

文章编号: 1000-324X(2007)03-0423-04

第三组分对制备莫来石纤维的影响

姚树玉¹, 陈蕴博², 崔洪芝¹, 刘立强¹, 王淑峰¹

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 青岛 266510; 2. 北京机电研究所, 北京 100083)

摘要: 在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中, 分别加入 FeO 、 MgO 、 Na_2O 等组分, 采用熔融拉丝工艺制备了莫来石连续纤维; 通过 X 射线衍射分析、扫描电镜及能谱等分析, 研究了莫来石纤维的形成过程及机理. 实验表明: 这种工艺能够制备组织形态为针状的莫来石纤维. 讨论了采用玻璃纤维坩埚拉丝工艺制备莫来石纤维的可行性, 为莫来石连续纤维的工业化推广提供了新的途径.

关键词: 莫来石; 纤维; 制备; 熔融拉丝法

中图分类号: TB343 **文献标识码:** A

Influence of Third Component on Preparing Mullite Fibers

YAO Shu-Yu¹, CHEN Yun-Bo², CUI Hong-Zhi¹, LIU Li-Qiang¹, WANG Shu-Feng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China; 2. Beijing Research Institute of Mechanical & Electrical Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Mullite continuous fibers were prepared in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system by separately adding FeO , Na_2O and MgO with a melt/drawing method. The forming mechanism of mullite was investigated by using SEM, XRD and SEM-EDS. The results show that the mullite fibers with a needle structure can be prepared from the method. This is a new approach of preparing mullite continuous fibers in industry which comes from producing glass fibers process with a crucible.

Key words mullite; fiber; prepare; melt/drawing

1 引言

莫来石为铝硅酸盐矿物, 具有耐火度高、抗热震性好、抗化学侵蚀、抗蠕变、荷重软化温度高、体积稳定性好、电绝缘性强等特性^[1], 是理想的高级耐火材料, 被广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、化学、电力、国防、燃气和水泥等工业. 莫来石属斜方晶系、成柱状或针状晶体, 是 Al_2O_3 与 SiO_2 二元相图中唯一稳定的高共价化合物. 虽然莫来石本身的抗热震性能好, 但是在常温下, 普通的莫来石材料就暴露出韧性低、耐蚀性差等弱点. 因而研究莫来石陶瓷纤维的制备具有重要的意义.

为制备连续陶瓷纤维, 通常有两条基本指导思想^[2]: 一是直接利用目标陶瓷材料为起始原料, 在玻璃态高温熔融纺丝冷却固化而成, 或通过纺丝助剂的作用纺成纤维经高温烧结而得; 二是利用

含有目标元素并且裂解可得目标陶瓷的先驱体 (可以是无机先驱体, 也可以是有机聚合物先驱体), 经干法或湿法纺得纤维高温裂解而成. 应用前一种思想制备陶瓷纤维的主要有熔融拉丝法等, 而应用后一种思想制备陶瓷纤维的主要有溶胶 - 凝胶法等. 溶胶 - 凝胶法制备莫来石纤维具有高纯、均匀的特点, 但溶胶 - 凝胶法制备的胶体在脱去溶剂时, 由于表面张力的存在使凝胶发生收缩, 材料内部易因收缩应力而形成微裂纹等问题. 因此很多学者, 探讨采用高温熔融法制备莫来石陶瓷纤维的可行性, 如 Gilhart Jack Samu^[3] 在一个高温炉内放置了两个间隙可调的平行电极, 以控制炉内温度在 $2000\sim 2500^\circ\text{C}$, 通电混合料熔化后在一个难熔入口处进行吹风, 以制备难熔的陶瓷纤维; Zhijun Xiao^[4] 设计了 “Inviscid melt-spinning(IMS)” 工艺, 进行了在熔融 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系中制备莫来石纤维

收稿日期: 2006-05-26, 收到修改稿日期: 2006-08-07

基金项目: 科技部国际合作重点项目 (2005DFA70480)

作者简介: 姚树玉 (1971-), 男, 博士, 副教授. E-mail: shuyu_yao1971@163.com

温时, 析晶过程由式子表示为: $L + A_3S_2 \rightarrow F_2A_2S_5$, 莫来石继续被转熔, 直至下一个无变量点。

理论上, 熔体冷却至 Q 点时, 如果快速冷却, 以至于后面的反应不能进行, 使剩余液相最终转变为玻璃相, 最后的组织为: 莫来石相和少量的玻璃相。

实际上, 纤维制备需要一个过程, 最后熔体凝固时温度可能处于无变量 Q 点温度以下, 所以发生双转熔反应, 组织中出现少量的 $F_2A_2S_5$ 相, 如图 3(a) 所示; 衍射图中没有出现 SiO_2 相, 是因为试样中的 SiO_2 被转熔完毕, 即固相组成已到达图 1 中的 B 点。图 3(b) 是同样成分的试样在增加冷却速度的情况下, 即熔体在 Q 点温度以上完全冷却凝固后所获得的 XRD 图谱, 此时组织只有单一的莫来石晶相。

