气凝胶复合材料中遮光剂及纤维的掺杂方法

郭江峰¹, 赵越², 唐桂华^{1*}

1. 西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;

2. 西安热工研究院有限公司, 西安 710054

* 联系人, E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

2016-04-26 收稿, 2016-05-26 修回, 2016-05-26 接受, 2017-01-17 网络版发表

高等学校博士学科点专项科研基金(20130201110042)和国家自然科学基金(51222604)资助

摘要 二氧化硅气凝胶广泛用于各种航天器、飞行器的热防护中, 添加遮光剂或纤维能大大改善其在高温下的隔热性能. 本文通过计算辐射特性得到遮光剂和纤维不同温度下的最佳掺杂粒径, 在复合材料等效热导率最小时得到最佳掺杂量, 并应用优化结果设计了具有温度梯度的多层掺杂方案. 研究发现: 遮光颗粒和纤维的最佳掺杂直径随温度增加而减小, 掺杂量随温度增加而增加, 研究的4种遮光剂(碳黑、SiC、ZrO₂和TiO₂)中, 碳黑具有最好遮光效果, 但高温下会被氧化, SiC在高温下具有较好的遮光效果; 石英纤维多层掺杂具有最小有效热导率, 碳黑与SiC遮光剂和石英纤维共同掺杂对辐射传热的抑制最强. 气凝胶复合材料背温实验结果有效证实了掺杂优化方法的正确性.

关键词 气凝胶, 遮光剂, 纤维, 最佳掺杂粒径, 最佳掺杂量, 多层掺杂

二氧化硅气凝胶是一种平均孔径小(2~50 nm)、孔隙率高(85%~99%)、密度小(30~150 kg/m³)、比表面积大(500~1300 m² g⁻¹)的纳米多孔材料. 其常温下的热导率(0.01~0.02 W/(m K))甚至低于相同温度下空气的热导率, 因此也被称为超级隔热材料, 广泛应用于各种航天器、飞行器的热防护中^[1,2]. 但随着材料应用温度的提高, 纯SiO₂气凝胶的热导率急剧上升, 需要掺杂功能添加物如遮光剂或纤维等来改善其隔热性能. 掺杂微米尺度的纤维还可以改善材料的力学性能, 增强材料的实用性. 对上述两种添加物的掺杂方法进行研究十分重要.

Li等人^[3]实验研究发现氧化硅气凝胶添加纤维后, 力学性能大大提高, 在纤维含量小于5%时, 对其传热性能影响很小, 常温下传热能力随纤维含量增加而单调增加. Zhao等人^[4]指出由于多重散射, 气凝胶材料的透过率偏离了伯郎定律, 研究发现可通

过求解一维辐射传导方程的逆问题得到吸收和散射两种辐射特性的相关参数, 该方法适用于任意形状的试件. Ng等人^[5]采用分子动力学理论研究了氧化硅气凝胶的固相热导率. Bi等人^[6]考虑气凝胶随机非均匀孔径分布的影响, 理论计算了气相热导率, 提出了一种适用于气凝胶的气固耦合导热模型, 并进行了实验验证^[7]. Kamran^[8]采用能量方程和二热流密度方法对纤维隔热材料建立了传热模型. 何超等人^[9]对纤维增强SiO₂气凝胶复合隔热材料提出了一种纤维结构的计算机随机生成方法, 生成了不同的纤维气凝胶复合材料等效结构单元, 采用三维格子Boltzmann模型求解该等效结构的温度场, 并计算了复合材料常温下的等效热导率. Enguehard^[10]应用Rosseland近似和Mie散射理论建立了高孔隙率材料内辐射换热的模型, 估算室温下辐射热导率接近6.6 mW/(m K). 孙夺等人^[11]采用Mie散射、比尔定律及辐射传输方程

引用格式: 郭江峰, 赵越, 唐桂华. 气凝胶复合材料中遮光剂及纤维的掺杂方法. 科学通报, 2017, 62: 2442~2450

Guo J F, Zhao Y, Tang G H. Doping method for opacifier and fiber in aerogel composites (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2442~2450, doi: 10.1360/N972016-00539

