

热处理温度对 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料性能的影响丁冬海¹, 李汝楠¹, 张立², 彭凯², 肖国庆¹, 段锋¹, 邓沛琳¹, 李杰¹

(1. 西安建筑科技大学材料科学与工程学院, 西安 710055; 2. 广东奔朗新材料股份有限公司, 广东 佛山 528313)

摘 要: 开发承载隔热一体化的隔热材料对高温工业节能减排具有重要的现实意义。以石英纤维针刺毡为增强体, 硅溶胶为先驱体, 采用先驱体浸渍热处理法制备了石英纤维增强二氧化硅基($\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$)复合材料。研究了热处理温度(400~900 °C)对 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的密度、气孔率、力学性能及热学性能的影响。采用 X 射线衍射和扫描电子显微镜表征复合材料的组成及微观形貌; 采用顶杆法和瞬态热线法测定复合材料的热膨胀系数和热导率。结果表明: 随着热处理温度的提高, 试样的密度变化不大, 显气孔率和力学强度整体呈先升高再降低的趋势。450 °C 热处理后的试样综合性能最佳, 试样的三点弯曲强度为 23.5 MPa, 抗压强度为 61.9 MPa, 表现出明显的韧性断裂行为。在 300~700 °C 之间, 试样的热膨胀系数为 $0.564 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 热导率随温度升高而降低, 在 700 °C 时低至 0.096 W/(m·K)。 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料在承载隔热一体化应用方面有明显优势, 有望满足热压烧结、有色冶金等行业的苛刻要求。

关键词: 先驱体浸渍热处理; 石英纤维; 氧化硅陶瓷; 复合材料; 隔热; 力学性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-2005-10

网络出版时间: 2022-05-31

Effect of Heat-Treatment Temperature on Properties of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ CompositesDING Donghai¹, LI Runan¹, ZHANG Li², PENG Kai², XIAO Guoqing¹, DUAN Feng¹, DENG Peilin¹, Li Jie¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China;

2. Monte-Bianco Diamond Applications Co., Ltd, Foshan 528313, Guangdong, China)

Abstract: It is of great practical significance to develop thermal insulation materials with integrated load bearing and thermal insulation for energy saving and emission reduction in high-temperature engineering. In this work, $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composites were prepared by a precursor impregnation heat-treatment method with quartz fiber needled felt as a reinforcement and silica sol as a precursor. The effect of heat-treatment temperature on the density, porosity, mechanical properties and thermal properties of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composites was investigated. The composition and microstructure of the composites were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The coefficient of thermal expansion and thermal conductivity of composites were measured by a push rod method and a transient hot-wire method. The results indicate that the apparent porosity and mechanical strength firstly increase and then decrease with the increase of heat-treatment temperature. The sample after heat-treatment at 450 °C has the optimum overall performance (*i.e.*, the flexural strength of 23.5 MPa, and the compressive strength of 61.9 MPa). The fracture mechanism is a ductile fracture. At 300–700 °C, the thermal expansion coefficient of the sample is $0.564 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$. The thermal conductivity of the samples decreases with the increase of temperature, and it is as low as 0.096 W/m·K at 700 °C. The $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composite prepared has some advantages in the integrated application of load bearing and thermal insulation, and meets the harsh requirements of hot pressing and sintering, non-ferrous metallurgy and other industries.

Keywords: precursor impregnation heat treatment method; quartz fiber; silica matrix ceramics; composites; thermal insulation; mechanical property

当前全球热工设备的平均高温热效率为 50% 左右, 而在中国仅为 30%~40%, 高温热效率的低下直

接导致了大量能源浪费。采用高效隔热材料可以降低能源消耗, 减少热能损失, 是目前热工行业研究

收稿日期: 2021-09-22。 修订日期: 2021-09-26。

基金项目: 国家自然科学基金(51772236)。

第一作者: 丁冬海(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-09-22. Revised date: 2021-09-26.

First author: DING Donghai (1983—), Male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: dingdongxuat@163.com

的主流目标^[1–2]。连续纤维增韧陶瓷基复合材料与单相陶瓷材料相比具有高模量、低密度、不易发生灾难性断裂等特征,改善了陶瓷材料脆性大的缺点,是目前高温结构材料的研究热点之一^[3–4]。在材料受力时,纤维承担大部分应力从而减轻基体的负担;同时纤维和界面层的存在能够有效地阻止裂纹扩展。纤维能在材料局部发生破坏时以拔出功的形式消除部分能量以提高材料的力学强度和断裂韧性;纤维还可起到阻挡红外辐射的作用,优化材料的热学性能^[5–6]。

SiO₂ 以较低的热膨胀系数和热导率等性能在高温结构材料领域备受关注,为了提高 SiO₂ 材料力学性能的同时不牺牲其热学性能,研究者通过引入连续纤维相增强二氧化硅基体,制备结构功能一体化高强度隔热材料^[7]。在采用纤维增韧基体时,最主要考虑纤维与基体的化学相容性和纤维与基体热膨胀系数的匹配^[8–10]。硅溶胶是纳米级 SiO₂ 分散在水或有机溶剂中形成的胶体分散液^[11],在 410 °C 左右,硅溶胶中的胶团开始交联转变为无序 SiO₂ 结构;石英纤维是以高纯石英为原料制得的一种无机纤维,具有低的热膨胀系数和良好的化学稳定性,二者的热膨胀系数相近且复合后有很好的相容一致性,符合复合材料法则。采用溶胶–凝胶法使硅溶胶填充石英纤维孔隙,经过多次浸渍–干燥–热处理循环过程,最终可得到致密化的石英纤维增强二氧化硅基复合材料^[12]。

周绍建等^[13]以硅溶胶和 2.5D(D 为维数)石英编织体为原料,经 10 次浸渍循环工艺,650 °C 烧结后,材料最终密度达 1.75 g/cm³,弯曲强度达 86.1 MPa;刘勇^[14]以硅溶胶和 3D 石英纤维四向编织预制体为原料,经 11 次浸渍–烧结工艺,在 450 °C 烧结后制备了 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料,密度达 1.70 g/cm³,弯曲强度可达 64 MPa,较单相石英陶瓷弯曲强度提高 2 倍以上。但由于 2.5D 和 3D 石英纤维编织体内部气孔率较小,纤维内部搭接节点多,对复合材料隔热性能影响较大,10 余次的浸渍循环工艺给制备也带来了较大的难度。栾强等^[15]采用硅溶胶和中空石英纤维编织预制体制备了 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料,其密度仅为 0.95 g/cm³,弯曲强度为 15 MPa,抗压强度为 20 MPa,常温导热系数为 0.135 W/(m·K),与传统石英纤维编织体增强二氧化硅材料相比,该复合材料在保持一定力学强度的同时具备良好的隔热性能。徐道新^[16]采用硅溶胶和石英纤维毡为原料,采用真空和加压相辅助的工艺,经过浸渍干燥循环

