

热处理对纤维增强 SiO₂气凝胶性能的影响

孙陈诚 胡子君 吴文军 姚先周 宋兆旭

(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 采用溶胶-凝胶法制备了纤维增强 SiO₂气凝胶隔热材料,对基体 SiO₂气凝胶及复合材料进行不同温度的热处理。利用扫描电镜、比表面积和孔径测试仪和导热仪等手段对处理后材料的微观结构和常温隔热性能进行表征。结果表明:复合材料经低于 700℃处理后,材料基体的微观结构略有变化,常温隔热性能基本保持不变;经 1 000℃处理的纳米结构发生了烧结、纳米孔含量减少,常温隔热性能显著降低。

关键词 隔热材料, SiO₂气凝胶, 微观结构

Influence of Heat Treatment on Properties of Silica Aerogels Reinforced by Ceramic Fibers

Sun Chencheng Hu Zijun Wu Wenjun Yao Xianzhou Song Zhaoxu

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract SiO₂ aerogels reinforced by ceramic fibers were prepared by sol-gel method. Both the SiO₂ aerogels and the composite were treated under different temperatures. SEM, N₂ adsorption-desorption and thermal conductivity device were adopted to characterize the structure and thermal conductivity properties of the prepared materials. The results show that the microstructure changes little after heating under 700℃ and the heat insulation properties maintains almost unchanged. However, after heat treatment at 1 000℃, the heat insulation properties decreased, nano-microstructures sintered and the amount of pores reduced.

Key words Heat-insulating materials, SiO₂ aerogels, Microstructures

1 前言

二氧化硅气凝胶的孔隙率 > 80%, 热导率较低 [0.02 W/(m·K)], 是一类新型隔热材料^[1~2], 其使用温度可达 600℃^[3]。目前, 对二氧化硅气凝胶高温结构变化及其对性能影响报道较少。

本文采用溶胶-凝胶法制备纤维增强 SiO₂气凝胶隔热材料, 在不同温度下对基体 SiO₂气凝胶及复合材料进行热处理, 通过微观结构的观察和孔径、比表面积的测试, 研究了处理温度对气凝胶微观结构的影响; 结合纤维增强气凝胶常温热导率的表征, 对处理温度与材料常温隔热性能的关系进行了研究。

2 实验

2.1 原材料

正硅酸乙酯 (TEOS), 乙醇 (EtOH), 均为分析纯; 盐酸, HCl 体积分数 37%; 氨水, NH₃ 体积分数

26%, 以上均由北京化工厂生产; 去离子水及纤维增强体, 自制。

2.2 样品制备

按比例取 TEOS、EtOH、去离子水, 搅拌均匀, 同时加入盐酸调节 pH 值, 在水浴中加热 4 h, 冷却后补加一定量的 EtOH 和去离子水, 搅拌均匀后加入氨水再次调节 pH 值。一部分密封保存, 制备成纯凝胶制品; 一部分通过真空浸渍工艺与纤维增强体制成复合材料凝胶制品。待凝胶制品置换、老化完成后, 以无水乙醇为干燥介质对凝胶制品进行超临界干燥, 得到气凝胶及其复合材料。

将气凝胶及其复合材料放入一定温度马弗炉内, 恒温处理 30 min, 然后取出冷却至室温。

2.3 性能测试

采用 Appolo-300 扫描电镜观察气凝胶的微观

收稿日期: 2009-09-20; 修回日期: 2009-12-29

作者简介: 孙陈诚, 1979 年出生, 硕士, 工程师, 主要从事高效隔热复合材料方面的研究。E-mail: sunyahu2005@yahoo.com.cn

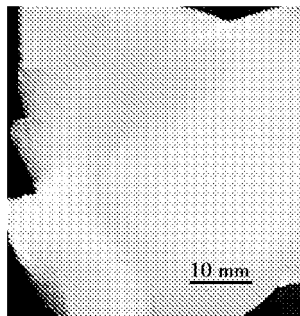
结构;利用 NOVA4200e 全自动高速比表面孔隙度分析仪测试气凝胶比表面积和孔径分布;利用 HOT DISK 热导率测试仪测试纤维增强气凝胶材料的热导率。

