

SiO₂ 气凝胶增强碳泡沫复合材料的制备工艺及性能

王 斌¹, 罗晓宇^{1,2}, 赵益君¹, 周晓蕊¹, 朱晨静¹

(1. 西安工程大学材料工程学院, 西安 710048; 2. 陕西航空电气有限公司, 陕西 咸阳 713107)

摘 要: 碳泡沫复合材料因其特有的多孔结构, 在隔热、储能、吸附等领域具有广阔的应用前景。为进一步改善其力学、隔热性能, 本工作以锆改性酚醛树脂、酚醛空心微球为原料, SiO₂ 气凝胶为增强相, 通过模压成型-碳化工艺制得 SiO₂ 气凝胶改性碳泡沫复合材料。采用扫描电子显微镜、万能试验机、比表面积及孔径分布测试仪等研究了 SiO₂ 气凝胶含量对碳泡沫复合材料的微观结构、压缩强度及抗氧化性能的影响; 采用热常数仪研究了改性前后碳泡沫复合材料的热导率, 分析其高温传热行为。结果表明: SiO₂ 气凝胶弥散分布在碳泡沫韧带和微球表面处, 并未改变碳泡沫的泡孔结构; 当 SiO₂ 气凝胶的含量为 2%(质量分数)时, 压缩强度和比压缩强度达到最大值, 分别为 19.39 MPa 和 42.17 MPa·cm³/g, 较改性前分别提高了 106.7%和 79.8%。引入适量 SiO₂ 气凝胶, 可阻碍热量传播路径, 限制辐射传热; 当其含量为 5%时, 碳泡沫复合材料的隔热性能与抗氧化性能最佳, 800 °C 的热导率仅为 0.447 W/(m·K), 较改性前降低了 38.9%; 700 °C 等温氧化 30 min, 碳泡沫质量损失为 18%。

关键词: 碳泡沫; 二氧化硅气凝胶; 热性能; 压缩强度

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)05-1316-09

网络出版时间: 2022-03-28



Preparation and Properties of Silica Aerogels Reinforced Carbon Foam Composites

WANG Bin¹, LUO Xiaoyu^{1,2}, ZHAO Yijun¹, ZHOU Xiaorui¹, ZHU Chenjing¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China;

2. Shannxi Aero Electric Co., Ltd, Xianyang 713107, Shannxi, China)

Abstract: Carbon foam composites with a unique porous structure can be widely used in the fields of thermal insulation, energy storage, and absorption. In order to improve their mechanical and thermal-insulation properties, carbon foam composites were modified. Silica (SiO₂) aerogels reinforced carbon foam composites were prepared *via* compression molding and carbonization with zirconium modified phenolic resin as a carbon origin, SiO₂ aerogels as a reinforcement, and phenolic hollow microspheres as a closed phase. The effect of SiO₂ aerogels amount on the microstructure, compressive and oxidation resistance of carbon foam composites was investigated by scanning electron microscopy, universal testing machine, specific surface area analysis and pore size distribution measurement, respectively. The thermal conductivity of pure carbon foam and modified carbon foam composites were characterized by laser-flash thermal conductivity measurement, and their high-temperature heat transfer behavior was then analyzed. The results show that SiO₂ aerogels disperse in the ligaments or on the surface of microspheres, and barely contribute to cell structure of carbon foams. When the SiO₂ aerogels amount is 2% (in mass fraction), the maximum compressive strength and specific compressive strength both reach 19.39 MPa and 42.17 MPa·cm³/g, respectively. Compared to the pure carbon foam, the compressive strength and specific compressive strength of carbon foam are increased by 106.7% and 79.8%, respectively. A proper addition of SiO₂ aerogels can restrict the heat transfer path and internal radiative heat transfer. When the SiO₂ aerogels amount is 5%, carbon foam composites have the optimum thermal insulation and oxidation resistance. The thermal conductivity at 800 °C is 0.447 W/(m·K), which is 38.9% lower than that of pure carbon foam. The optimum oxidation resistance can be obtained, *i.e.*, the mass loss of 18% during the isothermal oxidation at 700 °C for 30 min.

Keywords: carbon foam; silicon dioxide aerogels; thermal property; compressive strength

收稿日期: 2021-05-12。 修订日期: 2021-08-13。

基金项目: 国家自然科学基金(51802244); 国家留学基金(201708610036);
陕西省科技厅重点研发计划项目(2020NY-154); 陕西省教育厅
重点科学研究计划协同创新中心项目(20JY027)。

第一作者: 王 斌(1981—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-05-12. Revised date: 2021-08-13.

First author: WANG Bin (1981—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: wangbin_1120@163.com

Bruneton 等^[1]报道了一种空心碳微球泡沫。这种碳泡沫^[2]以树脂为黏合剂(或支持体), 闭孔空心微球为孔隙相, 通过注模成型-碳化(石墨化)工艺制得^[3], 具有优良力学、隔热隔音性能, 可作为航空航天热防护系统候选材料之一。理论上 0.1 g/cm³ 的碳泡沫具有高达 2 GPa 的压缩模量^[4], 但由于前驱体中不同轻组分的挥发以及内部热应力的差异等产生的缺陷, 使得实际工艺条件下的碳泡沫材料强度一般小于 10 MPa^[5]。近年来随着高马赫飞行器的发展, 热防护系统服役环境越来越苛刻, 这对于碳泡沫材料的综合性能提出更高的要求^[6]。有研究表明^[7], 增大泡沫密度可提高其强度, 但过高的密度会增加材料的质量, 降低自身优势。有些学者^[8-9]通过减小孔径提高碳泡沫强度, 其强度虽在一定程度上得到提高, 但工艺过程繁琐, 增加制备周期。另有学者将短切碳纤维^[10-11]、黏土^[12]、ZrSi₂^[13]、石墨纳米颗粒^[14]等引入碳泡沫体系中, 以期改善泡沫的力学和热学性能, 效果甚微, 如将金属 Al^[15]作为增强相, 将碳泡沫复合材料的压缩强度控制在 17~32 MPa, 但在室温下放置 15 d 即出现破损, 限制了碳泡沫复合材料的应用范围。

