

文章编号: 1000-324X(2002)04-0725-06

注浆成型 SiC 多孔陶瓷的工艺和性能研究

张 锐^{1,2}, 高 濂¹, 程国峰¹, 郭景坤¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所国家重点实验室, 上海 200050; 2. 郑州大学材料工程学院, 河南 450002)

摘 要: 选用 SiC 颗粒作为多孔陶瓷的骨料材料, 长石、石英、粘土组成的低共熔混合物形成晶界玻璃相结合剂, 活性炭作为成孔剂, 采用注浆成型工艺, 对多孔陶瓷的性能进行了研究. SiC 骨料颗粒的 Zeta 电位等电点对应的 pH 值为 5.2, 注浆浆料的 pH 值在 8~12 的范围内具有很好的流动性和稳定性; 烧成温度的提高, 使 SiC 多孔陶瓷的气孔尺寸分布范围缩小, 但基本孔径不变; 晶界玻璃相的高温粘性流动在 SiC 晶粒之间形成“桥梁”结构, 提高了两者之间的粘结能力; 高温下, SiC 颗粒的氧化产物参与晶界反应, 生成新的针状莫来石相, 使 SiC 多孔陶瓷的强度出现异常提高.

关 键 词: SiC; 注浆成型; 工艺; 性能

中图分类号: TF124 **文献标识码:** A

1 引言

多孔陶瓷具有十分广泛的实际应用前景, 如用作熔融金属或热气体的过滤器, 医学临床的病菌等微生物过滤, 超滤分离血清蛋白; 化学反应过程的过滤膜; 催化剂或酶的载体等^[1~3]. 按照应用领域的不同, 可以将多孔陶瓷的作用分为截然相反的两个方面, 即: 将一种物质从另一种或几种介质相中分离, 这就是所谓的净化过程; 另一方面, 可以通过多孔陶瓷将一种介质同另一种或几种介质均匀、稳定的混合在一起, 即介质分散过程.

目前, 工业废气(包括汽车尾气)对环境的污染越来越严重, 对其进行净化处理越来越成为急需解决的问题. 传统的净化方法之一是对高温含尘废气进行水洗, 防止粉尘进入大气. 这种方法一方面浪费了大量的水资源和废气中所含的大量可利用的热能, 另一方面, 又造成了对水资源的二次污染. 相比之下, 过滤除尘是理想的净化方法. 可传统的玻璃纤维过滤材料无法承受高温腐蚀, 影响净化效果, 因此, 研究开发多孔陶瓷材料具有十分重要的现实意义. 而对于具有圆筒状或管状的多孔陶瓷来说, 成型工艺则是又一个实践关键——挤制成型工艺复杂, 成本高, 不利于推广. 因此, 如何采用简单、实用的方法制备多孔陶瓷材料直接影响着该领域的实际进展.

本研究选用强度高、耐磨性好、抗热冲击性能强的 SiC 作为多孔陶瓷的骨料材料, 通过注浆成型工艺研究, 获得了性能优良的多孔陶瓷管状过滤材料.

收稿日期: 2001-07-17, 收到修改稿日期: 2001-08-13

基金项目: 清华大学新型陶瓷和精细工艺国家重点实验室基金资助(X·GZ9910); 河南省自然科学基金; 河南省模具、材料及装备重点实验室基金

作者简介: 张 锐(1967-), 男, 讲师, 博士研究生. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn.

