

SiO<sub>2</sub> 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶纤维相变的影响\*

何 静,林志君,张 力,丁马太,陈立富

(厦门大学 材料学院特种先进材料实验室 高性能陶瓷纤维教育部重点实验室,福建 厦门 361005)

**摘 要:** 以尿素催化硅酸乙酯水解制得 SiO<sub>2</sub> 溶胶。<sup>29</sup>Si NMR、<sup>27</sup>Al NMR、FT-IR、TEM、DTA、XRD 和 SEM 等对 SiO<sub>2</sub> 溶胶、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶纤维化学结构和微观结构研究结果表明,该 SiO<sub>2</sub> 溶胶稳定性好,含有大量的单硅酸 Si(OH)<sub>4</sub>,能和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的 Al—OH 反应生成 Al—O—Si 键而有效地将其包裹,从而阻止了过渡态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶的相互接触,抑制了 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成核和生长。

**关键词:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维; SiO<sub>2</sub>; 相变; 溶胶-凝胶

**中图分类号:** TQ343+.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2013)05-0001-04

## 1 引言

多晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维耐高温、抗氧化,具有优异的高温力学性能,以纤维毡、纤维垫、纤维板等产品形式广泛用作高温隔热材料。以其代替硅酸铝纤维,可以提高使用温度、延长使用寿命并节能约 20%<sup>[1,2]</sup>。此外,它还可作为金属和陶瓷基复合材料的增强体,应用于汽车、航天航空等方面<sup>[3-7]</sup>。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维(*m*(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)>70%)采用溶胶-凝胶技术制备<sup>[8-10]</sup>。在热处理过程中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶会发生一系列相变,历经 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等多种过渡晶型,最后转变为高温稳定的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。研究发现,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶一旦形成并长大到临界晶核尺度,就会爆发式长大<sup>[11]</sup>。这时,由于密度的差异,会导致较大的体积收缩,形成典型的蠕虫状多孔结构,从而使纤维丧失力学性能<sup>[12-14]</sup>。为了获得高强度的细晶纤维,就要提高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过渡晶型的高温稳定性,抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的形成。最常用办法是加入相变抑制剂,如 SiO<sub>2</sub>(SiO<sub>2</sub>)。Saffil® 纤维就是这样制备的<sup>[15]</sup>。

在溶胶-凝胶法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维的过程中, SiO<sub>2</sub> 主要以溶胶的形式引入。SiO<sub>2</sub> 溶胶通常由水玻璃经过离子交换制备,也可以通过硅酸乙酯(TEOS)的催化水解获得。研究发现,硅源不同,其抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相形成的效果不同,但是对于其稳定机理研究较少。A. Sedaghat<sup>[16]</sup>以杜邦的 Ludox® AS-30 为硅源,制备含 4%(质量分数)SiO<sub>2</sub> 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维,发现其于 1000℃ 就有 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相形成;于 1200℃ 保温 4h 则全部转变为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相。Saffil® Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维也含有约 4% 的

SiO<sub>2</sub> 作为稳定剂,但其 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相形成温度可以推迟到 1200℃ 以上。Horiuchi<sup>[17]</sup> 分别以 Al(i-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶,以 TEOS 酸性水解制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶,再令两者混合,得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶。研究发现,纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶在 1100℃ 保温 1h 即全部转变为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 而加入 5%(质量分数)SiO<sub>2</sub> 后,经历 1400℃ 热处理后仍以 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相为主,只有少量的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

由 TEOS 通过溶胶-凝胶法所制备的 SiO<sub>2</sub> 溶胶,其物理性质(例如粒径、形貌等)和化学性质(例如羟基的含量等)直接受到水解催化剂的影响<sup>[18-21]</sup>。酸性水解(如 HCl)得到的主要是线型 SiO<sub>2</sub> 溶胶,能够有效地抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相的形成,但稳定性较差,不适于实际生产;而碱性水解得到的主要是球型 SiO<sub>2</sub> 溶胶,稳定性好,但抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相形成的效果差。本文以尿素催化 TEOS 水解,制备 SiO<sub>2</sub> 溶胶;同时分别以盐酸和氨水催化 TEOS 水解,制备了另外两种 SiO<sub>2</sub> 溶胶,以作为参比,系统地研究了 SiO<sub>2</sub> 溶胶物理和化学性质对于热处理过程中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶纤维相变影响的规律和机理。

