

注浆成型-常温常压干燥制备 隔热块体材料

Preparation of Thermal Insulation Block by
Slip Casting and Drying at Ambient
Pressure and Room Temperature

张明灿, 曾人杰

(厦门大学 材料学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

ZHANG Ming-can, ZENG Ren-jie

(Department of Materials Science & Engineering, College of
Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

摘要: 以二氧化硅气凝胶为基体, 二氧化钛为红外遮光剂, E 玻纤为骨架制备出有一定压缩强度的隔热块体材料; 分别测样品的压缩强度 R 、热导率 λ 和常温 (25°C) 体积电阻率 ρ 。结果表明: $\text{pH} = 8\sim 9$ 时, 含水料浆的分散情况较好; 经过 730°C 处理 0.5h 的样品, 与美国材料与试验协会的标准 ASTM C533—85 比较, R 值 0.41MPa 符合, 密度 $D = 151\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 较低; 样品在常温和 480°C 时, 常压下的热导率 λ_n 分别为 $0.036\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $0.061\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 低于或远低于一般隔热材料。同时系统研究了以水泥熟料为黏结剂、采用注浆成型-常温常压干燥制备隔热块体材料, 原料和样品都无毒, 制备工艺简单, 成本低, 容易实现产业化。

关键词: 二氧化硅气凝胶; E 玻纤; 二氧化钛; 白色硅酸盐水泥熟料

中图分类号: TB321 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)09-0033-06

Abstract: A thermal insulation block with suitable compressive strength was prepared. Silica aerogel was used as a matrix, E-glass fiber as a framework, titanium dioxide as an opacifier. Compressive strength (R), thermal conductivity (λ) and volume resistivity (ρ) at room temperature (25°C) were measured, respectively. Results show that the aqueous slurry is well dispersed when $\text{pH} = 8\sim 9$; the sample heated at 730°C for 0.5h has a lower density (D) of $151\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ compared with The Standard of American Society for Testing of Materials (ASTM C533—85), and the same R value 0.41MPa as the standard. At ambient pressure, the sample has thermal conductivity (λ_n) of $0.036\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at room temperature and $0.061\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 480°C , respectively. The values are lower or much lower than those of traditional thermal insulation blocks, respectively. The preparation processing of thermal insulation block was investigated systematically. The white Portland cement clinker was creatively used as a binder, and the block was made by slip casting and then being dried at ambient pressure and room temperature. Both the raw materials and the sample are non-toxic. This project has good industrialization prospects owing to its processing simple and low cost.

Key words: silica aerogel; E-glass fiber; titanium dioxide; white Portland cement clinker

二氧化硅气凝胶固态热导率低^[1-3], 因此, 单独二氧化硅气凝胶的块体固态传导较弱; 纳米级二氧化硅气凝胶粉末未能形成纳米级闭气孔, 当孔径小于空气分子的平均自由程时 (0°C 时, 空气分子的平均自由程为 60nm)^[4], 能有效抑制气态传导^[4,5], 降低了材料的热导率 λ 。但是, 较高温度时二氧化硅气凝胶的红外辐射传热系数极低^[1,5], 需要添加合适的红外遮光剂; 单

独二氧化硅气凝胶制成的块体质脆松散、强度低, 难以作为块体使用^[6], 需要添加合适的支撑材料, 以提高其强度^[4,7]。

添加红外遮光剂和支撑材料制备二氧化硅气凝胶隔热块体材料, 通常采用以下三种成型方法: 模压成型^[5,8,9]、挤压成型^[6]和注浆成型^[10-12]。模压成型和挤压成型对材料形状有限制, 不利于获得密度 D 低的产

品;并且前者易造成材料内部孔洞崩塌,产品开裂,隔热性能降低。注浆成型能解决以上问题,制备出 D 值低、形状复杂的样品^[4,13];但是,注浆成型通常需要使用昂贵的超临界干燥设备^[10,11]或较贵的(真空)冷冻干燥设备^[12];常压干燥能避免使用这些设备^[12,14-16],降低了成本,仅延长了干燥时间。

