

校正缺口环法评价石英玻璃管的高温弹性模量

刘钊, 包亦望, 魏晨光, 万德田

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘要: 石英玻璃管大量应用于化工、机械和光学等领域, 但由于缺少精准有效的高温弹性模量评价手段, 限制了其高温热应力分析和结构设计。最近发展起来的缺口环方法可测试玻璃管材的室温弹性模量, 但其在高温下的应用因变形测量困难而鲜有报道。本研究利用相对法解决高温缺口环变形测量的难题, 从而可以方便准确地计算出高温弹性模量。采用本方法测试石英玻璃管的弹性模量并探索其在室温至 1200℃ 间的变化规律, 发现在 800℃ 时达到最大值 87.20 GPa, 而后缓慢下降, 1100℃ 以后开始急剧下降。本研究显示用校正后的缺口环法测试石英玻璃管的高温弹性模量值准确、可靠, 有望推广应用于评价其他脆性圆管材料的高温弹性模量。

关键词: 石英玻璃管; 高温; 弹性模量; 缺口环; 相对法

中图分类号: TQ171 文献标识码: A

Evaluation of Elastic Modulus of Quartz Glass Tube at High Temperature by Modified Split Ring Method

LIU Zhao, BAO Yi-Wang, WEI Chen-Guang, WAN De-Tian

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Quartz glass tubes are widely used in chemical, mechanical, optical, and other fields, especially for the cases of high temperature. However, scarcity of evaluation techniques of elastic modulus at high temperature causes a barrier for analysis of thermal stress and structure design. Although a split ring method has been used at room temperature, its application at high temperature is scarcely reported due to the difficulty of the deformation measurement. In this study, a combination of the split ring method and relative method was utilized to solve deformation measurement problem, thus evaluating the elastic modulus of quartz glass tubes at various temperatures. The results indicate that the elastic modulus datum increases from room temperature to 800℃, reaches the peak value of 87.20 GPa at 800℃, and then gradually decreases, and then sharply decreases when temperature higher than 1100℃. These results demonstrate that the quartz glass tube measurement by improved split ring method for determining high-temperature elastic modulus is accurate and reliable, which could be used to evaluate other brittle tubes at high temperature.

Key words: quartz glass tube; high temperature; elastic modulus; split ring; relative method

石英玻璃是一种性能优异的透明工程材料, 其硬度高, 耐腐蚀, 热膨胀系数低, 电绝缘性能好, 耐热冲击^[1], 不仅可用作光学系统的窗口材料^[2], 还可作为模拟核爆试验用的容器材料^[3]。在这些应

收稿日期: 2015-01-05; 收到修改稿日期: 2015-03-06

基金项目: 国家自然科学基金(51172221, 51472227); 科技部重大仪器专项基金(2011YQ140145)

National Natural Science Foundation of China (51172221, 51472227); Major Program of Scientific Instrument and Equipment Development of China (2011YQ140145)

作者简介: 刘钊(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: sishuiwuheng@vip.qq.com

通讯作者: 包亦望, 教授. E-mail: ywbao@ctc.ac.cn

用环境下, 需要石英玻璃在高温下具有出色的抵抗变形能力。因此, 必须在应用之前对其高温环境下的弹性模量做出评价^[4]。

玻璃在室温下的弹性模量有许多评价方法^[5-6], 按其原理不同可分为静态法和动态法^[7]。静态法除常用的三点弯曲法外, Chang 等^[8]曾用四点弯曲法评价玻璃密封胶的弹性模量, 但静态法在高温下会引起较大误差, 难以精确测试玻璃标准梁试件的高温变形。动态法包括脉冲激励和超声波测试方法等。Saddeek^[9]曾用超声技术测定了硼锂氧化物玻璃的弹性模量。然而这类方法只能测试矩形截面的标准梁试件的弹性模量, 无法用于玻璃管材或环材的弹性模量测试。

为了实现石英玻璃管弹性模量的精确评价, 本实验室曾提出缺口环法^[10-11], 即利用缺口环能够放大玻璃试件弯曲位移的特性, 改进了石英玻璃管弹性模量的测试方法。但缺口环法同样无法实现高温下变形的精确测量, 因为试验机的横梁位移无法代替材料的真实变形, 而高精度位移测量仪(如引伸计等)又无法在高温炉中使用, 因而还需探索结合其他方法对高温变形做出精确测量。