3 结果与讨论

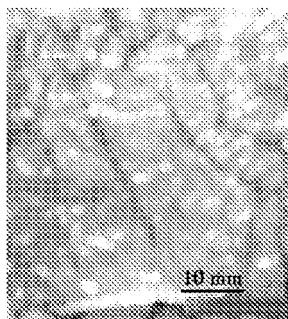
3.1 处理温度对结构的影响

3.1.1 表面形貌

图 1 为气凝胶经过 300℃ 处理前后的表面形貌,经热处理后气凝胶产生很多裂缝。热处理中,待炉温到达 300℃ 后快速将气凝胶块体放入马弗炉内,由于气凝胶是热的不良导体,良好的隔热效果使得块体的表面到内部形成明显温度梯度,加之气凝胶材料密度仅为 120 kg/m³,强度低,无法抵抗由于温差引起的热应力产生破裂。700 和 1 000℃ 处理后的气凝胶裂缝增加,呈粉体状态。



(a) 未处理



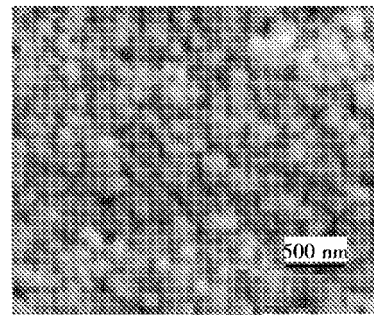
(b) 300℃ 处理

图 1 SiO₂ 气凝胶试样表面形貌

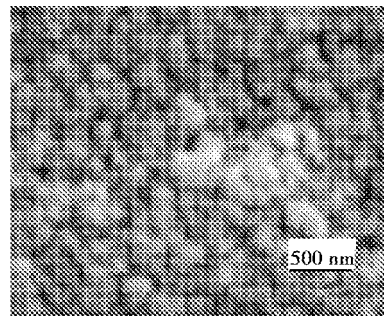
Fig.1 Surface photographs of SiO₂ aerogel

3.1.2 微观结构

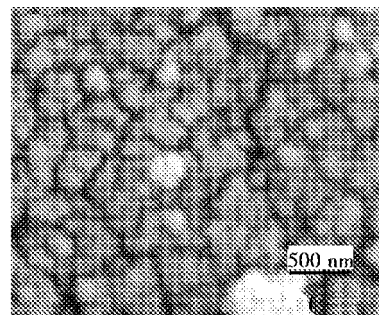
图 2 为气凝胶经不同温度热处理后的 SEM 照片,可以看出:未处理的气凝胶粒子尺寸约为几十纳米。300℃ 处理气凝胶颗粒尺寸几乎没有变化。但纳米颗粒具有较高的比表面积和高的表面能,处于较高的能量状态,根据最小能量原理,随着处理温度的提高,在系统表面能降低的推动力作用下^[4],气凝胶颗粒发生烧结,颗粒逐渐增加。从图 2(b)~(d)可以看出随着处理温度的提高,纳米颗粒有长大趋势,700℃ 处理后颗粒尺寸略有增加,1 000℃ 处理后结构变化最为明显。



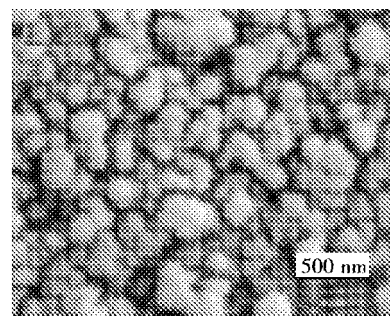
(a) 未处理



(b) 300℃ 处理



(c) 700℃ 处理



(d) 1 000℃ 处理

图 2 不同处理温度气凝胶的 SEM 图

Fig.2 SEM photographs of aerogel treated at different temperatures

3.1.3 比表面和孔径分布

在液氮温度下,在相对压力(p/p_0) $10^{-3} \sim 1$ 内,用物理吸附仪进行气凝胶的纳米组分氮吸附实验,其典型等温吸附曲线见图 3。在相对压力较大时产生了滞后环,反映了纳米组分是一种典型的两端开放的毛细孔结构^[4]。采用 BET 模型对等温曲线进行线性回归得到纳米组分的比表面积(表 1)。结合 BJH 模

型解析等温吸附曲线得到纳米组分的孔径分布(图4),孔分布为0~70 nm。经300℃处理后,纳米组分的孔径分布变宽,孔面积变大,使得材料比表面积略有增加。经700℃处理后,纳米组分发生了部分烧结,大孔变小,部分小孔消失,组成颗粒长大[图2(c)],表现为大尺寸孔含量急剧下降,比表面积降低。经1000℃处理后,烧结现象进一步加剧,表现为孔分布变窄、单位体积内孔含量变少、颗粒进一步长大[图2(d)],但是比表面积仍然>400 m²/g,研制的纤维增强气凝胶隔热材料具有优异的高温稳定性。

