

低于常温常压下静止空气的热导率。研究气相导热对纳米多孔材料的等效热导率的影响规律可为纳米多孔材料隔热性能预测和优化设计提供依据。

1 气相热导率理论

气相导热对多孔材料等效热导率的影响是通过材料内部的气体导热实现的, 对处于微米尺度孔隙内的气相热导率的分析, 目前广泛采用 Kaganer 模型^[5], 该模型指出两平行平板间的气体热导率为:

$$\lambda_g = \lambda_g^0 / \left(1 + 2 \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{1}{Pr} \frac{2-\alpha}{\alpha} Kn \right) \quad (1)$$

式中, λ_g^0 为自由空间气体的热导率, $\gamma = c_p/c_v$, c_p 、 c_v 分别为气体的比定压热容、比定容热容, Pr 为气体普朗特数, α 为调节系数, Kn 为 Knudsen 数, 定义为: $Kn = l_m/l_{ch}$, l_m 为气体分子平均自由程, l_{ch} 为平行平板的间距。

根据气体动力学理论, 气体热导率可以表示为:

$$\lambda_g^0 = \frac{(9\gamma-5)}{4} \eta c_v \quad (2)$$

式中, η 为气体的黏度。

Loeb 根据动力学理论, 得到了气体的黏度^[6]:

$$\eta = 0.461 N_g m_g (8k_B T / \pi m_g)^{1/2} l_m \quad (3)$$

$$\lambda_g = \frac{(2.25\gamma-1.25) 0.461 (p/k_B T) (8k_B T / \pi m_g)^{1/2} m_g c_v}{1 + 2 \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{2-\alpha}{Pr l_{ch}} \frac{1}{\sqrt{2\pi d_g^2 p / k_B T + 0.25 S_s \rho_{por} \varphi^{-1}}}} \quad (7)$$

2 实验系统及方法

为了研究气氛压力、温度等因素对纳米多孔材料气相热导率的影响规律, 建立了多孔材料热导率测试系统。实验装置示意图如图 1 所示, 包括基于

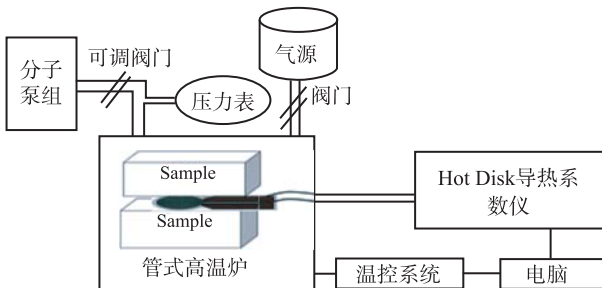


图 1 热导率测试实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal conductivity measurement

式中, m_g 是分子质量, k_B 是波尔兹曼常数, T 为绝对温度, N_g 是气体分子的数密度, 且 $N_g = p/k_B T$, p 为气体压力, l_m 为气体分子的平均自由程。

自由空间的气体分子平均自由程为:

$$l_{m0} = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p} \quad (4)$$

式中, d_g 为气体分子的直径。

Zeng 等^[6] 根据气体运动论理论, 推导了多孔介质中气体分子的平均自由程:

$$l_m = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d_g^2 p / k_B T + 0.25 S_s \rho_{por} \varphi^{-1}} \quad (5)$$

式中, ρ_{por} 为多孔材料的表观密度, S_s 为多孔材料的比表面积, φ 为材料的孔隙率。

由式 (1)~(4) 可以得到平行平板间自由气体的热导率为:

$$\lambda_g = \frac{(2.25\gamma-1.25) 0.461 (8k_B T / \pi m_g)^{1/2} m_g c_v}{\left(1 + 2 \frac{2\gamma}{\gamma+1} \frac{1}{Pr} \frac{2-\alpha}{\alpha} \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi d_g^2 p l_{ch}}} \right)} \quad (6)$$