相对法可通过与参照物比较, 利用相对比值获得所需参数^[12-13]。本研究在前期探索的基础上, 再结合相对法对高温条件下缺口环的变形加以校正, 准确地得到缺口环的高温载荷-变形关系, 从而计算出相对精确的高温弹性模量。

1 基本原理

1.1 缺口环法评价室温模量的原理

在缺口环法中, 待测样品被加工成具有水平缺口的圆环(如图 1)。在缺口环上施加竖直向下并与缺口环圆心共线的压缩荷载 P , 利用缺口环受力后变形量比弯曲梁大得多且容易测试的优点, 可以精确获得脆性管材的弹性模量。

当缺口环在弹性变形范围内, 其弹性模量可按包亦望等^[10]推导的线弹性模型公式计算:

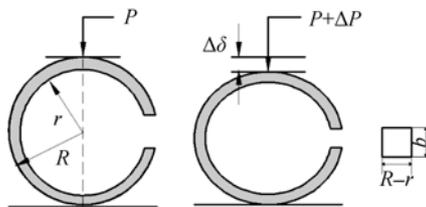


图 1 缺口环加载前及加载过程中的变形示意图
Fig. 1 Schematic of split ring before and after loading

$$E = \frac{3\pi}{4000b} \times \frac{\Delta P}{\Delta \delta} \times \frac{(R+r)^3}{(R-r)^3} \quad (1)$$

其中, E 为弹性模量, GPa; ΔP 为载荷增量, N; $\Delta \delta$ 为对应的位移增量, mm; R 、 r 和 b 分别为缺口环试件的外半径、内半径和轴线长度, mm。在本研究中, 施加载荷不超过其断裂载荷的一半。

1.2 相对法校正缺口环高温变形原理

采用一个与缺口环试件大小相同的刚性实心圆板作为对比试件。在完全相同条件下对缺口环试件和对比圆板分别施加载荷 P (如图 2), 得到两个不同的横梁位移 $\Delta \delta$ 与 $\Delta \delta'$ 。由于加载量很小, 刚性圆板自身的变形可以忽略不计。那么 $\Delta \delta'$ 就代表高温下横梁位移的系统误差, $\Delta \delta$ 与 $\Delta \delta'$ 之间的差值就代表高温下试件的真实变形, 记为 $\Delta \delta^* = \Delta \delta - \Delta \delta'$ 。用 $\Delta \delta^*$ 替代公式(1)中的 $\Delta \delta$, 即可得到高温下的弹性模量:

$$E = \frac{3\pi}{4000b} \times \frac{\Delta P}{\Delta \delta^*} \times \frac{(R+r)^3}{(R-r)^3} \quad (2)$$

2 实验方法

2.1 样品准备

本研究所用石英玻璃管为人工合成石英玻璃, SiO_2 含量 $\geq 99.95\%$, 密度为 2.26 g/cm^3 , 外径为 48 mm, 内径为 43 mm。从石英玻璃管上切下 6 个宽度为 $(8 \pm 0.3) \text{ mm}$ 的圆环试件, 对横截面进行研磨抛光处理, 再切出一个缺口, 其宽度为 $(10 \pm 0.3) \text{ mm}$ 。对比试件采用直径为 48 mm, 厚度为 8 mm 的氧化铝圆板。用游标卡尺测量缺口环试件外半径 R 、内半径 r 以及轴线长度 b 。

为了解石英玻璃样品的高温相变对其弹性模量和变形的影响, 另取部分石英玻璃圆环磨成粉末, 用于差示扫描量热分析(DSC 型号: STA 449 F3)。

2.2 高温下弹性模量试验

本试验选用三思公司生产的温度-载荷耦合试验机(型号: CMT-5204), 力学加载传感器的精度为

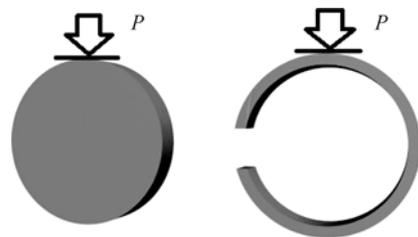


图 2 对比圆板与缺口环试件的加载示意图
Fig. 2 Schematic of contrast disk and split ring sample before loading