8 次较循环 12 次制备的试样弯曲强度提高了 100%;450 °C 烧结制备的试样较 800 °C 烧结后试样的弯曲强度提高了 67%,该复合材料的弯曲强度随着烧结温度的升高而降低,纤维损伤和基体析晶是造成复合材料强度降低的主要原因^[17–21]。目前 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料主要应用于飞行器外壳等航空领域,相应研究也集中在其力学性能和透波性能。根据 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料作为隔热材料的使用环境(如作为热压炉用隔热板),要求其需承受一定的压缩载荷同时保持稳定的热学性能。目前学者对 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料力学性能的研究主要集中在弯曲强度,对于其抗压强度鲜有报道;对于其热学性能的报道也较少。

本工作研究了热处理温度对 SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料的表观密度、显气孔率等物理性能影响,分析了此材料的物相组成、微观结构、力学性能及热学性能。

1 实验

1.1 原料

SiO_{2f}/SiO₂ 复合材料以石英纤维针刺毡和硅溶胶为原料。石英纤维针刺毡为三维平板针刺纤维毡;硅溶胶的质量分数为 40%,密度为 1.28~1.30 g/cm³,粒径为 10~20 nm。图 1 为其综合热分析曲线,由图 1 可见,硅溶胶有 2 个明显的质量损失峰,第 1 个质量损失峰出现在 80 °C,主要是硅溶胶中的自由水开始蒸发;第 2 个质量损失峰出现在 100 °C,此时硅溶胶中自由水和结合水大量蒸发直至硅溶胶完全干燥。

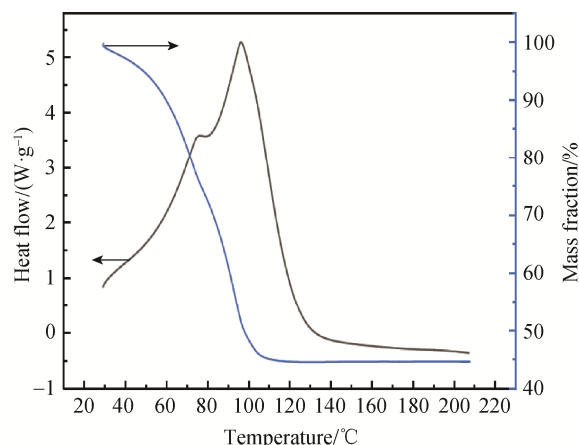


图 1 硅溶胶的综合热分析曲线
Fig. 1 DSC/TG curves of silica sol

本实验采用的石英纤维针刺毡为层状三维针刺结构,无脱落分层现象且纤维表面光滑无明显缺陷,单丝直径约为 7 μm。

1.2 样品制备

采用先驱体浸渍热处理法制备 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料。首先, 将石英纤维针刺毡置于真空浸渍装置中, 打开真空泵, 待压力表示数稳定在 -0.098 MPa 时, 打开注液开关注入硅溶胶后关闭开关, 待压力表示数重新达到 -0.098 MPa 后, 使纤维针刺毡充分浸渍后关闭真空泵, 取出试样; 置于烘箱中 50°C 保温 4 h, 在 80°C 保温 10 h, 形成凝胶, 最后在 110°C 干燥 2 h; 再将材料置于马弗炉 400°C 热处理保温 0.5 h, 此工艺循环 4 次, 在第 4 次循环时, 材料最终热处理温度分别为 400 、 450 、 500 、 550 、 600°C 和 900°C , 保温时间为 1 h, 随炉冷却。

1.3 测试与表征

利用 D/Max-2200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的物相组成, 测试条件: Cu 靶, 工作电压 50 kV , 电流 100 mA , 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$, 步长 0.02° 。

根据质量/体积法测定 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的表观密度; 根据 GB/T 2998—2015 测定试样的显气孔率。根据 JCT 2405—2017 测试试样的三点弯曲强度, 保证测试时试样的表面平整; 根据 JCT 2406—2017 测试试样的抗压强度, 测试时每组均测试 5 个试样并取平均值。利用 SU6600 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察石英针刺毡的微观形貌和 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料三点弯曲测试后的断口形貌, 观察前待测样表面需做喷金处理。

根据 GB/T 7320—2018 测试 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的热膨胀系数; 试样的热导率由西安夏溪仪器有限公司采用型号 TC3000 导热仪根据瞬态热线法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 2 为 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料在不同热处理温度后的 XRD 谱。在常温浸渍后, 试样的强度主要来源于硅溶胶硬化时生成的硅氧烷键。在试样的实际使用温度下, 该化学键会失效, 需要通过热处理使得基体和纤维通过传质形成适当结合强度。在 400 、 450 、 500 、 550 、 600°C 及 900°C 热处理 1 h 后, 每个衍射谱均在 $2\theta = 18^\circ \sim 30^\circ$ 之间存在弥散的馒头峰, 没有出现明显的析晶现象。结合试样原料组成分析, 试样物相组成成为典型的无定型二氧化硅。热处理破坏了石英纤维内部微观结构的均匀性, 纤维内部的 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 网络结构单元出现聚集, 由无序非晶态组成逐渐过渡为

出现微小晶核。选用的硅溶胶胶粒直径为 $10 \sim 20 \text{ nm}$ 且表面存在羟基活性集团, 极易吸附在石英纤维表面, 相互交错的石英纤维为硅溶胶粒子析晶提供了骨架。在石英纤维和硅溶胶粒子的综合作用下, 随着热处理温度的提高, 试样中纤维和基体均有析晶的趋势, 两者之间的结合能力也随之增强。

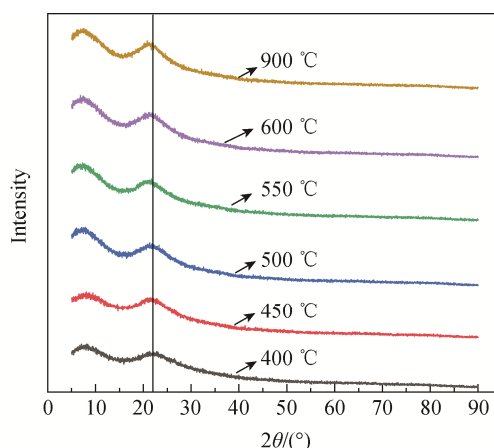


图 2 不同热处理温度后 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composites after different heat treatment temperatures