SiO₂ 气凝胶由 Kistler 首先发现^[16], 因其优良的热稳定性和隔热性能^[17], 常用作热阻填料。一些学者^[18-20]以沥青基或煤基碳泡沫前驱体为骨架, 负载 SiO₂ 气凝胶, 得到压缩和隔热性能良好的 SiO₂ 气凝胶/碳泡沫复合材料。上述碳泡沫的泡孔形成需要前驱体发泡, 此时负载 SiO₂ 气凝胶对成型后的泡孔结构有一定影响。而良好的闭孔结构有利于进一步提高碳泡沫复合材料的力学与隔热性能。如果将 SiO₂ 气凝胶作为增强相引入碳泡沫体内, 不影响泡孔结构的形成, 很可能得到更理想的结果。

文献[21-24]研究表明, 介孔 SiO₂ 气凝胶作为增强相, 与甲基丙烯酸酯、聚酰亚胺和环氧树脂等聚合物基体的相容性较好, 对聚合物基复合材料起到良好的增韧效果。因此, 本工作以 SiO₂ 气凝胶为增强相, 与闭孔微球相一同引入锆改性酚醛树脂中, 通过模压成型-碳化工艺, 制备出含 SiO₂ 气凝胶的闭孔微球型锆改性酚醛树脂基碳泡沫, 以期得到压缩和热学性能皆优的碳泡沫复合材料, 扩大碳泡沫材料的应用范围。

1 实验

1.1 原料

SiO₂ 气凝胶, 上海麦克林科技有限公司;

KH-550, 国药集团化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司。多聚甲醛、苯酚、双氧水、NaOH 均为分析纯, 天津天力化学试剂有限公司。ZrOCl₂·8H₂O, 分析纯, 上海展云化工有限公司; 乙酰丙酮, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司。BJO-0930 酚醛空心微球, 密度 0.25 g/cm³, 平均粒径 71.5 μm, Asian Pacific 公司。

1.2 样品制备

1.2.1 SiO₂ 气凝胶的表面改性 采用 KH-550 偶联改性 SiO₂ 气凝胶, 工艺过程如下: SiO₂ 气凝胶在 120 °C 干燥 2 h 以除去结合水; 取 1.6~1.8 g 干燥后的 SiO₂ 气凝胶和 100 mL 的无水乙醇, 加入三颈烧瓶中室温超声 30 min; 而后水浴加热至 75~80 °C, 滴加 4%(质量分数, 下同)的 KH-550 的水解液(相对于 SiO₂ 气凝胶的质量), 保温 2 h。待反应体系自然冷却后, 用无水乙醇洗涤, 倒去上清液, 在 80 °C 干燥 12 h, 即得 KH-550 偶联的 SiO₂ 气凝胶, 记为样品 KH550-SiO₂。

1.2.2 锆改性酚醛树脂的合成 取 0.8~1.1 mol 的多聚甲醛和苯酚(多聚甲醛与苯酚的摩尔比 1.3:1.0), 加入带有搅拌器和水循环冷凝管的三颈烧瓶中; 同时加入 40%的 NaOH 的水溶液作催化剂, 调节 pH 值至 8~9。待反应体系至均相, 于 65~70 °C 保温 1.0~1.5 h 得到红棕色透明的羟甲基酚溶液; 再将 ZrOCl₂·8H₂O 分散到盛有无水乙醇的烧杯中, 滴加双氧水和乙酰丙酮反应 1~2 h 得到乙酰丙酮锆溶液; 随后将乙酰丙酮锆溶液逐滴加入羟甲基酚溶液中, 于 85~95 °C 反应 2.0~2.5 h, 得到深棕红色半透明的锆改性酚醛树脂, 记为样品 ZPF。

1.2.3 SiO₂ 气凝胶增强碳泡沫复合材料的制备 分别将 0、2%、5%、8% KH550-SiO₂(以锆改性酚醛树脂和酚醛空心微球的总质量占比计), 加入自制锆改性酚醛树脂(ZPF)中, 超声分散 80 min; 然后在 70 °C 真空干燥 10~30 min 除去气泡, 得到均匀的 SiO₂ 气凝胶/ZPF 复合体系; 之后按 ZPF 体积的 150%, 称取酚醛空心微球, 加入到 SiO₂ 气凝胶/ZPF 复合体系中, 搅均匀后填充至自制模具中模压成型; 随后将其在室温放置 12~24 h, 再分别在 60~85 °C 保温 10~14 h, 120 °C 保温 10~20 h, 即得到 SiO₂ 气凝胶增强锆改性酚醛泡沫。该酚醛泡沫在 N₂ 氛围 800 °C 热处理 5 h, 得到 SiO₂ 气凝胶增强碳泡沫复合材料, 记为样品 XZCF; 其中, X 为偶联 SiO₂ 气凝胶的添加量, 分别为 0、2%、5%、8%。纯碳泡沫复合材料, 记为样品 ZCF。

1.3 样品表征

采用美国麦克的 Gemini vii2390 型比表面积及孔径分布测试仪, 表征 SiO_2 气凝胶的比表面积、孔径分布等。将待测样品置于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气 2~3 h 除杂, 再将其置于液氮中, 采用 N_2 吸附法表征其孔结构; 根据 BET 法计算样品的比表面积, BJH 法计算其平均孔径与累积孔容。

使用宁波盘羊仪器有限公司的 FT-103 型自然堆积松装密度计, 测试 SiO_2 气凝胶的松装密度。该密度计的漏斗为不锈钢材质, 漏斗锥度为 $60^\circ \pm 0.5^\circ$, 流出口直径为 12.7 mm, 下端接收量筒容积为 100 mL。

采用美国 PerkinElmer 的 Spotlight 400 型 Fourier 红外光谱仪(FT-IR), 通过 KBr 压片法, 测试偶联改性前后的 SiO_2 气凝胶与样品 ZPF 的红外吸收光谱, 分析其特征基团, 扫描波数为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用英国牛津 FEI Quanta-450-FEG 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 观察样品 XZCF 的微观形貌以及压缩断口形貌; 该 SEM 自带的 X-MAX50 型能谱仪可用于样品微区元素分析。扫描电镜的工作电压为 20 kV, 工作距离为 9~12 mm。