预测遮光剂的辐射特性, 计算了碳黑、碳化硅与氧化锆3种类型的遮光剂以及不同粒径的碳黑遮光剂的辐射性能. Xie等人^[12]对气凝胶复合材料导热系数进行了完整系统的理论计算, 利用分形理论建立了氧化硅气凝胶材料的传热模型, 建立了气凝胶掺杂纤维和遮光剂的导热及辐射传热模型. 秦艳青等人^[13]综述了使用炭黑、TiO₂和六钛酸钾晶须等作为红外遮光剂改善二氧化硅气凝胶隔热性能的研究进展, 并对未来红外遮光剂在二氧化硅气凝胶中的应用做了展望.

掺杂后的氧化硅气凝胶具有更加优良的性能, 不同功能添加物尤其是遮光剂及纤维的掺杂方法研究广泛开展. 本文研究了氧化硅气凝胶掺杂遮光剂、纤维的多模式传热模型, 分析了不同遮光剂掺杂的优缺点, 获得了功能添加物不同温度下的最佳掺杂量与最佳掺杂粒径. 对于具有温度梯度的情况, 考虑纤维、各种遮光剂对气凝胶复合材料传热的单一及综合影响, 设计了4种多层掺杂方案, 并在不同条件下比较各自的利弊. 通过背温实验验证了以上结论.

1 气凝胶复合材料传热计算模型

对掺杂遮光剂或纤维的气凝胶复合材料, 其等效导热率为

$$k_e = k_r + k_c. \quad (1)$$

复合材料辐射热导率用下式计算:

$$k_r = \frac{16n^2\sigma T^3}{3\beta_{\text{total}}}. \quad (2)$$

遮光剂或纤维掺杂后的气凝胶材料的整体衰减系数 β_{total} 为

$$\beta_{\text{total}} = \beta_{\text{opac}}f_v + \beta_{\text{ac}}(1-f_v), \quad (3)$$

式中, β_{opac} 与 β_{ac} 分别为遮光剂与纯SiO₂气凝胶基体的平均衰减系数; f_v 为遮光剂体积分.

纯气凝胶热导率耦合了多孔结构中孔隙的气相热导率与骨架结构的固相热导率, 可由分形相交球模型(fractal-intersecting sphere model)计算^[12]:

$$\begin{aligned} k_c^1 &= 4k_{\text{unit}} \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^2 + \frac{4k_{\text{unit}}k_g\gamma(1-\gamma)}{2k_g(1-\gamma) + 2k_{\text{unit}}\gamma} + k_g\gamma^2, \\ k_c^n &= 4k_c^{n-1} \left(\frac{1-\gamma}{2} \right)^2 + \frac{4k_c^{n-1}k_g\gamma(1-\gamma)}{2k_g(1-\gamma) + 2k_c^{n-1}\gamma} + k_g\gamma^2, \end{aligned} \quad (4)$$

k_g 为气相热导率; k_{unit} 为基本传热单元的热导率, n 代表谢尔宾斯基海绵体的级数. 边长比 γ 为内部孔隙长度与立方的长度之比, 边长比可以反映相应的空隙

结构, 边长比确定时空隙率和孔径大小随之确定.

遮光剂气凝胶复合材料热导率采用Maxwell模型计算^[14]:

$$k_c = \left[1 + \frac{3(\alpha-1)f_v}{(\alpha+2) - (\alpha-1)f_v} \right] k_{\text{ac}}, \quad (5)$$

式中, $\alpha=k_{\text{opac}}/k_{\text{ac}}$, k_{opac} 和 k_{ac} 分别为遮光剂与纯SiO₂气凝胶基体的热导率.

当纤维衰减因子已知时, 纤维为平面随机分布并且均垂直于辐射热流方向, 其光谱衰减系数最大^[15]:

$$\beta_\lambda = \frac{2f_v}{\pi r} Q_{\text{ext}}. \quad (6)$$

纤维平面随机分布的热导率可应用串联(series)模型计算^[16]:

$$k_{\text{ac+f}} = \frac{k_f k_{\text{ac}}}{f_v k_{\text{ac}} + (1-f_v)k_f}, \quad (7)$$

式中, k_f 与 k_{ac} 分别为纤维与二氧化硅气凝胶的热导率. 纤维被认为轴向垂直于热流方向.