2.2 密度及显气孔率

石英纤维针刺毡表观密度控制在为 $(0.50 \pm 0.03) \text{ g/cm}^3$ 。由图 3 可见, 6 组试样的致密化曲线趋势相似, 第 1 次循环后试样密度增长最为明显, 平均达 76.24% 。随着浸渍次数的增加, 增重效率降低, 第 4 次循环较第 3 次循环密度的平均增长率仅为 1.06% 。 900°C 热处理后试样的密度最大, 为 1.25 g/cm^3 , 试样平均密度为 1.21 g/cm^3 。 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的致密化过程发生的主要化学反应为硅溶胶的硬化。硅溶胶的硬化机理是在水中呈悬浮状态的溶胶粒子随着水分的逐渐蒸发而接触碰撞, 发生失水缩聚反应。硅溶胶的内部结构为硅氧烷网络结构 $(-\text{SiOSi}-)$, 表面层覆盖有硅羟基 $(-\text{SiOH})$ 和羟基 $(-\text{OH})$, 反应式为: $-\text{SiOH} + \text{HOSi}- \rightarrow -\text{SiOSi}- + \text{H}_2\text{O}$, 最终形成硅氧烷键而使得硅溶胶硬化^[11]。硅溶胶中的胶体二氧化硅硅羟基活性大, 附着力好, 填补了纤维表面的部分缺陷及纤维毡骨架之间的空隙, 使得 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料致密化。理论上随着时间的延长和浸渍次数的增加, 硅溶胶可以逐渐填充基体的全部孔隙, 但实际上, 浸渍的硅溶胶通过润湿作用吸附于纤维的表面, 而针刺毡中的纤维相互搭接, 浸渍达到逾渗阈值^[18-19], 即在试样内部形成溶胶无法到达的闭合空间时, 浸渍

效率逐渐降低, 试样最终达到无明显增重状态即视为致密化过程结束。

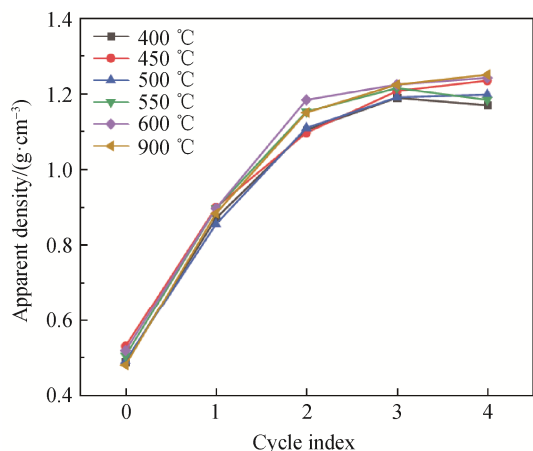


图3 不同热处理温度后 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的致密化曲线
Fig. 3 Densification curve of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites after different heat treatment temperatures

如图4所示, 随着热处理温度的升高, 试样显气孔率呈现先升高再降低的整体趋势。当热处理温度为400 °C时, 由于热处理温度较低, 基体呈现松散堆积状态; 450 °C热处理后试样的显气孔率达到最大值44.8%。经过查阅相关文献, 非晶态二氧化硅的陶瓷化开始温度为410 °C左右^[21], 证明基体已经开始出现烧结, 材料内部气孔分布及数量发生变化; 随着热处理温度升高, 试样气孔率逐渐降低, 并维持在一个相对固定的值, 此时材料基本完成烧结致密化。

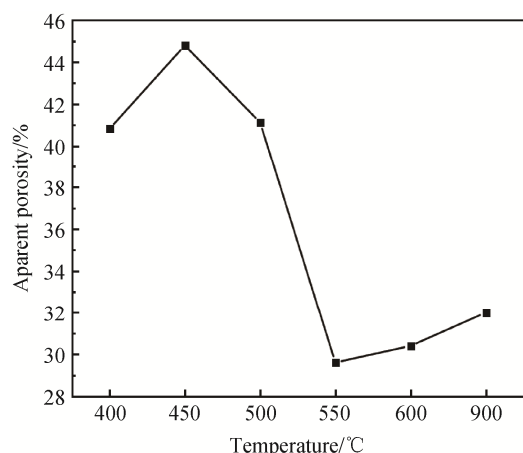


图4 不同热处理温度 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的显气孔率
Fig. 4 Apparent porosity of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites after different heat treatment temperatures

图5为不同热处理温度 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的微观形貌, 由图5可以得到不同热处理温度后试样的气孔数量及分布情况。图5a和图5b为400 °C热处理后试样微观形貌, 基质松散堆积、与纤维之间

的结合较弱; 气孔集中分布且多以连通气孔形式出现。图5c和图5d为450 °C热处理后试样微观形貌, 基质与纤维结合程度良好, 气孔弥散分布在纤维与基质之间未形成明显的大裂纹; 结合非晶态二氧化硅陶瓷化温度分析, 在此热处理温度下基质开始烧结, 在局部剪应力和静压力的作用下, 改变了气孔的分布和数量, 连通气孔转变为孤立分散的气孔, 增大了试样的气孔率; 图5e~图5h分别为500 °C和550 °C热处理后试样微观形貌, 基质粉末产生颗粒黏结, 试样较450 °C热后试样更为致密, 基质与纤维之间的结合力增强, 气孔率下降。图5i和图5j为600 °C热处理后试样微观形貌, 随着热处理温度的进一步升高, 试样的致密化基本已经完成, 气孔率较550 °C热处理后试样变化不大; 图5k和图5l为900 °C热处理后试样微观形貌, 试样中出现较多裂纹, 过高的热处理温度导致试样中个别晶粒异常长大。在晶界应力和纤维与基体热膨胀系数差异导致的内应力的共同作用下, 试样的气孔率较600 °C热处理后试样有所升高。

2.3 力学性能

2.3.1 三点弯曲强度 由图6可见, 复合材料的弯曲强度的整体变化趋势随热处理温度提高呈现先升高后下降的趋势, 450 °C和600 °C热处理后试样分别达到了23.5 MPa和25.6 MPa; 900 °C热处理后试样强度仅为9.9 MPa。导致试样三点弯曲强度骤降的主要原因是石英纤维通常会在700 °C附近发生“析晶效应”, 过高的热处理温度会使得石英纤维发生损伤, 从而导致试样强度下降^[20–22]。