根据标准 JB/T8133.8-1999, 将试样加工成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 在 UTM5205X 型万能试验机上, 以 0.5 mm/min 的加载速率进行压缩性能测试。每种试样测试 3 组, 结果取平均值。另将试样置于南京博蕴通仪器科技有限公司的 TL-1200 型管式炉中, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 等温氧化 30 min, 用分析天平称量氧化前后的质量, 每组测试 3 个试样, 结果取平均值。

采用德国 NETZSCH 的 LFA-457 型热常数测定仪测试碳泡沫复合材料的热扩散系数和比热容。根据标准 GJB1201.1-1991, 试样为圆片型, 尺寸为 $\phi 12.6\times 2.6\text{ mm}^3$ 。分别在 200 、 400 、 600 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 4 个温度下平行测定 3 组数据, 结果取其平均值。再根据式(1)计算试样的热导率:

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

式中: λ 为热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; α 为热扩散率, m^2/s ; C_p 为比热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; ρ 为试样的密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

2.1 SiO_2 气凝胶的孔结构

图 1 为 SiO_2 气凝胶样品在 77 K 的 N_2 吸脱附等温线。由图 1 可见, 曲线符合 IV 型等温曲线, 在相对压力 $p/p_0 > 0.6$ 时出现明显的 H4 型滞后环, 表明样品中以介孔为主^[25]。图 2 为 BJH 计算法得到该样

品的孔径分布图。由图 2 可见, 孔径主要集中在 2~50 nm, 以介孔为主; 样品的平均孔径为 19.36 nm。根据计算结果, 该样品的孔容为 $4.597\text{ cm}^3/\text{g}$, BET 比表面积为 $567.2\text{ m}^2/\text{g}$ 。 SiO_2 气凝胶的堆积密度为 $0.031\text{ g}/\text{cm}^3$ 。

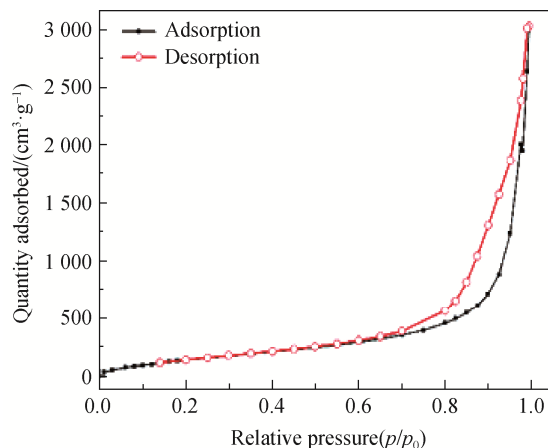


图 1 SiO_2 气凝胶的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 1 N_2 adsorption-desorption isotherms of SiO_2 aerogels

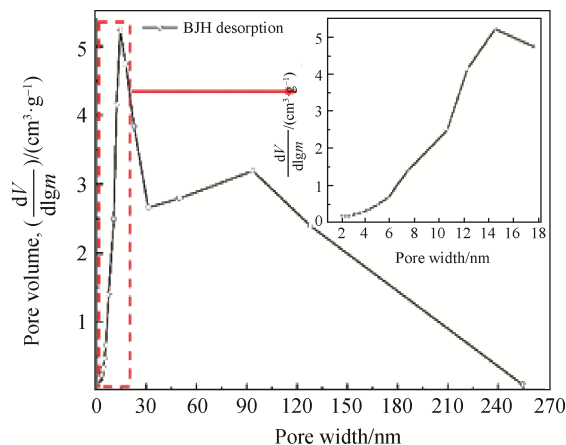


图 2 SiO_2 气凝胶的孔径分布

Fig. 2 Pore size distribution of SiO_2 aerogels

2.2 偶联前后 SiO_2 气凝胶和锆改性酚醛树脂的基团性质

图 3 为偶联前后 SiO_2 气凝胶的红外光谱。由图 3 可见, $3\,442$ 、 $1\,101$ 、 810 、 470 cm^{-1} 处的振动峰, 分别对应 Si—OH 键的伸缩振动、Si—O—Si 键的反对称伸缩振动、Si—O—Si 键的对称伸缩振动与弯曲伸缩振动^[26]。与 SiO_2 气凝胶相比, 偶联后的样品 KH550- SiO_2 在 $2\,855\sim 2\,963\text{ cm}^{-1}$ 之间出现 C—H 键的吸收峰, 在 $1\,256\text{ cm}^{-1}$ 附近出现亚甲基的吸收峰。另外样品 KH550- SiO_2 谱中 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si—OH 吸收峰明显减弱, 而 $1\,101\text{ cm}^{-1}$ 处 Si—O—Si 键的振动峰明显增强, 说明一部分 KH550 与 Si—OH 反应, 即 KH550 成功接枝在 SiO_2 气凝胶表面。

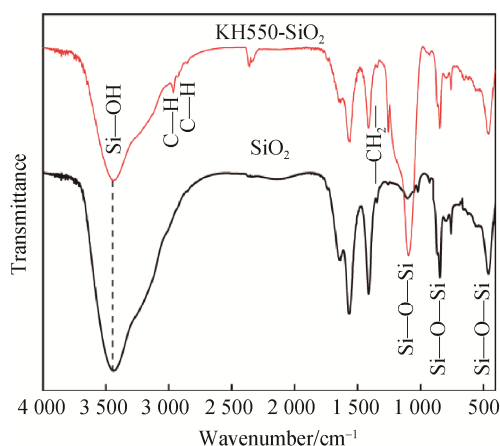
图 3 偶联前后 SiO_2 气凝胶的红外光谱Fig. 3 Fourier-transformed infrared (FTIR) spectra of SiO_2 aerogels before and after coupling

图 4 为锆改性酚醛树脂(样品 ZPF)的红外光谱。由图 4 可见, 3430 、 2928 cm^{-1} 分别为羟基和亚甲基的吸收峰; 1594 cm^{-1} 是苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动峰; 885 、 756 cm^{-1} 是苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 键的弯曲振动峰; 1152 cm^{-1} 是 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰; 1450 cm^{-1} 处出现微弱的吸收峰, 是 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的水解产物与乙酰丙酮发生配位反应生成 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰。此外在 560 cm^{-1} 出现了 $\text{Zr}-\text{O}$ 的振动吸收峰^[27], 表明锆元素存在于酚醛树脂的分子链中。