采用注浆成型-常压干燥工艺制备二氧化硅气凝胶隔热块体材料,已有文献报道^[12,14-16];Kim 等^[14]、王非等^[15]提到采用溶胶-凝胶、常压干燥、纤维增强的方法,两者都没有使用遮光剂,高温隔热性能较差。中国公开专利 CN 101318659A^[12]和 CN 1803602A^[16]等采用注浆成型-常压干燥工艺制备,但两者都需至少经过溶胶-凝胶、预制纤维板和有机表面修饰处理中的 2 个步骤,工艺较复杂。

本研究采用二氧化硅气凝胶制备隔热块体材料,添加二氧化钛为红外遮光剂,E 玻纤为支撑骨架,白色硅酸盐水泥熟料为黏结剂;采用注浆成型-常温常压干燥工艺(常温即 25℃),制备二氧化硅气凝胶隔热块体材料;此种“集成创新”,鲜有报道。

欧洲授权专利 EP 0793626B1^[6]说明书正文中提到“水泥”黏结剂,但在实例中仅提到使用“硅酸钙”,其与本研究采用的“白色硅酸盐水泥熟料”(主晶相:硅酸三钙、硅酸二钙、铝酸三钙)不同。此外,该专利使用挤压成型制备隔热材料,使用包括纤基乙酸钠的挤压助剂,与本研究的成型工艺不同。

二氧化硅气凝胶隔热块体材料的主流商品由美国 Microtherm 公司生产;该公司拥有的欧洲授权专利 EP 1204617B1^[8]中,采用 1%(质量分数,下同)左右的有机添加剂,用模压成型制备二氧化硅气凝胶隔热块体材料。本研究不使用有机添加剂,而是以“白色硅酸盐水泥熟料”为黏结剂;并采用注浆成型-常温常压干燥制备二氧化硅气凝胶隔热块体材料,使其有可能用于化工、冶金和航空航天等领域^[7,17]。

1 实验

1.1 原料、试剂及设备

二氧化硅气凝胶(A200,赢创德固赛(中国)投资有限公司);金红石型二氧化钛(R960,水分散,用 SEM 和粒径分布测得 $D_{50} = 0.5\mu\text{m}$ ^[18],杜邦钛白科技(上海)有限公司);白色硅酸盐水泥熟料(颗粒直径 2~10mm,福建武平金鸽白水泥厂);E 玻纤(平均直径 $\phi 12\mu\text{m}$,平均长度 9~10mm;重庆国际材料有限公司);无水乙醇(99%,AR,国药集团化学试剂有限公司);氨水(25%~28%,AR,汕头市西陇化工有限公司)。本

研究采用的原料均无毒。

QM-3SP2 行星式球磨机(氧化锆球、玛瑙球磨罐);S_{x2}-5-12 箱式电阻炉;JJ-1 精密增力电动搅拌器(无级调速,约 500~1000r/min);KQ-50B 超声波清洗器(50W,工作频率 40kHz);DHG-9146A 电热恒温鼓风干燥箱;JA21001 电子天平($d=0.01\text{g}$);LG0323 钢直尺($d=1\text{mm}$);LG100800 测厚仪($d=0.1\text{mm}$);STA449C 同步热分析仪;WDT-5000 电子万能试验机;LEO-1530 扫描电镜;Hc-074 导热系数测定仪;QTM-50 快速导热系数测定仪;2611 数字单通道系统源表。

1.2 生坯的制备

将白色硅酸盐水泥熟料在行星式球磨机中以 400r/min 磨 10h,其中 $\phi 10, \phi 5, \phi 3\text{mm}$ 氧化锆球数量比为 1:2:4,料、球体积比为 3:1;熟料细粉过 140 目筛($105\mu\text{m}$),筛余物 1%左右。E 玻纤在箱式电阻炉中 580℃处理 0.5h。

