

# - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对纳米 $\text{SiO}_2$ 多孔绝热材料烧结行为的影响

封金鹏<sup>1</sup> 陈德平<sup>1</sup> 倪文<sup>1</sup> 胡子君<sup>2</sup> 孙陈诚<sup>2</sup>

(1 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

(2 航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 针对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料高温收缩问题,采用纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为添加剂,研究了煅烧温度和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量对绝热材料体积收缩率的影响,以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入对材料绝热性能的影响。结果表明:煅烧温度越高,纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料体积收缩越严重。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入能明显降低绝热材料的高温体积收缩率,当添加量为 5% (质量分数) 时,1 000 °C 体积收缩率从 10.49% 下降至 3.47%,随着添加量的增加,抑制体积收缩效果越明显。在高温环境下, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料绝热性能影响较小。此外,通过固体烧结动力学理论以及 XRD、FESEM 等表征方法阐释了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抑制高温收缩机理。

**关键词** 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 烧结, 体积收缩率

## Effect of $\text{Al}_2\text{O}_3$ on Sintering Behavior of Nano Silica Porous Thermal Insulating Material

Feng Jinpeng<sup>1</sup> Chen Deping<sup>1</sup> Ni Wen<sup>1</sup> Hu Zijun<sup>2</sup> Sun Chencheng<sup>2</sup>

(1 Civil & Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

(2 National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials,

Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as an additive was adopted into nano silica porous thermal insulating material to reduce the volume shrinkage at higher temperatures. The effects of sintering temperature and mass ratio on volume shrinkage were investigated, and the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on thermal insulating properties was also analyzed. The results show that the volume shrinkage strongly increases with temperature, and the additive of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can significantly reduce the volume shrinkage. When the mass ratio is 5%, the volume shrinkage decreases from 10.49% to 3.47% at 1 000 °C. Moreover, better result can be achieved with increase of mass ratio. Meanwhile,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has little influence on thermal conductivity at higher temperatures. Finally, the mechanism of shrinkage restraint is illuminated by the kinetics of solid sintering and characteristic methods of XRD and FESEM.

**Key words** Nano silica porous thermal insulating material,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Sintering, Volume shrinkage

### 1 引言

纳米  $\text{SiO}_2$  粉体具有轻质、比表面积大、热稳定好等优点,由于其卓越的补强、增稠、触变、绝热等特性,广泛应用于橡胶、塑料、涂料、绝热材料等工业领域<sup>[1~6]</sup>。以纳米  $\text{SiO}_2$  为基体材料制备的多孔绝热材料具有低热导率 [25 为 30 mW/(m·K)],强度高、耐高温等特点,可用作航天器陶瓷隔热瓦。目前,美国、德国、日本走在这一研究领域的前沿,国内关于这

方面的研究尚无公开报道<sup>[7~12]</sup>。

纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在高温环境下使用时出现体积收缩现象(图 1),严重的外形收缩会对其高温使用性能产生影响。为此,本文采用添加纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法,降低材料的高温热收缩率,研究了煅烧温度和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料烧结行为的影响,以及  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入对材料高温绝热性能的影响。

收稿日期:2009-05-11;修回日期:2009-06-23

基金项目:先进功能复合材料技术国防科技重点实验室基金资助(9140C56060C56)

作者简介:封金鹏,1979年出生,博士研究生,主要从事纳米绝热材料的研究。E-mail: goldminer@sina.com

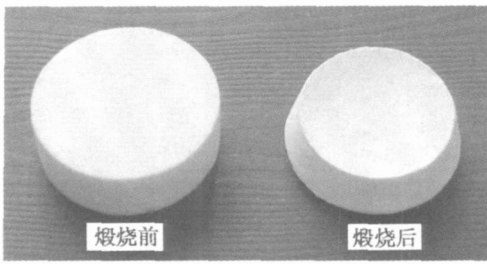


图 1 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料  
1 000 煅烧前后对比照片

Fig 1 Comparative images of pre-calcined and post-calcined samples at 1 000

## 2 实验

### 2.1 原料

$\text{SiO}_2$  为纳米非晶态粉体材料, 平均原生粒径为 12 nm, 比表面积为  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{SiO}_2$  质量分数 99.8%, 纳米  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  平均原生粒径为 13 nm, 比表面积为  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  质量分数 95%。增强纤维采用超细无机玻璃纤维, 直径为  $5 \mu\text{m}$  左右, 长度为  $5 \sim 10 \text{ mm}$ 。