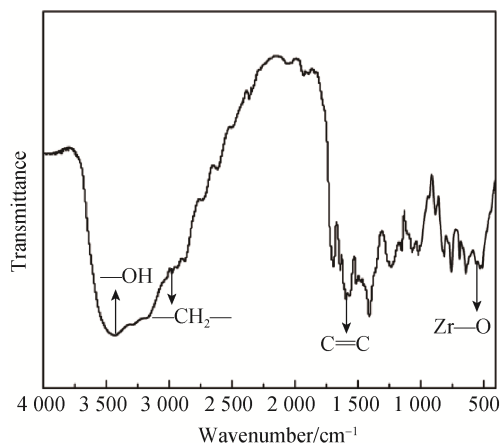


图 4 锆改性酚醛树脂的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectrum of zirconium modified phenolic resin

2.3 样品 XZCF 的微观形貌

图 5 是样品 XZCF 的微观形貌照片。由图 5 可见, 样品 XZCF 的碳基体中无规则分布着些许气孔, 这是因树脂固化时自身缩聚产生的水分子挥发及碳化过程中树脂受热分解产生的 CO 、 CH_4 、 H_2 等小分子逃逸所致^[28]。由图 5a 可见, 未改性碳泡沫由碳基体相、闭孔微球相和孔隙相组成。对比图 5a~图 5d 可见, 气凝胶的加入没有影响泡孔结构, 但其会阻碍热处理过程中大分子重排成碳反应, 使得基体

孔隙较未改性碳泡沫有所增加。

对图 5e 中 B 区域进行 EDS 分析(图 5f), 包含 C、O、Si 及少量 Na 元素, 其中, C 元素源于碳泡沫微球相表面, 增强相主要由 Si、O 元素组成。这表明改性碳泡沫复合材料中除上述三相外, 还有弥散分布在韧带、微球表面和基体微裂纹处 SiO_2 气凝胶相。填充到基体微裂纹中的 SiO_2 气凝胶颗粒, 可减少复合材料的微裂纹, 有望提高其压缩性能。但 SiO_2 气凝胶会与树脂中的极性基团发生亲和, 严重增大发泡料浆的黏度^[29]。当其质量分数达到 8% 时, SiO_2 气凝胶/ZPF 复合体系的黏度急剧增大, 致使体系流动性下降, 不足以完全包覆微球, 故而碳化后微球与碳基体的结合面减少(图 5d), 影响碳泡沫复合材料的压缩性能与热性能。

2.4 SiO_2 气凝胶含量对 XZCF 压缩性能的影响

图 6 为 XZCF 的压缩应力-应变曲线。碳泡沫的变形机制主要取决于泡孔壁的弯曲和拉伸^[30]。由图 6 可见, 各 XZCF 的应力-应变曲线均无屈服平台, 属于梯度脆性断裂模式。初加载荷时, 应力线性增加, 这是因泡孔壁弯曲变形所致。应力进一步增加, 达到最大值之前, 泡孔壁弯曲变形产生的挤压力使得微裂纹在缺陷中不断扩展; 扩展的裂纹遇到 SiO_2 气凝胶颗粒时发生偏转, 同时缺陷被压实, 应变增大, 使泡沫体可继续承载更大的应力; 上述过程在应力-应变曲线上表现为应力随应变的增加逐渐上升。当应力达到最大值时, 经气凝胶颗粒分散的微裂纹在载荷作用下形成大裂纹, 造成微球与碳基体脱黏, 应力下降, 同时消耗一定的裂纹扩展功, 泡沫体从而可继续承受载荷, 应变进一步增大; 如此反复, 直至大裂纹达到一定数量, 碳泡沫失效为止。

图 7 为样品 2%ZCF 的压缩断裂面的背散射照片。由图 7 可见, 碳泡沫复合材料的失效主要因应力作用下, 裂纹扩展导致碳基体与微球相脱黏形成大裂纹所致。当试样受力时, 应力由碳基体传导至微球, 大部分能量被两相界面吸收。裂纹传播路径总是沿试样中结合强度最弱的方向进行, 一般在基体及界面处^[31], 造成微球与基体脱黏。气凝胶的存在, 使得扩展的裂纹发生偏转, 同时增加了裂纹扩展路径和断裂面积, 在应力-应变曲线上表现为应力增加。另外, 裂纹在传播过程中受微球阻碍, 使得微球附近区域应力相对集中; 粒径较大的微球对力的有效分散能力弱于粒径小的微球, 故而发生破损。因此, 碳泡沫复合材料的压缩断裂主要为应力作用下裂纹扩展导致碳基体与微球相脱黏, 并伴有少量微球破损。