取 45~55 份二氧化硅气凝胶,每克 A200 加 8mL 水,用手工或精密增力电动搅拌器搅拌制成料浆 A;取 15~25 份金红石型二氧化钛粉末,每克二氧化钛加 2.5mL 水,用手工或上述电动搅拌器搅拌制成料浆 B;将料浆 A 和料浆 B 混合成浆料 C;取 2~5 份 E 玻纤缓慢加入搅拌中的料浆 C;用超声波清洗器分散 0.5h;取 20~35 份白色硅酸盐水泥熟料,每克水泥熟料加 3mL 无水乙醇,获悬浊液 D;把悬浊液 D 缓慢加入搅拌中的料浆 C,用手工或上述电动搅拌器继续搅拌获得料浆 E;对料浆 E 加水稀释以调节黏度,搅拌均匀,每克固体原材料(A200、二氧化钛、E 玻纤和水泥熟料的总和)约用 2mL 水;缓慢滴入氨水,直到 $\text{pH} = 8\sim 9$;搅拌并注入自制模具,制成不同尺寸的生坯。

1.3 生坯的常温常压干燥和热处理

生坯在常温常压下静置 24~72h;脱模;用无水乙醇浸泡 12h,待置换充分,倒掉浸泡液,反复置换几次;常温常压下自然干燥 48~240h。生坯继续在 60℃电热恒温鼓风干燥箱内保温 2~10h 获得样品;或在箱式电阻炉中 730℃处理 0.5h,以获得样品并测 D 值。

1.4 样品性能表征

对于 45 份 A200、21 份二氧化钛粉末、2 份 E 玻纤、32 份水泥熟料,采用注浆成型-常温常压干燥工艺,制备待测试的块体样品。

用电子天平、钢直尺和测厚仪在上海硅酸盐研究所测样品 D 值。用同步热分析仪测试样品(质量为 6.73mg 和 6.31mg,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, N_2)的

DSC 和 TG 曲线。依据 GB/T1964—1996“多孔陶瓷压缩强度试验方法”^[19], 制备尺寸 $\phi(20 \pm 1) \text{ mm} \times (20 \pm 1) \text{ mm}$ 的圆棒样品, 用电子万能试验机以 $18 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 对样品施加压力, 测样品 R 值。采用扫描电镜观察样品断面微观结构。通过 Hc-074 导热系数测定仪采用热平板 (Hot-plate) 法测试尺寸为 $200 \text{ mm} \times 200 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 样品常温下的热导率 λ 。通过快速导热系数测定仪在上海硅酸盐研究所用热线 (Hot-wire) 法测试尺寸为 $160 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 样品 480°C 时的热导率 λ 。通过数字单通道系统源表采用四线 (4-wire) 法, 施加电压 200 V , 测样品常温体积电阻率 ρ 。

2 实验结果与讨论

2.1 料浆 pH 值的确定

本研究通过文献分析和实验, 确定料浆最佳 $\text{pH} = 8 \sim 9$, 此时原材料混合物在水中分散较好。

二氧化硅气凝胶的等电位点 (Iso-Electronic Point, IEP) 在 $\text{pH} = 1$ 左右; 当 $\text{pH} = 8$ 左右时, Zeta 电位可以取得较大的值^[20]。普通硅酸盐水泥熟料 IEP 点在 $\text{pH} = 11.7$ 左右^[21], 当料浆 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 时, 其在水中的分散性较好。二氧化钛粉末的 IEP 点 $\text{pH} = 6.5$

左右^[22]; 当料浆 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 时, 其也能在水中较好地分散。无表面修饰的玻璃纤维在水中的 IEP 点 $\text{pH} < 3$ ^[23]; 当 $\text{pH} = 8 \sim 9$ 时, 其在水中分散较好。实验结果也证明, $\text{pH} = 8 \sim 9$ 时, 料浆分散较好。

2.2 样品的密度 D 和外观

本研究制备的样品 $D = 151 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (上海硅酸盐研究所测试; 原件首页盖有 CNAS 章); 已经符合绝热材料的要求 (纳米孔绝热材料可能的最大 $D = 171 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ^[4])。

一般而言, 本研究采用的常温常压干燥工艺, 虽避免使用超临界干燥设备或 (真空) 冷冻干燥设备, 但块体容易开裂, 如图 1(a) 所示。

本研究对生坯在常温常压下静置 $24 \sim 72 \text{ h}$, 以完成老化过程^[10, 11], 再脱模, 这主要使生坯有一定强度, 便于下一步工艺; 用无水乙醇 (表面张力 $\sigma = 22.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 浸泡生坯 36 h , 以置换生坯中的水分 (表面张力 $\sigma = 71.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 较无水乙醇高)^[24], 这可降低干燥过程中液体毛细管力对生坯的破坏^[7]; 此外, 本研究对纤维原料在 580°C 预处理 2 h , 以除去纤维表面有机物, 使纤维与基体材料结合更紧密; 这三个因素都使得样品不开裂, 表面平整, 典型外观如图 1(b) 所示。