0.5%，加热系统为硅钼棒加热炉，最高可升至 1400℃。炉内的夹具和压棒均为碳化硅陶瓷材料，在恒定温度下均不发生膨胀变形。

将缺口环试件按要求放入加热炉中，从室温(17℃)依次升至 600、800、900、1000、1100、1200℃，升温速率为 8℃/min，在每一个设定温度保温 15 min 后加载至 15 N(加载 6 次取均值)，记录试件的位移增量，即 $\Delta\delta$ ；然后对氧化铝圆板进行完全相同的加载试验，记录对应的位移增量，即 $\Delta\delta'$ ，并得到校正后的位移增量，即 $\Delta\delta^* = \Delta\delta - \Delta\delta'$ ；将得到的 $\Delta P / \Delta\delta^*$ 及试件尺寸代入公式(2)中，即可算出该石英玻璃管在各个温度的弹性模量。若试件从室温至高温试验结束后不再使用，称为单次升温加载试验；若试件在试验后未变形，并用于二次或多次测试，则称为多次升温加载试验。

3 结果与讨论

3.1 差示扫描量热分析(DSC)

图3的DSC曲线显示，温度超过(1086±49)℃时曲线向吸热方向平移，表明石英玻璃已达到玻璃转变点 T_g ，石英玻璃在此温度以上受力开始出现塑性变形^[14]；温度在(1211±21)℃有一个明显的放热峰，说明石英玻璃出现晶型转变，此时受力会出现蠕变^[15-16]。

3.2 高温模量分析

本试验弹性模量的计算力值区域为 8~14 N。以图4中 1000℃的缺口环试件为例，在 8~14 N 内载荷一位移曲线呈线性状态，使得计算出的石英玻璃管弹性模量偏差较小。

3.2.1 单次升温加载的弹性模量分析

图5为单次升温加载的弹性模量曲线。根据该

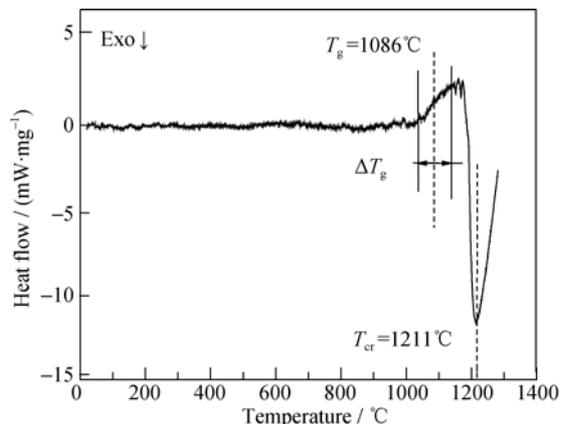


图3 石英玻璃粉末的差示扫描量热曲线
Fig. 3 DSC curve of quartz glass powder

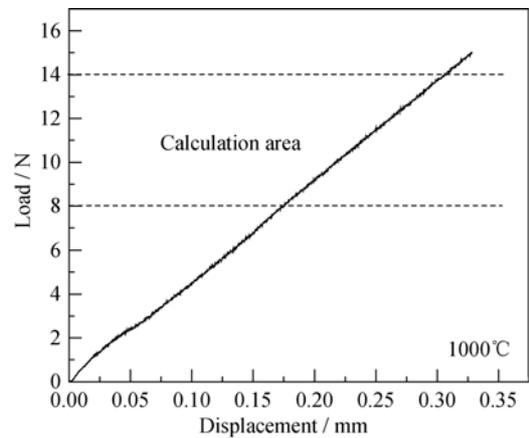


图4 石英玻璃缺口环试件在 1000℃的载荷-位移曲线
Fig. 4 Load-displacement curve of quartz glass split ring sample at 1000℃

