

# 耐火隔热蒙脱土/SiC 纳米纤维复合陶瓷纸的制备及高温性能研究

郑旭鹏, 陈建军, 李浩林, 杨哲祺

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为消除传统纤维保温材料中传统玻纤易熔融, 多晶陶瓷纤维受力易粉化等问题, 本文以单晶碳化硅纳米纤维和蒙脱土为原料, 通过共混-抽滤工艺获得蒙脱土/SiC 纳米纤维素坯, 烘干后在 800 °C 下烧结 2 h, 获得蒙脱土/SiC 纳米纤维复合陶瓷纸。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、万能力学试验机、红外热成像仪和热常数分析仪等表征并分析了陶瓷纸的组成、微观结构, 力学及高温特性, 研究了蒙脱土含量对陶瓷纸微观结构、力学和隔热性能的影响。实验表明复合陶瓷纸具有良好的力学和耐高温特性, 在力学性能测试中, 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸拉升断裂强度达到 0.68 Mpa。在 120 °C 红外热成像仪测试中, 厚度仅为 1 mm 的 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸表面温度降低至 72.94 °C, 烧蚀实验显示该陶瓷纸在高温 (1300 °C) 烧蚀 30 s 后宏观结构无明显变化。在室温下 5mm 厚度的陶瓷纸导热系数为 0.04736 W/mK。在三维 SiC 纳米纤维结构中复合片状蒙脱土使其在高温下转变为粘结相从而起到了对陶瓷纸内部纤维的粘连稳固作用, 因此避免了纤维间的滑移提升了复合陶瓷纸的力学性能, 同时, 纳米片封闭陶瓷纸内部和表面的孔洞可有效延长并阻隔了热传导路径从而提升了隔热性能。

**关键词:** SiC 纳米纤维; 耐火隔热; SiC/蒙脱土复合; 柔性; 单晶陶瓷纤维

**中图分类号:** TB223

## Preparation and high-temperature properties of refractory and thermal insulation montmorillonite/SiC nanofibers composite ceramic paper

Zheng Xupeng, Chen Jianjun, Li Haolin, Yang Zheqi

(College of Material Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

**Abstract:** In order to eliminate the traditional fiber insulation materials in the traditional glass fiber easy melting, polycrystalline ceramic fiber easy to powder and other problems, montmorillonite/SiC nanofibers composite ceramic paper was fabricated by blending and filtration process using monocrySTALLINE silicon carbide nanofibers and montmorillonite as raw materials. After drying, montmorillonite /SiC nanofibers composite ceramic paper was sintered at 800 °C for 2 h. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), universal mechanical testing machine, infrared thermal imager and thermal constant analyzer were employed to characterize and analyze the composition, microstructure, mechanical and high-temperature properties of ceramic paper. Meanwhile, the effects of montmorillonite content on the microstructure, mechanical and thermal insulation properties of ceramic paper were investigated. The result show that the blending and the suction filter technology in preparation of composite ceramic paper has good mechanical and high temperature features. The tensile fracture strength of 20 wt% montmorillonite /SiC nanofibers ceramic paper is 0.68 Mpa. The surface temperature of the 20 wt% montmorillonite/SiC nanofibers ceramic paper with a thickness of only 1 mm was reduced to 72.94 °C by infrared thermal imager at 120 °C. The ablation experiment showed that the macrostructure of the ceramic paper had no change after ablation at 1300 °C for 30 s. At the same time, the thermal conductivity of the ceramic paper is only 0.04736 W/mK at room temperature. The excellent mechanical and high temperature of the ceramic paper can be ascribed to the formation of the liquid binding phase of montmorillonite at high temperature. The SiC nanofibers were