图7为450 °C、600 °C、900 °C热处理后 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料三点弯曲实验的典型应力–位移曲线。在试样承受外部载荷时, 基体在裂纹产生之前会发生弹性变形, 随着载荷的增加, 基体中出现裂纹; 当裂纹穿过基体, 到达纤维和基体之间的界面时, 裂纹尖端的应力场导致界面剥离和裂纹偏转, 在材料达到最大载荷附近, 纤维通过界面摩擦消耗外部载荷能量^[23]。450 °C热处理后试样在达到最大载荷后, 曲线出现了一定范围的载荷保持现象, 有明显的台阶式下降和小范围内波动(载荷往复升降)^[24–26], 说明裂纹在试样内部被纤维阻挡而出现反复偏转, 在基体开裂之后抵抗裂纹扩展的能力提高。600 °C和900 °C热处理后试样的典型应力–位移曲线趋势相似, 在试样达到最大载荷后, 裂纹在界面附近未发生有效偏转而是直接穿透纤维, 试样的最终断裂形式表现为典型的脆性断裂。

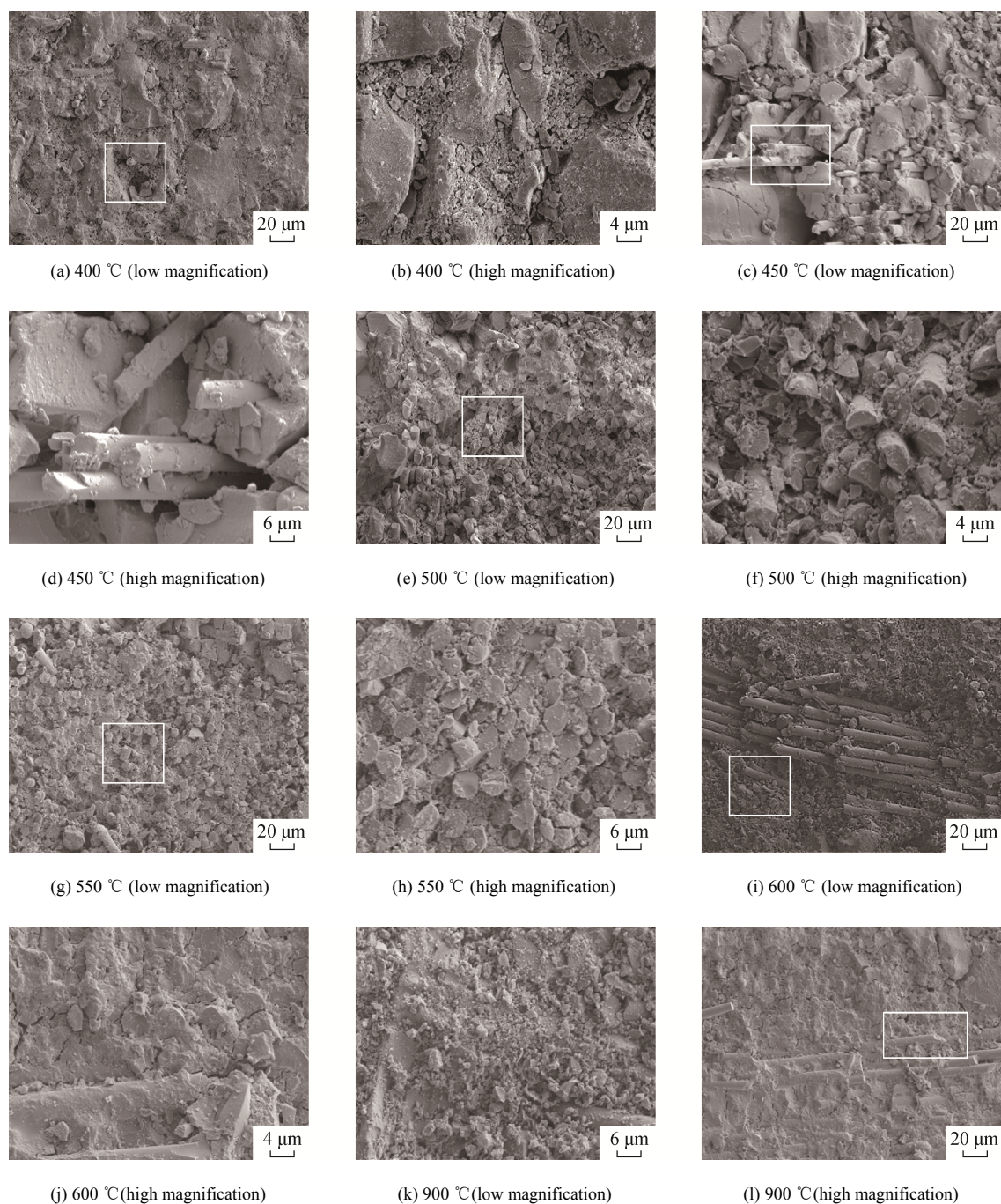
图 5 不同热处理温度下 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合材料的微观形貌Fig. 5 Microstructure of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ composites at different heat treatment temperatures

图 8 为 450 °C、500 °C、550 °C、600 °C、900 °C 不同热处理温度试样断面的 SEM 照片, 随着热处理温度升高, 试样断口形貌由多簇纤维拔出逐渐过渡为平齐式断裂, 结合图 7 可证明试样的断裂方式由韧性断裂逐步转变为脆性断裂。图 8a 和图 8b 为 450 °C 热处理后试样三点弯曲测试后的断口形貌。由图 8a 可见, 试样内部裂纹不是在一个断裂平面中扩展, 拔出的纤维呈多簇台阶状; 单根拔出的纤维对裂纹有明显的偏转作用, 形成微裂

纹, 微裂纹的生成延长了主裂纹在试样内的扩展路径, 消耗了更多的裂纹扩展能; 纤维拔出的过程也会使裂纹尖端应力松弛, 延缓了主裂纹的扩展。图 8b 中拔出的单根纤维上有基体黏附, 证明试样的界面在受力时发生脱黏, 在裂纹表面形成压应力以抵消外界应力, 在基体出现损伤时, 脱黏的纤维能够连接破损的基体, 起到了传递载荷和缓解纤维与基体之间应力集中的问题。图 8c 和图 8d 为 500 °C 和 550 °C 热处理后的试样的断口形

貌, 纤维多为平齐式断裂, 拔出困难, 纤维和基体之间的结合能力增强; 试样基质的烧结程度提高, 削弱了纤维的增强作用。图 8e 和图 8f 为 600 °C 热处理后试样的断口形貌, 较 550 °C 热处理后的

试样断口形貌更为齐整, 纤维呈大把束状拔出, 单根纤维拔出情况较少, 可以明显看到纤维之间存在的大孔, 试样内部缺陷较多。图 8f 中界面较图 8b 明显变薄, 试样界面结合较强, 纤维整体拔出