由式 (1)~(3)、(5) 可以得到一定厚度多孔介质内气体的热导率为:

瞬态平面热源法的 Hot Disk 热常数分析仪, 管式高温炉及其温控系统, 真空泵组系统, 压力表, 气源, 调节阀和计算机控制系统。Hot Disk 导热系数仪的测试精度经 NIST1453 标准材料 (室温下热导率 0.032 W/(m·K)) 校核, 偏差在 $\pm 1.5\%$ 以内。真空泵组系统结合高压气源、调节阀可实现 0.01 Pa~1 MPa 压力范围内连续测试。

测试多孔材料不同温度和压力下等效热导率的实验步骤为:

1) 将测试探头置于两块表面平整的测试样品之间, 放置于管式高温炉内;

2) 关闭气源阀门, 开启可调阀门, 打开分子泵组将管式炉内的气压抽至极限真空 (0.01 Pa 以下), 排除炉内和材料内部的空气, 关闭可调阀门, 打开气源阀门, 充入测试气体至常压, 继续抽真空两次充分排除炉内和材料内部的气体;

3) 设定管式炉内部温度, 待温度到达目标温度时, 通过可调阀门和分子泵组调整炉内气氛压力;

4) 采用 Hot Disk 导热仪进行导热系数测试三次以上取平均值。

3 实验结果及分析

3.1 气氛对纳米多孔材料等效热导率的影响规律

NWX-1000(表观密度 240 kg/m^3) 是上海纳威信保温节能材料有限公司生产的一种纳米多孔材料, 隔热性能优良。作者分别测试了该材料在 24°C 、 150°C 时, 气氛压力 $0.01 \text{ Pa} \sim 1 \text{ MPa}$ 氮气气氛中的等效热导率, 测试结果如图 2 所示。

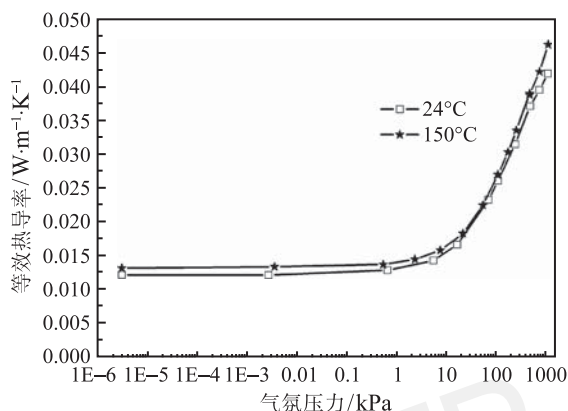


图 2 等效热导率随温度、压力的变化规律

Fig. 2 Measured effective thermal conductivity vs. pressure and temperature

由图 2 可以看出, 在压力小于 0.01 kPa 时, 两个温度下的等效热导率不随气氛压力变化, 此时材料等效热导率值为固相导热和辐射的总体贡献。在 24°C 时, 材料在极限真空下的等效热导率低至 $0.012 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$; 当温度升高到 150°C 时, 材料的等效热导率为固相导热 - 辐射传热的耦合贡献为 $0.013 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。当压力高于 0.1 kPa 时, 等效热导率随着压力的升高而迅速增加, 在压力高于 100 kPa 以后增长速率会渐渐变缓。测试结果表明, 气氛压力显著影响纳米多孔材料的等效热导率: 24°C 时, NWX-1000 材料在 1 MPa 压力下的等效热导率是极限真空度下的 3.48 倍; 150°C 时, NWX-1000 材料在 1 MPa 压力下的等效热导率是极限真空度下的 3.54 倍。纳米多孔材料的等效热导率随气压的剧烈变化是由于纳米孔隙中气相热导率随压力的剧烈变化引起的。由于 NWX-1000 材料添加了一定的遮光剂, 在相同的测试压力下, 150°C 下的等效热导率比 24°C 下的等效热导率升高不超过 10.3%。

