

高压均质技术对低熔点玻璃粉的细化及烧结性能的影响

张念椿, 熊俊军, 丁恩勇

(华南理工大学 高分子研究所, 广州 510641)

摘 要: 利用羧甲基纤维素(CMC)作为低熔点玻璃粉水分散液的防沉剂, 用高压均质机对玻璃粉进行细化处理, 使其粒度减小. 探讨了不同高压均质时间对玻璃粉的粒度大小和烧结性能的影响; 结果表明: 在相同的压强下 (50 MPa), 高压均质时间越长则玻璃粉粒度越小、粒度分布范围越窄, 其软化温度和烧结温度也越低. 因此可以利用高压均质技术来降低玻璃粉的粒度, 从而降低玻璃粉的软化温度和烧结温度.

关 键 词: 玻璃粉; 均质时间; 烧结性能; 粒度

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Effect of Refinement Process Condition and Sintering Property on the Low Melting Point Glass Powder by High-pressure Homogenization Technology

ZHANG Nian-Chun, XIONG Jun-Jun, DING En-Yong

(Institute of Polymer Material Science, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Using carboxymethyl cellulose (CMC) as an anti-settling agent of low melting point glass powder aqueous dispersion, the high-pressure homogenizer can refine glass powder particle to reduce their size. Different high-pressure homogenized time affected on glass powder's particle size and the sintering property. Under the same pressure (50 MPa) a longer high-homogeneous time gets smaller particle size and narrows particle size distribution. And the softening temperature and sintering temperature are also lower. The results show that the high-pressure homogenizer techniques can be used to reduce the particle size of the glass powder, so that the softening temperature and sintering temperature will be lowered.

Key words: glass powder; high-homogeneous time; sintering property; particle size

PbO-ZnO-B₂O₃ 是一个用途很广泛且易熔的玻璃粉系统, 可以作为封接材料或焊接材料应用于电真空技术、电子技术、各种显示器、太阳能集热管、激光器、磁性材料磁头、DVD 和微波炉等领域, 还可以作为釉和涂层覆盖在金属、陶瓷和玻璃等表面. 用于封接时, 除了力学、热学和化学等因素外, 还与玻璃粉的粒度、形貌、膏体的流动性和粘度等性质有关^[1]. 其中物料粒度的大小与熔化和软化温度紧密联系, 例如普通银的熔点为 960℃, 而纳米级银

熔点为 100℃左右^[2]. 细化或减小物料粒度常用的方法有球磨法、湿法超细粉碎法、高压均质法等. 球磨法是利用物理方法减少物料的粒度, 其细磨的关键设备是球磨机. Wang 等^[3]使用合适的球磨工艺, 用高能球磨法制备了非晶态 ZnO 包覆不同晶体尺寸的 Fe, 形成了核-壳纳米复合粒子; Zhang 等^[4]采用高能球磨法结合 SPS 技术制备出精细显微结构的 Al₂O₃-TiC 复合材料. 但高能球磨的噪音大、有效功较少、成本高, 并且不适宜加工粘性大、易结块或

收稿日期: 2011-09-08; 收到修改稿日期: 2011-11-28

基金项目: 国家自然科学基金(50873038, 21075043) National Natural Science Foundation of China (50873038, 21075043)

作者简介: 张念椿(1981-), 男, 博士研究生. E-mail: znc85@163.com

通讯作者: 丁恩勇, 教授. E-mail: eyding@scut.edu.cn

有较大腐蚀性的特殊物料。湿法超细粉碎和高压均质是借助于流体的流动性,使被加工物料尺寸减小到微米级甚至纳米级,且加工之后呈现均匀分散性的过程。

工业上经常用于细化物料的另一重要设备高压均质机,具有运转稳定、噪音小、清洗方便、机动灵活、可连续使用及可对物料进行超细分散或乳化等优点。其工作过程是用柱塞泵将被加工物料加压到一定压力,使其通过一个狭窄的间隙,流体中的分散相颗粒在间隙中被粉碎并混合均匀^[5]。物料在通过工作阀的过程中,在高压下产生强烈的剪切、撞击、空穴和湍流涡旋作用,使液态物料或以液体为载体的固体颗粒得到超微细化^[6]。高压均质技术是一种非常重要的细化分散技术,已广泛应用于食品、乳品、精细化工和生物技术等领域^[7]。