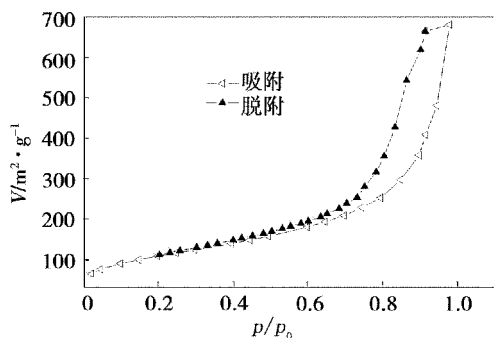


图3 气凝胶吸附曲线

Fig. 3 Adsorption curves of aerogel

表1 不同处理温度气凝胶的比表面积
Tab. 1 Specific area of aerogel treated at different temperatures

处理温度/℃	比表面积/m ² ·g ⁻¹
未处理	903
300	922
700	816
1000	400

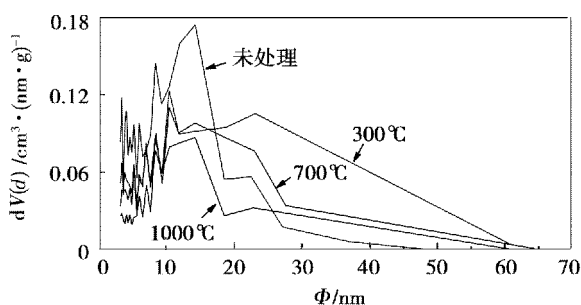


图4 不同温度处理的气凝胶孔径分布

Fig. 4 Pore distribution of aerogel treated at different temperatures

3.2 处理温度对热导率的影响

按相同工艺制备5组试样,分别进行300、700和1000℃,30 min处理后,测试其热导率(图5)。未处理和300、700℃处理后的热导率分别为46.9、47.8和51.3 mW/(m·K)。可认定1000℃以下处理不会影响增强体结构。忽略测试误差的影响,可推断气凝

胶复合材料热导率变化是由于气凝胶在热处理过程中结构发生变化引起的。从比表面积、孔径分布和微观结构可以看出,气凝胶经700℃处理后仍保持较高比表面积和纳米孔结构,可有效阻隔热量的传输,热导率的细微变化可能是由于热处理导致的少量微裂纹引起的气相导热提高。当1000℃处理后,比表面积发生显著下降,纳米尺寸的孔大幅度降低,取而代之是产生了大尺寸的孔、裂缝和致密结构,致密结构增加了固体传热,气体在大尺寸的孔和裂缝会发生传导和对流,同时也降低对辐射的抑制作用,从而表现为常温热导率的大幅度升高。

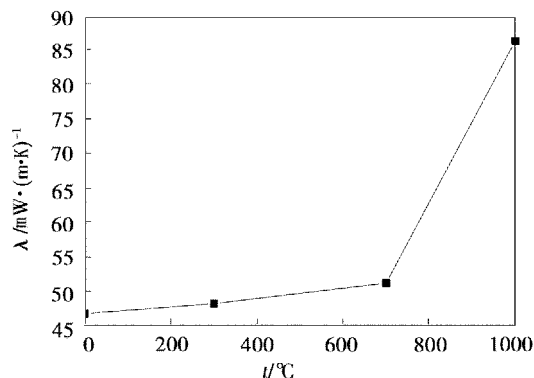


图5 不同温度处理的气凝胶复合材料的常温热导率

Fig. 5 Coefficient of thermal conductivity of composite treated at different temperatures

4 结论

(1)气凝胶经高温热处理后,颗粒有长大的趋势,当处理温度大于700℃以后,颗粒明显长大。

(2)气凝胶经高温热处理后,0~70 nm内孔呈变小趋势同时孔量逐渐降低。

(3)纤维增强气凝胶隔热材料由于气凝胶在高温下结构变化,小于700℃处理试样的常温热导率略有增加,1000℃处理后材料热导率急剧增加。

(4)纤维增强气凝胶隔热材料在700℃以下结构稳定,可以作为低于700℃隔热材料使用。

参考文献

- Rao Venkateswara A et al. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes. *Applied Surface Science*, 2006; (206): 262~270
- Rao Venkateswara A, Bhagat S D et al. Synthesis and physical properties of TEOS-based silica aerogels prepared by two step(acid-base)sol-gel process. *Solid State Sciences*, 2004; (6): 945~952
- Saliger R et al. Sintering behaviour of alumina-modified silica aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995; (186): 113~117
- 何飞. SiO₂ 和 SiO₂-Al₂O₃ 复合干凝胶超级隔热材料的制备与表征. 哈尔滨工业大学博士论文, 2006

(编辑 吴坚)