2 实验过程

选用 α -SiC 作为骨料材料, 其基本粒度约 $12\mu\text{m}$, 最大颗粒约 $28\mu\text{m}$, 最小颗粒约 $4\mu\text{m}$; 长石、石英、粘土组成的 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 低共熔混合物作为晶界结合剂, 在高温下熔融、流动, 将 SiC 颗粒粘结在一起; 活性炭作为成孔剂, 在高温下氧化, 形成气孔和气孔通道。

主要工艺过程包括: 对 SiC、长石、石英、粘土进行湿法球磨混合 4h(XM-2A 行星式球磨机), 加入 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaSiO_3 等电解质(解凝剂)和 5% 的聚乙烯醇(PVA)胶体溶液(调节浆料的粘度), 磁力搅拌陈腐 48h, 利用石膏模型进行浇注成型, 坯体经干燥后分别在 1160、1200、1240、1280、1320 $^{\circ}\text{C}$ 下进行常压烧成, 最高温度下保温 2h。

其中, 所选用的石膏模型的气孔率约 30%, 毛细孔径约 $3\mu\text{m}$; 浇注成型前对石膏模型进行清理, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 3h; 坯体干燥分别在 50 和 100 $^{\circ}\text{C}$ 两个温度下连续进行, 时间分别是 3h 和 2h, 以避免干燥引起的裂纹缺陷。

SiC 颗粒的 Zeta 电位通过 Zeta 电位仪测得(Zetaplus Brookhaven, NY)^[4]; 多孔陶瓷样品的开口气孔率、表观密度、气孔表面积、气孔尺寸及其分布通过压汞法测得(Poresizer 9320); 表面和断口形貌由扫描电子显微镜(LX-30 ESEM, Philips)和电子探针扫描电子显微镜观察(EPMA-8705); 强度测量采用三点弯曲法。

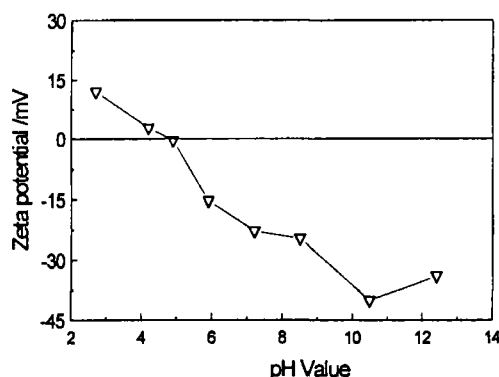


图 1 SiC 颗粒的 Zeta 电位随 pH 的变化曲线
Fig. 1 Changes in the Zeta potential of SiC particles versus pH values

3 结果和讨论

3.1 SiC 颗粒的 Zeta 电位

影响注浆成型的关键工艺过程之一是浆料的稳定性和流动性^[5]. 对于由 SiC 颗粒、长石颗粒、石英颗粒、粘土颗粒和活性炭组成的浆料, 由于不同组分的比重相差较大, 在共同分散在水中形成的悬浮液很容易分层, 从而影响浆料的成型特性. 根据有关颗粒分散技术报道^[6], 通过调节颗粒表面的电荷分布状况, 可以有效的改善颗粒的悬浮稳定性能, 而表面吸附电荷可以通过测量颗粒在不同 pH 浓度下的 Zeta 电位(ζ)来确定, ζ 可以根据式(1)的原理测得:

$$\zeta = C \cdot B \cdot \mu \cdot \lambda / I \quad (1)$$

式中: C , B 分别是与仪器有关的常数; μ 为极稀溶液的电泳淌度; λ 为溶液的电导率; I 为通过溶液的电流。

不同 pH 浓度下 SiC 颗粒的 Zeta 电位如图 1 示。

结果显示, SiC 颗粒等电点的 pH 值为 5.2, pH>8 时其 Zeta 电位远离了等电点, 此时, 颗粒具有比较好的分散性. 因此, 在实际制备过程中, 浆料的 pH 值控制在 8 和 12 之间, 保证了很好的浆料流动性和颗粒混合均匀性。

3.2 SiC 多孔陶瓷的气孔特性

图 2 是注浆成型 SiC 多孔陶瓷的 SEM 表面形貌。

图中显示, SiC 颗粒被结合剂均匀的粘结在一起, 形成多孔陶瓷的骨架结构, 样品表面存在大量的开口气孔, 同时可以观察到连续的气孔通道, 这些都有助于提高多孔陶瓷体内气孔的表面积。