**作者简介:** 郑旭鹏 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: SiC 纳米纤维气凝胶

**通信联系人:** 陈建军 (1974-), 男, 工学博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向: 先进陶瓷材料与纤维的研究. E-mail: chen@zstu.edu.cn

bonded by the montmorillonite, which can avoid the slip between the nanofibers to improve the mechanical properties of the composite ceramic paper. The montmorillonite nanosheet can also seal the inside and on the surface holes of the SiC nanofibers paper. The novel structural of the ceramic paper can block the heat conduction path, improving the thermal insulation performance of the ceramic paper. **Key words:** SiC nanofibers; fire-resistant and thermal insulation; silicon carbide/montmorillonite composite; flexibility; single crystal ceramic fiber

## 0 引言

随着科学和社会的发展,环境问题日益凸显,扩大清洁能源占比并逐步提高能源的利用效率是实现环保的主要途径。使用隔热材料减少热量的损失是提升能源利用效率的重要方式之一<sup>[1]</sup>。传统隔热材料广泛应用于工业设备、管道运输、建筑外墙以及航空航天等领域<sup>[2,3]</sup>。隔热材料主要包括泡沫型隔热材料、硅酸钙绝热制品隔热材料和纤维质隔热材料<sup>[4]</sup>。其中,纤维质保温材料主要包括玻璃纤维、硅酸铝纤维、莫来石纤维、氧化铝纤维和碳化硅纤维等。陈罚等<sup>[5]</sup>通过在羟基磷灰石纤维构建的网络结构中引入 SiO<sub>2</sub> 气凝胶制备的隔热纸,在 800 °C 下质量损失不超过 10%,具有良好的热稳定性。Lu 等<sup>[6]</sup>以羟基磷灰石纳米纤维作为原料,使用抽滤的方式制备了羟基磷灰石耐火纸,并对比了纳米纤维长度对耐火纸强度和柔韧性的影响,实现了高柔韧性和书写功能。Chen 等<sup>[7]</sup>通过压辊工艺制备了 SiC 纳米纤维纸,在 800 °C 高温下未出现重量损失和氧化,能够承受 100 g 的拉力,具备优异的耐火性能和力学性能。蒙脱土(MMT)是一种天然层状硅酸盐矿物,能够有效的提升材料的物理机械性能、热稳定性等<sup>[8]</sup>。孙位蕊等<sup>[9]</sup>将蒙脱土与海藻酸钠共混,通过冷冻干燥的方式制备海藻酸钠/MMT 气凝胶,有效的提升了热稳定性和力学强度。Mao 等<sup>[10]</sup>通过静电纺丝工艺制备了 ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> 薄膜,将其浸泡在 MMT 分散液中超声,使蒙脱土纳米片填充薄膜的孔隙,在高温退火后有效的提升薄膜的力学性能和隔热性能,拉升断裂强度达到 1.83Mpa,在 1000 °C 下表现出良好的热稳定性。

上述纤维质耐火隔热材料多为高温易熔融的微米玻璃纤维,或受力易粉化的多晶陶瓷纤维,其柔韧性较差,因此纤维整体隔热材料的整体结构与性能有待进一步优化和提升。单晶碳化硅纳米纤维具有高强韧性、耐高温、抗氧化、低热膨胀系数、高弹性模量等特点<sup>[11-13]</sup>,在传感器、光催化、复合材料领域具有广泛应用前景<sup>[14-16]</sup>,受到研究者的关注。研究以单晶纳米陶瓷纤维为原料构筑新型纤维隔热棉,以期避免传统玻纤易熔融,多晶陶瓷纤维受力易粉化,耐火材料的柔韧性差等问题被认为是一个可行和有效的纤维隔热材料改性方法。

本文将蒙脱土纳米片引入超长单晶 SiC 纳米纤维三维交织网络结构,以期其在高温下能形成粘结相,实现对 SiC 纳米纤维节点间的粘连作用,同时片状蒙脱土也被观察到可以封闭纳米纤维表面和内部的三维孔洞,进而构筑封闭孔,提升隔热效果。该复合陶瓷纸不仅耐火、隔热,而且具有一定的柔性,在新型高温耐火隔热领域的应用具有广泛应用前景。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与仪器