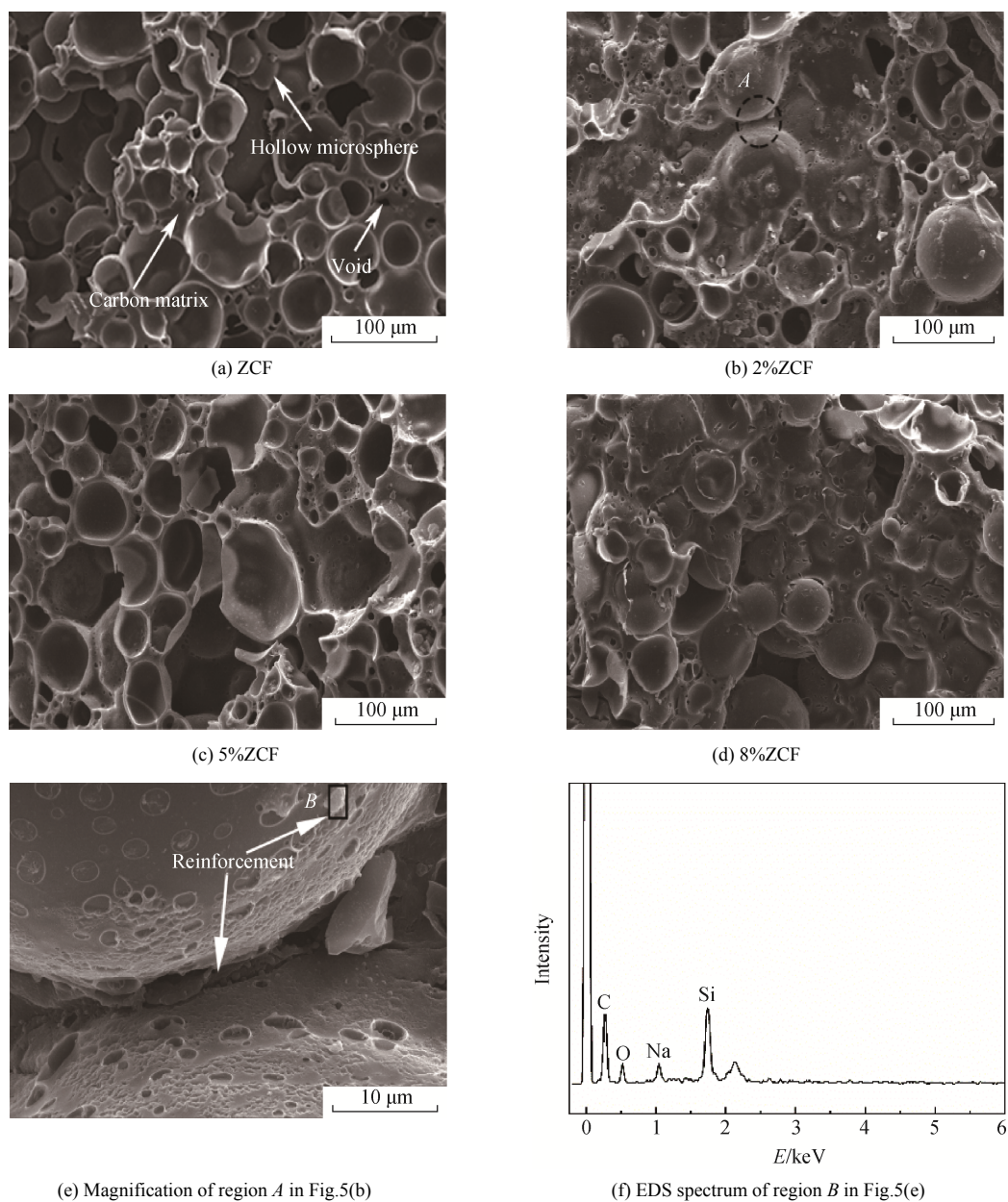
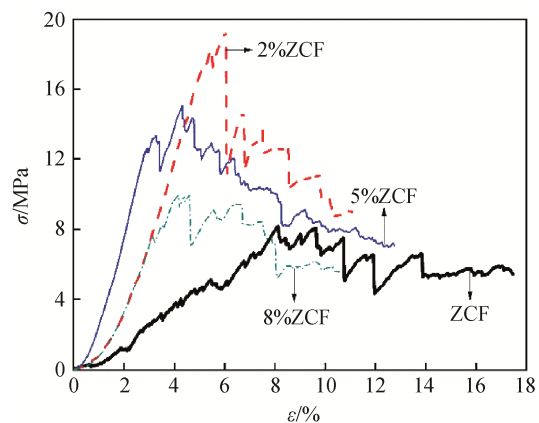
图5 XZCF的微观形貌照片与SiO₂气凝胶的EDS谱Fig. 5 Microstructures of XZCF and EDS spectrum of SiO₂ aerogels

图6 样品XZCF的压缩应力-应变(σ - ε)曲线

Fig. 6 Compressive stress-strain (σ - ε) curves of XZCF samples

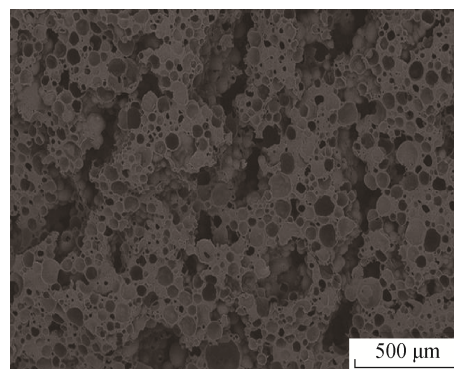
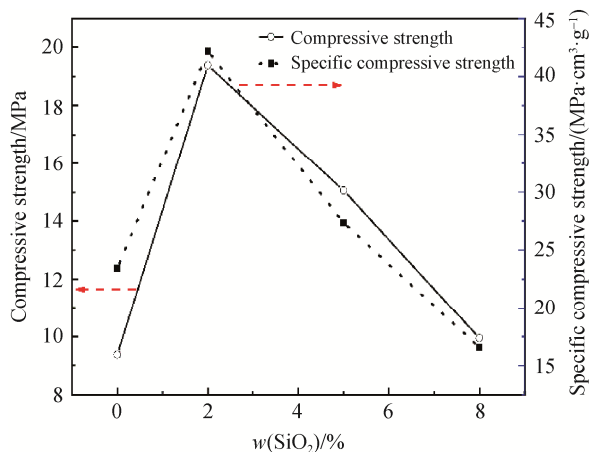


图7 样品2%ZCF压缩断口的背散射照片

Fig. 7 Back scattered electron image of compressive fracture for 2% ZCF sample

图 8 为 SiO_2 气凝胶含量对样品 XZCF 压缩性能的影响。由图 8 可见, 样品 XZCF 的压缩强度和比压缩强度均随 SiO_2 气凝胶含量的增大, 呈先增大后减小的趋势。当 SiO_2 气凝胶质量分数为 2% 时, 改性碳泡沫复合材料的压缩强度和比压缩强度均达到最大值, 分别为 19.39 MPa 和 $42.17 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3/\text{g}$; 与样品 ZCF 相比, 分别提高了 106.7% 和 79.8%。碳材料的机械强度取决于基体裂纹的长度和数量^[32], 当气凝胶含量较少时, 其分布均匀且团聚几率较小, 部分气凝胶颗粒填充到基体微裂纹中。气凝胶颗粒的存在, 可以“钉扎”基体的微裂纹, 并减少微裂纹的产生和尖端应力集中现象^[33]。载荷传递过程中遇到均匀分布的气凝胶颗粒时, 可使应力尖端发生多次偏转。同时气凝胶相增加了碳基体与微球间的界面面积, 脱黏破坏时还可以吸收更多的功, 进而改善复合材料的压缩性能。但气凝胶含量进一步增加, 致使 SiO_2 气凝胶/ZPF 复合体系黏度增大, 体系内气凝胶颗粒的团聚几率也随之增大, 体系流动性降低, 不足以完全包覆微球表面, 使微球相与碳基体之间的结合力减弱。另外 SiO_2 气凝胶本身脆性大, 这些因素共同作用, 使高含量 SiO_2 气凝胶改性碳泡沫的压缩性能下降。



w is mass fraction.