## 2 实验

## 2.1 实验试剂

2.1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶的制备

金属铝粉、结晶氯化铝和去离子水按摩尔比 5 : 1 : 70 混合,回流,待铝粉溶解完全后,滤去残余固体,即得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶。

2.1.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶的制备

分别以氨水、盐酸、尿素催化硅酸乙酯(S40,是一种部分水解的 TEOS, SiO<sub>2</sub> 的含量约 40%(质量分数))水解,制备 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶,分别记为 S40-NH<sub>4</sub>OH、S40-HCl 和 S40-Urea。其制备条件及基本性质见表 1。

2.1.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维的制备

于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶中加入占最终 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 总质量 4%(质量分数)的 SiO<sub>2</sub> 溶胶,70℃ 下搅拌 30min,即得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶。加入纺丝助剂 PEO 和增塑剂 PEG 等,浓缩至粘度约为 5Pa·s,在离心机上甩丝成型,得到 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶纤维。凝胶纤维在马弗炉中以 2℃/min 升温至 700℃,保温 30min;继以 10℃/min 升温至设定温度,保温 30min;最后炉冷到室温。

\* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51072169)

收到初稿日期:2012-08-25

收到修改稿日期:2012-10-25

通讯作者:陈立富

作者简介:何 静 (1988-),女,广东佛山人,在读硕士,师承陈立富教授,从事陶瓷纤维及其复合材料方面研究。

表1 3种SiO<sub>2</sub>溶胶的制备条件和基本性质

Table 1 Detailed information of the three different silica sols

SiO <sub>2</sub> 溶胶	V(S40) : V(H <sub>2</sub> O) : V(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	SiO <sub>2</sub> * (%)	pH 值	稳定性 (d)
S40-NH <sub>4</sub> OH	20/15/60	70	24	10.0	10.0	>90
S40-HCl	50/20/0	25	10	24.0	3.5	5~7
S40-Urea	20/15/60	70	5	3.6	7.1	>60

注: \* 为 SiO<sub>2</sub> 的含量通过 900°C 煅烧后称重测得。

## 2.2 样品的性能及表征

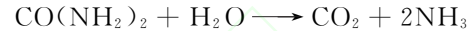
TEM 分析: JEM2100 分析电镜(日本电子公司); <sup>29</sup>Si NMR 分析: Bluker Advance II-300 型核磁共振仪(瑞士), 重水为溶剂锁场, 乙酰丙酮铬为弛豫剂<sup>[22,23]</sup>; 相分析: Panalytical X'Pert Pro 型 XRD 衍射仪(德国 Panalytical 公司); FT-IR 分析: Nicolet Avatar 360-FT-IR 红外光谱仪, 溴化钾片法; 热失重(TG)和差热(DTA)分析: SETSYS-Evolution 1750 热分析仪(法国 Setaram 公司); 纤维表面和断口形貌观察: XL30 型环境扫描电子显微镜(荷兰 Philips-FEI 公司)和 LEO-1530 型场发射扫描电子显微镜(德国 Zeiss 公司)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SiO<sub>2</sub> 溶胶化学结构分析

由表 1 可见, 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶具有不同 pH 值, 稳定性也不尽相同。由 HCl 催化 S40 水解制备的 S40-HCl 稳定性相对差得多, 不适于实际生产。而以尿素为催

化剂时, 尿素自身在 70°C 就会缓慢水解, 生成 CO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>, 进而生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>OH 而相互中和:



或者:



因此, S40 是在接近中性的条件下缓慢水解和聚合的。

SiO<sub>2</sub> 溶胶的基本结构单元可分为 5 种类型<sup>[24,25]</sup>: 单硅酸硅原子(Q<sup>0</sup>), 硅原子同时与 4 个羟基连接(Si(OH)<sub>4</sub>); 端基 Si 原子(Q<sup>1</sup>), Si 原子只与 3 个羟基连接(Si(OH)<sub>3</sub>); 中间基 Si 原子(Q<sup>2</sup>), 有硅原子只与两个羟基连接(Si(OH)<sub>2</sub>); 支基 Si 原子(Q<sup>3</sup>), Si 原子只与一个羟基连接(Si-OH); 网络 Si 原子(Q<sup>4</sup>), Si 原子同时连接的是 4 个 O 原子而不是羟基。