为了降低玻璃粉的软化温度,可以在玻璃粉中加入一些填料,还可以通过球磨细化玻璃粉来降低软化温度,从而实现低温烧结^[8]。然而高压均质机细化玻璃粉的水分散液易造成柱塞泵和均质阀阻塞,不利于生产和加工,本实验采用羧甲基纤维素(CMC)作为玻璃粉水分散液的防沉剂。CMC 是工业上常用一种纤维素,类似天然性胶体,如黄原胶也具有防沉效果,还有纤维素醚,羧甲基纤维素钠等都可以做防沉剂。CMC 在溶液中可使玻璃粉在水溶液中形成悬浊液,有利于高压均质机加工。本实验利用高压均质技术来细化玻璃粉物料,降低玻璃粉的软化温度,并研究了不同高压均质时间对玻璃粉特性的影响。

1 试验

1.1 试验设备及分析仪器

差示扫描量热仪(DSC),型号为 NETZSCH DSC 200PC; BS110S 型电子分析天平,德国赛多利斯科学仪器有限公司;高压均质机(上海东华高压均质机厂,型号为 GYB40-10S);纳米激光粒度仪(美国 BECKMAN COULTER,型号为 N5);扫描电子显微镜(SEM,德国 Zeiss 公司,型号为 EVO 18)。

1.2 样品的制备

高压均质时每次取玻璃粉(玻璃粉型号为 SHBF-150,密度为 7.2 g/cm^3 ,广州市新稀冶金化工有限公司)样品 5 g,首先用去离子水稀释浓度为 10wt%,再加入 5wt%羧甲基纤维素防沉剂,搅拌使其形成悬浊液,调节高压均质机的压强到 50 MPa,然后分别高压均质不同的时间,制备出各级玻璃粉样品。

将均质好的玻璃粉样品按一定的烧结曲线进行烧结,待冷却后用扫描电子显微镜观察其表面形貌。

1.3 试验工作参数

高压均质机的最高压强 100 MPa,功率 3 kW,额定流量 40 L/h,在 50 MPa,加工不同时间制备出不同级别的玻璃粉;利用差示扫描量热仪(BSC)测定玻璃粉的软化温度,以氮气作保护气,氮气的流速为 80 mL/min,坩埚材质为铝;高温烧结炉智能控制程序升温,型号为 MSAL-XRD2,升温速率为 $5^\circ/\text{min}$,最高使用温度为 1500°C ;扫描电子显微镜(Zeiss, EVO18)分辨率 3.0 nm,加速电压 0.2~30 kV,真空度 10~400 Pa。

2 结果与讨论

2.1 高压均质时间对玻璃粉粒度的影响

高压均质时间是影响粒子大小性能的重要参数,一般来说,将粗大颗粒物料均质细化至 $10 \mu\text{m}$ 是比较容易的,所需时间也比较短,但将 $10 \mu\text{m}$ 以下的颗粒球磨或均质至亚微米甚至纳米级的超细粉体,则球磨或高压均质时间要延长几倍甚至更长。随着球磨或高压均质时间的延长,均质效率逐渐下降,因此要合适的高压均质加工时间^[9]。为了验证高压均质时间和玻璃粉粒度的关系,本实验分别选取 0.5、1.0 和 1.5 h 均质时间进行了试验,玻璃粉平均粒度与高压均质时间的关系如图 1 所示。

从图 1(a)中可以看出,没有均质的玻璃粉粒度范围在 $1\sim 10 \mu\text{m}$,粒径大小不一,而且分布范围较宽,平均粒度为 $3 \mu\text{m}$ 。而经过 0.5 h 高压均质后,粒度发生了急剧的变化,玻璃粉的平均粒度由 $3 \mu\text{m}$ 降至 500 nm,如图 1(b),说明这段时间内玻璃粉很容易被细化,这是由于开始时粉末粒度较大,经过高压均质后,玻璃粉之间大部分被断裂和破坏,而且经过高压均质后,粒径呈现一定的正态分布特性。但仍存在一些粒度大的粒子(如 $1.2\sim 1.8 \mu\text{m}$ 粒子),可能是因高压均质时间短,部分玻璃粉没有得到足够的循环。高压均质时间在 0.5~1 h 之间,粉末粒度变化趋势减缓,平均粒度减少到 100 nm 左右,玻璃粉的细化作用不断减弱,粒度分布更加趋于正态分布,分布范围较窄,如图 1(c)所示。而经过 1.5 h 高压均质,玻璃粉的平均粒径变化不大,且分布范围也无明显改变,如图 1(d)。