3.2 气相导热对纳米多孔材料等效热导率的贡献

纳米孔隙中气体的热导率无法由实验测试直接获得, 而通过以下分析, 可剥离出其贡献。气相导热对纳米多孔材料等效热导率的贡献大小可以表示为:

$$\lambda_{g,0} = \lambda_e - \lambda_{e,0} \quad (8)$$

式中, λ_e 为多孔材料在一定温度和压力下的等效热导率, $\lambda_{e,0}$ 为多孔材料在相同温度、极限真空度下 (0.01 Pa 以下) 的等效热导率。

采用上述方法可以剥离获得气相导热对 NWX-1000 纳米多孔材料的贡献, 将剥离获得的气相导热的贡献与自由空间和纳米孔隙中的气相热导率进行对比, 结果如图 3 所示。图 3 中纳米多孔材料气相热导率系据式 (7) 计算而得, 而其贡献系据式 (8) 剥离实验结果获得。气相热导率随压力的变化在自由空间和纳米多孔材料中均呈现 “S” 型的变化规律。在自由空间中, 当压力小于 0.1 Pa 时, 气相导热可以忽略; 当压力高于 0.1 Pa 时, 气相热导率随压力的升高而迅速增大, 在压力高于 1 kPa 后基本不变。在纳米多孔材料中, 在压力小于 1 kPa 时, 由于纳米孔隙结构的影响, 气相热导率仍可忽略不计; 在压力高于 1 kPa 时, 气相热导率随压力的升高而增加, 在压力高达 1 MPa 时仍在增加并低于自由空间的值。从式 (2) 和式 (3) 可以看出, 自由空间和纳米多孔介质中的气相热导率的差别仅为气体分子平均自由程, 在自由空间中气体分子平均自由程与温度成正比, 与压力成反比, 如图 4 所示。在纳米多孔介质中, 气体分子的热运动受到材料骨架的限制, 因此平均自由程还与材料的结构有关。在对数坐标系下, 自由空间中的气体分子平均自由程随着压力的增加线性减小。在纳米孔隙中, 气体分子平均自由程在压力小于 100 kPa 时基本不随压力变化, 随着压力的继续升高, 气体分子数的急剧增加, 气体分子平均自由程逐渐减小并逐渐接近自由空间中气体分子的平均自由程。自由空间和纳米孔隙中的气体分子平均自由程逐渐减小导致自由空间和纳米孔隙中的气相热导率 (图 3) 的差别逐渐减小, 在 1000 kPa 时两者的差别相对于 100 kPa 时已大大减小, 按图 3、图 4 中气体分子平均自由程和气相热导率随压力的变化趋势, 在压力高达 10 MPa 时, 纳米孔隙中的气体分子平均自由程和气相热导率将与自由空间下的气体一致。

实验剥离获得的气相热导率的贡献随压力的变化与纳米孔隙中的气相热导率随压力的变化趋势一致。在压力比较高时, 气相导热的贡献要高于纳米孔隙中气相热导率的值, 而且压力越高差别越大, 在

1 MPa 时甚至高于自由空间中气相热导率的值, 之前的实验中也存在类似的现象 [7-9]。气相导热对纳米多孔材料等效热导率的贡献高于纳米孔隙中的气相热导率的理论预测值与纳米材料的复杂结构有关, 值得进一步研究。

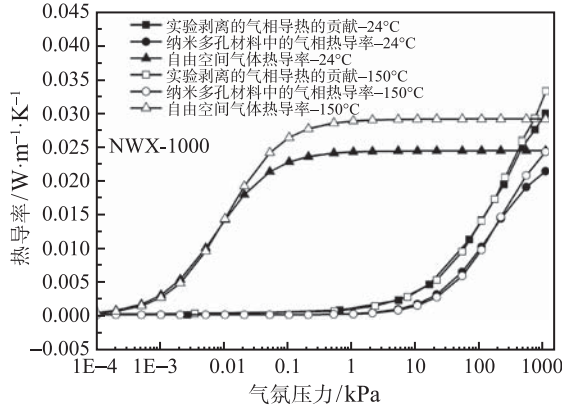


图 3 自由空间、纳米孔隙中气相热导率及其贡献对比

Fig. 3 Comparison of gas thermal conductivity in free space and in nanopores and its contribution