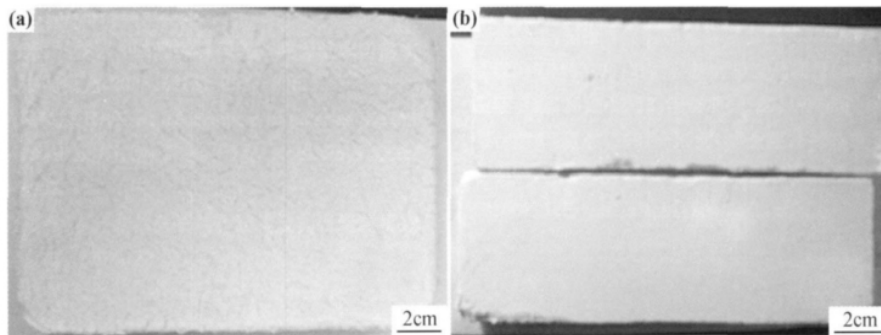


图1 本研究制备样品的外观

(a) 未经无水乙醇浸泡; (b) 经无水乙醇浸泡 36h

Fig. 1 The topography of the sample

(a) not dipped in anhydrous ethanol; (b) dipped in anhydrous ethanol for 36h

2.3 样品的热处理温度

图 2 是经 60°C 干燥 $2 \sim 3 \text{ h}$ 后和经 730°C 处理 0.5 h 后样品的 DSC/TG 曲线。图 2(a) 标出了两个失重阶段: $340 \sim 530^\circ \text{C}$ 和 $530 \sim 750^\circ \text{C}$, 失重量分别为 1.85% 和 3.53% , 对应于 DSC 曲线顶点为 456°C 和 708°C 的两个吸热峰; 这与水泥料浆固化后的 DTG/TG 曲线^[25] 相似。顶点为 456°C 的小吸热峰, 是由于水泥熟料中少量游离氧化钙与水反应生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 分解^[25], 分解出的水蒸气挥发, 样品失重; 顶

点为 708°C 的大吸热峰, 是因为样品中的 CaCO_3 分解, 放出 CO_2 而失重^[25]。

当温度升高到 730°C 以上, 图 2(a) 的 DSC/TG 图谱平坦, 这是因为没有发生明显的化学过程, 也看不出挥发等质量损失, 样品稳定^[25]。由图 2(b) 的 DSC/TG 曲线可见, 样品经 730°C 处理 0.5 h 后, 其 DSC, TG 曲线都趋于平坦 (100°C 以下微量水分吸热挥发), 与图 2(a) 观察到的现象相同。所以, 为保证样品使用的稳定性, 本研究选择 730°C 作为样品的处理温度。

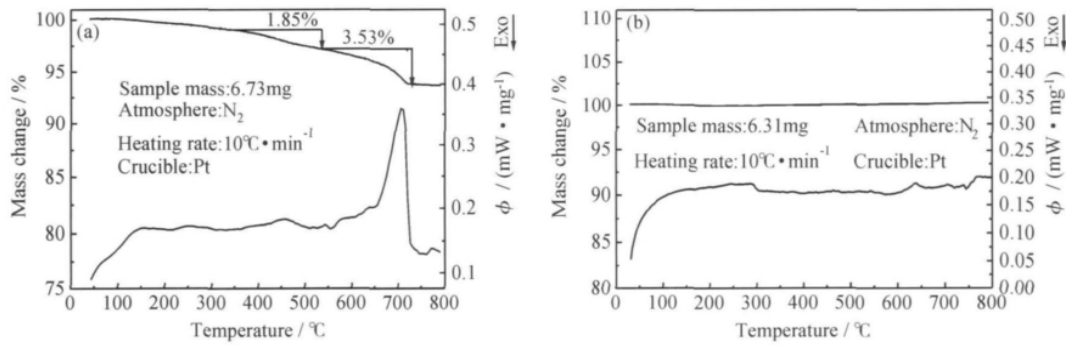


图 2 样品经 60°C 干燥 2~3h 后和经 730°C 处理 0.5h 后的 DSC/TG 曲线
(a)60°C 干燥 2~3h;(b)730°C 处理 0.5h