2.2 高压均质时间对玻璃粉形貌的影响

图 2 为经不同时间高压均质后玻璃粉颗粒的 SEM 照片。图 2(a)是没有经过高压均质的玻璃粉,

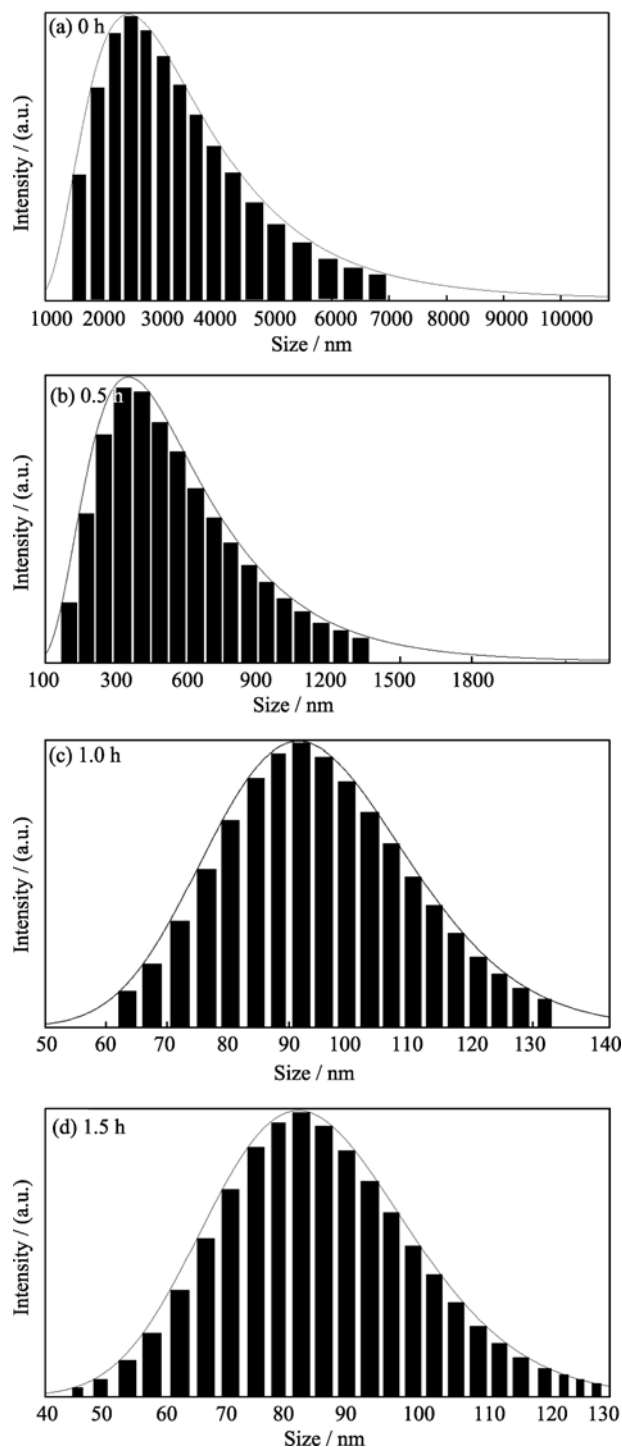


图 1 不同高压均质时间玻璃粉的粒度分布曲线
Fig. 1 Particle size distribution for glass powder homogenized for different time

从图中可以看出玻璃粉的颗粒粒度大小不均一, 一部分玻璃粉颗粒较大且呈现不规则的形状. 随着高压均质时间的延长, 在高压均质过程中, 玻璃粉之间相互碰撞、挤压使粉末的形貌发生了变化^[10-11]. 随着均质时间的延长, 颗粒的粒度明显减小, 如图 2(b)和(c)所示, 与原始的玻璃粉比较, 经过 0.5 h 均质后的玻璃粉, 粒度明显减小, 只有局部还存在大