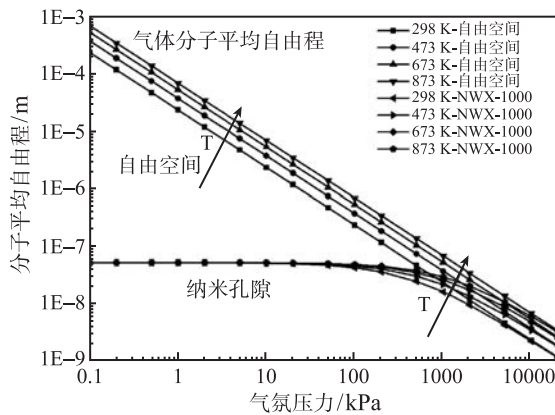


图 4 自由空间和纳米孔隙中氮气分子平均自由程

Fig. 4 Mean free path of nitrogen molecules in free space and in nanopores

气相热导率和温度之间的关系较为复杂, 图 3 表明: 自由空间中气体热导率在压力高于 0.02 kPa 时, 不同温度下的气相热导率差别明显, 温度越高, 气相热导率越大; 不同温度下纳米孔隙中的气体热导率和气相导热的贡献在压力高于 400 kPa 时才比较明显。

4 结 论

实验获得了纳米多孔材料等效热导率随气氛压力的变化规律, 当压力高于 0.1 kPa 时, 随着气氛压力的升高, NWX-1000 材料的等效热导率迅速增大。1 MPa 时不同温度下的等效热导率约为极限真空条件下的 3.5 倍。剥离获得了气相导热对纳米多孔材料等效热导率的贡献大小, 气相导热的贡献要高于纳米孔隙中气相热导率的理论预测值, 压力越高, 差别越大, 在 1 MPa 时气相导热的贡献高于自由空间中气相热导率的值。

参 考 文 献

- [1] Hüsing N, Schubert U. Aerogels-Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1998, 37(12): 22-45
- [2] 刘育松. 纳米孔绝热材料的传热机理及热设计 [D]. 北京: 北京科技大学, 2007
LIU Yusong. Heat Transfer Mechanism and Thermal Design of Nanoporous Insulating Materials [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2007
- [3] Hrubesh L W, Pekala R W. Thermal Properties of Organic and Inorganic Aerogels [J]. *Journal of Materials Research*, 1994, 9(3): 731-738
- [4] Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Geometric Structure and Thermal Conductivity of Porous Medium Silica Aerogel [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 1995, 117(4): 1055-1058
- [5] Lee O J, Lee K H, Jin Yim T, et al. Determination of Mesopore Size of Aerogels From Thermal Conductivity Measurements [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 298(2/3): 287-292
- [6] Zeng S Q, Hunt A, Greif R. Mean Free Path and Apparent Thermal Conductivity of a Gas in a Porous Medium [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 1995, 117(3): 758-761
- [7] WEI Gaosheng, LIU Yusong, DU Xiaozhe, et al. Gaseous Conductivity Study on Silica Aerogel and its Composite Insulation Materials [J]. *Journal of Heat Transfer-Transactions of the ASME*, 2012, 134(4): 041301
- [8] Reichenauer G, Heinemann U, Ebert H P. Relationship between Pore Size and the Gas Pressure Dependence of the Gaseous Thermal Conductivity [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 300(1/2): 204-210
- [9] Swimm K, Reichenauer G, Vidi S, et al. Gas Pressure Dependence of the Heat Transport in Porous Solids with Pores Smaller Than 10 μm [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2009, 30(4): 1329-1342