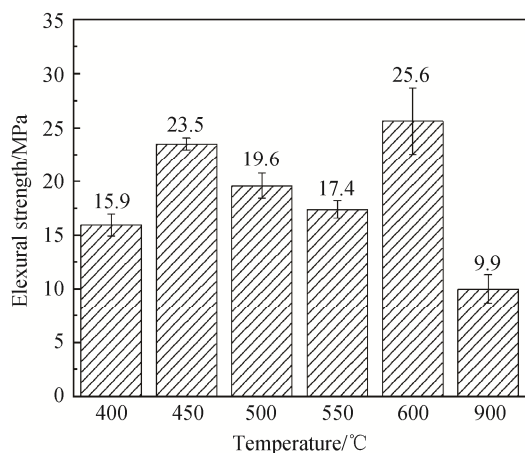


图 6 不同热处理温度后 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 材料的三点弯曲强度
Fig. 6 Flexural strength of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ materials after different heat treatment temperatures

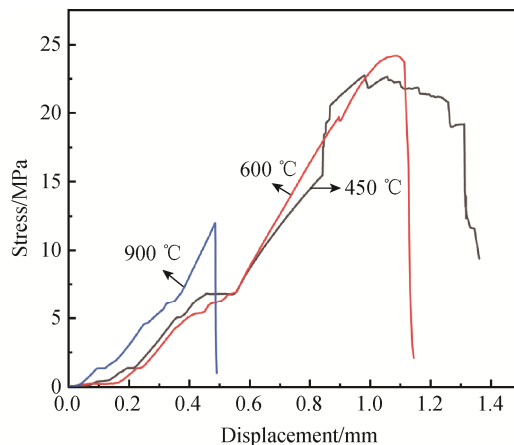


图 7 不同热处理温度后 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 材料三点弯曲测试的典型应力-位移曲线
Fig. 7 Flexural stress-displacement curves of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites after different heat treatment temperatures

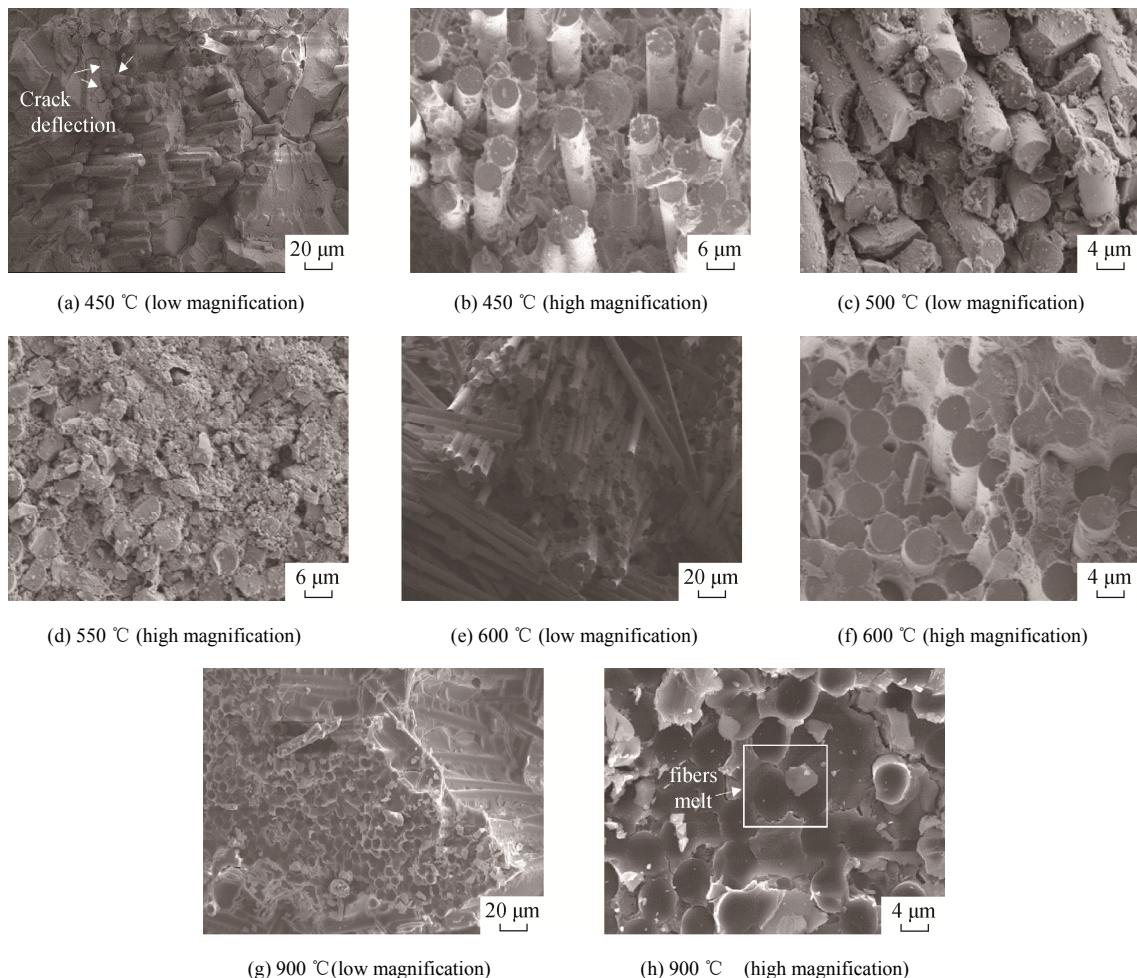


图 8 不同热处理温度试样三点弯曲测试后断面的 SEM 照片
Fig. 8 SEM images of the cross-section of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites after three-point bending test

量虽大但不利于裂纹的偏转, 导致基体裂纹直接扩展到纤维上发生脆断, 削弱了纤维的增韧作用, 使得 600 °C 热处理后的试样三点弯曲强度虽然较高但断裂方式为脆性断裂。图 8g 和图 8h 为 900 °C 热处理后试样的断口形貌, 纤维基本无拔出现象, 大部分纤维与基体熔融为一体, 界面无法分辨。基体中的裂纹直接贯穿纤维^[24]。石英纤维处于热力学不稳定状态, 基体中的粒子尺寸小且含有大量硅氧基团, 在高温下会产生“自愈合”现象, 基体中的二氧化硅颗粒会填补裂纹和包裹纤维。被基体“固定”的纤维无法在裂纹扩展的路径上通过拔出消耗能量对材料进行增强, 使得试样强度明显降低。