对图 2 所示的样品进行压汞试验, 得到相应的开口气孔率、表观密度和气孔表面积分别如图 3, 图 5 所示。

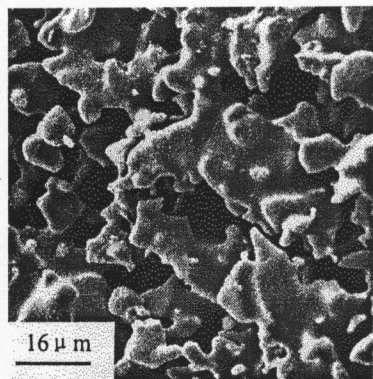


图 2 注浆成型 SiC 多孔陶瓷样品表面 SEM 扫描照片

Fig. 2 Surface morphology of the slip cast SiC porous ceramics by SEM

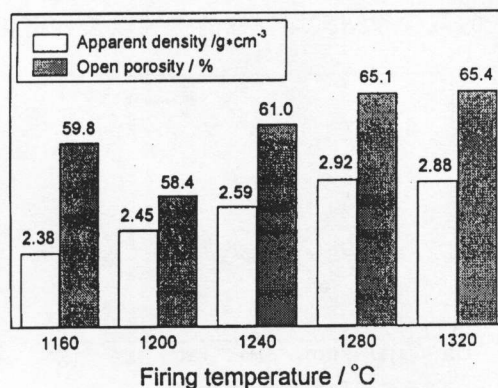


图 3 不同烧成温度下 SiC 多孔陶瓷的表观密度和开口气孔率

Fig. 3 Apparent density and open porosity of SiC porous ceramics under different firing temperatures

图 3 显示, 随着烧成温度的提高, SiC 多孔陶瓷的开口气孔率增大, 而表观密度也增大。这种异常变化与所选用的陶瓷结合剂的高温性能有关。

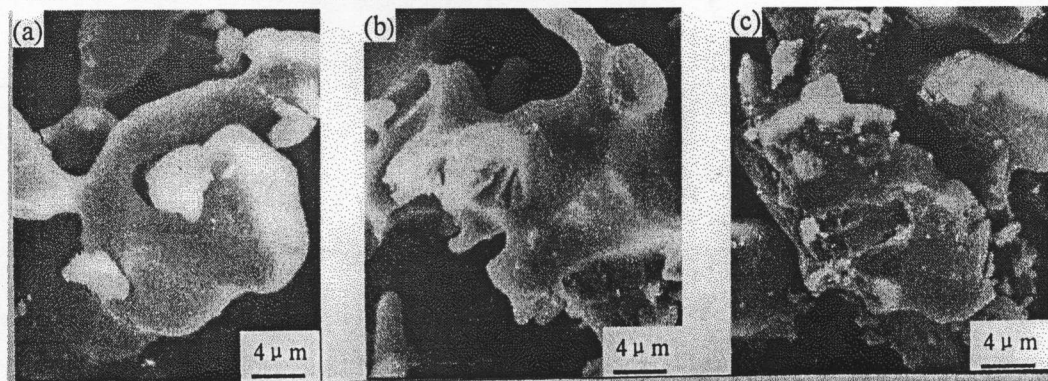


图 4 不同烧成温度 SiC 多孔陶瓷的电子探针扫描电子显微照片

Fig. 4 Photographs of SiC porous ceramics under different firing temperatures by EPMA

(a) 1280°C (surface); (b) 1280°C (fracture surface); (c) 1240°C (fracture surface)

对于由长石、粘土、石英组成的低共熔混合物, 大约在 1200°C 左右出现晶界相熔融。在 1160°C 下由于只在长石和粘土颗粒接触的局部区域存在液相, 陶瓷体内不存在晶界玻璃相的流动, 因成孔剂氧化挥发产生的气孔在样品表面形成开口气孔, 同时由于坯体成型过程中大量存在的残余气孔, 因此使样品呈现较高的开口气孔率, 但是由于坯体内玻璃相和骨料颗粒分布的不均匀性, 即烧结致密化过程不明显, 使得样品的表观密度很小; 随着温度的升高, 大量液相不断出现, 并随着熔融粘度的不断降低, 流动性逐渐增加, 从而使部分