Fig. 2 DSC/TG curves of the sample after drying at 60°C for 2-3h and heat treatment at 730°C for 0.5h, respectively
(a)after drying at 60°C for 2-3h;(b)after heat treatment at 730°C for 0.5h

2.4 样品的压缩强度 R

常温下测得样品的平均值 $R = 0.41\text{MPa}$, 如表 1 所示;此数值远高于单独气凝胶 ($D = 112\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) 的 0.018MPa ^[11]。杨海龙等^[26]以硅酸钙黏结二氧化硅制备出的纳米孔绝热板材, $D = 220\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $R = 0.35\text{MPa}$;本研究制备的样品平均 R 比其高。美国材料与试验协会关于绝热制品的标准 (ASTM C533—85) 中, $D = 240\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, $R = 0.41\text{MPa}$ ^[27];本研究的样品 $D = 151\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 常压下的热导率 λ_n 低于该标准, 且 R 值还符合此标准。

表 1 密度 D 为 $151\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 样品经 730°C 处理 0.5h 的压缩强度 R

Table 1 The compressive strength (R) of the sample with a density (D) of $151\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ after heat treatment at 730°C for 0.5h

Sample No	Size/mm	Density/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	R/MPa	Mean R value/ MPa
1	$\phi 20.50 \times 19.50$	151.00	0.40	0.41
2	$\phi 19.50 \times 19.61$		0.42	
3	$\phi 20.15 \times 19.98$		0.42	
4	$\phi 20.50 \times 20.00$		0.41	
5	$\phi 19.70 \times 19.30$		0.40	
6	$\phi 19.16 \times 19.02$		0.41	

图 3 是经 730°C 处理 0.5h 样品的断面 SEM 形貌。由图 3 可见, E 玻纤无规则穿插样品中, 作为材料支撑骨架; 水泥熟料水化后, 具有很高的水化体强度^[28]; 这两者导致了样品的 R 值明显提高。

2.5 样品的热导率

表 2 是用热平板法和热线法测得的真空条件下的样品热导率 λ_v 与常压下的热导率 λ_n 。表中样品常温下 $\lambda_n = 0.036\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 低于常温常压下隔热材料的 $0.04 \sim 0.12\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[29]; 常温下, 样品抽真

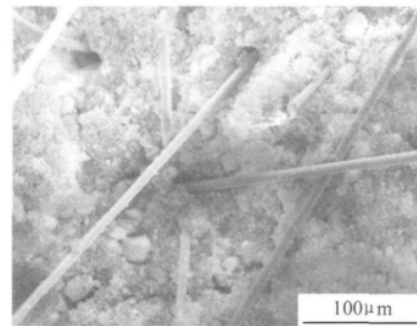


图 3 经 730°C 处理 0.5h 的样品断面 SEM 形貌
Fig. 3 The SEM morphology of fracture section of the sample dried at 730°C for 0.5h

空后 λ_v 急剧下降至 $0.013\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。本研究制备的样品 480°C 时, 测得的 $\lambda_n = 0.061\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 仅比 500°C 时静止空气 λ_n 的 $0.058\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[29] 稍高一点; 但远低于 480°C 时普通隔热材料的 λ_n 值, 如王保国等提到超轻质耐火黏土砖的 $\lambda_n = 0.139\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[29]。

表 2 经 730°C 处理 0.5h 样品的热导率 λ

Table 2 The thermal conductivity (λ) of the sample heated at 730°C for 0.5h

Sample No	Measure method	Sample size/mm	Measure temperature /°C	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
1	Hot-plate	200×200×20 (not vacuumized)	25	0.036(λ_n)
2	Hot-plate	200×200×20 (vacuumized)	25	0.013(λ_v)
3	Hot-wire	160×50×20 (not vacuumized)	480	0.061(λ_n)