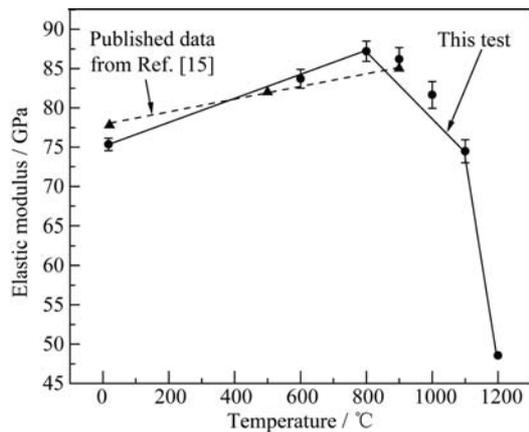


图5 本试验及资料^[15]记载的石英玻璃缺口环试件单次升温加载的弹性模量
Fig. 5 Elastic modulus of quartz glass split rings heated and loaded by one time from this test and published data from quartz glass^[15]

曲线可将石英玻璃管的高温弹性模量分为三个阶段：1) 室温(75.35 GPa)至 800℃，弹性模量随温度线性上升，在 800℃达到峰值 87.20 GPa；2) 800℃至 1100℃，弹性模量缓慢下降，1100℃时的弹性模量为 74.47 GPa，与室温下相持平；3) 1100℃至 1200℃，弹性模量快速下降，1200℃时的弹性模量为 48.87 GPa，只有约室温下的 60%，并出现蠕变，此时的弹性模量意义不大。

第一阶段，其特征与普通平板玻璃弹性模量一直下降的趋势相反。由于平板玻璃的热膨胀系数较大，升温后离子间相互作用减弱导致弹性模量下降。而石英玻璃管的弹性模量之所以上升归因于两点：1) 石英玻璃的热膨胀系数极小，为平板玻璃的 1/14，造成弹性模量下降的因素不复存在；2) 石英玻璃的微观结构比较疏松。平板玻璃在室温下的密

度为 2.50 g/cm^3 , 而石英玻璃只有 2.26 g/cm^3 。说明同为 Si-O 键的石英玻璃含有较多空穴, 升温后因硅氧四面体间隙及 Si-O-Si 键角的减小而变得更致密, 弹性模量也因此增大^[17]。

第二阶段, 石英玻璃管在 800°C 以上时内部结构已最优化, 弹性模量不会增长, 反而随粘度的减小而缓慢下降。在此阶段, 石英玻璃管还可以保持室温下的刚度进行各种高温实验。

第三阶段, 1100°C 以上时石英玻璃管弹性模量快速下降, 在 1200°C 时已变为粘弹性材料。除了粘度继续下降这一因素外, 在 $(1211 \pm 21)^\circ\text{C}$ 石英玻璃开始出现晶型转变, 热力学上更稳定的方石英晶体在其界面及内部缺陷处析出^[18-20], 这会加速石英玻璃粘度减小, 反应在宏观层面即为弹性模量的快速下降。如果析晶层较深, 石英玻璃在冷却过程中还会发生破裂。因此石英玻璃管的单次负载使用温度不宜超过 1100°C 。

图 5 中数据来自 6 个试件的平均值, 从室温至 1200°C 每个温度点测试的弹性模量统计误差均 $\leq 2 \text{ GPa}$, 说明校正后的缺口环法高温下测试弹性模量具有较好的可重复性; 与其他资料记载的石英玻璃的高温弹性模量比较^[15], 本方法在 900°C 前测得的弹性模量值基本保持一致, 说明本研究所作计算方法准确可靠。不仅如此, 缺口环法结合相对法后还能测至石英玻璃荷重软化温度时的弹性模量, 更真实地反应出石英玻璃管弹性模量随温度变化的规律。不难看出, 校正后的缺口环法具有较高的准确性和可重复性, 是一种评价石英玻璃管高温弹性模量的有效、可行的方法。

3.2.2 多次升温加载的弹性模量分析

图 6 为 3 次升温加载的弹性模量, 可以看出其变化规律与图 5 的前两阶段一致, 即都在 800°C 时达到峰值。不同的是每次升温加载后的弹性模量较前次相比会有小幅下降, 室温平均下降 0.68 GPa , 高温平均下降 2.78 GPa 。经过多次升温加载冷却, 石英玻璃原本较为疏松的内部结构已致密化。虽然室温至 800°C 的弹性模量仍呈现逐渐增长, 但增长幅度有限。可以预测: 该石英玻璃管在 1000°C 内多次升温加载后的弹性模量变化将趋于平缓, 且与室温下保持同一水平。因此石英玻璃管的多次负载使用温度不宜超过 1000°C 。

