

气凝胶隔热材料超低导热系数 测试中存在的问题及解决方案

Problems and Solutions in Ultra-Low Thermal Conductivity Testing of Aerogel Thermal Insulation Materials

摘要：针对气凝胶高效隔热材料低导热系数测试中存在的测试方法选择不合理、测试设备精度不高和测试条件偏离使用条件等问题，本文分析了目前气凝胶隔热材料热导率测试的常用方法及其适用范围，列举了各种测试方法的测试极限以及不合理使用的具体案例，重点介绍了实现低热导率准确测量的注意事项和具体措施，最后提出了今后进一步提高测量精度的改进方向。

一、问题的提出

作为一种低密度和低导热系数的高效隔热材料，气凝胶隔热材料越来越得到重视和广泛应用，其导热系数测试的准确性往往决定了隔热系统的隔热效果和造价。从目前的市场反馈来看，气凝胶隔热材料导热系数测试中普遍存在测试不准确问题，这些问题主要归结为以下原因：

- (1) 测试方法选择不合理。
- (2) 测试设备达不到测试低导热系数的精度要求。
- (3) 测试条件与实际使用条件严重偏离，导热系数测试结果无法代表实际隔热性能。

针对上述问题，本文将介绍目前气凝胶隔热材料导热系数测试的常用方法，并对这些测试方法进行分析和特点介绍，并列举了各种测试方法的测试极限以及不合理使用的具体案例，最后重点介绍实现低导热系数测试准确性的具体措施和今后的改进方向。

二、低导热系数测试方法分析

所谓低导热系数，一般是指 $0.001\sim 0.1\text{W/mK}$ 的导热系数。在高温下气凝胶隔热材料的导热系数一般不会超过 0.1W/mK ，在低温（液氮和液氦）和高真空环境下，有些气凝胶及其复合隔热材料会达到 0.001W/mK 甚至更低的超低导热系数。本文所做的分析主要是针对上述低导热系数范围内的测试方法。

对于低导热系数的测试，目前常用的测试方法主要分为稳态法和瞬态法两类，如表1所示。

表1 低导热系数常用测试方法汇总

方法类型	测试方法	导热系数范围 (W/mK)	温度范围 (°C)	内部温差 (°C)	测量精度 (%)	标准方法	备注
稳态法	防护热板法	0.02-2	-160-600	10-40	3	GB/T 10294 ASTM C177	绝对法
	热流计法	0.02-2	-180-1500	10-1400	5	GB/T 10295 ASTM C518	相对法
	准稳态法	0.02-2	-269-2000	10-1400	5	ASTM E2584	相对法
	蒸发量热法	0.002-0.1	-269-373	10-600	3	ASTM C1774	绝对法
	水流量法	0.03-2	200-1600	200-1500	10	ASTM C201 YBT 4130	相对法
瞬态法	热线法	0.03-2	-180-1500	0.5-20	5	GB/T 10297 ASTM C1113	绝对法
	低温平面热源法	0.03-40	-180-200	0.1-2	3	ISO 22007-2	绝对法
	高低温平面热源法	0.03-2	-180-1200	5-20	5	/	绝对法

对于隔热材料而言，特别是气凝胶复合材料这类低密度隔热材料，其内部的传热形式主要有导热、辐射和对流三种传热形式。在不同温度、温差、气压和气氛条件下，这三种传热形式所起的作用不同。以温度变量为例并假设在真空环境下不考虑气体对流传热，低密度隔热材料中会存在固体和气体导热以及辐射传热形式，它们各自的导热系数以及多种传热形式复合作用后的总体等效导热系数随温度的变化，如图1所示。由此可见，在不同的实际应用条件下，低密度隔热材料中存在着不同的传热形式以及相应的导热系数，这决定了测试方法的选择。