图 8 SiO_2 气凝胶含量对样品 XZCF 压缩性能的影响

Fig. 8 Effect of SiO_2 aerogels addition on compressive performance of XZCF samples

2.5 SiO_2 气凝胶含量对样品 XZCF 热性能的影响

图 9 为气凝胶含量对 XZCF 热氧化性能的影响。由图 9 可见, 样品 XZCF 的热氧质量损失率随着 SiO_2 气凝胶含量的增加先降低而后升高, 表明复合材料的抗热氧化能力随气凝胶含量的增加, 先增大后减小。当 SiO_2 气凝胶含量增至 5%, 样品 XZCF 的热

氧化质量损失率由 38.6% 降至 18.0%, 抗热氧化能力提高了 53.4%。这是因为 SiO_2 气凝胶在 700 °C 热稳定性。由图 5c 的 SEM 照片可以看出, 气凝胶颗粒分布于韧带和微球孔壁处, 部分气凝胶颗粒填充到基体裂纹处, 使得纳米孔径的气凝胶减少了热氧渗透的路径, 减少了热氧与基体相和微球相的接触面积。上述因素的协同作用, 有效阻挡了热氧分子直接作用于碳基体相和微球相。

随着 SiO_2 气凝胶含量进一步增加, 分布在韧带和孔壁处的气凝胶颗粒数量增多。但含碳基体并未因此完全包覆碳微球相, 一些碳微球相呈现部分裸露; 裸露部分与渗透进来的热氧分子直接接触, 造成碳泡沫复合材料热氧失重率有所上升, 表现为抗热氧化能力减弱。

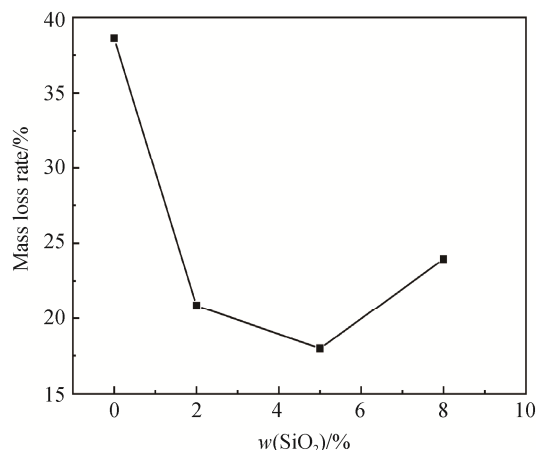


图 9 气凝胶含量对样品 XZCF 热氧化性能的影响

Fig. 9 Effect of SiO_2 aerogels addition on thermal oxidation resistance of XZCF samples

热导率是反映物质热传导能力的物理量^[34], 同等条件下物质的热导率越低, 其隔热性能越好。根据式(1)计算样品 ZCF、样品 5%ZCF 和样品 8%ZCF 碳泡沫复合材料在不同温度下的热导率, 结果如图 10 所示。由图 10 可见, 3 种碳泡沫复合材料的热导率随温度升高而逐渐增大。200 °C 时三者的热导率分别为 0.353、0.299 W/(m·K) 和 0.459 W/(m·K) 而 800 °C 时三者的热导率分别升高至 0.732、0.447 W/(m·K) 和 0.985 W/(m·K) 这是由于温度升高引起材料内部晶格振动能增大, 原子位置改变引起内能增加; 具有转动自由度的分子转动动能的增大, 导致微晶无序运动与结构熵的增加, 同时增大了材料的比热容^[35]。

比较 3 种碳泡沫复合材料发现, 样品 5% ZCF 在各个温度点的热导率均较低, 热导率随温度的增加较为缓慢, 其 800 °C 的热导率 0.447 W/(m·K) 比

ZCF 降低了 38.9%。而样品 8% ZCF 在各温度点的热导率均高于样品 ZCF；800 °C 时的热导率最高为 0.985 W/(m·K)。

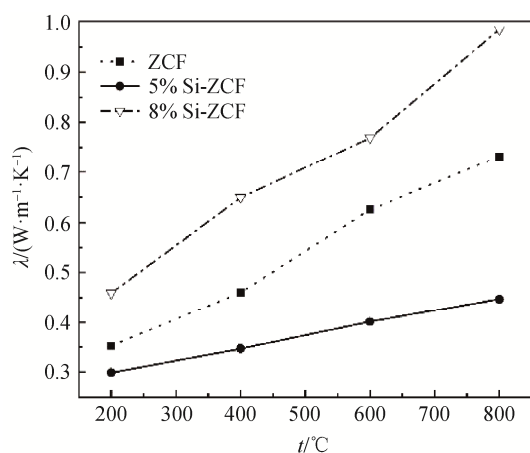


图 10 碳泡沫复合材料的热导率

Fig. 10 Thermal conductivities of carbon foam composites

热导率(λ)由多种传热方式决定。采用的闭孔微球,其平均孔径远远小于 3 mm,因此孔隙中气体的自然对流传热可忽略不计^[36]。碳泡沫复合材料的热导率可由式(2)表达^[37];据此推断材料内部的传热过程如图 11 所示。

$$\lambda = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r \quad (2)$$

式中: λ 为碳泡沫复合材料的热导率; λ_s 为固相传热热导率; λ_g 为气相传热热导率; λ_r 为辐射传热热导率。

温度较低时,材料的热传导以固相和气相传热为主;温度较高时,因 λ_r 正比于温度 t 的 3 次方,辐射传热效应起主导作用^[37–38]。引入 SiO₂ 气凝胶后,通过无定形碳和泡孔壁的声子传导的热量,部分转移到气凝胶;气凝胶孔隙中无数个界面的反射、散射和吸收作用^[39]阻碍了热量传播;气凝胶内部纳米级孔隙也限制了气体对流传热。另外,碳材料的不透光性有利于降低气凝胶的红外透过性,在一定程度上阻碍辐射传热作用。上述因素共同作用,使得 5% ZCF 在 200~800 °C 的热导率变化不大。