图 1 为 3 种不同 SiO<sub>2</sub> 溶胶 <sup>29</sup>Si NMR 谱图。经高斯分峰拟合后, 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶各峰的相对积分面积列于表 2。

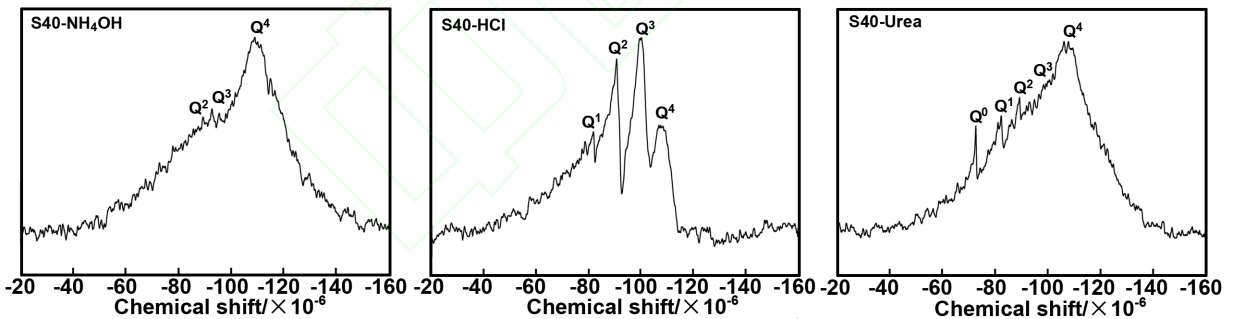
图 1 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶 <sup>29</sup>Si NMR 谱图Fig 1 <sup>29</sup>Si NMR spectra of the three different silica sols表 2 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶中不同结构单元的相对含量

Table 2 The occupancies of the different sites in the three different silica sols

SiO <sub>2</sub> 溶胶	相对积分面积(%)					N <sub>Si-OH/Si</sub>
	Q <sup>0</sup>	Q <sup>1</sup>	Q <sup>2</sup>	Q <sup>3</sup>	Q <sup>4</sup>	
S40-NH <sub>4</sub> OH	0	0	46.59	1.16	52.25	0.94
S40-HCl	0	66.82	11.75	12.75	8.68	2.36
S40-Urea	24.91	4.08	2.49	13.13	55.39	1.30

其 Si 原子的含量与相应核磁谱峰的积分面积是成正比的。据此, 可计算各硅溶胶所含不同化学结构单元相对的量, 如式(1)所示:

$$N_{\text{Si}} = Q^0 + Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4 \quad (1)$$

硅羟基总数可用式(2)计算:

$$N_{\text{Si-OH}} = 4Q^0 + 3Q^1 + 2Q^2 + Q^3 \quad (2)$$

则平均每个 Si 原子所连的 OH 数目, 即 Si-OH/Si, 可用式(3)计算:

$$N_{\text{Si-OH/Si}} = \frac{4Q^0 + 3Q^1 + 2Q^2 + Q^3}{Q^0 + Q^1 + Q^2 + Q^3 + Q^4} \quad (3)$$

S40-NH<sub>4</sub>OH 中的 Si 原子大部分以 Q<sup>2</sup> 和 Q<sup>4</sup> 形式存在, Si-OH/Si 为 0.94。而 S40-HCl 则以端基硅原子 Q<sup>1</sup> 为主, Si-OH/Si 为 2.36, 表明 S40 在酸性条件下水解所得的 SiO<sub>2</sub> 溶胶, 主要以短链结构为主, 所含硅羟基数目较多, 活性更高。与以上两种硅溶胶不同, S40-Urea 基本为中性, 除含 Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup>、Q<sup>3</sup> 和 Q<sup>4</sup> 外, 还有单硅酸 Q<sup>0</sup>, 其活性大, 易于通过与其它羟基缩聚形成化学键; 其大量单硅酸的存在, 说明 Si-OH 之

间缩聚反应不完全,这与 S40 的水解是在接近中性的条件下进行有关;虽然其 Si—OH/Si 介于 S40-NH<sub>4</sub>OH 和 S40-HCl 之间,为 1.30;但由于大量分子量小、活性高的单硅酸的存在,其对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶颗粒