毛细气孔被高温熔液堵塞,体内残余气孔排除的阻力增大,形成大量的闭口气孔,降低了陶瓷的表观密度,而同时表现为较低的开口气孔率;温度的进一步升高,液相粘度剧烈下降,流动性显著增强,逐渐填充残余气孔,并均匀分布在 SiC 颗粒周围,和 SiC 颗粒有机粘结合在一起,在 SiC 颗粒之间形成“桥架”结构,体内气孔(包括残余气孔)逐渐排出体外,从而形成立体网状分布的气孔通道,如图 4(a) 示,大大提高了开口气孔率;同时由于体内闭气孔的减少和结构均匀性的提高以及致密化程度增强,使得表观密度反而增大。

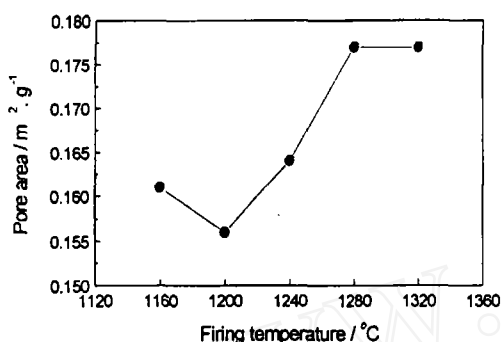


图 5 不同烧成温度下 SiC 多孔陶瓷的气孔表面积

Fig. 5 Pore area of the SiC porous ceramics prepared by different firing temperatures

图 4(a)、(b) 分别是 1280°C 下烧成的 SiC 多孔陶瓷的表面和断口形貌,可以清楚的看出晶界玻璃相在 SiC 晶粒之间形成的“桥架”结构和立体网状气孔通道,断裂发生在 SiC 晶粒与玻璃相“桥架”结构的结合点处;图 4(c) 是 1240°C 下烧成的样品断口形貌,显然,玻璃相分布不均匀,堵塞了部分气孔通道,且“桥架”现象不十分明显;断裂行为是 SiC 晶粒从玻璃相中拔出。

一般来讲,开口气孔率越大,有效的气孔表面积越大,图 5 中的结果与图 3 中的结果具有很好的对应关系. 即随着烧成温度的升高,样品的开口气孔率增加,而气孔表面积也相应增大。

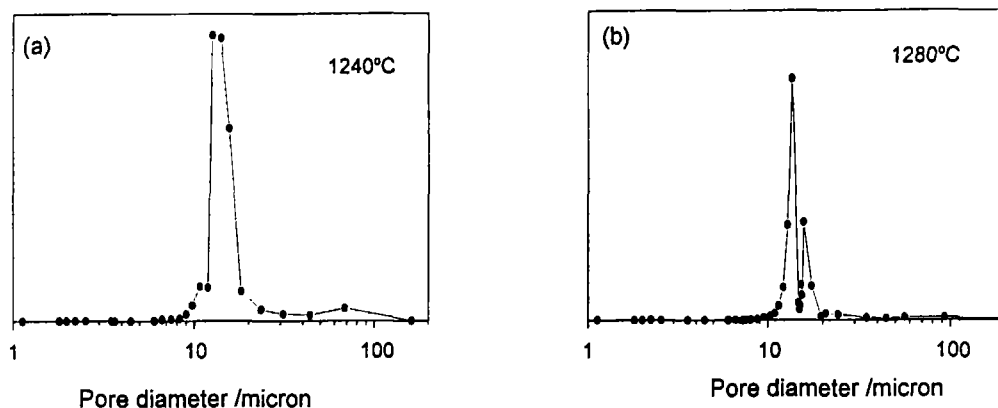


图 6 不同烧成温度下 SiC 多孔陶瓷的气孔尺寸分布

Fig. 6 Pore size distribution of the SiC porous ceramics by different firing temperatures