SiC 纳米纤维(浙江金刚云纳米纤维科技有限公司)、蒙脱土(浙江丰虹新材料股份有限公司)、PTFE 微孔滤膜(直径 90mm, 孔径 5 $\mu$ m, 浙江海宁市创伟过滤设备器材厂)、高速分散机(杭州齐威仪器有限公司)。

### 1.2 实验方法

蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸制备流程如图 1 所示。

(1)SiC 纳米纤维的分散, 将 0.6g SiC 纳米纤维放入 500 mL 水中, 通过机械搅拌(300 r/min, 5 min)获得分散均匀的 SiC 纳米纤维悬浮液。

(2)蒙脱土分散, 向 50 ml 水中加入不同质量比的蒙脱土(10 wt%, 20 wt%, 30 wt%, 40 wt%, 50 wt%, 60 wt%)和 3 wt% 十二烷基三甲基溴化铵(CATB)搅拌 30 min 获得分散均匀的蒙脱土悬浮液。

(3)蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸的制备, 将分散好的蒙脱土和 SiC 纳米纤维悬浮液充分混合, 使蒙脱土纳米片分散在 SiC 纳米纤维悬浮液的孔隙中, 再将 SiC 纳米纤维-蒙脱土混合溶液, 倒入铺有 PTFE 微孔滤膜的布氏漏斗中, 抽滤后将素坯放入 100  $^{\circ}$ C 烘箱中除去水分, 然后将其放入马弗炉中以 5  $^{\circ}$ C/min 的速度升温至 800  $^{\circ}$ C 保温 2 h 得到蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸。

通过场发射电子显微镜(GeminiSEM500, Germany)观察复合纸形貌; 利用 X 射线衍射仪(D8 discover, Germany)测定陶瓷纸的物相组成; 利用万能试验机(Instron5943, USA)测定试样拉伸断裂强度; 利用红外热成像仪(InfraTec LIE-200, Germany)观察隔热效果; 利用热常数分析仪(Hot disk 2500s, Switzerland)测试导热系数。



图 1 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸制备过程示意图

## 2 结果与分析

### 2.1 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸的组分与微观形貌分析

陶瓷纸的性能与纳米多孔结构有着紧密的联系, 通过对陶瓷纸的微观形貌表征, 进一步分析陶瓷纸的宏观、微观结构、组成与性能。图 2(a)为分散均匀的 SiC 纳米纤维悬浮液, 图

2(b)为蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸照片, 图 2(c)显示陶瓷纸可弯曲, 具有良好的韧性。使用 X 射线衍射仪对陶瓷纸物相组成进行分析, 如图 2(d), 从衍射图中分析得到 SiC 纤维的衍射峰对应于标准卡片(JCPDS Card NO.29 - 1131)中的(111), (200), (220), (311), (222)晶面是标准的 3C-SiC 结构。蒙脱土为天然层状硅酸盐矿物主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 衍射峰对应于标准卡片(JCPDS Card NO.46 - 1045)中的(100), (101)晶面。图 2(e)为陶瓷纸的高倍 SEM 图片, 图中可见纳米纤维的直径为 50 nm, 表面均匀光滑未出现明显的堆垛层错缺陷, 而蒙脱土纳米片则填充了部分 SiC 纳米纤维间的孔隙, 并且对纤维间形成粘结作用。