2.3.2 抗压强度 如图 9 所示, 试样的抗压强度随热处理温度提高呈现先升高后下降的趋势, 与三点弯曲强度变化趋势基本一致。450 °C 热处理后试样的抗压强度达到最大值 61.9 MPa; 900 °C 热处理后的抗压强度仅 10.9 MPa。

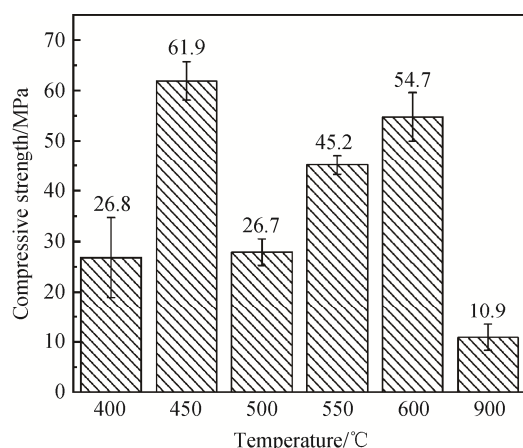
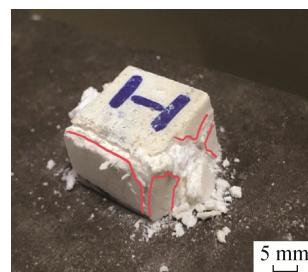


图 9 不同热处理温度后 $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 材料的抗压强度

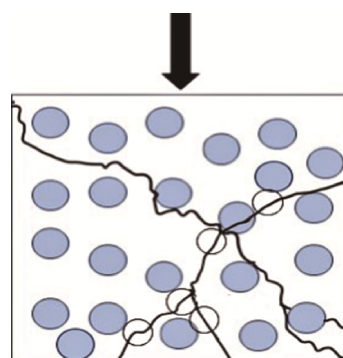
Fig. 9 Compressive strength of $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ materials after different heat treatment temperatures

由图 10a 可见, 试样基体的强度往往低于纤维, 在受到压缩载荷时, 裂纹的扩展倾向于沿着强度最低的路径, 主要是通过基体而引发层间裂纹。即高的面外变形或屈曲会增加边缘的面外应力, 使得材料最先由自由边或层界面开始破坏, 而纤维起到桥接开裂基体的作用^[27]。结合图 8 分析, 900 °C 热处理后的试样纤维基本失效, 受到压缩载荷时会形成无法阻止的大裂纹贯穿试样; 由图 10b 可见, 600 °C 热处理后试样基体缺陷较多, 试样受到压缩载荷形成主裂纹会直接穿过大孔, 较强的界面不能通过脱黏效应使主裂纹偏转消耗裂纹尖端应变能, 导致主裂纹直接贯穿纤维, 层间主裂纹进一步扩展, 最终导致试样失效; 由图 10c 可见, 450 °C 热处理后试样的界面

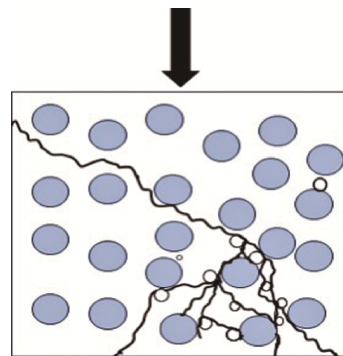
强度适中, 在受到压缩载荷时可以很好的向纤维传递载荷使其受力, 在裂纹扩展至界面处时还可以被偏转形成微裂纹, 释放了部分应变能; 且试样基体中的孔隙多为微孔, 不易形成贯穿裂纹, 增加了裂纹扩展的路径, 消耗裂纹扩展能, 起到增强作用。



(a) Sample after compression test



(b) Internal crack propagation after 600 °C



(c) Internal crack propagation after 450 °C

图 10 抗压测试后试样的宏观照片和内部裂纹扩展示意图

Fig. 10 Macro morphology and internal crack propagation of the sample after compression test

2.4 热学性能

2.4.1 热膨胀系数 图 11 为不同热处理温度后的试样 300~700 °C 的热膨胀系数变化。三者热膨胀系数变化趋势一致, 450 °C、550 °C 热处理后试样的平均热膨胀系数相近且均低于 600 °C 热处理后的试样。3 条曲线在 300~550 °C 区间上升, 在 550 °C 时热膨胀系数达到最大, 在 550~700 °C 区间呈现下降的趋势。在 300~700 °C 之间, 450 °C 试样的热膨胀系数为

$0.564 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 550°C 试样的热膨胀系数为 $0.512 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 600°C 试样的热膨胀系数为 $1.292 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。据图 3 和图 4 分析, 600°C 热处理后的试样较 450°C 、 550°C 热处理后的试样结晶程度大, 气孔率小。当温度升高时, 声子的振幅加大而距离增加, 部分地被结构内部空隙所容纳, 故 450°C 、 550°C 热处理后的试样所表现的热膨胀系数小^[28–29]。

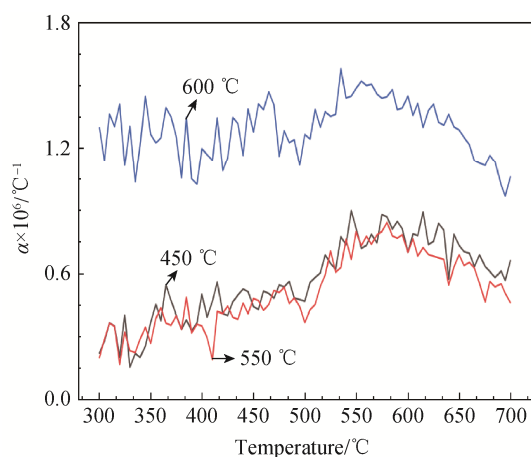


图 11 不同热处理温度后的试样热膨胀系数变化

Fig. 11 Coefficient thermal expansion of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites after different heat treatment temperatures

在 $300\sim 550^{\circ}\text{C}$ 范围内, 由于石英纤维和非晶态二氧化硅的热膨胀系数接近, 试样的热膨胀系数变化不大。随着纤维受试样内部残余热应力影响, 试样的

热膨胀系数随温度的升高逐渐增大, 试样内部的残余热应力逐渐释放, 在 550°C 左右, 纤维与基体内的残余热应力释放完毕, 处于无应力状态。随着温度继续升高, 在 $550\sim 700^{\circ}\text{C}$ 时, 基体受压应力, 纤维受拉应力, 之前基体中产生的裂纹在新的内应力的作用下对材料的热膨胀产生牵制作用, 导致试样的热膨胀系数出现下降的趋势。在实际使用中, 热膨胀数值变化大的材料, 尺寸稳定性较差, 抗热震性能差。