(a) 1240°C; (b) 1280°C

图 6(a)、(b) 分别是 1240 和 1280°C 下烧成的 SiC 多孔陶瓷的气孔尺寸分布曲线. 图中显示,两种烧成温度下,气孔的基本尺寸都集中在 14μm 左右; 1240°C 烧成时,气孔尺寸分布范围较大,最小孔径尺寸约 9μm,而最大气孔尺寸可以达到 100μm 以上,但所占比例非常小; 1280°C 烧成的样品中,气孔尺寸范围相对小得多,最小孔径约 12μm,最大孔径 < 25μm. 这种结果说明,温度的升高可以有效减小气孔的分布范围. 这种变化的原因同样是结合剂高温性能变化的结果。

如上所述,晶界玻璃相的高温粘性流动堵塞部分毛细孔道,同时在较大气孔处聚集,

从而减少较小和较大孔径的气孔数量, 使气孔尺寸分布范围减小; 而在较低的温度下, 由于玻璃相粘度较大, 流动性不强, 容易在局部偏聚, 造成体内成孔剂氧化释放的气体在排除体外时不断偏转、聚集, 从而出现一定数量的大气孔。

多孔陶瓷的基本气孔尺寸主要取决于骨料颗粒的粒度^[7], 实验中组成骨料的 SiC 颗粒的基本粒度约为 12 μm , 因此, 多孔陶瓷体内的气孔尺寸应当集中在 12 μm 左右, 实际的检测结果验证了这一论点。

3.3 SiC 多孔陶瓷的强度

理论表明, 多孔陶瓷的强度受陶瓷体内气孔率的影响^[8]:

$$\sigma_r = \sigma / \sigma_0 = \exp(-n \cdot P) \quad (2)$$

式中: σ_r 为多孔陶瓷的相对强度, σ_0 为致密样品的强度 (理论强度), P 为多孔陶瓷的气孔率, n 为比例常数, 与结合剂类型、高温熔融特性、晶界玻璃相与骨料颗粒之间的界面化学亲合性等因素有关, 一般为 5~7。

根据式 (2), 多孔陶瓷的强度随着气孔率的升高而指数降低, 结合图 3 中的气孔率变化, 通过理论计算, 随着烧成温度的升高, 气孔率增大, 强度应该显著降低; 然而, 实际的测试结果却出现了异常变化, 如图 7 所示。

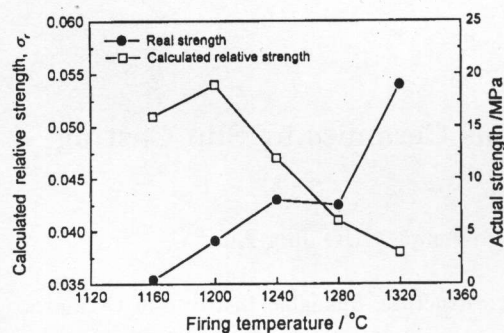


图 7 不同烧成温度下 SiC 多孔陶瓷的强度与理论计算值的偏差

Fig. 7 Abnormal changes in the strength of SiC porous ceramics versus firing temperatures

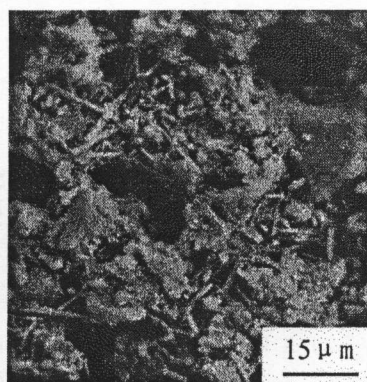


图 8 SiC 多孔陶瓷体内晶界玻璃相中的针状莫来石晶体 SEM 照片

Fig. 8 Photograph of the needle-like mullite crystals in the grain-boundary phase in the SiC porous ceramics