表 2 显示的样品热导率低, 这与块体隔热材料的热传导方式有关; 其热传导主要由红外辐射传热、固态

传导和气态传导(分子传导与对流传热)三个部分构成^[4,5]。在较低的温度时,影响热导率这三部分的情况如下:(1)二氧化硅气凝胶本身具有极低红外辐射传热系数^[1,5]。根据波耳兹曼定律^[30],红外辐射传热系数与绝对温度的4次方成正比。所以,在较低温度时,红外辐射传热低,热传导主要以固态传导和气态传导为主^[4,5],在较高温度时,红外辐射传热急剧增大,在热传导中占主导地位^[4,31];(2)因为制备样品的主要原材料二氧化硅气凝胶的热导率极低^[1-3],样品的固态传导低;(3)如前言所述,纳米孔会导致样品的气态传导较弱。本研究采用赢创德固赛 A200 二氧化硅纳米粉,将该粉末在水中分散,用光子相关光谱(Photon Correlation Spectroscopy, PCS)法测得的 $D_{50} = 65 \sim 85 \text{nm}$ ^[31];二氧化硅纳米颗粒很可能会围成纳米级闭气孔,导致样品的气态传导明显降低。样品抽真空后,气态对流传热明显降低,导致 λ_v 急剧下降。因此,本样品可用于节能建筑和制冷设备等领域^[4,7,17]。

在较高的温度时,固态传导和气态传导相对较低,影响热导率主要因素是红外辐射传热。本研究样品的主要成分二氧化硅气凝胶对波长 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ 的红外热辐射遮挡能力差^[4,32];但是,样品中含有 20% 左右的二氧化钛,它是一种高效红外遮光剂,可大幅度降低红外辐射传热,明显提高材料的隔热性能^[3,33]。

本样品可用于热力设备和工业管道设备^[4,7,17]。本样品在 850°C 处理 0.5h,样品的外观未发生明显变化。本研究有望在航空航天等领域得到应用。

2.6 样品的常温体积电阻率 ρ

表 3 是经 730°C 处理 0.5h 样品在 200V 下的常温体积电阻率 ρ 。由表 3 可知,样品 1~2 平均 ρ 值为 $1.20 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$;样品 3~4 平均 ρ 值为 $1.18 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,约为 $1.20 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$;这四个样品的 ρ 值都符合相关主管部门或大企业正式批准的标准和技术条件(文献^[34]提到一般固体和液体绝缘材料的 ρ 值约为 $10^8 \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$;文献^[35]提到绝缘材料的电阻率约为 $10^8 \sim 10^{21} \Omega \cdot \text{cm}$)。

表 3 经 730°C 处理 0.5h 样品在 200V 下的常温体积电阻率 ρ

Table 3 The volume resistivity (ρ) of the sample heated at 730°C for 0.5h then measured at normal temperature under 200V

Sample No	Size/mm	Resistance/ $\text{G}\Omega$	$\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$	Mean $\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$
1	$\phi 11.00 \times 5.60$	65.00	1.10×10^{11}	1.20×10^{11}
2	$\phi 11.00 \times 5.90$	80.00	1.30×10^{11}	
3	$21.10 \times 14.70 \times 12.90$	49.00	1.19×10^{11}	1.18×10^{11}
4	$20.61 \times 15.30 \times 12.90$	48.00	1.17×10^{11}	

3 结论

(1)以白色硅酸盐水泥熟料为黏结剂,用 E 玻纤为支撑骨架,添加二氧化钛为红外遮光剂,采用注浆成型-常温常压干燥工艺,成功制备出二氧化硅气凝胶隔热块体材料,其 480°C 时 $\lambda_n = 0.061 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;原料和样品均无毒,制备工艺简单,成本低,容易实现产业化。

(2)pH=8~9 时,料浆的分散情况较好;样品合适的热处理条件是 730°C 处理 0.5h。

(3)样品 $D = 151 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $R = 0.41 \text{MPa}$;美国材料与试验协会的标准(ASTM C533-85)提到绝热制品 $D = 240 \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $R = 0.41 \text{MPa}$, 427°C 时 $\lambda_n = 0.136 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。上述两者的 R 值相同,可在类似的力学环境中使用;但是,本样品的 D 值较低,同时 λ_n 低得多。