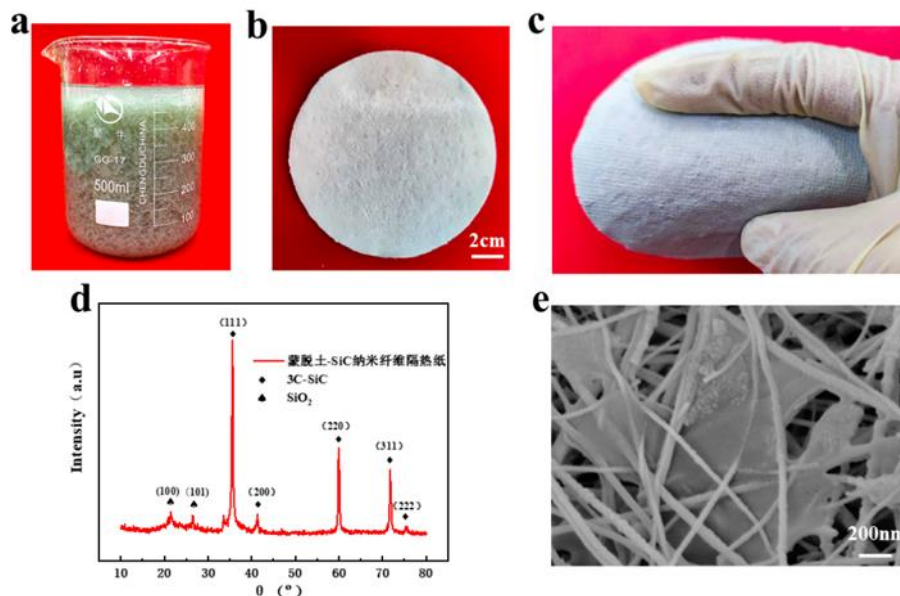


图 2 (a)蒙脱土/SiC 纳米纤维共混溶液 (b) 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸数码照片 (c)陶瓷纸韧性展示 (d) 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维 XRD 图片(e) 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸 SEM 图片

## 2.2 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸的隔热性能

对复合陶瓷纸耐火性能和隔热性能测试结果如图 3 所示, 图 3(a)为陶瓷纸高温烧蚀(约 1300  $^{\circ}\text{C}$ )和在高温烧蚀 30 s 后陶瓷纸数码照片, 可见烧蚀后陶瓷纸表面没有明显变化, 在高温火焰喷射下陶瓷纸依然保存有良好的形貌和强度, 耐火性能优良。为了更加直观的展示陶瓷纸的隔热性能, 将厚度为 5 mm 的 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸放置在手指, 如图 3(b), 使用丁烷喷枪蓝色火焰对手持陶瓷纸中心进行持续喷射, 在 30 s 内并未感受到明显灼烧感, 证明陶瓷纸隔热效果良好。

将陶瓷纸裁切为 2 cm 的正方形, 使用红外热成像仪分析蒙脱土质量比对隔热性能的影响。图 3(c)为在 120  $^{\circ}\text{C}$  的基板上蒙脱土含量分别为 5 wt%, 20 wt%, 60 wt% 的陶瓷纸表面红外热成像图片, 从图片中可明显观察到随着蒙脱土含量增加, 陶瓷纸表面温度先减少后增加, 当蒙脱土含量增加到 20 wt% 时陶瓷纸达到最好的隔热效果, 中心温度为 72.94  $^{\circ}\text{C}$ , 当蒙脱土含量为 60 wt% 时陶瓷纸表面温度增加到 88.01  $^{\circ}\text{C}$ 。为进一步对陶瓷纸的隔热性能进行表征, 在 15  $^{\circ}\text{C}$  的空气中使用热常数分析仪对厚度为 5 mm 的不同蒙脱土含量(0 wt%, 20 wt%, 40 wt%) 的陶瓷纸进行导热系数测试, 如图 3(e)所示, 20 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸的导热系数达到 0.04736 W/mK, 相较于 0 wt% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸(0.05928 W/mK)和 40% 蒙脱土/SiC 纳米纤维陶瓷纸(0.05208 W/mK), 导热系数分别降低 20.11% 和 9.06%。结果表明蒙脱土的添加能够有效阻挡并延长热量在陶瓷纸内部的传热路径, 有效提高隔热性能, 但是随着蒙脱土含量的增加陶瓷纸内部大量的微孔隙被蒙脱土所占据因而复合材料的孔隙率大幅降