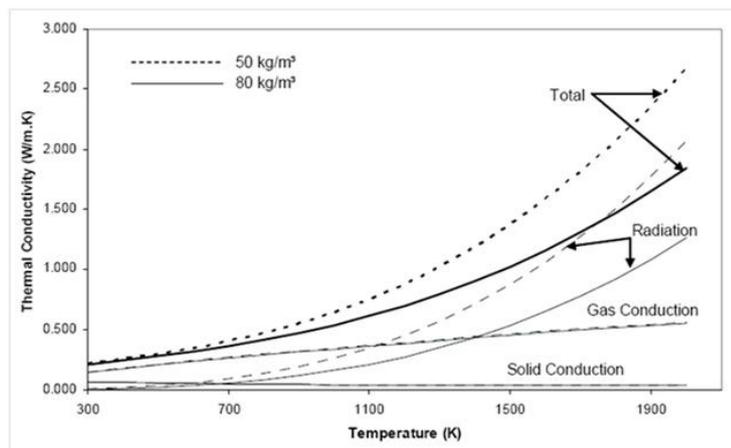


图1 固体、气体和辐射传热对应的导热系数分量以及复合作用后的等效导热系数随温度的变化

测试方法和相应测试设备的选择主要依据以下原则：

- (1) 测试方法要满足测量精度要求，导热系数越小所要求的测量精度越高。
- (2) 测试方法具有较大温差的测试能力，大温差往往是隔热材料实际使用中的正常状态。
- (3) 测试方法具有较快的测试速度，以满足工程应用中的高通量测试要求。

(4) 测试设备要具备实现各种试验条件（如温度、温差、气压和气氛等）的能力，同时具备保障测量精度的能力。

按照上述原则，我们对表1中的常用测试方法进行分析，并得出如下结果：

(1) 气凝胶隔热材料普遍应用于大温差的隔热或隔冷，所选择的测试方法就需要具备大温差的测试能力。从表1中的各种测试方法温差可以看出，瞬态法都无法实现大温差条件，因此在气凝胶隔热材料的大温差导热系数测试中不建议使用瞬态法。

(2) 尽管无法进行大温差下的等效导热系数测试，但瞬态法在小温差下可以测试隔热材料中不含热辐射传热分量的固相导热系数和气相导热系数合成后的等效导热系数。瞬态法的另一个特点是还可以测试热扩散系数和比热容。从标准测试方法和相关文献可以看到[1,2]，瞬态法对小于 0.03 W/mK 的低导热系数测试存在较大误差，测试结果往往比稳态法测量值偏大约 $35\% \sim 40\%$ ，这主要是因为低导热系数测试过程中的探测器引线漏热和探测器热容影响所占比重变的不再可以忽略不计，需要尽可能减小探测器热容并进行复杂的修正计算[2]。

(3) 在表1所示的稳态法中，只有保护热板法无法进行大温差下的导热系数测量。但由于保护热板法是目前测量精度最高的小温差下导热系数测试方法，也是目前唯一能高精度校准稳态热流计法中热流传感器的方法，因此要真正高精度测量隔热材料的超低导热系数还是离不开保护热板法。为了实现超低导热系数 ($<0.01 \text{ W/mK}$) 的高精度测量，需要严格按照标准测试方法中的规定执行各种设计和操作，特别是性能校核的执行，否则很难实现超低导热系数准确测量和高精度热流计的精密校准，超低导热系数测试对漏热有非常苛刻要求，微小漏热就会引起巨大误差。

(4) 稳态热流计法是基于热流传感器测量流经样品热流密度的一种导热系数相对测试方法，其中使用的热流计需要采用稳态保护热板法或其他方法进行校准，热流计法测量精度受校准精度限制。由于稳态热流计法在被测样品厚度方向上可形成大温差，也可形成小温差，所以可根据测试温差大小分别得到等效导热系数和真导热系数。热流计法适合测试导热系数小于 1 W/mK 的各种低导热隔热材料，但对于超低导热系数 ($<0.01 \text{ W/mK}$) 隔热材料测试，要求更高灵敏度和测量精度的热流计，同时对热流计校准提出了更高要求，否则测量误差巨大。

(5) 准稳态法是基于量热技术的一种导热系数相对测试方法，其中使用的量热计需要进行校准，准稳态法测量精度受校准精度限制。由于准稳态法在被测样品厚度方向上可形成较大温差，所以测试得到的是等效导热系数，同时还可以得到等效热扩散系数和比热容。同样，准稳态法适合测试导热系数小于 1 W/mK 的各种低导热隔热材料，但对于超低导热系数 ($<0.01\text{ W/mK}$) 隔热材料测试，对量热计的漏热有更高的要求，微小漏热就会引起巨大误差，同时对量热计校准提出了更高要求，否则测量误差同样巨大。