的包裹效果优于 S40-HCl。以下的 DTA、XRD 和 SEM 分析结果将证明这一点。

### 3.2 SiO<sub>2</sub> 溶胶的微观形貌分析

图 2 是 3 种不同 SiO<sub>2</sub> 溶胶的 TEM 图。

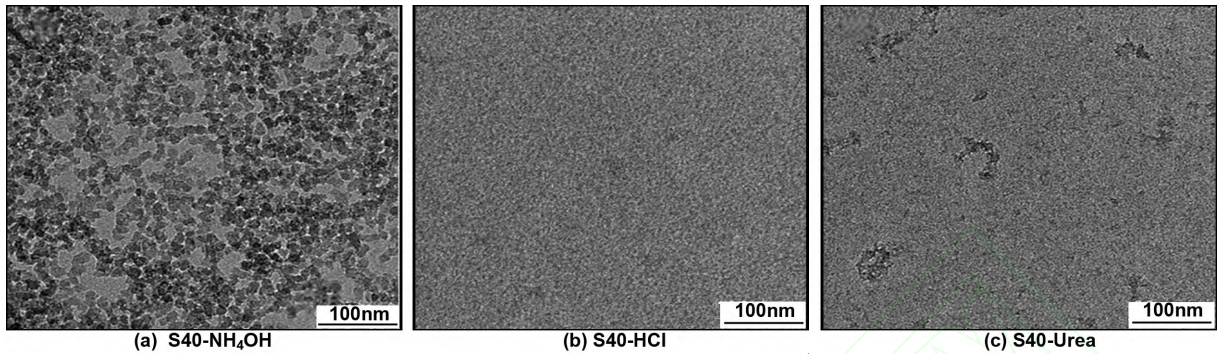


图 2 3 种 SiO<sub>2</sub> 溶胶透射电镜照片

Fig 2 TEM micrographs of the three different silica sols

S40-NH<sub>4</sub>OH 平均粒径约为 12nm,颗粒之间由于硅羟基彼此的氢键作用而聚集。S40-HCl 粒径远小于 S40-NH<sub>4</sub>OH,只有 1~2nm,是球型颗粒的团聚体,并没有观察到线型的链状结构,可能是硅氧链干燥时形成无规线团的缘故。S40-Urea 粒径大于 S40-HCl,但小于 S40-NH<sub>4</sub>OH,约为 5~7nm,颗粒间也有明显的团聚。

### 3.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶表征

图 3 为 3 种 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶的 <sup>29</sup>Si NMR 谱图。在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶中, SiO<sub>2</sub> 溶胶原有的 Q<sup>0</sup>、Q<sup>1</sup>、Q<sup>2</sup> 和 Q<sup>3</sup> 谱峰都明显减弱,只保留了硅氧四面体网络中的 Q<sup>4</sup>。表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶和 SiO<sub>2</sub> 溶胶并不是简单的物理混合,而是发生了化学反应,即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶中 Al—OH 与 SiO<sub>2</sub> 溶胶中 Si—OH 之间发生缩合,彼此以 Al—O—Si 键连接:

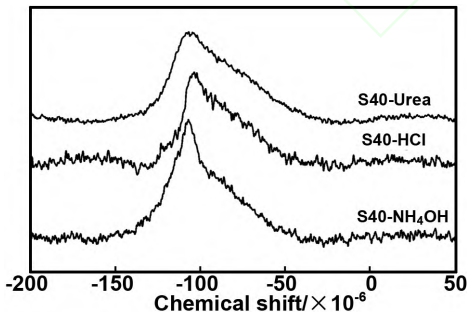


图 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶 <sup>29</sup>Si NMR 谱图

Fig 3 <sup>29</sup>Si NMR spectra of alumina-silica sols

图 4 为纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶-SiO<sub>2</sub> 溶胶的 <sup>27</sup>Al NMR 谱图。就纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶而言,0.7×10<sup>-6</sup> 处的尖吸收峰对应的是有如 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>、Al(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub><sup>2+</sup>、Al(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup> 等的单核铝;7×10<sup>-6</sup> 左右吸收峰对应的是水解聚合形成的有如二聚体 Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub><sup>4+</sup>、三聚体 Al<sub>3</sub>(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub><sup>5+</sup> 等的低聚铝离子<sup>[26]</sup>;1.16×10<sup>-5</sup> 和(7.6~8.0)×10<sup>-6</sup> 处的共振峰分别对应多核铝 Al<sub>30</sub> 结构中铝氧八面体和