### 2.2 制备工艺

将纳米  $\text{SiO}_2$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和玻璃纤维按一定比例加入高速分散机中, 在分散过程中严格控制分散机转速和分散时间, 在保证纤维不被破坏的前提下, 将三者混合均匀。然后将混合物料进行防回弹预处理后装入直径为 50 mm 圆柱形模具, 在 2 MPa 下压制成型, 经 110 烘干 6 h 后, 即制得纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料, 样品尺寸为  $50 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ 。

### 2.3 性能测试

采用体积收缩率来评价样品煅烧前后体积变化情况, 试样体积收缩率可表示为:

$$= \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $V_0$  和  $V$  分别为样品煅烧前后体积。体积收缩率测定所需样品尺寸为  $50 \text{ mm} \times 18 \text{ mm}$ 。采用水流量平板法对试样进行热导率测定。根据傅里叶一维平板稳定导热过程的基本原理, 测定稳态时单位时间一维温度场中热流纵向通过试样热面流至冷面后被流经中心量热器的水流吸收的热量。该热量同试样的热导率、冷热面温差、中心量热器吸热面面积成正比, 同试样的厚度成反比, 则热导率可表示为:

$$= Q \cdot \delta / (A \cdot T) \quad (2)$$

式中:  $Q$  为单位时间内水流吸收的热量;  $\delta$  为试样厚度;  $A$  为试样面积;  $T$  为冷、热面温差。其中  $Q$  与水的比热容、水的质量和水温升高成正比, 可表示为:

$$Q = c \cdot m \cdot t \quad (3)$$

式中:  $c$  为水的比热容;  $m$  为水流量;  $t$  为水温升高。

热导率测定所需样品尺寸为  $180 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 。采用日本 MAC 公司 M21 超大功率 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料高温烧结过程中晶相变化进行分析, 最大功率 21 kW, 测角仪半径 185 mm, 2 测角范围  $-60^\circ \sim 150^\circ$ ; 采用德国 ZEISS SUPRA55 场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对材料高温烧结过程中微观结构进行分析, 加速电压 0.1 ~ 30 kV, 放大倍数为 12 ~ 90 万倍。

## 3 结果与讨论

### 3.1 煅烧温度对材料体积收缩率的影响

将未添加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的样品和添加 5%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的样品分别在 500、700、800、1 000 和 1 200 下煅烧, 并保温 1 h。由图 2 可以看出, 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在温度低于 800 使用时具有较低的体积收缩率, 样品能较好的保持外形尺寸。但随着温度的升高, 材料体积收缩率逐渐增大, 1 000 时为 10.49%, 1 200 时则高达 85.29%, 样品外形发生严重收缩, 基本无法使用。当加入 5% 纳米  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  后, 样品高温下外形收缩状况得到明显改善, 1 000 时体积收缩率仅为 3.47%, 1 200 时下降至 43.39%。由此可见, 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料最高使用温度为 800 左右, 如在更高温度下使用, 严重的外形收缩将导致其使用性能下降, 纳米  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的引入能有效控制材料高温体积收缩, 有助于提高材料的最高使用温度。

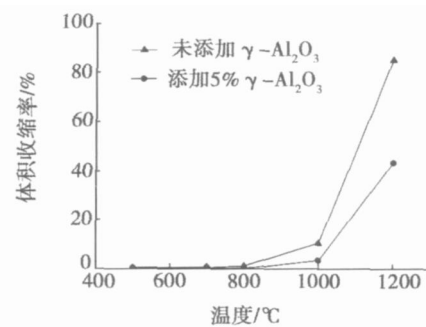


图 2 煅烧温度对样品体积收缩率的影响

Fig 2 Effect of calcining temperature on volume shrinkage of samples

### 3.2 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 添加量对材料体积收缩率的影响

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量是影响纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料高温体积收缩率的主要因素之一。将  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量分别为 5%、10%、20%、30% 和 50% 的样品分别在 1 000 和 1 200 下煅烧并保温 1 h。由图 3 可知, 当煅烧温度为 1 000 时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量在 5% ~ 50% 变化时, 样品体积收缩率变化不大, 在 3.47% ~ 1.45% 波动, 因此, 使用温度为 1 000 时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

较适宜的添加量为 10% 左右。当煅烧温度为 1 200 时, 样品体积收缩严重,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 时体积收缩率为 43.39%, 少量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  已不能有效地抑制样品高温收缩。随着添加量的增加, 体积收缩率逐渐减小。由此可知, 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在不同温度使用时, 可以通过选择不同的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量来控制高温热收缩, 提高其高温性能。