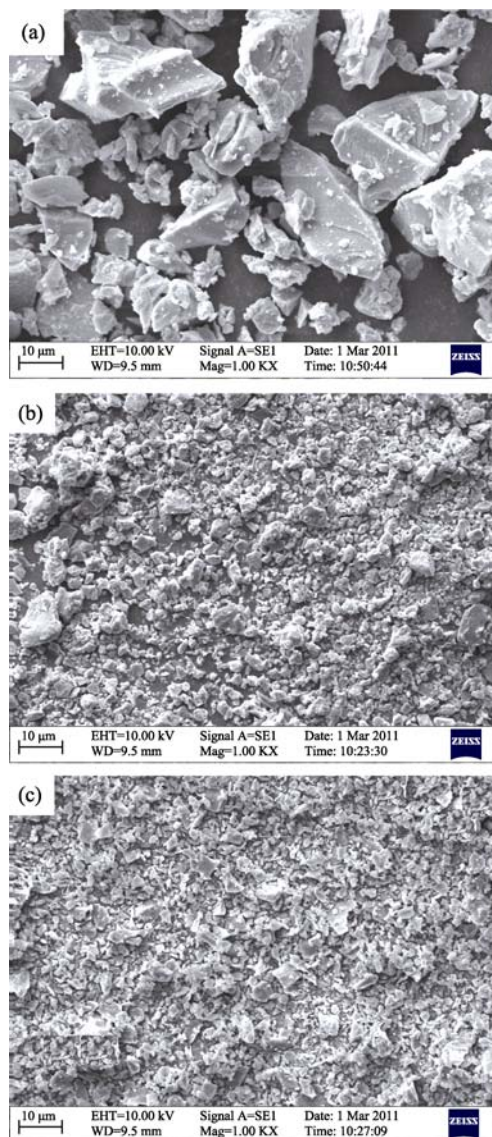


图 2 不同均质时间的玻璃粉扫描电镜照片
Fig. 2 SEM images of glass powder homogenized for different time
(a) 0 h; (b) 0.5 h; (c) 1 h

块状的玻璃粉, 这与图 1 的粒度分布一致. 图 2(c) 为均质 1.0 h 的玻璃粉形貌, 与图 2(b)相比可以看出, 玻璃粉的粒度进一步减小, 且形状也变得更加一致. 这是由于液体与粉体在混合前是互不接触的, 只有在混合前的瞬间, 粉体以弥散状导入液流之中, 所以粉体间发生团聚的概率较少.

2.3 不同均质时间对玻璃烧结性能的影响

高压均质时间对玻璃粉的性能有着重要的影响, 如经过 0.5 h 高压均质的玻璃粉在 350℃ 烧结 12 h, 而经过 1 h 高压均质的玻璃粉只需在 310℃ 烧结 12 h, 图 3 为玻璃粉烧结后 SEM 微观形貌. 由图 3 (a)可以看出烧结样品结成块状, 细颗粒呈熔融状. 随着高压均质时间的延长, 其表面出现了细小的空洞, 如

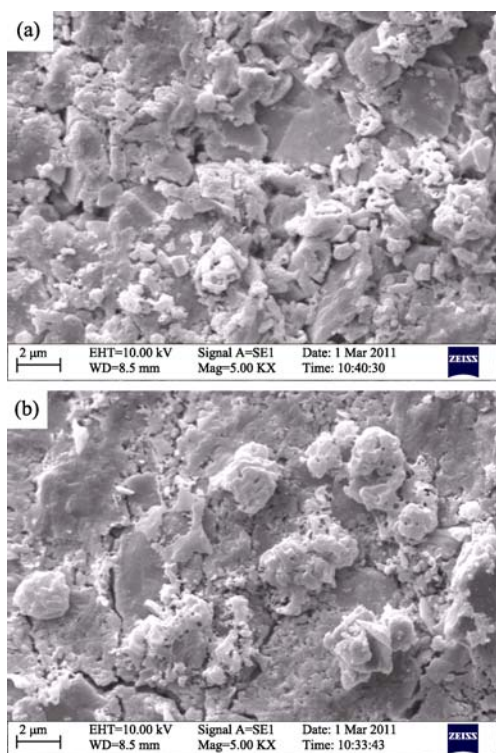


图 3 不同均质时间并经烧结后的玻璃粉 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of glass powder sintered after homogenized for different time
(a) 0.5 h and (b) 1 h