铝氧四面体[Al<sub>30</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>56</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]<sup>18+</sup>,其粒径约 2nm<sup>[27]</sup>。Al<sub>30</sub> 聚合态的总含量为 7.6×10<sup>-5</sup> 处峰所代表 Al 含量的 15 倍。可见,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶是以多核铝 Al<sub>30</sub> 为主,低聚体仅为少量。

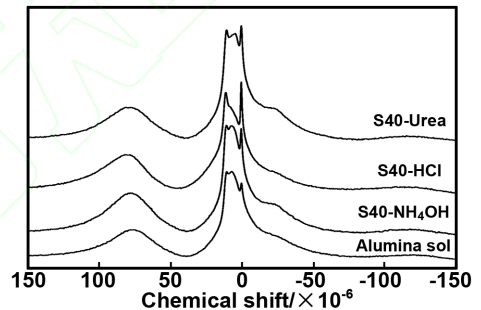


图 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶的 <sup>27</sup>Al NMR 谱图

Fig 4 <sup>27</sup>Al NMR spectra of alumina-silica sols

就 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 溶胶而言,代表低聚铝的吸收峰(约 7×10<sup>-6</sup>)强度相对减弱;同时,铝氧四面体的峰位(7.6×10<sup>-5</sup>)低移,说明 Si—OH 和 Al—OH 缩合,彼此以 Si—O—Al 键连接,导致低聚铝减少。SiO<sub>2</sub> 溶胶羟基含量越高,铝氧四面体的峰强和峰位变化越明显,说明上述缩合程度越大。

### 3.3 SiO<sub>2</sub> 溶胶对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 凝胶高温相变的影响

图 5 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶的 DTA 图。140℃ 吸热峰对应的是凝胶中自由水的挥发;260 和 350℃ 两个吸热峰对应的是结构羟基的缩水反应;800~900℃ 放热峰对应的是 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结晶。以 S40-NH<sub>4</sub>OH、S40-HCl 和 S40-Urea 为硅源时,γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶温度分别是 847、870 和 880℃,表明硅源对 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶温度有所影响。同样,硅源也影响着 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结晶温度,以 S40-NH<sub>4</sub>OH 和 S40-HCl 为硅源时,α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结晶放热峰分别在 1230 和约 1350℃ 出现;而以 S40-Urea 为硅源时,直到 1400℃ 还未能观察到 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的结晶峰。

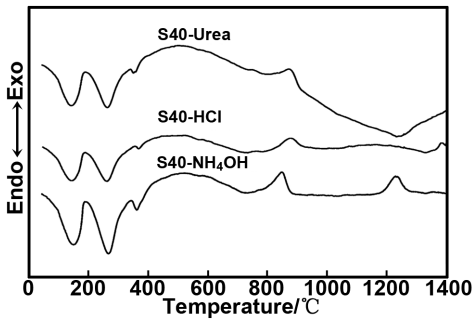


图5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶的 DTA 图

Fig 5 DTA curves of alumina-silica gels

图6 是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶经热处理后的 XRD 谱图。

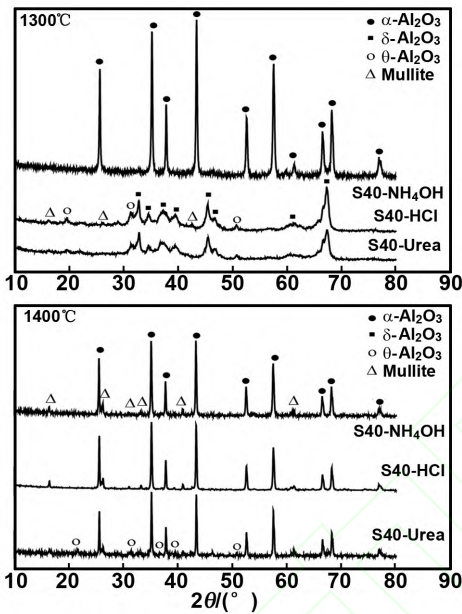


图6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶分别经 1300 和 1400°C 热处理后的 XRD 图

Fig 6 XRD patterns of alumina-silica gels after firing to 1300 and 1400°C

以 S40-NH<sub>4</sub>OH 为硅源时,在 1250°C 下,已经完全转变为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(图略),与 DTA 结果吻合。以 S40-HCl 和 S40-Urea 为硅源时,在 1300°C 下,其结晶相仍然主要是过渡晶型 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,同时,还检测到莫来石的结晶峰。进一步证实,S40-HCl 和 S40-Urea 对于 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结晶的形成具有抑制作用,从而提高了该相形成的温度。同时显示,S40-HCl 和 S40-Urea