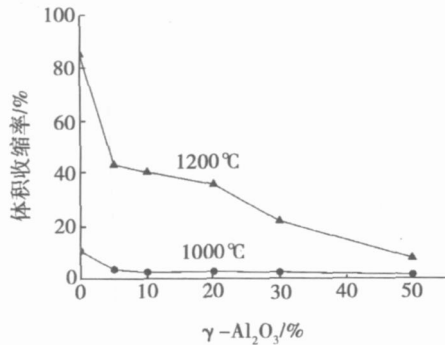


图 3  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量对样品体积收缩率的影响  
Fig 3 Effect of mass ratio of doped  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on volume shrinkage of samples

### 3.3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对材料热导率的影响

为了考察添加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料绝热性能的影响, 将未添加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的样品和添加 20%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的样品进行热导率测定, 测定的热面温度分别为 500 和 800 。此外, 在样品中还加入一定量的红外遮光剂来提高材料的高温绝热性能。由图 4 可知, 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料具有优良的绝热性能, 当热面温度为 500 时, 添加和未添加  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  两种样品热导率之差为  $7 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 而当热面温度升至 800 时, 差值降为  $4 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 出现这一现象的主要原因是, 当热面温度较低时, 材料内部的热传递主要以固体热传导为主,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  固体颗粒的引入在一定程度上增加了颗粒之间的接触几率, 从而使热导率升高。

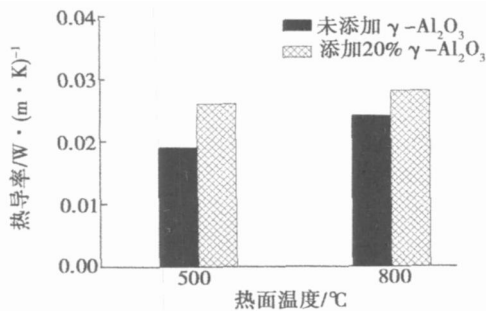


图 4  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对样品热导率的影响  
Fig 4 Effect of  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  on thermal conductivity of samples

随着热面温度的升高, 热传递趋向于以辐射传热

为主, 此时  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  对热导率的影响逐渐减小。总体而言, 当纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在高温环境下使用时,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的引入对其热导率影响不大。

### 3.4 物相及微观结构分析

图 5 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 在不同温度煅烧的样品 XRD 图, 可以看出, 原样品在  $2\theta$  为 21 左右出现一个较宽的弥散峰, 无尖锐的特征衍射峰出现, 说明纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料为非晶态。样品经 800 和 1 000 热处理后 XRD 衍射图无明显变化, 说明纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在高温下能保持良好的连续结构, 具有优异的耐高温性能。当煅烧温度为 1 200 时, 样品衍射图谱发生变化, 在  $2\theta = 21.59$  出现明显的  $\text{SiO}_2$  晶体特征衍射峰, 此时材料的微观结构发生变化。因此,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 的纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料的最高使用温度为 1 000 左右, 与图 2 的实验结果一致。

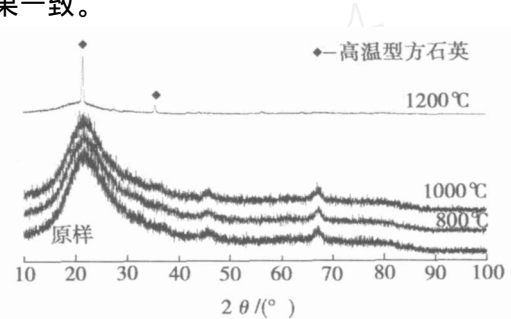
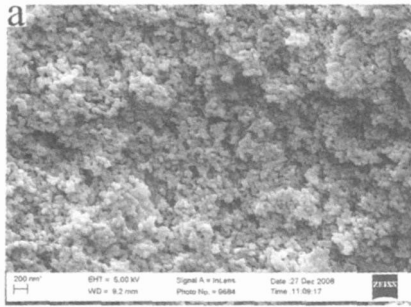


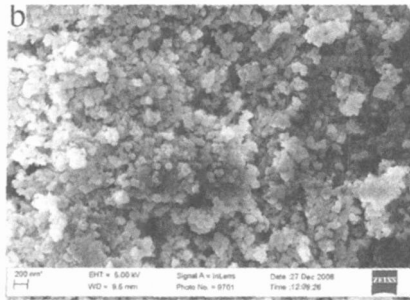
图 5  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 不同温度煅烧的样品 XRD 图  
Fig 5 XRD patterns of samples with 5%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  doped at various temperatures