这种异常变化同样是晶界玻璃相的高温性能所造成的。根据上面的分析, 1200°C 以下烧成时, 由于晶界玻璃相不能充分流动, 造成陶瓷内部组分分布和结构不均匀, 尽管开口气孔率较小, 通过理论计算的强度值较高, 但实际的致密度很低, 气孔含量较高, 所以, 测得的强度并不高; 更高温度下, 晶界玻璃相流动性增加, 开口气孔率能真实反映实际的气孔率, 此时, 所计算的结果和实际结果才相一致, 如图中 1240~1280°C 期间的变化趋势; 但是, 烧成温度超过 1300°C 时, 尽管具有很高的气孔率, 实际强度却剧烈上升。这种变化是由于高温下 SiC 颗粒的氧化产物 SiO_2 参与了晶界反应, 析出新的针状莫来石晶体, 如图 8 所示, 提高了 SiC 颗粒与晶界玻璃相的局部结合强度, 从而提高了陶瓷体的强度; 另外, “桥架”结构使玻璃相与 SiC 晶粒的结合点数量和接触面积增加, 同样有利于强度的提高。

4 结论

研究选用的 SiC 骨料颗粒的 Zeta 电位等电点对应的 pH 值为 5.2, 注浆浆料的 pH 值在 8~12 的范围内具有很好的流动性和稳定性; 烧成温度的提高, 使 SiC 多孔陶瓷的气孔尺寸分布范围缩小, 但基本孔径不变; 晶界玻璃相的高温粘性流动在 SiC 晶粒之间形成“桥架”结构, 提高了两者之间的粘结能力; 高温下, SiC 颗粒的氧化产物参与晶界反应, 生成新的针状莫来石相, 使 SiC 多孔陶瓷的强度出现异常提高。

参考文献

- [1] Mary Anne Alvin, Thomas E Lippert, Jaye E Lane. *Ceram. Bull.*, 1991, **70**(9): 1481-1498.
- [2] Porous materials: expanding applications. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1992, **71**(12): 1770-1776.
- [3] 沈君权. 工业陶瓷, 1990, (1): 12-20.
- [4] Liu Yangqiao, Gao Lian, Yu Ling, et al. *J. Colloid & Interface Sci.*, 2000, **227**(1): 164-170.
- [5] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to ceramics*, 2nd edition, 1975, 8-15.
- [6] 孙 静, 高 濂, 郭景坤 (Sun Jing, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, **26**(5): 662-667.
- [7] 王连星, 宁青菊, 姚治才. 硅酸盐通报, 1998, (1): 41-45.
- [8] 薛明俊, 刘智恩, 沈 凯. 中国陶瓷, 1995, **31**(2): 17-20.

Fabrication and Properties of SiC Porous Ceramics by Slip Casting Process

ZHANG Rui^{1,2}, GAO Lian¹, CHENG Guo-Feng¹, GUO Jing-Kun¹

(1. State Key Lab of High Performance and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Department of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Henan 450002, China)

Abstract: The silicon carbide particles were employed as the skeleton material, while the mixture of feldspar and clay in eutectic composition to form the glassy grain-boundary phase serving as the binder to hold the SiC grains together, particulate carbon to be oxidized and generate pores. Slip casting process was investigated and some properties of the porous ceramics were discussed. The isoelectric Zeta potential point of the SiC particles corresponded to the pH value of 5.2, and the pH values of the slurry were controlled between 8 and 12 to provide the perfect stability and fluidity. The increase in the firing temperature decreases the range of the pore size distribution, with the principal pore diameter keeps relatively constant. The neck-bridging structure exists among the SiC grains due to the viscous flow of the grain-boundary phase at high temperatures, which helps to improve the binding behaviour. The oxidation product of SiC reacts with the grain-boundary phase, and leads to the precipitation of needle-like mullite crystals, which gives rise to the abnormal increase in the strength of the porous ceramics.

Key words SiC; slip casting; fabrication; properties