图 3(b)所示, 而且有一些不均匀气孔分布在样品中, 从外观上看烧结后样品表面更加致密, 说明经过较长时间的高压均质, 玻璃粉易烧结致密。

2.4 高压均质对玻璃粉软化温度的分析

玻璃粉粒度的大小也会影响其软化温度, 实验测定了不同均质时间的玻璃粉软化温度, 测试结果如图 4 所示, 从图 4 (a)中可以看出, 均质之前的玻璃粉软化温度在 500 °C 附近, 经过 0.5 h 高压均质的玻璃粉软化温度降至 375 °C, 如图 4 (b). 而经过 1 h 高压均质的玻璃粉软化温度在 325 °C, 如图 4 (c)所示. 由此可见, 玻璃粉粒度的大小对其软化温度有重要影响, 这还会影响烧结温度, 相同样品, 粒度大的软化温度高, 粒度小则软化温度低, 烧结温度也低。

2.5 高压均质细化玻璃粉的机理

高压均质机的细化玻璃粉机理可能如下: 玻璃粉在 CMC 作用下, 可以形成悬浮液, 阻止玻璃粉沉积, 悬浮于 CMC 中的玻璃粉经高压低速进入均质部位(一级均质阀和二级均质阀所组成的双级均质系统), 流经阀座和阀杆窄小间隙进入低压区. 当柱塞体一段伸入到泵体的泵腔内, 在传动机构的带动下柱塞在泵腔内往复运动, 在主泵体内通过进料阀、均质阀和出料阀, 完成进料—压缩—泄放—进料—

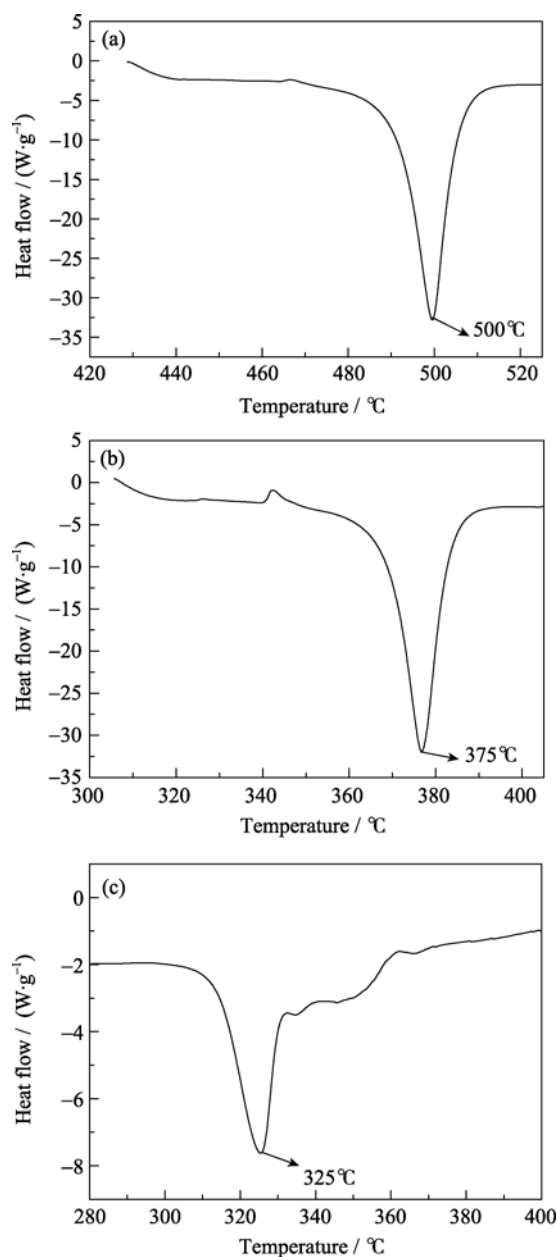


图 4 不同高压均质时间的玻璃粉 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of the glass powder homogenized for different time
(a) 0 h; (b) 0.5 h; (c) 1 h

压缩—泄放……周而复始运行, 对于每一个柱塞泵来说, 进料和泄放都是间歇的, 管道的液流必然是脉冲状态^[12]。

玻璃粉被高压均质机细化在于高压均质的间隙内不但有强大压力, 还具有液力剪切、空化和撞击作用. 根据伯努利定律: 压力能转变为动能, 巨大的动能把流速提高到 300~500 m/s^[13-14], 此时压力迅速下降至饱和蒸汽压力下, 在玻璃粉中形成气泡, 出现空爆现象. 另由于存在巨大的动能, 玻璃粉以 300~500 m/s 的速率撞击于冲击挡圈上^[15], 玻璃粉颗粒被破碎成极细微粒, 其平均粒度在 2 μm 以下,