图 6 为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 的样品在 1 000 和 1 200 煅烧 FESEM 图。由图 6 (a) 可以看出, 样品经 1 000 煅烧后, 大部分颗粒都能保持完整的形貌, 孔隙率较高, 颗粒之间呈松散堆积状态, 烧结反应没有进行。随着温度的升高, 当升至 1 200 时, 如图 6 (b) 所示, 颗粒之间黏结在一起, 出现严重的烧结现象, 样品体积收缩, 孔隙率减小, 绝热性能变差。上述现象可从固体烧结动力学理论获得进一步的解释。由于烧结过程中, 能量传递以固相传质为主, 而固相传质主要发生在相互接触的固体颗粒之间, 单纯的  $\text{SiO}_2$  颗粒之间发生烧结反应时, 所需的活化能较低, 即在较低的温度下即可发生<sup>[13-14]</sup>。因此, 纯纳米  $\text{SiO}_2$  绝热材料在 800 左右出现体积收缩变形, 如图 2 所示。当加入  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  后, 由于  $\text{SiO}_2$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  烧结需要较高的活化能, 均匀分散的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  颗粒阻碍了  $\text{SiO}_2$  颗粒之间烧结反应的发生, 而且随着  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量的增加, 这种阻碍效果愈加明显, 这也进一步验证了图 3 的试验结果。以添加 5%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为

例,当温度为 1 200 时,纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料开始出现结晶,晶体主要以方石英为主。因此,添加  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  能有效提高纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料的使用温度。



(a) 1 000



(b) 1 200

图 6  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  添加量为 5% 的不同温度煅烧 FESEM 照片

Fig 6 FESEM images of samples with 5%  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  doped at various temperatures

#### 4 结论

(1) 纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料在低于 800 时具有较低的体积收缩率,随着温度的升高,材料体积收缩率逐渐增大,1 000 时为 10.49%,1 200 时则高达 85.29%,严重的外形收缩制约了材料的高温使用。

(2)  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入能明显降低纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料高温体积收缩,使用温度可提高至 1000 左右,而且  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  加入量越高,抑制体积收缩效果越明显。此外, $-\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入对纳米  $\text{SiO}_2$  多孔绝热材料高温绝热性能影响较小。通过固体烧结动力学理论以及 XRD、FESEM 等表征方法阐释了  $-\text{Al}_2\text{O}_3$  抑制高温收缩机理。

#### 参考文献

- 1 Gun 'ko V M, Zarko V I, Turov V V et al Characterization of fumed alumina-silica-titania in the gas phase and in aqueous suspension Journal of Colloid Interface Science, 1999; 220: 302
- 2 Gun 'ko V M, Mironyuk IF, Zarko V I et al Morphology and surface properties of fumed silicas Journal of Colloid Interface Science, 2005; 289: 427
- 3 冯钦邦,段先健.气相法二氧化硅的性质.有机硅氟资讯,2007;(3):33~35
- 4 吴利民,段先健,杨本意等.气相法二氧化硅的制备方法及其特性.广东化工,2004;(2):3~5
- 5 Gabriele L, Thorsten L, Vlasta V et al New effects of fumed silica in modern coatings Progress in Organic Coatings, 2002; 45: 139~144
- 6 Ettlinger M, Ladwig T, Weise A. Surface modified fumed silicas for modern coatings Progress in Organic Coatings, 2000; 40: 31~34
- 7 Hiroya Abe, Isami Abe, Kazuyoshi Sato et al Dry powder processing of fibrous fumed silica compacts for thermal insulation Journal of the American Ceramic Society, 2005; 88(5): 1359~1361
- 8 Reinhard Gabriel Microporous pressed molded thermal insulator body and method for its production US Pat 6103036, 2000
- 9 Wilde Eugen Shaped thermal insulation body. US Pat 6689286, 2004
- 10 Gunter Kratel Microporous thermal insulation molding US Pat 5556689, 1996
- 11 Ulrich Boes R. Method of compacting a fumed metal oxide-containing composition US Pat 6099749, 2000
- 12 Makio Naito, Akira Kondo, Toyokazu Yokoyama Applications of comminution techniques for the surface modification of powder materials The Iron and Steel Institute of Japan International, 1993; 33(9): 915~924
- 13 胡志强.无机材料基础科学教程.北京:化学工业出版社,2004:257~267
- 14 邢守渭.中国冶金百科全书耐火材料分册.北京:冶金工业出版社,1997:355~356

(编辑 任涛)