2.4.2 热导率 如表 1 所示, 450°C 热处理后试样的热导率随着温度升高而降低。根据图 2 可得, 450°C 热处理后试样处于非晶状态, 其自身的声子自由程近似于一个常数且远低于晶体材料; 在 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ 之间, 试样的热膨胀系数降低, 试样内部形成更多的闭合气孔, 热量在试样中传递时经过的路径也更为曲折, 使得固体热传导减小; 而在此温度段, 纤维表面处理剂开始分解并吸收部分能量, 这在一定程度上抑制了热量的传递^[20], 同时纤维也起到了遮挡红外辐射作用^[30]。

表 1 450°C 热处理后试样不同温度下的热导率

Table 1 Thermal conductivity of composites after heat treatment at 450°C

Test temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Thermal conductivity/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
300	0.373
500	0.292
700	0.096

表 2 为目前国内外所制备的 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材

表 2 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料性能对比

Table 2 Comparison of properties of $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites

Fiber weaving	Fiber volume fraction/%	Treatment temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Density $/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	Flexul strength/MPa	Compressive strength/MPa	Coefficient thermal expansion/ $^{\circ}\text{C}$	Thermal conductivity $/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Ref.
Needled	23.2	450	1.21	23.5	61.9	0.56×10^{-6} ($300\sim 700^{\circ}\text{C}$)	0.096 (700°C)	This paper
Needled	15.4	450	1.53	35.0				[16]
3D			1.78	Z: 14.0 X: 13.2		0.55×10^{-6} ($20\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$)	0.838	[30]
3D	50.0	700		78.0		0.48×10^{-6} (700°C)	0.560 (300°C)	[35]
2.5D	43.2		1.58	67.0	83.0	0.31×10^{-6}	0.660 ($0\sim 300^{\circ}\text{C}$)	[34]
2.5D (hollow fiber)	30.0		0.95	15.0		0.83×10^{-6} ($25\sim 800^{\circ}\text{C}$)	0.135 (25°C)	[15]
2.5D		800	1.72	63.9		0.52×10^{-6}	0.600	[31]
2.5D	41.0	800	1.66	101.4				[36]
2D	45.0	800	1.39	97.0		0.32×10^{-6}	0.350	[32]
2D		800			109.0		0.590 (25°C)	[4]
Chopped		1\,200	0.29		2.8		0.049	[33]

料性能部分汇总,其增强体均采用石英纤维预制件,基体均采用硅溶胶作为先驱体或黏结剂。目前对于 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料所用的纤维预制件主要为 2.5D (D 为维数)和 2D 编织预制件,由于其较高的纤维体积分数(40%左右),所制备的复合材料具有力学强度高的优势,但较高的热膨胀性和热导率限制了其在隔热领域内的使用。2.5D 编织预制件制造成本高,一般应用于航空航天行业;2D 编织预制件增强的复合材料主要采用手糊成型、模压成型等较复杂的制备方式,导致其难以大批量工业化制备。3D 编织预制件制备的复合材料有良好的力学性能,但由于预制件内部的交错结构使得材料内部固体热传导较大,再加之较高的生产成本在隔热材料行业内并无明显优势。利用 3D 针刺毡所制备的 $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料在具有一定承载能力的基础上兼备较低的热膨胀系数和热导率,且制备工艺简单,原料来源稳定,生产成本较低。

3 结论

1) 随着热处理温度升高, $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料中纤维和基体的结合程度增强,试样的三点弯曲强度和抗压强度均呈现先升高后降低的趋势。450 °C 热处理试样的纤维与基体结合情况及气孔数量和分布情况最优,缓解了试样应力集中现象,能有效地将载荷传递给纤维。试样的抗压强度为 61.9 MPa,三点弯曲强度为 23.5 MPa,断裂形式均为韧性断裂。

2) 在 300~700 °C 测试范围中,450 °C 热处理后试样的热学性能优异,在 700 °C 时试样热导率低至 0.096 W/(m·K)。制备的材料具有力学强度高、热膨胀系数低、热导率低的优点,在承载隔热一体化应用方面有明显优势。

参考文献:

- [1] 孙斌,陈振东. 工业炉节能现状和发展趋势[J]. 能源与环境, 2007(3): 30–31.
SUN Bin, CHEN Zhendong. Eneegy Environ (in Chinese), 2007(3): 30–31.
- [2] 李锐. 复合纳米级微孔结构隔热耐火材料在工业炉中的应用[J]. 工业炉, 2014, 36(5): 70–72.
LI Rui. Ind Furn (in Chinese), 2014, 36(5): 70–72.
- [3] 吴海华,任超群,王俊,等. 结构型隔热材料研究现状及发展趋势[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 6–9+14.
WU Haihua, REN Chaoqun, WANG Jun, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2020, 48(1): 6–9+14.
- [4] 瑚佩,姜勇刚,张忠明,等. 耐高温、高强度隔热复合材料研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(7): 7082–7090.
HU Pei, JIANG Yonggang, ZHANG Zhongming, et al. Mater Rev (in Chinese), 2020, 34(7): 7082–7090.
- [5] 汪长安,郎莹,胡良发,等. 轻质、高强、隔热多孔陶瓷材料的研究进展[J]. 陶瓷学报, 2017, 38(3): 287–296.
WANG Chang'an, LANG Ying, HU Liangfa, et al. J Ceram (in Chinese), 2017, 38(3): 287–296.
- [6] 宋一龙,赵芳,李志尊,等. 纤维隔热材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2021, 49(4): 62–66.
SONG Yilong, ZHAO Fang, LI Zhizun, et al. New Chem Mater (in Chinese), 2021, 49(4): 62–66.
- [7] 张晓山,王兵,吴楠,等. 高温隔热用微纳陶瓷纤维研究进展[J]. 无机材料学报, 2021, 36(3): 245–256.
ZHANG Xiaoshan, WANG Bin, WU Nan, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2021, 36(3): 245–256.
- [8] KE D Y, TATARKO P, LUO N, et al. Cold joining of fused silica: Bonding pressure and surface roughness effects[J]. Mater Lett, 2021, 282: 128836.
- [9] 向阳,王义,朱程鑫,等. 氧化物/氧化物陶瓷基复合材料研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2020, 41(6): 394–404.
XIANG Yang, WANG Yi, ZHU Chengxin, et al. Adv Ceram (in Chinese), 2020, 41(6): 394–404.
- [10] PENG F, JIANG Y G, FENG J, et al. Thermally insulating, fiber-reinforced alumina-silica aerogel composites with ultra-low shrinkage up to 1 500 °C[J]. Chem Engin J, 2021, 411: 128402.
- [11] 王玉龙,李享成,陈平安,等. 硅-铝溶胶作为耐火浇注料胶结剂的研究现状与展望[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(3): 422–432.
WANG Yulong, LI Xiangcheng, CHEN Ping'an, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(3): 422–432.
- [12] 雷景轩. 石英纤维增强石英陶瓷复合材料制备研究进展[J]. 陶瓷学报, 2019, 40(3): 277–282.
LEI Jingxuan. J Ceram (in Chinese), 2019, 40(3): 277–282.
- [13] 周绍建,廉云清,杨杰,等. $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ 陶瓷复合材料弯曲性能的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2014(8): 27–30.
ZHOU Shaojian, LIAN Yunqing, YANG Jie, et al. Compos Sci Eng (in Chinese), 2014(8): 27–30.
- [14] 刘勇. 石英纤维织物结构对二氧化硅基复合材料力学性能影响研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2013.
LIU Yong. Influence of quartz fabric structures on the mechanical properties of silica matrix composites (in Chinese, dissertation). Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013.
- [15] 栾强,隋学叶,崔唐茵,等. 高性能陶瓷隔热材料的研制[J]. 现代技术陶瓷, 2011, 32(4): 17–19.
LUAN Qiang, SUI Xueye, CUI Tangyin, et al. Adv Ceram (in Chinese), 2011, 32(4): 17–19.
- [16] 徐道新. 3D $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ 复合材料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
XU Daoxin. Processing and properties of three dimensional $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composite by sol-gel method (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [17] YANG X, QING W, FENG C, et al. High-temperature properties of 2.5D $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ composites by sol-gel[J]. Ceram Int, 2016, 42: 12802–12806.
- [18] 李端,张长瑞,李斌,等. $\text{SiO}_2\text{f}/\text{SiO}_2$ -BN 复合材料的制备及其性能[J]. 复合材料学报, 2011, 28(3): 63–68.
LI Duan, ZHANG Changrui, LI Bin, et al. Acta Mater Compos Sin (in Chinese), 2011, 28(3): 63–68.
- [19] LIU Y, ZHU J X, CHEN Z F, et al. Mechanical behavior of 2.5D (shallow bend-joint) and 3D orthogonal quartz(f)/silica composites by