对纯气凝胶进行掺杂, 本文研究的掺杂遮光剂为球形, 且均匀掺杂. 遮光剂颗粒以及纤维等对辐射传热的吸收衰减作用本质上是颗粒或纤维对辐射电磁波的相互作用. 粒子受到电磁波照射时, 不仅会吸收一部分电磁能量, 还会向各个方向散射电磁波, 采用电磁理论, 可以计算并分析相关辐射特性. Mie散射是目前应用广泛的粒子散射的最常用、最基础的算法, 在处理波长量级粒子散射的问题上有其他理论无可比拟的精度. 假设遮光剂颗粒的外形为球形, 根据Mie电磁散射理论, 单一球形遮光剂颗粒的衰减因子为^[17]

$$Q_{\text{ext}}(m, \chi) = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (8)$$

式中, $m=n-ik$ 为颗粒的复折射率; Re 表示取实部; 尺度参数 $\chi=\pi d/\lambda$, d 为颗粒直径, λ 为波长; Q_{ext} 为衰减因子, a_n 和 b_n 为Mie散射系数.

当获得粒子的衰减因子后, 假定遮光剂粒子系中颗粒尺寸一致, 其光谱衰减系数可表示为^[18]

$$\beta_\lambda = \frac{3Q_{\text{ext}}f_v}{2d}, \quad (9)$$

式中, f_v 为粒子体积分; d 为粒子系颗粒直径. 再利用Rosseland平均将光谱衰减系数与黑体辐射结合起来, 即可获得遮光剂粒子系在不同温度下的平均衰减系数.

纤维的平均衰减系数密切依赖于空间位置、直径、数量和应用温度. 本文研究的石英纤维的复杂折射率均取自文献[19]. 假设纤维为无限长圆柱. 根据Mie散射理论, 单根纤维的衰减因子可以由以下公式给出^[20].

$$Q_{\text{ext},\text{I}}(\phi) = \frac{2}{\chi} \operatorname{Re} \left(b_{0\text{I}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_{n\text{I}} \right), \quad (10)$$

$$Q_{\text{ext},\text{II}}(\phi) = \frac{2}{\chi} \operatorname{Re} \left(a_{0\text{I}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_{n\text{I}} \right), \quad (11)$$

$$Q_{\text{ext}}(\phi) = \frac{1}{2} (Q_{\text{ext},\text{I}}(\phi) + Q_{\text{ext},\text{II}}(\phi)), \quad (12)$$

式中, $a_{n\text{I}}$, $b_{n\text{I}}$, $a_{n\text{II}}$ 和 $b_{n\text{II}}$ 为Mie系数; ϕ 为入射角, 即入射辐射与纤维轴间的夹角.

在实际中经常采用合理的多层掺杂以减少掺杂量. 具有温度梯度多层掺杂的热导率计算公式如下:

$$\bar{k}_s = \left[\int_0^1 \frac{1}{k_s(T)} dx \right]^{-1} = \left[\sum_{i=1}^{1/\Delta x} \frac{\Delta x}{k_s(T_i)} \right]^{-1}, \quad (13)$$

式中, $k_s(T)$ 为热导率, 在材料厚度方向是关于温度的函数. 假设材料厚度为单位1, 那么材料整体热阻可以看作若干个厚度为 Δx , 热导率为 $k_s(T_i)$ 热阻的串联.

多层掺杂的总体衰减系数可以由下式计算:

$$\beta_{\text{total}} = \int_0^1 \beta(T) dx = \sum_{i=1}^{1/\Delta x} \beta(T_i) \Delta x. \quad (14)$$

2 气凝胶复合材料掺杂优化

SiO_2 气凝胶基体的密度为 100 kg/m^3 . 所计算的遮光剂种类有碳黑、碳化硅、氧化锆和二氧化钛材料, 各种遮光剂的物性参数如表1所示, 采用的遮光剂复

折射率均取自文献[19,21].