中的 SiO<sub>2</sub> 更易于与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生固相反应生成莫来石,这与在溶胶中就已较多的 Al—O—Si 键生成有关。以 S40-Urea 为硅源时,即使在 1400°C 仍可检测到少量的过渡态 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,说明了 S40-Urea 抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相形成的效果比 S40-HCl 更好。

利用 Scherrer 公式计算,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过渡晶型的微晶尺度与热处理温度有如图 7 所示的关系。在 1100°C 以下,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过渡晶型的微晶尺寸都 < 10nm,不同硅源对其影响不大。历经 1300°C 热处理后,以 S40-HCl 或 S40-Urea 为硅源时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 仍然保持其过渡晶型 δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,微晶尺寸仍 < 10nm;而以 S40-NH<sub>4</sub>OH 为硅源时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 则完全转变为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,微晶尺寸增大至约 50nm。这一尺度,与文献报道的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子初始粒径约 50nm 的数值接近<sup>[28]</sup>。

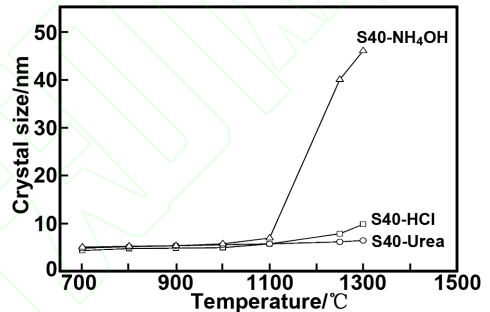


图7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶晶粒尺寸与热处理温度的关系  
Fig 7 Size of alumina crystals as a function of temperature

### 3.4 SiO<sub>2</sub> 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维微观结构的影响

与上述相一致的是以 S40-NH<sub>4</sub>OH 为硅源、经 1300°C 热处理后,由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 已经完全转变为 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,密度的差异导致体积收缩,故纤维呈白粉化,失去了柔韧性,且表面出现了许多微孔。同样经历 1300°C 热处理后,以 S40-HCl 为硅源的,在纤维断面和表面都可观察到少量的针状 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;而以 S40-Urea 为硅源的,则根本观察不到 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成,纤维透明,表面光滑,没有明显的缺陷,有良好的柔韧性,如图 8 所示。说明 S40-Urea 更能有效地抑制 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒的形成及生长,有利于获得高强度的细晶 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维。