低, 故热量可直接通过蒙脱土传递从而降低了陶瓷纸的隔热性能。

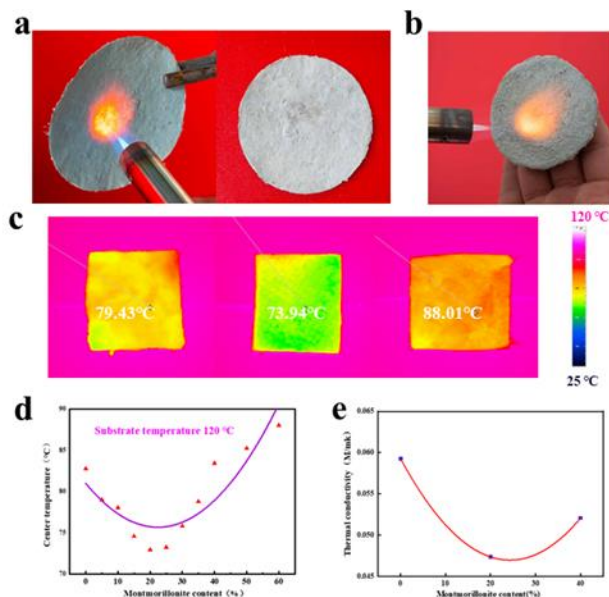


图3 耐火性能和隔热性能测试。(a)使用丁烷喷枪 1300℃高温烧蚀和在高温烧蚀 30 s 后陶瓷纸数码照片(b)陶瓷纸放置在手指进行隔热测试(c)从左至右分别为 5 wt%, 20 wt%, 60 wt% 蒙脱土含量陶瓷纸的红外热成像图片(d)不同蒙脱土含量红外热成像温度曲线(e)5 mm 厚度陶瓷纸不同蒙脱土含量导热系数曲线

为进一步研究厚度对陶瓷纸隔热的影响, 选取蒙脱土含量为 20 wt%的陶瓷纸。分别制备 3 mm, 5 mm, 8 mm 厚度的陶瓷纸, 使用红外热成像仪观察 120 °C 基板加热下陶瓷纸表面温度。如图 4(a)所示, 在厚度增加到 8 mm 后表面温度可降低到 33.94 °C, 隔热效率达到 71.72%。在图 4(b)中, 可以发现随着陶瓷纸厚度增加, 陶瓷纸表面温度呈现线性递减的趋势。通过加厚隔热纸, 气孔的数量大量增加, 使热量的传递路径进一步延长, 在热量到达顶部之前, 从左右两侧的气孔传递热量与空气发生热量传递, 可有效提高陶瓷纸的隔热效率。

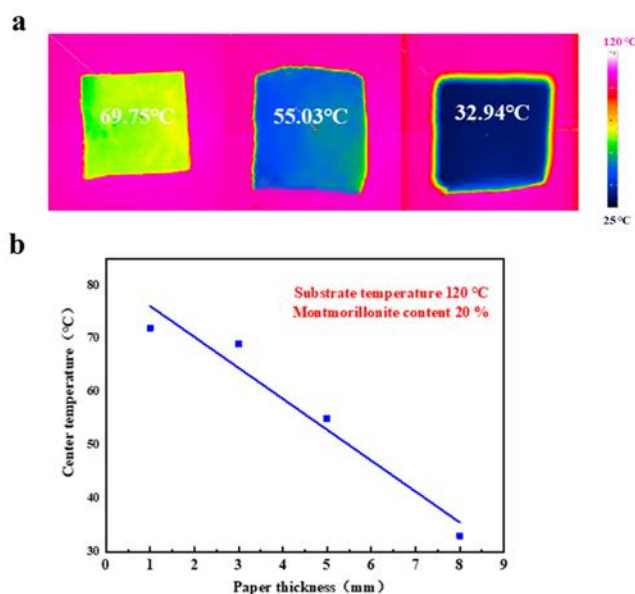


图4 蒙脱土含量和陶瓷纸厚度对隔热性能的影响。(a) 从左至右分别为厚度 3 mm, 5 mm, 8 mm 陶瓷纸的红外热成像图片(b)不同厚度下 20%蒙脱土含量的温度趋势线