粒子体积分数 f_v 不影响衰减系数的光谱规律与最佳粒径的选择, 考虑使用 $f_v=1$ 来简化计算. 图1(a)表示最佳掺杂粒径随温度的变化规律, 可以看出遮光剂的最佳粒径是温度的函数. 粒径对遮光剂遮光效果的影响主要体现在散射衰减上, 温度升高后最大辐射力对应的波长会向短波方向移动, 遮光剂颗粒的散射衰减特性与波长的四次方成反比, 且粒径与波长相近时散射衰减最大, 因此最佳粒径变化的方向与最大辐射力波长变化方向一致. 在同一温度下遮光气凝胶复合材料的有效热导率最小值所对应的遮光剂体积分数即为最佳掺杂量. 图1(b)为几种遮光剂对应的最佳掺杂量随温度的变化规律, 辐射热导率与温度的三次方成正比, 最佳掺杂量随温度增加而增加.

图2为几种优化后的复合材料最小有效热导率随温度的变化规律(碳黑在超过600 K时极易被氧化, 不能使用). 由图可见: 最小有效热导率均随温度增大, 碳黑在温度小于600 K时优化效果最好, SiC在温度大于600 K时优化效果最好.

表1 4种遮光剂的物性参数

Table 1 Thermophysical properties of four opacifiers

遮光剂类型	密度 $\rho(\text{kg/m}^3)$	常温下热导率 k_{opac} (W/(m K))
TiO_2	4260	4.26
SiC	3100	83.6
ZrO_2	5890	2.0
炭黑	1450	4.18

图1 (网络版彩色)最佳掺杂粒径(a)及最佳掺杂体积分数(b)随温度的变化规律

Figure 1 (Color online) Optimal diameter (a) and optimal doping amount (b) of opacifier particles against temperature

图2 (网络版彩色)优化后的复合材料最小有效热导率随温度的变化规律

Figure 2 (Color online) Minimum effective thermal conductivity against temperature

经过参数优化后的纤维可以大幅增加材料的衰减特性从而降低内部的辐射传热,与直径对应的最大平均消光系数即为该温度下最佳掺杂纤维直径。

纤维最佳掺杂直径随温度变化规律如图3(a)所示:温度较高时细纤维能更加有效地提高气凝胶材料隔热性能.图3(b)显示了纤维最佳掺杂体积分数随温度的变化,二氧化硅气凝胶的最佳掺杂量随温度增加而增加,趋向于14%.

3 冷热端温度梯度下气凝胶复合材料多层掺杂方案设计

作为实际应用的隔热材料,掺杂二氧化硅气凝胶的热端与冷端之间总是存在温度梯度.假设在厚度方向的温度梯度分布是线性的,具有多层结构,设计了以下4种多层的掺杂方案(每层掺杂当前温度下最优的添加物):

方案1 仅SiC遮光剂多层掺杂;

方案2 碳黑与SiC遮光剂多层共同掺杂(碳黑在低温端添加,温度高于600 K时采用SiC掺杂.每层仅有一种类型的遮光剂掺杂);

图3 纤维最佳掺杂直径(a)及最佳掺杂量(b)随温度变化规律

Figure 3 Optimal diameter (a) and optimal doping amount (b) of silica fiber against temperature

图4 (网络版彩色)4种掺杂方案有效热导率(a)及辐射热导率(b)随层数变化规律

Figure 4 (Color online) Effective (a) and radiative thermal conductivity (b) of four solutions against the number of doping layer

方案3 仅石英纤维多层掺杂;

方案4 碳黑与SiC遮光剂一并和石英纤维共同掺杂. 该方案基于方案2, 但在每一层中混合掺杂石英纤维.

图4(a)是4种掺杂方案的有效热导率随掺杂层数的变化规律, 掺杂气凝胶的冷端和热端温度分别为350和1300 K. 如图所示, 石英纤维多层掺杂在4个方案中有效热导率最低, 4种方案的有效热导率均随掺杂层数的增加而降低, 三层或四层掺杂比较经济有效. 为进一步研究多层掺杂, 4种掺杂方案的辐射热导率如图4(b)所示, 方案4的辐射热导率可以低至0.0016 W/(m K), 几乎是其他方案的一半, 这是由于纤维的加入使得气凝胶衰减系数进一步增大, 但大量的掺杂物将会增加热传导, 因此方案4具有最大的热导率, 如图4(a)所示.