理论上,改性碳泡沫复合材料的热导率应随气凝胶含量的增加而降低。但在实际制备过程中,气凝胶中的活性基团与酚醛树脂发生亲和,增大了体系黏度,使基体相不足以完全包覆微球相;同时团聚的气凝胶颗粒在一定程度上阻碍热处理过程中大分子成碳反应。上述因素造成碳泡沫复合材料的缺陷增多,这些缺陷在传热过程中增加材料的气相传热,导致气凝胶含量较高的碳泡沫复合材料(样品

8% ZCF)隔热性能降低。综合来看,样品 5% ZCF 的热导率相对较低,隔热性能最佳。

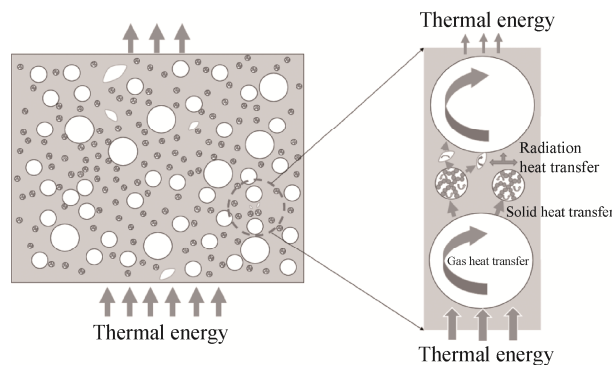


图 11 碳泡沫复合材料热传导示意

Fig. 11 Schematic diagram of thermal conduction in carbon foam composites

3 结论

以 SiO₂ 气凝胶为增强相,可以提高碳泡沫材料的压缩强度和隔热性能。该复合材料在压应力作用下,以碳基体与微球脱黏失效为主,呈梯度脆性断裂模式;当气凝胶质量分数为 2%时,复合材料的压缩强度和比压缩强度均达到最大值,分别为 19.39 MPa 和 42.17 MPa·cm³/g 较改性前分别提高了 106.7%和 79.8%。适量的 SiO₂ 气凝胶的引入,可限制材料内部的热量渗透路径,在一定程度上阻碍辐射传热效应,降低热导率;样品 5%ZCF 的隔热性能最优,800 °C 的热导率为 0.447 W/(m·K),较改性前提高了 38.9%。该碳泡沫复合材料 700 °C 等温热氧质量损失率为 18.0%,其抗氧化性能较改性前提高了 53.4%。

参考文献:

- [1] BRUNETON E, TALLARON C, GRAS N N, et al. Evolution of the structure and mechanical behavior of a carbon foam at very high temperatures[J]. Carbon, 2002, 40(11): 1919–1927.
- [2] 徐文韬, 丁冬海, 于新民, 等. 熔盐辅助燃烧合成碳泡沫及其电磁屏蔽性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(5): 768–776.
XU Wentao, DING Donghai, YU Xinmin, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(5): 768–776.
- [3] ZHANG L Y, MA J. Processing and characterization of syntactic carbon foams containing hollow carbon microspheres[J]. Carbon, 2009, 47(6): 1451–1456.
- [4] ANDERSON D P, KEARNS K M, KLETT J W, et al. Microcellular graphitic carbon foams for next generation structures and thermal management[C]//Aerospace Conference Proceedings, 2000: 193–200.
- [5] 霍云霞, 何自国, 詹亮, 等. 泡沫炭的成核机理及其复合增强机制[J]. 新型炭材料, 2015, 30(4): 335–341.