(6) 蒸发量热计是基于液体低温介质（如液氮和液氦）受热蒸发为气体的基本原理，通过测量稳态时蒸发气体的流量可精确的测量穿过隔热材料的传热热流。蒸发量热计法是一种绝对测试方法，由此采用低温介质和自身的高灵敏度，蒸发量热计法适用于低温下 ($4\text{K}\sim 300\text{K}$) 低导热系数和超低导热系数 ($0.001\sim 0.03\text{ W/mK}$) 的绝热材料。这种方式是稳态防护热板法的一种变形，与稳态护热板法一样，对于超低导热系数 ($<0.01\text{ W/mK}$) 隔热材料测试，对测试仪器的漏热同样有很高要求，微小漏热也会引起明显误差。

(7) 表1中所示的水流量法实际上一种用于密度较高和导热系数较高的耐火材料，并不适合测量导热系数小于 0.03 W/mK 的低密度隔热材料。本文在这里提起这种方法，因为国内普遍误用这种方法来测试高温下低密度隔热材料热导率，有关此方法更详细的介绍和各种问题，请在网络上检索“印度航母锅炉爆炸：折射出我国高温隔热材料性能测试中存在的严重问题”一文。

三、不同稳态法对比测试和分析

为了更好的说明超低导热系数准确测试对稳态法测试仪器的更严格要求，本文介绍了稳态法中护热板法、热流计法和蒸发量热计法对相同隔热材料的测试报道，以这些文献值来对这三种测试方法进行超低导热系数测试对比。

在这三种稳态法测试中，都报道了采用Aspen公司生产的气凝胶毡Cryogel。

针对气凝胶毡隔热材料，NASA肯尼迪航天中心低温测试实验室Fesmire等人[3]采用蒸发量热法进行了导热系数测试，测试设备结构和安装样品后现场图片如图2所示。被测样品尺寸为高度 1 m ，厚度 20 mm ，被测样品冷面温度始终为液氮 78 K ，样品热面温度变化范围为 $78\text{ K}\sim 293\text{ K}$ ，测试真空度变化范围为 $1\times 10^{-5}\text{ Torr}\sim 760\text{ Torr}$ ，并通过冲入氮气、氦气、氩气和二氧化碳来实现不同气体环境下的大温差等效导热系数测试。

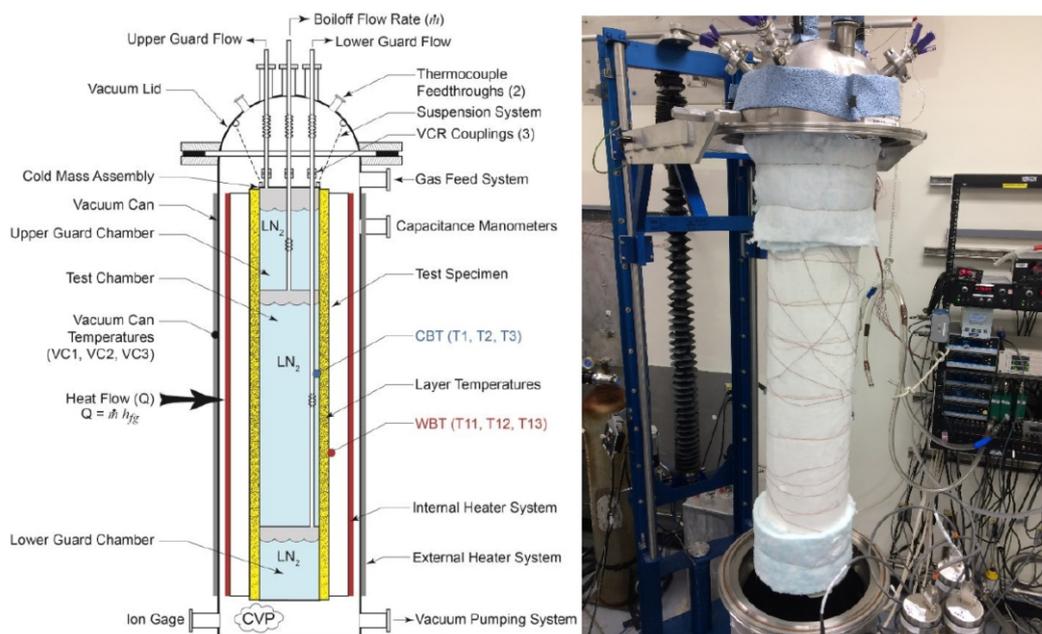


图2 NASA蒸发量法导热系数测量装置示意图（左）和被测样品的安装（右）

蒸发量热法测试结果如图3所示。从图中可以看出，在冷面温度为78K，热面温度为293K，真空度为760Torr的氮气环境下，对于不同厚度20mm和23mm，对应不同样品密度130和133kg/m³，在近215K的低温大温差下等效导热系数测量结果分别为0.0123W/mK和0.0114W/mK。另外还可以看出，在高真空下气凝胶毡的导热系数可以测试出0.0014~0.0016W/mK结果。