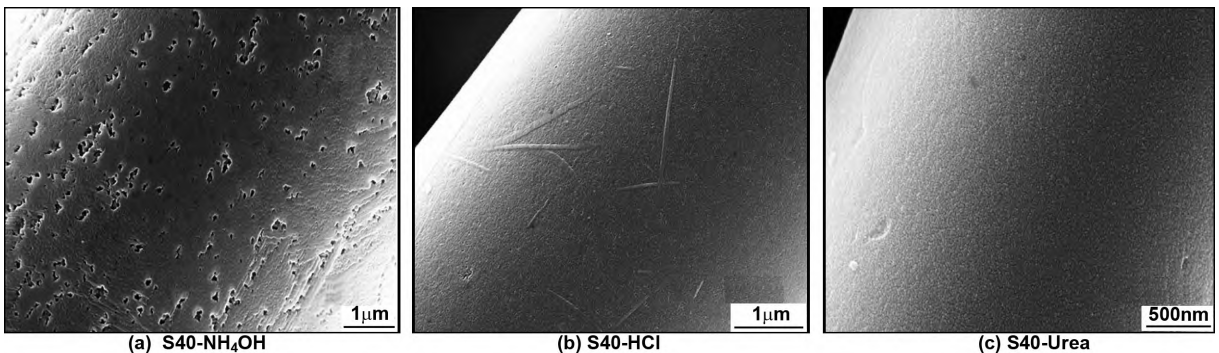


图8 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 凝胶纤维经 1300°C 热处理后 SEM 图

Fig 8 SEM micrographs of alumina fibers for firing at 1300°C

图 9 是纤维经 1250℃ 热处理后的 TEM 图。以 S40-NH<sub>4</sub>OH 为硅源时,可以看到许多纳米级的孔洞,与 SEM 图相符;其  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶粒尺寸大约 50nm,与 Scherrer 公式计算值吻合。这是因为球型 SiO<sub>2</sub> 经过高温烧结之后,虽然发生了一定的变形,但基本上还是保持其球型的形貌,未能将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒的表层完全覆盖,所以大部分  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微晶还是可以相互接触,并在热处理温度进一步提高时,相互聚集而粗化,表现为  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶粒长大。以 S40-Urea 为硅源时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过渡晶型的外表被 1~2nm 厚的 SiO<sub>2</sub> 非晶层所包裹,阻碍其通过晶粒间的聚集而长大,即有效地抑制了  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的成核生长,晶粒尺寸只有 10~20nm。

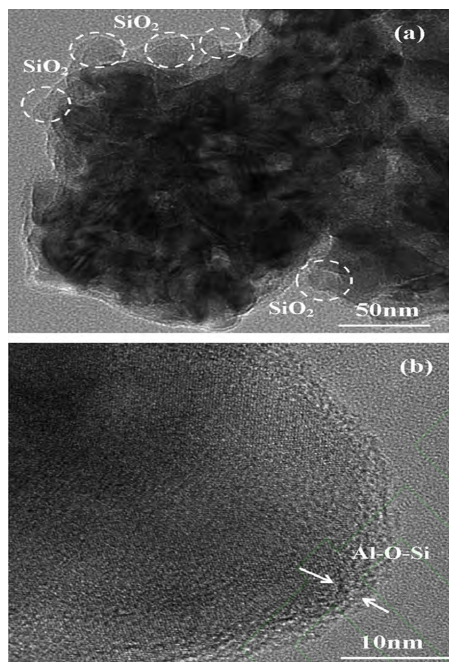


图 9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 纤维经 1250℃ 热处理后 TEM 图  
Fig 9 TEM micrographs of alumina fibers for firing at 1250℃

#### 4 结 论

以尿素催化硅酸乙酯水解,得到含有大量活性单硅酸的 SiO<sub>2</sub> 溶胶。其单硅酸通过大量的 Si—OH 与铝溶胶表面的 Al—OH 缩合形成 Si—O—Al 键,成为包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶胶颗粒的无定型界面层,从而可以在后续的热处理过程中,有效阻止 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 过渡晶型微晶的聚集,起着抑制  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相成核与长大的作用。实验事实表明,它的这种效果,明显优于碱性或酸性催化条件下获得的 SiO<sub>2</sub> 溶胶,可将  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的相变温度推迟至 1400℃ 以上。

#### 参考文献:

[1] Chatterjee M, Naskar M K, Chakrabarty P K, et al. Sol-gel alumina fibre mats for high-temperature applications [J]. Mater Lett, 2002, 57(1): 87-93.  
[2] Venkatesh R, Ramanan S R. Effect of organic additives on the properties of sol-gel spun alumina fibres[J]. J Eur

Ceram Soc, 2000, 20(14-15): 2543-2549.