### 2.3 陶瓷纸的机械性能研究

强度与柔性也是陶瓷纸的重要的评价性能之一。将蒙脱土引入 SiC 纳米纤维, 通过粘结

纤维避免纤维的滑移,可有效改善陶瓷纸的力学性能。

将陶瓷纸裁切为长度为 3 cm 宽度为 1.5 cm 的长方形样条,使用万能试验机在 20 mm/min 的拉升速度下进行拉伸断裂测试。图 5(a)展示了不同比例蒙脱土/SiC 纳米陶瓷纸的拉升断裂曲线,从图中可以看出,在拉伸开始时样品的拉升应变有少量增加,随着拉力的施加,当达到屈服强度极限时陶瓷纸突然断裂。在未添加蒙脱土时纤维之间无粘结相,陶瓷纸断裂前的拉升应变可达到 0.7%,在蒙脱土添加后粘结相稳固了纤维网络结构,陶瓷纸在断裂前的拉升应变明显降低。同时在添加适当的蒙脱土后陶瓷纸的力学性能明显提升,在 20 wt% 蒙脱土含量下,纳米纸的强度最高达到 0.68 Mpa,这是由于当蒙脱土的含量适当时,拉断样品需要破坏纤维与蒙脱土之间的粘结,从而增加了拉伸断裂应力。但是随着蒙脱土的含量逐渐增加,就会造成三维纤维网络中填充大量的蒙脱土,使纤维无法呈现出连续粘结效果,同时蒙脱土和 SiC 纳米纤维之间的结合方式为典型的物理粘结,而非化学键合的方式,蒙脱土含量过多复合陶瓷纸则会一定程度上体现出蒙脱土疏松易粉化的特点,使得纤维之间的结合力不足造成陶瓷纸整体的力学性能。图 5(b)为不同蒙脱土含量对应的断裂强度柱状图,从图中可更加直观的观察陶瓷纸的拉升断裂强度随着蒙脱土添加量变化的趋势。

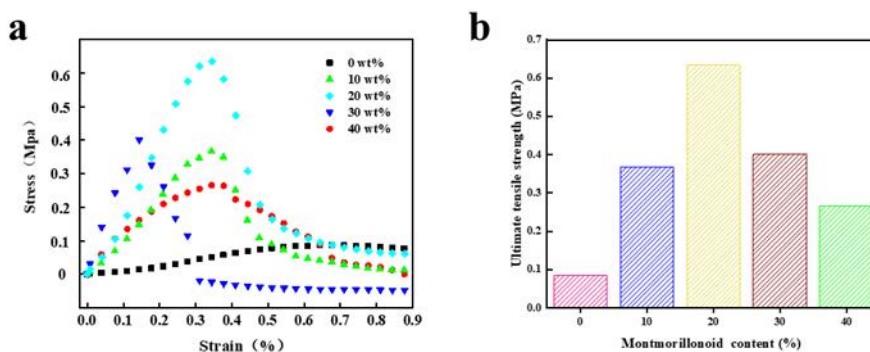


图 5 蒙脱土含量对陶瓷纸拉升断裂强度的影响.(a)不同蒙脱土含量拉升断裂曲线(b)不同蒙脱土含量对应的断裂强度柱状图

### 3 结论

本文制备了超长单晶 SiC 纳米纤维/层状蒙脱土陶瓷纸,得到主要结论如下。

a) 蒙脱土可有效提高复合陶瓷纸的隔热性能,蒙脱土纳米片和 SiC 纳米纤维以物理粘结的方式填充孔隙,通过调控蒙脱土的含量,有效的提升了蒙脱土的隔热性能。添加适当的蒙脱土可有效填充陶瓷纸的孔洞,延长陶瓷纸内部的传热路径并阻挡热量的传递从而增加陶瓷纸的隔热性能,但是过量的蒙脱土将会使蒙脱土填充大量的孔隙,使热量直接通过蒙脱土传递,大幅降低陶瓷纸的隔热性能。