甚至达到纳米级,且分散性能好。在高压均质作用下,悬浮液中的玻璃粉在强烈的剪切、撞击和空穴的等共同作用下被粉碎断裂,直至细化变小。本研究通过该方法细化了玻璃粉,有效地减小玻璃粉粒度,且避免了高压均质机均质玻璃粉容易阻塞问题。

3 结论

1) 通过加入纤维素类物质(如 CMC)做玻璃粉的防沉剂,用高压均质技术粉碎玻璃粉,能有效地减小玻璃粉粒度,避免了直接高压均质玻璃粉容易发生阻塞问题。

2) 随着对玻璃粉高压均质时间的增加,玻璃粉的粒度逐渐变小,粒径分布变窄,形貌上由大块状逐渐变为细小片状颗粒。

3) 高压均质对玻璃粉的软化温度有重要影响,即高压均质时间越长,其玻璃粉的软化温度会越低。

4) 高压均质会影响玻璃粉相应地烧结温度,均质时间长,烧结温度低,且烧结后表面更加致密。

参考文献:

- [1] WANG Yang, SHEN Bao-Zhong, XIA Xiao-Hua, *et al.* Different grinding methods and conditions on the characteristics of low melting point glass powder. *China Non-metallic Mining Industry Herald*, 2007, **60**(2): 53–55.
- [2] 张立德, 牟季美. 纳米材料学. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1994.
- [3] WANG Yang, GUAN Jing-Guo, WANG Qi. Influence of ball milling time on the microstructure and properties of prepared Fe-ZnO core-shell nanocomposite particles. *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(3): 599–607.
- [4] ZHANG Yan-Feng, WANG Lian-Jun, JIANG Wan, *et al.* Microstructure and properties of Al_2O_3 -TiC composites fabricated by combination of high-energy ball milling and spark plasma sintering (SPS). *Journal of Inorganic Materials*, 2005, **20**(6): 1445–1449.
- [5] FAN Ben-Juan, ZHANG Zhi-Sen. Super-fine mechanism of the high-pressure homogenizer. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2004, **30**(1): 96–98.
- [6] 张裕中, 臧其梅. 食品加工技术装备. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [7] PAQUIN P. Technological properties of high pressure homogenizers: the effect of fat globules, milk proteins, and polysaccharides. *International Dairy Journal*, 1999, **9**(36): 329–335.
- [8] SHAO Hui, ZHOU Hong-Qing, FANG Liang-Wei, *et al.* Effects of different particle size distribution of glass on properties of glass-ceramic. *Journal of Ceramics*, 2010, **31**(2): 203–207.
- [9] WANG Hang-Sheng, SHI Wei-Gong, YANG Jun-Hao, *et al.* Application of high pressure homogenizers in after-treatment of organic pigment. *Dyestuffs and Coloration*, 2006, **43**(6): 53–54.
- [10] ZHANG Cai-Xia. The researches in technology of high-energy ball mill for ultrafine tungsten powder. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 2005, **19**(1): 33–34.
- [11] ZHANG Jin-Jin, WANG Zhi-Fa, ZHANG Xing-Jian, *et al.* Effect of processing parameters in high-energy-milling on the particle size of Mo. *China Molybdenum Industry*, 2005, **29**(1): 28–30.
- [12] LUO Ya-Zhou, LU Yong-Qiang, WANG Wen-Lei. Principle and application of homogenizer. *China Dairy Industry*, 2007, **35**(10): 55–58.
- [13] LIU Wei-Ping. Study on the orthogonal tests of tungsten & iron nano-meter powder preparation by high energy ball milling. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2000, **16**(5): 40–43.
- [14] RANE S B, KHANNA P K, SETH T, *et al.* Firing and processing effects on microstructure of fired silver thick film electrode materials for solar cells. *Mater. Chem. Phys.*, 2003, **82**(1): 237–245.
- [15] GAN Wei-Ping, GAN Mei, LIU Yan. Study on the modification of flake silver powder by high energy ball milling. *Materials Review*, 2007, **21**(5): 325–327.