图5比较了4种掺杂方案的有效热导率随材料热端温度的变化规律. 计算中材料冷端温度保持在350 K, 热端温度变化的范围为400~1300 K, 4种方案均为四层掺杂. 如图所示, 当热端温度低于800 K时, 方案2具有较优的隔热性能, 因为该方案掺杂的碳黑较多, 当热端温度高于800 K时, 应选择方案3掺杂即石英纤维掺杂的二氧化硅气凝胶. 因为方案4对应的辐射热导率最低, 在非常高的温度下, 其应该具有更好的隔热效果.

4 实验验证

本实验所有测试工况均通过某极端热环境实验模拟测试控制系统进行测量, 实验系统主要分为材

图5 (网络版彩色)4种掺杂方案有效热导率随材料热端温度变化规律
Figure 5 (Color online) Effective thermal conductivity of the four solutions with four-layer doping against the hot surface temperature

料测试系统(图6(a))和计算机自动温控系统(图6(b))两部分. 测试材料的前端安装厚1.5 mm的高温合金薄板并在中心位置安装金属丝状热电偶温度传感器以实现热环境的控制. 测试材料的前端正对石英红外辐射加热器, 双排密集阵列交错方式安装, 使测试材料前端的温度场更均匀. 为了减少边界热损失, 在测试材料四周安装多孔轻质陶瓷材料制成的绝热框架, 框架镶嵌在水冷式隔热挡板内部. 实验材料制备配方如表2所示.

实验首先采用石英红外辐射器加热材料前端约2 min, 使其温度迅速升至目标温度800℃, 然后保持恒温, 整个测试过程为1800 s. 通过安置在测试材料背部中心位置的热电偶, 连续采集实验过程中测试材料背部温度的动态变化数据. 在空气氛围中, 碳黑

图6 材料测试系统(a)及计算机温控系统(b)示意图

Figure 6 Schematics of material testing system (a) and computer temperature control system (b)

表 2 实验材料详情

Table 2 Details of measured materials

组数	配方	尺寸
第一组	二氧化硅气凝胶120.6 g+石英纤维5.7 g+碳化硅62.8 g, 碳化硅粒径为3.5 μm	150 mm×150 mm×20 mm
	同上, 将碳化硅转化为氧化钛	
	同上, 将碳化硅转化为氧化锆	
第二组	二氧化硅气凝胶120.6 g+石英纤维5.7 g+碳化硅62.8 g, 碳化硅粒径为2.5 μm	150 mm×150 mm×20 mm
第三组	二氧化硅气凝胶120.6 g+石英纤维4.2 g+碳化硅18.2 g, 碳化硅粒径为3.5 μm	150 mm×150 mm×20 mm
	二氧化硅气凝胶120.6 g+石英纤维8.2 g+碳化硅145.3 g, 碳化硅粒径为3.5 μm	
第四组	材料总厚度为20 mm, 其中10 mm掺杂粒径为2.5 μm 的碳化硅, 10 mm掺杂粒径为3.5 μm 的碳化硅, 之后将两层压在一起, 整体成型	150 mm×150 mm×20 mm

温度超过300℃会被氧化, 因此背温实验中未测试碳黑掺杂的气凝胶。此外, 鉴于纤维掺杂工艺制约, 纤维的含量不能超过10%, 仅在二氧化硅气凝胶中掺杂质量分数3%的石英纤维作为增韧剂。

第一组实验对3种遮光剂颗粒SiC, TiO_2 和 ZrO_2 掺杂的二氧化硅气凝胶进行背温测量, 三者掺杂量与粒径大小均保持相同, 背温曲线如图7所示。当材料温度较高时辐射传热占主导, 遮光剂的影响逐渐显现出来, 如图7所示, 3条背温曲线从1000 s之后才开始逐渐分离, 之后随着时间的推移材料平均温度升高, 背温曲线差异逐渐增大。从图中可观察到在1800 s时, SiC掺杂的背温最低为153.5℃, TiO_2 其次为176.9℃, ZrO_2 最高254.4℃。3种材料中SiC遮光剂具有最好遮光效果, 比 ZrO_2 遮光剂背温降低了39.6%, 测试结果与数值分析一致。