- silicasol-infiltration-sintering[J]. *Mater Sci Eng A*, 2012, 532: 230–235.
- [20] 郭建业, 赵英民, 吴朝军, 等. 温度对石英纤维毡隔热性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(24): 24019–24022+24033.
- GUO Jianye, ZHAO Yingmin, WU Chaojun, et al. *Mater Rev (in Chinese)*, 2020, 34(24): 24019–24022+24033.
- [21] 徐常明, 王士维, 黄校先, 等. 方石英的析晶与无定形化[J]. *无机材料学报*, 2007, (4): 577–582.
- XU Changming, WANG Shiwei, HUANG Xiaoxian, et al. *J Inorg Mater (in Chinese)*, 2007, (4): 577–582.
- [22] LIAN T W, KONDO A, KOZAWA T, et al. Effect of fumed silica properties on the thermal insulation performance of fibrous compact[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(8): 9966–9971.
- [23] XU Z K, SUN X H, XIONG K Z, et al. A review of the research progress on the interface between oxide fiber and oxide ceramic matrix[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(5): 5896–5908.
- [24] 成来飞, 张立同, 梅辉. 陶瓷基复合材料强韧化与应用基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [25] 成来飞, 殷小玮, 张立同. 复合材料原理[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2016.
- [26] 周璇, 朱冬梅, 桂佳, 等. 纳米 SiO₂ 对先驱体浸渍裂解法制备 SiC_f/SiC 复合材料力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(3): 340–344.
- ZHOU Xuan, ZHU Dongmei, GUI Jia, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(3): 340–344.
- [27] 拉卡德·本顿·贺斯勒赫斯特. 复合材料及结构的缺陷与损伤[M]. 北京: 国防工业出版社, 2017.
- [28] 张青, 成来飞, 张立同, 等. 高温处理对 3D C/SiC 复合材料热膨胀性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2004(4): 124–128.
- ZHANG Qing, CHENG Laifei, ZHANG Litong, et al. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2004(4): 124–128.
- [29] 翟军军, 王露晨, 孔祥霞. 三维多向编织复合材料温度效应综述: 热传导、热膨胀性质和力学响应[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(8): 2459–2478.
- ZHAI Junjun, WANG Luchen, KONG Xiangxia. *Acta Mater Compos Sin (in Chinese)*, 2021, 38(8): 2459–2478.
- [30] 高龙飞, 万业强, 路秋勉, 等. 连续石英纤维增强二氧化硅复合材料研究概况[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2019(12): 114–117.
- GAO Longfei, WAN Yeqiang, LU Qiumian, et al. *Compos Sci Eng (in Chinese)*, 2019(12): 114–117.
- [31] 陈晨. 新型石英纤维的表征及其石英基复合材料的制备与性能[D]. 国防科学技术大学, 2014.
- CHEN chen. Characterization of new silica fibers, preparation and properties of new silica fibers reinforced silica matrix composites (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2014.
- [32] 宋阳曦. 二维石英纤维织物增强宽频透波陶瓷基复合材料的制备及性能研究[D]. 国防科学技术大学, 2010.
- SONG Yangxi. Preparation and properties for broadband wave-transparent two dimensional silica fiber reinforced ceramic matrix composites (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2010.
- [33] 中材高新材料股份有限公司. 石英纤维复合隔热材料及其制备方法[P]. CN Patent, 101659557.2010.03.03.
- Sinoma Hi-tech Materials Co., LTD. Quartz fiber composite heat insulation material and preparation method thereof[P]. CN Patent, 101659557. 2010.03.03.
- [34] 张剑, 吕毅, 赵英民. 2.5D 衍生结构 SiO₂/SiO₂ 复合材料的经向力学性能[J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(4): 87–91.
- ZHANG Jian, LYU Yi, ZHAO Yingmin. *Aerospace Mater Technol (in Chinese)*, 2015, 45(4): 87–91.
- [35] 陈虹, 张联盟, 李勇, 等. 三维编织 SiO₂ 基复合材料性能的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003(10): 918–922.
- CHEN Hong, ZHANG Lianmeng, LI Yong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2003(10): 918–922.
- [36] XIANG Y, CAO F, CAO J, et al. Effects of high-temperature annealing on microstructure and mechanical property of SiO₂/SiO₂ composites[J]. *Vacuum*, 2017, 144: 1–7.