2.2.2 SEM-EDS 分析

图 4 是利用电子探针 X 射线显微分析仪 (Electron Probe X-ray Microanalyzer, EPMA) 获得样品的 SEM-EDS 结果, $Al/Si=2.84$, 非常接近莫来石的理

论比值 2.89, 与图 3 中 XRD 的结果一致, 从而进一步证明了组织中的晶相为莫来石; C 元素的出现是由于试样表面喷碳处理的结果。SEM 图片显示莫来石相的形态为针状, 这与文献 [8] 中叙述的一致。图 5 为制备的 $\phi 7\mu m$ 纤维的外形, 表面较为光滑; 在 20% 的氢氟酸溶液浸泡, 沥滤出低熔点的玻璃相中后, 纤维的外形基本上没有变化, 表明莫来石的骨架依然是连续的。

3 其他体系

在 $Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 或 MgO 等三元相图中, 使初始配料点的成分落在相图的莫来石相区, 当该体系从熔融状态开始冷却时, 也是先析出莫来石晶相, 且初生莫来石相在熔体温度降低的过程中, 最终被转熔以至消失。若在莫来石被转熔点温度以上对熔体进行拉丝, 采用上述的实验方法, 也能够获得含有莫来石及少量玻璃相的纤维。图 6 为 $Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$ 体系中制备试样的莫来石组织形貌, 为细小的针状。

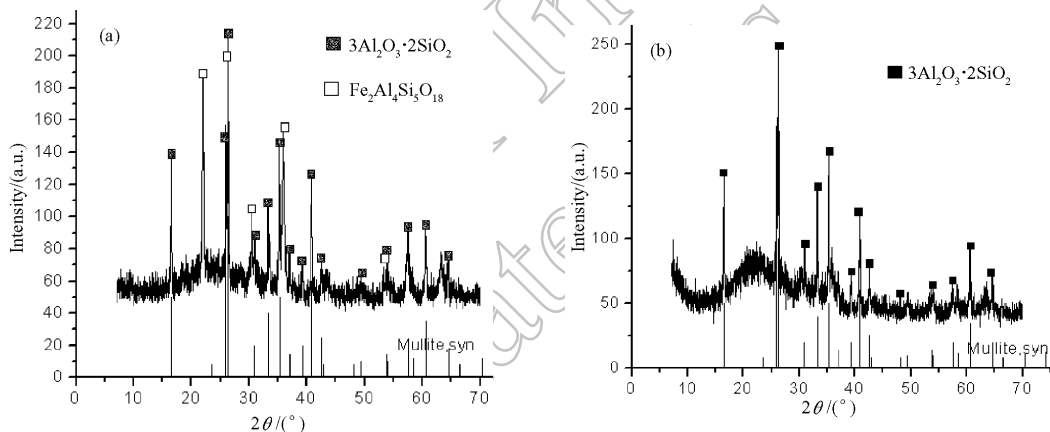


图 3 试样的 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of samples

(a) Slow cooling speed; (b) Fast cooling speed

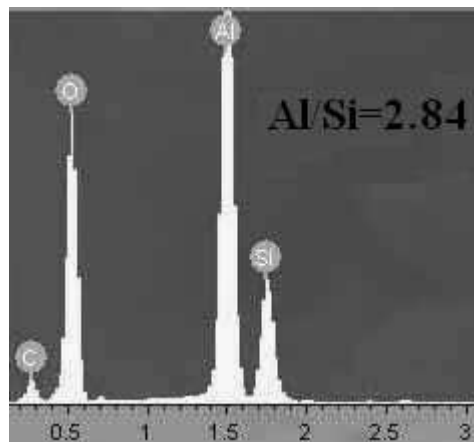
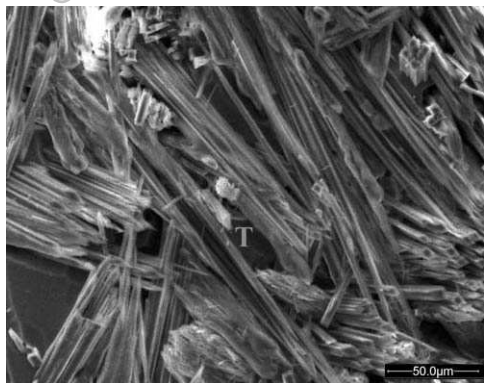