3.3 高温变形分析

图 7 为不同温度下缺口环试件加载后受力方向的外径对比图。从(a)至(e)可以看出, 1000°C 以下加载前后的缺口环试件外径保持一致, 说明此时受力

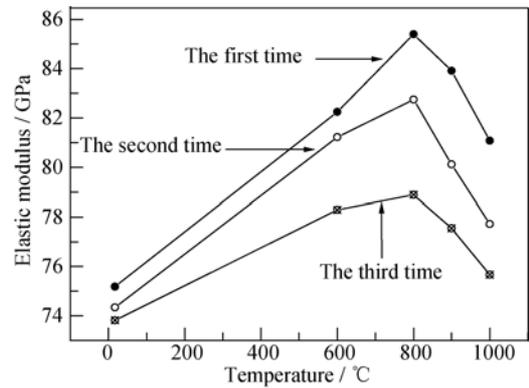


图 6 石英玻璃缺口环试件三次升温加载的弹性模量
Fig. 6 Elastic modulus of quartz glass split ring heated and loaded at the first to the third time

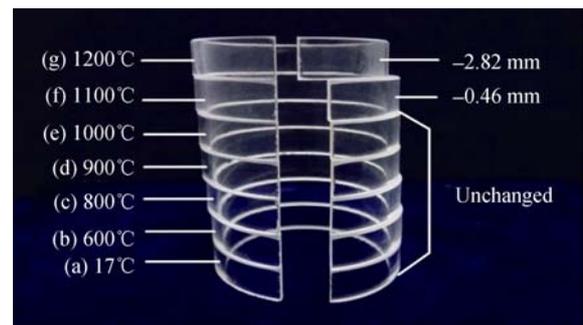


图 7 石英玻璃缺口环在不同温度加载后的外径变化照片
Fig. 7 Photograph of different quartz glass split rings, showing diameter changes after tests at different temperatures

变形皆为弹性变形; (f) 为 1100°C 加载后的试件, 其受力方向的外径有 0.26 mm 的缩短, 如果这是每次加载变形的累积, 即单次加载平均出现 0.043 mm 的不可恢复变形, 这占单次总加载量 0.32 mm 的 13.4% 。此时石英玻璃管已处于玻璃转变点以上, 受力后开始出现塑性变形, 且其比例随着温度升高而增大; (g) 为 1200°C 加载后的试件, 受力方向处的外径相比加载前缩短 2.82 mm , 即单次加载平均出现 0.47 mm 的不可恢复变形, 这占单次总加载量 0.82 mm 的 57.3% 。由于粘度继续下降及析晶等原因, 缺口环试件受力后开始出现蠕变并产生更多塑性变形^[21], 这与图 5 中弹性模量的快速下降相吻合。因此若要在 1200°C 使用石英玻璃管, 应尽量保证其不受力, 否则外加荷载会对石英玻璃管造成不可恢复的变形损伤。

4 结论

1) 用相对法消除系统误差后可直接由横梁位移获得高温试件变形, 其结果准确可靠, 简便快捷, 保

证了缺口环法对高温下弹性模量评价的可靠性,有望应用于其他脆性管材高温下的弹性模量表征与评价。

2) 用校正后的缺口环法测试石英玻璃管的弹性模量,从室温(75.35 GPa)开始随着温度升高而增大,在 800℃时达到最大值(87.20 GPa);而后随温度升高而下降,在 1100℃时与室温下的相持平,此时温度已超过石英玻璃转变点,受力后开始出现塑性变形;当温度超过 1200℃时,由于析晶导致粘度快速下降,石英玻璃管成为粘弹性材料,产生蠕变及更多塑性变形。

3) 根据本次试验结果,石英玻璃管多次负载使用时,温度不宜超过 1000℃,单次负载使用温度不宜超过 1100℃,而在 1200℃及更高温度下,石英玻璃管已不能作为耐高温结构材料使用。

参考文献:

- [1] LI HAI-BIN, HU LI-LI, LIN WEN-ZHENG, *et al.* Study on properties of cerium-doped silica glass tube for xenon flash lamp. *Chinese Journal of Lasers*, 2004, **31(6)**: 654–658.
- [2] FENG YUN-SONG, LI XIAO-XIA. ANSYS numerical simulation of temperature field in silica glass irradiated by pulsed laser. *Physical Experimentation*, 2012, **32(2)**: 35–38.
- [3] CHEN QIAN-YI, LIU KAI-XIN, LIU DONG-WEI. Numerical simulation and analysis of hypervelocity impact in silica glass. *Spacecraft Environment Engineering*, 2009, **(26)**: 5–8.
- [4] QIU ZHONG-JUN, YI PING, LU CUI, *et al.* Mechanical property analysis of modified quartz glass. *Journal of Materials Science and Engineering*, 2013, **31(1)**: 6–10.
- [5] CHI YU-SHAN, SHEN JU-YUN, CHEN XUE-XIAN, *et al.* Elastic moduli of MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-Y₂O₃ glass. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(3)**: 475–479.
- [6] WAN DE-TIAN, BAO YI-WANG, LIU XIAO-GEN, *et al.* Analysis of elastic modulus on evaluation and influence in glass materials. *Doors and Windows*, 2012**(8)**: 31–35.
- [7] SAWPAN M A, MAMUN A A, HOLDSWORTH P G, *et al.* Quasi-static and dynamic mechanical elastic moduli of alkaline aged pultruded fibre reinforced polymer composite rebar. *Materials and Design*, 2013, **46**: 277–284.
- [8] CHANG H T, LIN C K, LIU C K. High-temperature mechanical properties of a glass sealant for solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 2009, **189(2)**: 1093–1099.
- [9] SADDEEK Y B. Study of elastic moduli of lithium borobismuthate glasses using ultrasonic technique. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, **357(15)**: 2920–2925.
- [10] WAN D T, BAO Y W, LIU X G, *et al.* Evaluation of elastic modulus and strength of glass and brittle ceramic materials by compressing a notched ring specimen. *Advanced Materials Research*, 2011, **177**: 114–117.
- [11] BAO YI-WANG, WAN DE-TIAN. New evaluation techniques for determining mechanical properties of structural ceramics in special circumstances. *Science China Press*, 2015, **60(3)**: 246–256.
- [12] BAO Y W, ZHOU Y C, BU X X, *et al.* Evaluating elastic modulus and strength of hard coatings by relative method. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **458(1/2)**: 268–274.
- [13] WAN D T, ZHOU Y C, BAO Y W. Evaluation of the elastic modulus and strength of unsymmetrical Al₂O₃ coating on Ti₃SiC₂ substrate by a modified relative methodology. *Materials Science and Engineering A*, 2008, **474(1/2)**: 64–70.
- [14] JIANG QING, ZHAO MING, LV XIAO-XIAO. Glass transition temperature of Zr₆₅Al_{7.5}Ni₁₀Cu₁₅Co_{2.5} alloys. *Chinese Journal of Materials Research*, 1997, **11(2)**: 187–190.
- [15] 王玉芬, 刘连城. 石英玻璃. 北京: 化学工业出版社, 2007: 3–4.
- [16] SOURI D. FRAGILITY, DSC and elastic moduli studies on tellurite-vanadate glasses containing molybdenum. *Measurement*, 2011, **44(10)**: 1904–1908.
- [17] DING YUAN-FA, ZHANG YUE, ZHANG FAN-WEI, *et al.* Molecular dynamics study for the thermal expansion of vitreous silica at high temperatures. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36(2)**: 331–333.
- [18] XU CHANG-MING, WANG SHI-WEI, HUANG XIAO-XIAN, *et al.* Crystallization and amorphization of cristobalite. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22(4)**: 576–582.
- [19] LIU CHUN-FENG, JIA DE-CHANG, ZHOU YU, *et al.* Crystallization behavior of silica glass. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, **34(1)**: 613–616.
- [20] 孟政. 玻璃熔块在不同温度下粘度和析晶行为研究. 济南: 山东轻工业学院硕士学位论文, 2010.
- [21] 鲁志斌. 金属玻璃的塑性变形、玻璃转变以及对玻璃转变温度的预测. 兰州: 兰州大学博士学位论文, 2009.