- HE Yunxia, HE Ziguo, ZHAN Liang, et al. New Carbon Mater (in Chinese), 2015, 30(4): 335–341.
- [6] 王斌. 炭泡沫及 C/C-炭泡沫组合材料的制备与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2014.
- WANG Bin. Preparation and properties of carbon foam and C/C-carbon foam combinational materials (in Chinese, dissertation). Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2014.
- [7] LETELLIER M, DELGADO S C, KHELIFA M, et al. Mechanical properties of model vitreous carbon foams[J]. Carbon, 2017, 116: 562–571.
- [8] LEI S W, GUO Q G, SHI J L, et al. Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength[J]. Carbon, 2010, 48(9): 2644–2646.
- [9] 李雪梅, 刘守庆, 黄元波, 等. 高强度酚醛树脂泡沫炭的制备研究[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(5): 53–60.
- LI Xuemei, LIU Shouqing, HUANG Yuanbo, et al. Chem Ind Forest Prod (in Chinese), 2016, 36(5): 53–60.
- [10] 张洪刚. 煤沥青基泡沫炭的结构控制及其复合增强[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- ZHANG Honggang. Structure control and composite reinforcement of coal-tar pitch-based carbon foam (in Chinese, dissertation). Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [11] LI W Q, ZHANG H B, XIONG X, et al. Influence of fiber content on the structure and properties of short carbon fiber reinforced carbon foam[J]. Mat Sci Eng A-Struct, 2010, 527(27): 7274–7278.
- [12] WANG X Y, ZHONG J M, WANG Y M, et al. A study of the properties of carbon foam reinforced by clay[J]. Carbon, 2006, 44(8): 1560–1564.
- [13] 黄志雄, 丁杰, 秦岩, 等. ZrSi₂/硼酚醛泡沫的制备及其裂解产物的增强机制[J]. 复合材料学报, 2016, 33(10): 2174–2180.
- HUANG Zhixiong, DING Jie, QIN Yan, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2016, 33(10): 2174–2180.
- [14] WANG Y M, XU Z, AN Q Q. High strength and high thermal conductivity carbon foam reinforced with graphite nanoparticles[J]. Cell Polym, 2007, 26(5): 305–312.
- [15] FARHAN S, WANG R M. Thermal, mechanical and self-destruction properties of aluminum reinforced carbon foam[J]. J Porous Mat, 2015, 22(4): 897–906.
- [16] 沈军, 汪国庆, 王巧, 等. SiO₂气凝胶的常压制备及其热传输特性[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2004, 32(8): 1106–1110.
- SHEN Jun, WANG Guoqing, WANG Qiao, et al. J Tongji Univ: Nat Sci Ed (in Chinese), 2004, 32(8): 1106–1110.
- [17] 张泽, 王晓栋, 沈军. 气凝胶骨架结构的有机-无机交联度对其力学、热学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2020, 35(4): 454–460.
- ZHANG Ze, WANG Xiaodong, SHEN Jun. J Inorg Mater (in Chinese), 2020, 35(4): 454–460.
- [18] 吴晓栋, 邵高峰, 崔升, 等. SiO₂/炭泡沫和 SiC/炭泡沫复合材料的制备及表征[J]. 无机化学学报, 2015, 31(6): 1252–1260.
- WU Xiaodong, SHAO Gaofeng, CUI Sheng, et al. Chin J Inorg Chem (in Chinese), 2015, 31(6): 1252–1260.
- [19] LIU H G, LI T H, SHI Y C, et al. Thermal insulation composite prepared from carbon foam and silica aerogel under ambient pressure[J]. J Mater Eng Perform, 2015, 24(10): 4054–4059.
- [20] 史亚春, 李铁虎, 王习林, 等. SiO₂气凝胶/中间相沥青基泡沫炭复合材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(20): 3049–3052.
- SHI Yachun, LI Tiehu, WANG Xilin, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2013, 44(20): 3049–3052.
- [21] SALIMIAN S, ZADHOUSH A, TALEBI Z, et al. Silica aerogel-epoxy nanocomposites: understanding epoxy reinforcement in terms of aerogel surface chemistry and epoxy-silica interface compatibility[J]. ACS Appl Nano Mater, 2018, 1(8): 4179–4189.
- [22] SIBEKO M, SALADINO M, LUYT A, et al. Morphology and properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA) filled with mesoporous silica (MCM-41) prepared by melt compounding[J]. J Mater Sci, 2016, 51(8): 3957–3970.
- [23] SAVE M, GRANVORKA G, Bernard J, et al. Atom Transfer radical polymerization of styrene and methyl methacrylate from mesoporous ordered silica particles[J]. Macromol Rapid Commun, 2006, 27(6): 393–398.
- [24] CHENG C F, CHENG H, CHENG P W, et al. Effect of reactive channel functional groups and nanoporosity of nanoscale mesoporous silica on properties of polyimide composite[J]. Macromolecules, 2006, 39(22): 7583–7590.
- [25] 刘彦超. 传统加热与微波加热制备活性炭及其介电性能的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- LIU Yanchao. Dielectric properties of activated carbon prepared by conventional and microwave heating (in Chinese, dissertation). Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [26] 易建英. 纳米二氧化硅的表面修饰及其在漆包线中的应用研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
- YI Jianying. Study on the surface modification of nano-SiO₂ and its application in enameled wire (in Chinese, dissertation). Changsha: Hunan University, 2014.
- [27] LIU C Q, LI K Z, LI H J, et al. The effect of zirconium incorporation on the thermal stability and carbonized product of phenol-formaldehyde resin[J]. Polym Degrad Stabil, 2014, 102(4): 180–185.
- [28] YANG S D, CHEN L, LIU S, et al. Robust bifunctional compressed carbon foam for highly effective oil/water emulsion separation[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(40): 44952–44960.
- [29] 段天娇. SiO₂气凝胶复合一步法PI泡沫材料制备及阻燃、绝热性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019.
- DUAN Tianjiao. Preparation of SiO₂ aerogel composite one-step PI foam material and its flame retardancy and thermal insulation properties (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Engineering University, 2019.
- [30] GOGOI R, MANIK G, ARUN B. High specific strength hybrid polypropylene composites using carbon fibre and hollow glass microspheres: Development, characterization and comparison with empirical models[J]. Compos Part B-Eng, 2019, 173(15): 106875.
- [31] YUAN J, AN Z G, JING J. Effects of hollow microsphere surface property on the mechanical performance of high strength syntactic

- foams[J]. *Compos Sci Technol*, 2020, 199: 108309.
- [32] AMARAL L, ALDERLIESTEN R, BENEDICTUS R. Towards a physics-based relation- ship for crack growth under different loading modes[J]. *Eng Fract Mech*, 2018, 195: 222–241.
- [33] LIU H G, XU Y D, TANG C L, et al. SiO₂ aerogel-embedded carbon foam composite with co-enhanced thermal insulation and mechanical properties[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(17): 23393–23398.
- [34] ALIFANOV OI M, BUDNIK S A, Nenarokomov A V. Design of thermal protection based on open cell carbon foam structure optimization[J]. *Appl Therm Eng*, 2020, 173: 115252.
- [35] 王茜, 李贺军, 张雨雷, 等. 蒙脱土改性炭泡沫复合材料[J]. *新型炭材料*, 2014, 29(2): 143–148.
- WANG Qian, LI Hejun, ZHANG Yunlei, et al. New Carbon Mater (in Chinese), 2014, 29(2): 143–148.
- [36] REGLERO R J, SAIZ A C, DUMON M, et al. Production cellular structure and thermal conductivity of microcellular (methyl methacrylate)-(butyl acrylate)-(methyl methacrylate) triblock copolymers[J]. *Polym Int*, 2011, 60: 146–152.
- [37] LUO R Y, NI Y F, LI J S, et al. The mechanical and thermal insulating properties of resin-derived carbon foams reinforced by K₂Ti₆O₁₃ whiskers[J]. *Mat Sci Eng A-Struct*, 2011, 528(4/5): 2023–2027.
- [38] HE X, LI X L, SU D, et al. Ultra-low thermal conductivity and high strength of aerogels/fibrous ceramic composites[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(6): 1487–1493.
- [39] LI H M, CHEN Y F, WANG P D, et al. Porous carbon-bonded carbon fiber composites impregnated with SiO₂–Al₂O₃ aerogel with enhanced thermal insulation and mechanical properties[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(3): 3484–3487.