图 4 样品的 SEM 照片及 EDS 分析结果

Fig. 4 SEM-EDS analysis of the sample

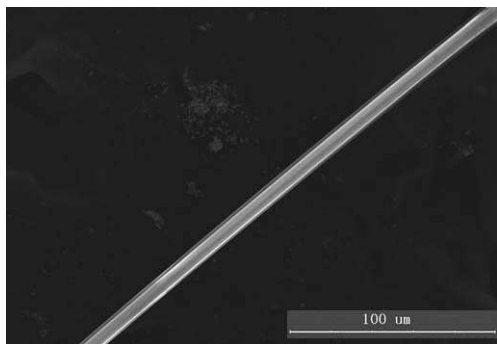
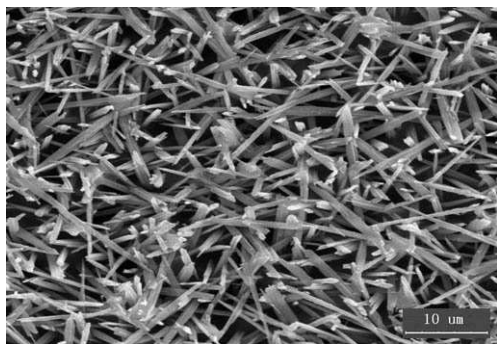


图 5 莫来石纤维形貌

Fig. 5 Shape of the mullite fiber

图 6 样品 Na₂O 的 SEM 图像Fig. 6 SEM micrograph of sample Na₂O

4 展望

由于莫来石熔点较高,对熔化设备及成纤设备的要求也较高;且其粘度较低,成纤性能也不好。在 Al₂O₃-SiO₂ 体系中,由于第三组元的加入,改变了体系的熔点及粘度,因此在合适的温度、粘度等工艺参数下,理论上可以借用玻璃纤维的坩埚拉丝工艺,制备莫来石连续纤维,为莫来石陶瓷纤维的工业化推广,不仅提供了新的途径,而且提供了可能。设计的坩埚拉丝工艺如图 7 所示,加热炉内放入所需原料进行熔化,根据杠杆定律,使初始配料点的成分落在三元相图的莫来石相区,且在保证体系熔融的情况下使熔体中的莫来石含量尽量高;熔融的液体进入铂金漏板,漏板的温度在莫来石转熔温度点附近,该漏板需要一个额外电源以保证其恒温;熔体从加热炉进入漏板过程中,不断地析出莫来石相;由于纤维制备过程是一个急冷过程,所以转熔点温度以下的剩余液相来不及发

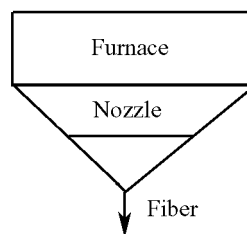


图 7 坩埚拉丝工艺示意图

Fig. 7 Sketch of preparing fiber from a crucible
生转变,最终转变为玻璃态相,因而制备的纤维组织由莫来石及玻璃相组成。

5 结论

采用熔融法,从 SiO₂-Al₂O₃-FeO 体系中能够制备纤维, XRD 及 SEM-EDS 分析表明该纤维的主晶相为莫来石,纤维中莫来石的含量与冷却速度有一定的关系,莫来石的组织形态为针状或柱状。

在 20% 的氢氟酸溶液浸泡后,莫来石纤维的骨架依然是连续的。

在 Al₂O₃-SiO₂-Na₂O 或 MgO 等体系中,也能够获得含有莫来石及少量玻璃相的纤维。

理论上可以借用玻璃纤维的坩埚拉丝工艺制备莫来石连续纤维,为莫来石陶瓷纤维的工业化推广提供新的途径。

参考文献

- [1] Kaya C, Gu X, Al-Dawery I. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2002, **3**: 35-44.
- [2] 楚增勇, 王 军, 宋永才, 等 (CHU Zeng-Yong, *et al*). 高科技纤维与应用 (Hi-Tech Fiber & Application), 2004, **29** (2): 39-45.
- [3] Gilhart Jack Samu. Highly refractory ceramics fibre blowing. European patent, ES8307688. 1983.
- [4] Xiao Zhijun, Brian S. Mitchell, *et al*. *Materials Letters*, 1998, **37**: 359-365.
- [5] Rüschler C H, Mileiko S T, Schneider H. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**: 3113-3117.
- [6] 周玉编著. 陶瓷材料学, 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2004. 136-137.
- [7] 周亚栋编著. 无机材料物理化学, 第 1 版. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994. 66-82.
- [8] 孟 霞, 张旭东, 何 文, 等 (Meng Xia, *et al*). 硅酸盐通报 (Bulletin of the Chinese Ceramic Society), 2004, (5): 79-82.