出轻质 ZrO_2 多孔材料,该材料孔隙率可达 87% 。

4 层状隔热材料及其制备方法

传统的层状隔热材料一般由反射屏和间隔物两部分组成,各层之间采用粘合工艺或是缝合工艺组合。间隔物主要为隔热性能较低的纤维类材料,比如纤维网、纤维状织物等;反射屏主要采用具有高反射率的材料,比如金属类薄膜反射屏或是塑料薄膜表面镀金属层类反射屏。层状隔热材料根据温度应用区间可分为低温和高温应用区隔热材料。其中低温应用区隔热材料通常采用塑料薄膜表面镀金属层类的反射屏,间隔物则采用松散状纤维^[27];高温应用区隔热材料的反射屏通常采用金属类薄膜,间隔物一般为性能稳定的纤维布材料。目前,层状隔热材料在航空、国防、军事领域应用广泛,但因反射屏通常采用金属类材料或是镀金属薄膜层,所投入的制作成本太高,综合实用性和成本的考虑,只适合在小范围内使用,因此仍需继续研究开发具有良好隔热性能和低成本的隔热材料^[28]。近年来,层状隔热材料不再拘泥于传统的反射屏和纤维间隔物上,目前有研究者直接将隔热纤维作为基体材料、粘结剂为间隔层、隔热填料作为添加剂,采用粘合或缝合工艺制备新型耐高温多层隔热结构,大大降低了生产成本,同时产品具备良好的隔热性能。

制备层状隔热材料主要是采用粘合工艺或是缝合工艺。粘合工艺的重点是选用合适的粘结剂,主要包括磷酸盐、硅酸盐等;而缝合工艺则是选用合适的穿线,主要考虑线粗和针号。将基体材料、隔热填料、间隔层交替放置,然后用粘结剂或穿绳将各层组装在一起。例如,李健芳^[29]将硅酸铝纤维纸和石英

纤维网作为基体,选用高温粘结剂为间隔层,疏水性 SiO_2 气凝胶为添加剂,采用粘合工艺制得长期使用温度在 $800\sim 1000^\circ\text{C}$,密度低于 $250\text{kg}/\text{m}^3$,导热系数为 $0.037\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 的新型耐高温多层隔热结构。

5 隔热材料发展趋势

随着工业生产的发展,对保温隔热材料的性能要求越来越高。通过对现有隔热材料的性能特点及制备工艺分析,对未来保温隔热材料提出以下几个发展方向:

5.1 多功能复合型隔热材料

单一隔热材料一般具备某一特定的性能,但不管是在民用建筑还是工业窑炉、锅炉、热工容器和管道,以及军工领域,单一隔热材料都难以满足严苛的综合性能要求。因此,现有工艺通常通过多种材料复合来保证这些性能要求。比如 SiO_2 气凝胶是一种固体相多孔纳米网络非晶态功能材料,孔隙率可达99%,具有轻质、高比表面积、极低的导热系数^[30],受到广泛重视;但同时由于 SiO_2 气凝胶自身比较脆、承载能力差,高温时易发生晶型转变使得应用受限。因此,必须将其与其他材料复合以增加强度来满足实际需要。目前制备工艺主要将纤维和 SiO_2 气凝胶进行复合,以此来满足实际应用需求。将不同隔热材料复合,取长补短,制备综合性能更佳的复合型隔热材料是未来隔热材料发展的重要趋势。目前,本课题组正研究基于累加成型技术原理制备多功能的密封复合板材,以此来取代石棉密封板材。

5.2 环境友好型隔热材料

在生产过程中,要降低隔热材料制备过程中对能源的消耗、减少废物的排放量、提高废弃物的再次利用,尽量开发以废弃物为生产原料的工艺技术。从生产原料的准备、产品制备到投入使用,以及废弃物处理,都需要最大程度地减少能源的消耗和降低对环境的污染。目前,有研究者以粉煤灰为原料制备隔热材料,成功地应用在热工管道、窑炉上^[31]。另外,有机质泡沫隔热材料比如氟里昂,常常因为不能自然降解而对环境造成严重污染,已成为全世界的环保难题^[32-34]。当今社会越来越注重环境保护问题,当务之急需要寻找绿色材料来替代,因此开发环境友好型隔热材料将成为隔热材料发展的重要方向之一。

6 结语

随着社会的飞速发展,工业生产水平不断进步,

能源危机逐渐显现,为了更好地解决这一问题,开发和使用新型隔热材料将成为未来重要的发展方向。

参考文献

- [1] 谢文丁.绝热材料与绝热工程[M].北京:国防工业出版社,2006:10-18.
- [2] 张震.硅藻土基轻质保温板材的开发[D].大连:大连工业大学,2014.
- [3] 杜鹏.我国珍珠岩资源概况及开发利用现状[J].中国非金属矿工业导刊,2016(4):6-8.
- [4] 梁荣兴,张英英,向兴,等.硅藻土制备硅酸钙板的研究[J].中国非金属矿工业导刊,2014(5):15-17.
- [5] 李贵佳,张伟儒,尹衍升,等.无机纤维隔热材料在航空航天热防护工程中的应用[J].陶瓷,2004(2):28-31.
- [6] 孙志坚,孙玮,傅加林,等.国内绝热保温材料现状及发展趋势[J].能源工程,2001(4):26-28.
- [7] 胡伟良,侯国辉.节能保温隔热材料行业发展前景[J].中国新技术新产品,2010(16):147.
- [8] 孙晶晶.1500℃超高温陶瓷瓦制备和性能研究[C].中国航空学会.第17届全国复合材料学术会议(陶瓷基、C/C及金属基复合材料分论坛)论文集,北京:中国航空学会2012.
- [9] 施伟,谭毅,曹作喧.隔热材料研究现状及发展趋势[J].材料导报,2012,26(S1):344-347.
- [10] 顾永成.低密度泡沫玻璃的研究与应用[J].中国陶瓷,2007(9):51-54.
- [11] Rein M, Korner W, Manara J, et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting[J]. Solar Energy, 2005, 79: 131-139.
- [12] Morris C A, Anderson M L, Stroud R M, et al. Silica sol as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels[J]. Science, 1999, 284: 622-624.
- [13] Sorensen L, Strouse G F, Stiegman A E. Fabrication of stable low-density silica aerogels, containing luminescent ZnS capped CdSe quantum dots[J]. Advanced Materials, 2006, 18: 1965.
- [14] Zhao S Y, Zhang Z, Sebe G, et al. Multiscale assembly of super insulating silica aerogels within silicate nanocellulose scaffolds: improved mechanical properties promoted by nanoscale chemical compatibilization[J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25: 2326-2334.
- [15] Li L C, Yalcin B, Nguyen B N, et al. Flexible nanofiber reinforced aerogel(xerogel) synthesis, manufacture and characterization[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2009, 1: 2491-2501.
- [16] Burns P J, Tien C L. Natural convection in porous media bounded by concentric spheres and horizontal cylinders[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1979, 22: 929-939.
- [17] Li S, Wang C A, Hu L F. Improved heat insulation and mechanical properties of highly porous YSZ ceramics after silica aerogels impregnation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96: 3223-3227.

(下转第14页)