图 7 (网络版彩色)不同类型遮光剂掺杂二氧化硅气凝胶背温随时间的变化规律

Figure 7 (Color online) Back temperature of doped silica aerogel for different types of opacifiers

第二组实验对SiC遮光剂不同粒径掺杂的二氧化硅气凝胶进行背温测量, 背温曲线如图8(a)所示。SiC遮光剂掺杂粒径分别为2.5与3.5 μm , 掺杂量相同均为62.8 g, 可排除固相导热的影响, 从图中可观察到在1800 s时, 粒径3.5 μm 的SiC掺杂气凝胶的温度较低。数值模拟中SiC遮光剂最佳粒径随温度变化曲线中可知在平均温度为500℃左右时最佳掺杂粒径应为3.5 μm , 预测结果与测试结果保持一致。

第三组实验对不同含量的SiC遮光剂掺杂的二氧化硅气凝胶进行背温测量, 背温曲线如8(b)所示。经过数值模拟参数优化的配方为: 平均温度为500℃时碳化硅最佳掺杂量为62.8 g, 最佳粒径为3.5 μm 。所测试的3种方案中作为增韧的石英纤维质量分数均为3%, 掺杂SiC粒径均为3.5 μm 。由图可知在1800 s时, 经过参数优化的掺杂材料, 其背温最低。当掺杂SiC遮光剂为18.2 g时, 较少的碳化硅不能有效地抑制辐射传热, 材料背温较高。当掺杂SiC遮光剂为145.3 g时, 虽然较多的碳化硅能很好地抑制辐射传热, 但过量的碳化硅增强了气凝胶的固相导热从而降低其隔热性能。掺杂量62.8 g是根据最小有效热导率对应的体积分数决定, 具有较好的隔热性能。

由于材料厚度与工艺限制, 第四组实验中仅以双层掺杂的材料来研究多层梯度粒径掺杂的影响。本组实验对SiC遮光剂双层掺杂的二氧化硅气凝胶进行背温测量, 双层掺杂方案为粒径2.5和3.5 μm 的SiC遮光剂被分别掺杂在气凝胶两层中。两种测试方案: 第一种方案为热端2.5 μm 的SiC粒子掺杂, 冷端3.5 μm 的SiC粒子掺杂, 另一种方案为热端3.5 μm 的SiC粒子掺杂, 冷端2.5 μm 的SiC粒子掺杂。

双层掺杂气凝胶的背温曲线如图9所示, 在1800 s

图8 (网络版彩色)不同粒径(a)及不同掺杂量(b)掺杂二氧化硅气凝胶背温随时间的变化规律

Figure 8 (Color online) Back temperature of SiC-doped silica aerogel with different particle sizes (a) and doping amounts (b)

图9 (网络版彩色)SiC遮光剂两层掺杂二氧化硅气凝胶背温随时间的变化规律

Figure 9 (Color online) Back temperature of SiC-multi-layer doped silica aerogel

时,材料热端掺杂 $2.5 \mu\text{m}$,冷端掺杂 $3.5 \mu\text{m}$ 的SiC气凝胶背温比另一种方案低 14.5°C ,降低了 8.6% ,粒径较小的粒子应当掺杂在高温端,粒径较大的粒子应当掺杂在低温端,符合本文多层掺杂的预测规律.背

温实验证实了合理的多层梯度粒径掺杂可进一步提高材料的隔热性能.

5 结论

本文对掺杂的二氧化硅气凝胶功能添加物的粒径和掺杂量进行优化,获得了掺杂物的最佳直径与掺杂量.遮光颗粒和纤维的最佳掺杂直径随温度增加而减小,研究的4种遮光剂(碳黑、SiC、 ZrO_2 和 TiO_2)中,碳黑具有最好的遮光效果,但高温下会被氧化, SiC在高温下具有较好的遮光效果.遮光颗粒和纤维的最佳掺杂量随温度增加而增加.