(4)常温下样品 $\lambda_n = 0.036 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,低于一般隔热材料常温下的 λ_n ($0.04 \sim 0.12 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);常温下样品抽真空后 $\lambda_v = 0.013 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,比其 λ_n 更低;样品 480°C 时的 $\lambda_n = 0.061 \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,远低于一般隔热材料的 λ_n 值。

(5)样品 $\rho \approx 1.20 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$,处于一般固体和液体绝缘材料的 ρ 值($10^8 \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$)范围内。

参考文献

- [1] SOLEIMANI DORCHEH A, ABBASI M H. Silica aerogel, synthesis, properties and characterization[J]. J Mater Process Techno, 2008, 199(1-3): 10-26.
- [2] 邓忠生,张会林,魏建东,等. 掺杂 SiO_2 气凝胶结构及其热学特性研究[J]. 航空材料学报, 1999, 19(4): 39-43.
- [3] 何飞,赫晓东,李垚. 二氧化硅干凝胶的制备与结构分析[J]. 材料工程, 2007, (12): 13-16.
- [4] 邹宁宇,鹿成滨,张德信. 绝热材料应用技术[M]. 北京:中国石化出版社, 2005. 55-216.
- [5] 杨自春,陈德平. SiO_2 纳米多孔绝热材料的制备与绝热性能研究[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1740-1743.
- [6] FRANK D, ZIMMERMANN A, STUHLER H G. Aerogelhaltiges verbundmaterial, verfahren zu seiner herstellung sowie seine verwendung[P]. European Patent: 0793626B1, 1999-05-19.
- [7] 杨海龙,倪文,梁涛,等. 硅酸铝纤维增强纳米孔绝热材料的制备与表征[J]. 材料工程, 2007, (7): 63-66.
- [8] MITCHELL M B D, JACKSON J D J. Method of manufacturing a thermal insulation body [P]. European Patent: 1204617B1, 2003-08-27.
- [9] 施维尔菲格 F, 兹梅尔曼 A, 沃尼耳 J, 等. 含有气凝胶和粘结剂的复合材料,其制备方法及其应用[P]. 中国专利: 1077556C, 2002-01-09.
- [10] 王衍飞,张长瑞,冯坚,等. SiO_2 气凝胶复合短切莫来石纤维多孔

骨架复合材料的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(2): 234-237.

[11] 高庆福,冯坚,张长瑞,等. 陶瓷纤维增强氧化硅气凝胶隔热复合材料的力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(1): 1-5.

[12] 金承黎,张洪彪,张蓉艳,等. 一种常压干燥制备二氧化硅气凝胶复合材料的方法[P]. 中国专利:101318659A, 2008-12-10.

[13] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2003. 53-162.

[14] KIM C Y, LEE J K, KIM B I. Synthesis and pore analysis of aerogel-glass fiber composites by ambient drying method[J]. Colloids and Surfaces A, 2008, 313-314: 179-182.

[15] 王非,胡子君,陈晓红. 莫来石纤维增强疏水 SiO₂ 气凝胶的制备[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(1): 35-37.

[16] 刘开平,梁庆宣. 水镁石纤维增强 SiO₂ 气凝胶隔热材料的制备方法[P]. 中国专利:1803602A, 2006-07-19.

[17] FESMIRE J E. Aerogel insulation system for space launch applications[J]. Cryogenics, 2006, 46(2-3): 111-117.

[18] 哈钦森 K W, 李 S, 科宾 D R, 等. 二氧化钛的水热制备方法[P]. 中国专利:101668704A, 2010-03-10.

[19] GB/T 1964-1996, 多孔陶瓷压缩强度试验方法[S].

[20] MA X, LEE N, OH H, et al. Surface modification and characterization of highly dispersed silica nanoparticles by a cationic surfactant[J]. Colloids and Surfaces A, 2010, 358(1-3): 172-176.

[21] POINTEAU I, REILLER P, MACE N, et al. Measurement and modeling of the surface potential evolution of hydrated cement pastes as a function of degradation[J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 300(1): 33-34.