- [3] Venkatesh R, Ramanan S R. Influence of processing variables on the microstructure of sol-gel spun alumina fibres [J]. Mater Lett, 2002, 55(3): 189-195.  
[4] Wallenberger F T, Weston N E, Dunn S A. Melt spun calcium aluminate fibers: infrared transmission [J]. J Non-Cryst Solids, 1990, 124(1): 116-119.  
[5] Dinwoodie J. Alumina fiber for high-temperature furnace insulation[J]. Ceram Ind, 1996, 146(4): 58-71.  
[6] Weiss D, Chamberlain B, Bruski R. Justifying aluminum metalmatrix composites in an era of cost reduction[J]. Modern Casting, 2000, 22(2): 58-60.  
[7] Ünal Ö, Peter K, Lagerlöf D. Tensile properties of alumina fibers using hot-grips[J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77(10): 2609-2614.  
[8] Mackenzie J D. Applications of the sol-gel process[J]. J Non-Cryst Solids, 1988, 100(1-3):162-168.  
[9] Maki T, Sakka S. Preparation of alumina fibers by sol-gel method[J]. J Non-Cryst Solids, 1988, 100(1-3): 303-308.  
[10] Chandradass J, Balasubramanian M. Sol-gel processing of alumina fibres[J]. J Mater Process Technol, 2006, 173(3): 275-280.  
[11] Levin I, Brandon D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 1995-2012.  
[12] Bagwell R B, Messing G L. Effect of seeding and water vapor on the nucleation and growth of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (4): 825-832.  
[13] Dynys F W, Halloran J W. Alpha alumina formation in alum-derived gamma alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1982, 65 (9): 442-448.  
[14] Ishitobi Y, Shimada M, Koizumi M. Reactive pressure sintering of alumina[J]. Am Ceram Soc Bull, 1980, 59 (12):1208-1211.  
[15] Birchall J D, Morton M J. Process for preparing shaped body of alumina[P]. USP: 4320074, 1982-03-16.  
[16] Sedaghat A, Taheri-Nassaj E, Naghizadeh R. An alumina mat with a nano microstructure prepared by centrifugal spinning method[J]. J Non-Cryst Solids, 2006, 352 (26-27): 2818-2828.  
[17] Horiuchi T, Chen L, Osaki T, et al. A novel alumina catalyst support with high thermal stability derived from silica-modified alumina aerogel[J]. Catal Lett, 1999, 58 (2): 89-92.  
[18] Brinker C J, Keefer K D, Schaefer D W, et al. Sol-gel transition in simple silicates [J]. J Non-Cryst Solids, 1982, 48(1): 47-64.  
[19] Buckley A M, Greenblatt M. The sol-gel preparation of silica gels[J]. J Chem Educ, 1994, 71 (7): 599.  
[20] Duran A, Serna C, Fornes V, et al. Structural considerations about SiO<sub>2</sub> glasses prepared by sol-gel[J]. J Non-Cryst Solids, 1986, 82(1-3): 69-77.  
[21] Pope E J A, Mackenzie J D. Sol-gel processing of silica:

- II the role of the catalyst[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1986, 87(1-2): 185-198.
- [22] Brinker C J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1988, 100 (1-3): 31-50.
- [23] Green D L, Jayasundara S, Lam Y F, et al. Chemical reaction kinetics leading to the first stober silica nanoparticles - NMR and SAXS investigation[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2003, 315 (1-2): 166-179.
- [24] Engelhardt G, Zeigan D, Jancke H, et al. Silicon-29-NMR spectroscopy of silicate solutions II dependence on the sodium-silicon ratio of the structure of silicate ions in aqueous sodium silicate solutions[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 1975, 418 (17): 17-28.
- [25] Ramsay John D F, Swanton Stephen W, Matsumoto A, et al. The colloid chemistry of silica[M]. American Chemical Society, 1995. 67-82.
- [26] Bi S, Wang C, Cao Q, et al. Studies on the mechanism of hydrolysis and polymerization of aluminum salts in aqueous solution: correlations between the "Core-links" model and "Cage-like" Keggin- $Al_{13}$  model[J]. *Coord Chem Rev*, 2004, 248 (5-6): 441-455.
- [27] Allouche L, Gérardin C, Loiseau T, et al.  $Al_{30}$ : a giant aluminum polycation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(3): 511-514.
- [28] Chang P L, Yen F S, Cheng K C, et al. Examinations on the critical and primary crystallite sizes during  $\theta$ - to  $\alpha$ -phase transformation of ultrafine alumina powders[J]. *Nano Lett*, 2001, 1 (5): 253-261.

## Effects of silica on phase transformation of alumina gel fiber

HE Jing, LIN Zhi-Jun, ZHANG Li, DING Ma-Tai, CHEN Li-Fu

(Advanced Materials Laboratory, College of Materials, Key Laboratory of High Performance Ceramic Fibers, Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Silica sol is prepared by the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS) and using urea as the catalyst. It was used to suppress the  $\alpha$ - $Al_2O_3$  phase formation during the heating of alumina gel fibers.  $^{29}Si$  NMR,  $^{27}Al$  NMR, FT-IR, DTA, XRD, SEM and TEM are used to characterize the silica sol and the alumina-silica fibers. It has been found that the silica sol is nearly neutral and highly stable. It contains silicic acid  $Si(OH)_4$  as the major silicon species. The silica sol can coat the alumina sol particles efficiently and interact chemically with the Al—OH groups of alumina sol to form the Al—O—Si linkages. The Al—O—Si film separates the transitional alumina crystallites from coarsening, suppressing the nucleation and crystal growth of  $\alpha$ - $Al_2O_3$ .

**Key words:** alumina fiber; silica; phase transformation; sol-gel

中国知网