本文所设计的多层掺杂方案不仅进一步提高了二氧化硅气凝胶的隔热性能,同时还降低了遮光剂与纤维的掺杂量.石英纤维多层掺杂具有最小的有效热导率,碳黑与SiC遮光剂和石英纤维共同掺杂对辐射传热的抑制最强.以上优化方法得到背温实验的验证,对二氧化硅气凝胶材料功能性添加物的选取、优化和设计具有一定的意义.

参考文献

- Smith D M, Maskara A, Boes U. Aerogel-based thermal insulation. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225: 254–259
- Lu G, Wang X D, Duan Y Y, et al. Effects of non-ideal structures and high temperatures on the insulation properties of aerogel-based composite materials. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357: 3822–3829
- Li Z, Gong L L, Cheng X D, et al. Flexible silica aerogel composites strengthened with aramid fibers and their thermal behavior. *Mater Design*, 2016, 99: 349–355
- Zhao L, Yang S, Bhatia B, et al. Modeling silica aerogel optical performance by determining its radiative properties. *Aip Adv*, 2016, 6: 10
- Ng T Y, Yeo J J, Liu Z S. A molecular dynamics study of the thermal conductivity of nanoporous silica aerogel, obtained through negative pressure rupturing. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 1350–1355

- 6 Bi C, Tang G H, Tao W Q. Prediction of the gaseous thermal conductivity in aerogels with non-uniform pore-size distribution. *J Non-Cryst Solids*, 2012, 358: 3124–3128
- 7 Bi C, Tang G H, Hu Z J, et al. Coupling model for heat transfer between solids and gas phases in aerogel and experimental investigation. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 79: 126–136
- 8 Kamran D. Design of High-Temperature Multi-Layer Insulation for Reusable Launch Vehicles. Charlottesville: University of Virginia, 2000
- 9 He C, He Y L, Xie T, et al. Predictions of the effective thermal conductivity for aerogel-fiber composite insulation materials using lattice Boltzmann method (in Chinese). *J Eng Thermophys*, 2013, 34: 742–745 [何超, 何雅玲, 谢涛, 等. 基于格子 Boltzmann 方法的纤维增强气凝胶复合材料等效热导率求解. *工程热物理学报*, 2013, 34: 742–745]
- 10 Enguehard F. Multi-scale modeling of radiation heat transfer through nanoporous superinsulating materials. *Int J Thermophys*, 2007, 28: 1693–1717
- 11 Sun D, Wang X D, Duan Y Y, et al. Radiative properties of opacifiers in opacifier-loaded silica aerogel composites (in Chinese). *J Basic Sci Eng*, 2012, 20: 181–189 [孙夺, 王晓东, 段远源, 等. 气凝胶-遮光剂复合材料中遮光剂的辐射特性. *应用基础与工程科学学报*, 2012, 20: 181–189]
- 12 Xie T, He Y L, Hu Z J. Theoretical study on thermal conductivities of silica aerogel composite insulating material. *Int J Heat Mass Transfer*, 2013, 58: 540–552
- 13 Qin Y Q, Jiang Y G, Feng J, et al. Progress in research on the use of infrared opacifiers in silica aerogel (in Chinese). *Mater Rev*, 2015, 29: 129–132 [秦艳青, 姜勇刚, 冯坚, 等. 红外遮光剂在二氧化硅气凝胶中的应用研究进展. *材料导报*, 2015, 29: 129–132]
- 14 Maxwell J C. A Treatise on Electricity and Magnetism. Oxford: Clarendon Press, 1881
- 15 Cunnington G R, Lee S C. Radiative properties of fibrous insulations-theory versus experiment. *J Thermophys Heat Transfer*, 1996, 10: 460–466
- 16 Wang M, Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials. *Mater Sci Eng*, 2008, 63: 1–30
- 17 Brewster M Q. Thermal Radiative Transfer and Properties. New York: John Wiley & Sons, 1992
- 18 Drolen B L, Tien C L. Independent and dependent scattering in packed-sphere systems. *J Thermophys Heat Transfer*, 1987, 1: 63–68
- 19 Palik E D. Handbook of Optical Constants of Solids. New York: Academic Press, 1998
- 20 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Weinheim: John Wiley & Sons, 2008
- 21 Zhao J J, Duan Y Y, Wang X D, et al. Optical and radiative properties of infrared opacifier particles loaded in silica aerogels for high temperature thermal insulation. *Int J Therm Sci*, 2013, 70: 54–64