[22] LIAOA D L, WUB G S, LIAOA B Q. Zeta potential of shape-controlled TiO₂ nanoparticles with surfactants[J]. Colloids and Surfaces A, 2009, 348(1-3): 270-275.

[23] PLONKA R, MADER E, GAO S L, et al. Adhesion of epoxy/glass fibre composites influenced by aging effects on sizings[J]. Composites Part A, 2004, 35(10): 1207-1216.

[24] 黄红燕,邵忠财,王国营,等. 溶胶共沉淀法制备氧化锆氧化铝复合粉体[J]. 材料研究学报, 2008, 22(3): 246-250.

[25] DWECK J, BUCHLER P M, COELHO A C V, et al. Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate[J]. Thermochimica Acta, 2000, 346(1-2): 105-113.

[26] 杨海龙,倪文,孙陈诚,等. 硅酸钙复合纳米孔超级绝热板材的研制[J]. 宇航材料工艺, 2006, (2): 18-22.

[27] 隋良志,王兆国,姚春林. 水泥工业耐火材料[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 2005. 81-82.

[28] 师昌绪,李恒德,周廉. 材料科学工程手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 7-177.

[29] 王保国,刘淑艳,王新泉,等. 传热学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009. 18-240.

[30] 威尔特 J R, 威克斯 G E, 威逊 R E, 等. 动量、热量和质量传递原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 146-159.

[31] MEYAR J, SCHOLZ M, ROCHNIA M. Fumed silica[P]. World Patent: 2007/071526A1, 2007-06-28.

[32] 曾令可,曹建新,刘世明,等. SiO₂ 气凝胶-硅酸钙复合纳米孔超级绝热材料导热系数的测定及绝热机理分析[J]. 材料工程, 2009, (S1): 27-31.

[33] 高庆福,张长瑞,冯坚,等. 氧化硅气凝胶隔热复合材料研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2009, 27(2): 302-306.

[34] 陈德方,黄伟. 电工绝缘材料手册[M]. 北京: 水利电力出版社, 1974. 5-6.

[35] 胡兆斌. 绝缘材料工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 1-2.

收稿日期:2010-05-11;修订日期:2011-07-19

作者简介:张明灿(1984—),男,硕士研究生,从事多微孔隔热绝缘材料和导热陶瓷材料的研究,联系地址:福建厦门大学材料学院科学楼 331 室(361005),E-mail:mczhang502@163.com

(上接第 32 页)

[3] YOON J W, LEE Y H, KIM D G, et al. Intermetallic compounds layer growth at the interface between Sn-Cu-Ni solder and Cu substrate[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 38(1): 151-155.

[4] 李树丰,赵高扬. 等温时效对 Sn_{3.0}Ag_{2.8}Cu/Cu 焊点界面层组织的影响[J]. 机械工程材料, 2005, 29(11): 21-25.

[5] ZHAO J, QIN L, WANG L, et al. Microstructures evolution and its influence on mechanical properties in Sn-Ag-Cu-Bi lead free solders after aging treatment [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2003, 42(1): 28-30.

[6] 卢斌,王娟辉,栗慧,等. 添加 0.10%Ce 对 Sn-0.7Cu-0.5Ni 焊料与 Cu 基板间界面 IMC 的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(3): 390-395.

[7] 陈念贻. 键参数函数及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1976. 15-17.

[8] LU Bin, LI Hui, WANG Juan-hui, et al. Effect of adding Ce on interfacial reactions between Sn-3.0Ag-0.5Cu solder and Cu substrate[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(3): 313-317.

[9] KIM D G, JUNG S B. Interfacial reaction and growth kinetics for intermetallic compounds layer between In-Sn solder and bare Cu substrate[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(11): 2757-2760.

基金项目:广东省部产学研结合项目(2010B090400207);粤港关键领域重点突破招标项目(2008A092000004)

收稿日期:2010-08-26;修订日期:2011-06-27

作者简介:陈海燕(1974—),女,副教授,博士生,主要研究无铅焊料,联系地址:广州大学城外环西路 100 号广东工业大学材料与能源学院(510006),E-mail:gducthy1@tom.com