为了便于比较，Fesmire等人[3]还采用了Lasercomp 304型热流计法导热仪对Cryogel气凝胶毡隔热材料导热系数进行了测试。气凝胶被测样品厚度为10mm，密度为164kg/m³，在空气和297K平均温度下测量获得的导热系数为0.0191W/mK。

Hoseini等人[4]同样采用热流计法测试了Aspen公司的Cryogel气凝胶，密度为130kg/m³，测试采用Netzsch HFM 436导热仪，冷热面温差为40°C、平均温度为20°C时导热系数测试结果为0.0155W/mK。

Adams等人[5]和Coffman等人[6]以及Aspen公司官网上的产品资料，报道了采用ASTM C177稳态防护热板法测试了密度为160kg/m³、厚度5mm或10mm的Cryogel气凝胶样品，在空气和297K (23.9°C) 平均温度下测量获得的导热系数为0.0170W/mK。

从上述不同测试方法的Cryogel气凝胶测试结果可以看出，导热系数结果存在严重偏差，热流计法所测试的导热系数明显要比蒸发量热计法测试的等效导热系数至少高了近26%，而且等效导热系数中还存在大温差下的辐射和对流热传递影响。另外，各种商用测试仪器所得到的导热系数也存在较大的偏差（约10%）。由此可见，采用现有的商用热流计法导热系数测试仪器可能存在很大的测试误差。

对于超低导热系数的测试，我们始终怀疑现有各种热流计法和保护热板法商用仪器的测量准确性，尽管上述两种商用设备都采用了NIST认证的已知导热系数的标准参考材料进行校准，但此标准参考材料的导热系数为0.03W/mK左右，根本无法保证更低导热系数的测量准确性。

针对超低导热系数测试，特别是针对Aspen公司的Cryogel气凝胶材料，很多文献报道了采用瞬态法测试结果，测试结果普遍误差巨大，与上述稳态法测试结果相比普遍偏高很多。

四、超低导热系数准确测量解决方案

通过上述分析和测试结果对比，为了保证超低导热系数准确测量，本文提出如下解决方案：

(1) 首先要解决测量准确性的源头，即保证稳态保护热板法的测量精度，其核心技术是保证侧向漏热相对于穿过被测样品厚度方向上的热量要非常小。这是一项非常具有挑战性的工作，稍有不慎就会引起巨大误差。文献[7]报道了一种低温小样品防护热板法导热系数测试仪器，由于对漏热防护缺乏深刻的理解，最终仪器测试密度为160kg/m³、直径22mm、厚度10mm的Cryogel气凝胶样品，空气条件下在温差为0.3K，273K (0°C) 平均温度下测量获得的导热系数居然大到了0.05W/mK。

(2) 开发具有更高灵敏度和精度的热流传感器以满足超低导热系数绝热材料中微小热流的测量要求。目前普遍采用的各种热流传感器灵敏度一般在10~100uV/(W/m²)范围内，新型高精度热流传感器的灵敏度至少应在300uV/(W/m²)以上。对应的热流传感器的校准，稳态保护热板法的测量精度也要随之提高，以能产生准确的微小热流用于校准。