Summary for “气凝胶复合材料中遮光剂及纤维的掺杂方法”

Doping method for opacifier and fiber in aerogel composites

GUO JiangFeng¹, ZHAO Yue² & TANG GuiHua^{1*}

¹ Ministry of Education Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

² Xi'an Thermal Power Research Institute Co. Ltd, Xi'an 710054, China

* Corresponding author, E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

Silica aerogel as a super-insulating material is widely used in thermal protection system of spacecraft and aircraft. However, the significant radiative heat transfer causes obvious deterioration in the insulation capability of silica aerogel at high temperature because the pure silica aerogel is almost transparent to infrared radiation in such a spectrum range. Doping fibers or opacifiers could greatly improve the thermal insulation properties at high temperature.

In this paper, we determine the optimal temperature-dependent size for typical opacifiers and silica fibers by calculating radiative properties. Suppose that the opacifier particles are spherical and the fiber is an infinite cylinder. According to the Mie scattering theory, the extinction efficiency factor of single opacifier particle and single fiber could be obtained. Then, the extinction coefficient could be calculated which characterizes thermal insulation performance of aerogel composites. The results show that the radiative thermal conductivity increases with increasing temperature, thus smaller particles and thinner fibers are more suitable for doping at high temperature. In addition, the carbon black has the best extinction characteristic in the four types of studied opacifiers (carbon black, SiC, ZrO₂ and TiO₂), but it will be oxidized at high temperature. Compared with TiO₂ and ZrO₂, the insulating performance of the SiC opacifier is more effective at high temperature.

Although doping opacifier or fiber in silica aerogel provides a better extinction function, it might increase the heat conduction. Therefore, we could achieve an optimal doping amount at the minimum effective thermal conductivity, in other words, the highest insulating capability. The effective thermal conductivity in doped silica aerogel is equal to the sum of the conductive thermal conductivity and the radiative thermal conductivity. The optimal temperature-dependent doping amount is obtained by minimizing the effective thermal conductivity. The results show that the optimal doping of both opacifier and fiber amount in silica aerogel increases with the temperature. In addition, the carbon black behaves the strongest ability to inhibit heat transfer when the temperature is below 600 K, while the SiC doped silica aerogel has the most effective performance in suppressing heat transfer when the temperature is higher than 600 K.

Optimized results were applied to design multi-layer doping with a temperature gradient. Each layer is doped with the corresponding optimal size and amount of opacifiers and fibers according to the temperature. Assuming that the temperature changes linearly in the direction of heat transfer, we studied four multi-layer solutions as follows. Solution 1 is the only SiC opacifier multi-layer doping. Solution 2 is SiC and carbon black opacifier multi-layer doping. Carbon black opacifier only exists in the temperature below 600 K, otherwise the SiC is doped, which could ensure that only a single type of opacifier was doped for each layer. Solution 3 is the only silica fiber multi-layer doping. Solution 4 is the optimal co-doping of opacifier and silica fiber, which is similar to Solution 2 but mingled with silica fiber in each layer. The results show that the silica fiber only doping has the smallest effective thermal conductivity, and the co-doped silica aerogel with carbon black, SiC opacifier and silica fiber has the smallest radiative thermal conductivity.

To verify the above results, the back temperature curve of doped silica aerogel was measured. Silica aerogel doped with various types of opacifiers and SiC in different particle sizes and doping amounts were considered. In addition, the back temperature of SiC-multi-layer doped silica aerogel was investigated. The predictions agree with experimental results qualitatively.

silica aerogel, opacifier, fiber, optimal particle size, optimal amount, multi-layer doping

doi: 10.1360/N972016-00539