b) 蒙脱土可有效提升陶瓷纸的力学性能,复合陶瓷纸展示出良好柔性和拉升断裂强度。在蒙脱土含量为 30 wt% 以下时可将其弯曲  $45^\circ$  而未出现断裂和明显折痕。因为适量的蒙脱土可构建纤维之间的粘结,有效增加陶瓷纸的强度,而过量的蒙脱土的填充破坏了纳米纤维之间的连接,使陶瓷纸内部的缺陷增加,因此陶瓷纸的拉升断裂强度随着添加的蒙脱土的含量呈现出先增加后减小的变化趋势。

论文通过共混-抽滤工艺制备了具有良好的耐高温性能,且具有一定柔性和隔热性能的陶瓷纸。后续的工作中对蒙脱土进行表面改性使其能够更好的分散在浆料中,并在烧结后能

185 够与 SiC 纳米纤维以化学键的方式相连, 进一步的提高陶瓷纸的物理机械性能和隔热性能。  
同时将 SiC 纳米纤维改性为疏水性表面, 减少分散时纤维取向和水分蒸发时气孔收缩。

### [参考文献] (References)

- 190 [1] Ahmed A, Hassan A, Ayman R. Use of insulation based on nanomaterials to improve energy efficiency of residential buildings in a hot desert climate[J]. Sustainability, 2021, 13(9):1-17.
- [2] 宋杰光, 刘勇华, 陈林燕, 等. 国内外绝热保温材料的研究现状分析及发展趋势[J]. 材料导报, 2010, 24(S1): 378-380.
- [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):5.
- 195 [4] 何红梅. 低温绝热纸材料及其性能的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2015: 6-37.
- [5] Lu B, Zhu Y, Chen F. Highly flexible and nonflammable inorganic hydroxyapatite paper[J]. Chemistry-a European Journal, 2014, 20(5): 1242-1246.
- [6] 陈罚. 羟基磷灰石/二氧化硅气凝胶纳米复合隔热纸的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆交通大学, 2018: 12-50.
- 200 [7] Chen J J, Jiang M, Lin W X, et al. Scalable fabrication of novel SiC nanowire nonwoven fabric[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(5): 3289-3295.
- [8] 黄志博, 石艳, 吴晓辉. 蒙脱土有机改性研究进展[J]. 高分子通报, 2021(10): 1-10.
- [9] 孙位蕊, 胡银春, 程一竹, 等. 海藻酸盐基纳米复合气凝胶的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(3): 3104-3108.
- 205 [10] Mao X, Hong J, Wu Y X, et al. An efficient strategy for reinforcing flexible ceramic membranes[J]. Nano letters, 2021, 21(22): 9419-9425.
- [11] Cheng G, Chang T H, Qin Q, et al. Mechanical properties of silicon carbide nanofibers: effect of size-dependent defect density[J]. Nano Letters, 2014, 14(2): 754-758.
- [12] Zekentes K, Rogdakis K. SiC nanowires: material and devices[J]. Journal of Physics D Applied Physics, 2011, 44(13): 133001.
- 210 [13] Su L, Wang H J, Niu M, et al. Ultralight, recoverable, and high-temperature-resistant SiC nanowire aerogel[J]. ACS Nano, 2018, 12(4): 165-169.
- [14] Pei B, Zhu Y, Yuan M, et al. Effect of in situ grown SiC nanowires on microstructure and mechanical properties of C/SiC composites[J]. Ceramics International, 2014, 40(4): 5191-5195.
- 215 [15] Liao X, XIN L P, CHEN J J, et al. Enhanced photocatalytic and photoelectrochemical activities of SnO<sub>2</sub>/SiC nanowire heterostructure photocatalysts[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 658: 642-648.
- [16] Chen J J, Zhang J D, Wang M M, et al. High-temperature hydrogen sensor based on platinum nanoparticle-decorated SiC nanowire device[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, 201: 402-406.