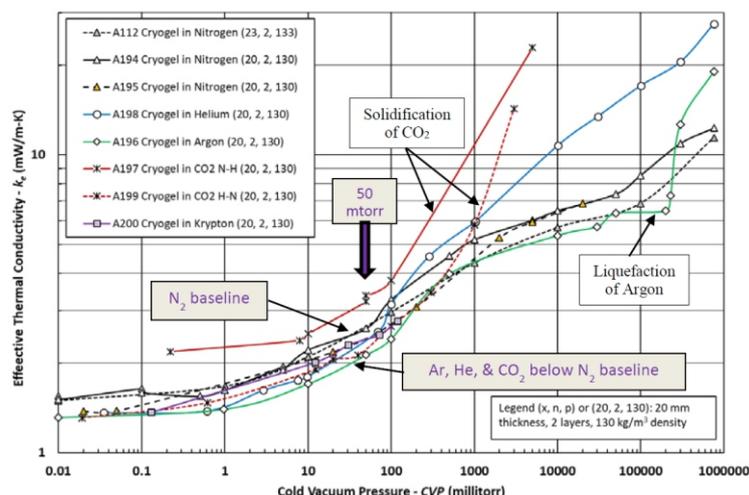


图3 热面温度297K、冷面温度78K时不同气体环境和不同真空度下的Cryogel气凝胶毡等效导热系数测试结果

(3) 提高稳态防护热板法测量精度的技术难度很大且造价较高，另外一种解放途径是开发更准确的热流计校准技术，特别是要实现微小热流的准确校准，保证热流计的测量准确性。如果高灵敏度热流传感器和相应的校准技术开发成功，则将大幅度的简化各种低导热系数测试仪器，同时也可以用于高温和低温大温差下的超低导热系数隔热材料的等效导热系数准确测量。

(4) 在高低温隔热材料导热系数 ($>0.01\text{W/mK}$) 测试中，本文推荐采用准稳态法，这主要是因为准稳态法具有从低温至高温的很宽泛测试温度范围，并能测试大温差下的等效导热系数，同时配套的校准技术相对简单，并具备多参数（导热系数、热扩散系数和比热容）测试能力和更高的测试效率，另外准稳态法测试设备具有相对较低的造价。

(5) 对于具有超低导热系数 ($<0.01\text{W/mK}$) 的绝热材料，其常温至低温下导热系数测试推荐采用蒸发量热法，一方面是因为这种方法的灵敏度和准确度都非常高，可以准确测量导热系数小于 0.001W/mK 的绝热材料，另一方面是可以测试大温差下的等效导热系数。但需要注意的是，蒸发量热法作为一种防护热板法的变形，同样需要精密的护热措施最大限度减小侧向漏热，否则测量精度也无法保证。

五、总结

对于气凝胶这类绝热材料，实现超低导热系数的准确测试需采取以下措施和注意事项。

(1) 根据隔热材料设计和高低温应用场景选择合适的测试方法，测试方法和测试设备要具备模拟实际应用中的高低温温差能力。推荐的测试方法为热流计法、准稳态法和蒸发量热计法。

(2) 对于超低导热系数绝热材料测试，要确认测试仪器的低导热系数测试能力，要仔细考量和解决稳态测试设备中的漏热问题以保证超低导热系数测量精度。

(3) 稳态法测试中的漏热问题技术难度大，现有技术基本已经达到了极限，无法很好的解决微小漏热和超低导热系数准确问题，因此迫切需要在新技术上有所突破，解决微小漏热难题，特别是在高灵敏度热流计和微小热流精密校准方面取得突破。

六、参考文献

[1] Colinart T, Pajeot M, Vincelas T, et al. How Reliable is the Thermal Conductivity of Biobased Building Insulating Materials Measured with Hot Disk Device?[C]//Construction Technologies and Architecture. Trans Tech Publications Ltd, 2022, 1: 287-292.

[2] Zheng Q, Kaur S, Dames C, et al. Analysis and improvement of the hot disk transient plane source method for low thermal conductivity materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2020, 151: 119331..

[3] Fesmire J E, Ancipink J B, Swanger A M, et al. Thermal conductivity of aerogel blanket insulation under cryogenic-vacuum conditions in different gas environments[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2017, 278(1): 012198..

[4] Hoseini A, McCague C, Andisheh-Tadbir M, et al. Aerogel blankets: From mathematical modeling to material characterization and experimental analysis[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 93: 1124-1131.

[5] Adams J, Gangloff J, Stetson N, et al. Integrated Insulation System for Cryogenic Automotive Tanks (iCAT)[R]. Vencore Services and Solutions, Inc., Reston, VA (United States), 2018.

[6] Coffman B E, Fesmire J E, White S, et al. Aerogel blanket insulation materials for cryogenic applications[C]//AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 2010, 1218(1): 913-920.

[7] Ilardi V, Busch L N, Dudarev A, et al. Compression and thermal conductivity tests of Cryogel® Z for use in the ultra-transparent cryostats of FCC detector solenoids[C]//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020, 756(1): 012005.