

高强度泡沫陶瓷制备工艺

翟钢军¹, 任凤章¹, 马战红¹, 李锋军²

(1 河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471003;

2 中国一拖集团有限公司, 洛阳 471004)

【摘要】 泡沫陶瓷的性能直接影响泡沫陶瓷的使用, 本文对国内外改进泡沫陶瓷性能的几种方法作了总结。重点阐述了如何增加有机泡沫陶瓷料浆涂覆量, 以及增加挂浆量对泡沫陶瓷性能的影响; 另外, 也从其它方面阐述了提高泡沫陶瓷性能的途径, 如引入第二相、改进烧结工艺等。

【关键词】 泡沫陶瓷, 渗硅, 二次挂浆, 增韧, 烧结

引言

泡沫陶瓷是一种继普通多孔陶瓷和蜂窝多孔陶瓷之后发展起来的第三代多孔陶瓷制品^[1,2]。有机泡沫浸渍法被认为是制备泡沫陶瓷最理想的方法, 自从 1963 年获得专利之后有了很大发展^[3], 它是把有机泡沫浸入到事先配置好的料浆中, 挤出多余料浆, 然后烧除有机物并烧结成陶瓷体即得多孔泡沫陶瓷。泡沫陶瓷的制备, 应该是在有机泡沫不堵孔的前提下, 有机泡沫骨架上粘结的料浆越多越好, 这样就能提高所制备的泡沫陶瓷的强度; 在料浆中引入第二相则可以提高泡沫陶瓷的韧性, 也可以通过改进烧结工艺以提高陶瓷的性能。

对于泡沫陶瓷来说, 增加挂浆量和渗硅以及改进烧结工艺都会提高它们的强度。提高挂浆量目前用的比较多的是在陶瓷料浆中加入一些添加剂如粘结剂、流变剂、分散剂和浆料表面活性剂等来增加有机泡沫对料浆的粘附; 也可以通过一定的表面活化剂来活化有机泡沫表面^[4] (国内比较少), 降低其表面能, 从而增加有机泡沫粘附的料浆量; 也可以通过在泡沫陶瓷中渗入其它的物质以填补有机泡沫孔筋经过高温烧结而挥发后留下的孔洞。本文将介绍国内外几种改进泡沫陶瓷性能的工艺方法。

1 二次挂浆离心甩浆工艺

陶瓷材料的离心注浆成形工艺首先由美国加州大学 Santa Barbara 分校的 F. F. Lange 教授提出, 瑞士苏黎世高等工业学院、美国普度大学以及日本名古屋工业技术试验所和名古屋工学院等单位相继开展了研究^[5], 我国研究的相对较少。二次离心挂浆就是在一次挂浆的基

础上, 再次进行挂浆, 通过离心机的离心作用把多余的料浆甩出去, 以防止堵孔, 再进行烧结。从而增加挂浆量, 以此来提高泡沫陶瓷的性能。

二次挂浆离心甩浆工艺中的挂浆工艺主要有两种, 一种是浸浆离心甩浆法, 另一种是喷浆离心甩浆法。

1.1 浸浆离心甩浆法

浸浆离心甩浆法是先经过一次挂浆, 经过晾干、烘干、和烧结之后, 然后再把制备出来的泡沫陶瓷浸入料浆里面, 瑞士和斯洛伐克的科学家通过减小第二次料浆的浓度来降低堵孔的机率^[6]; 上海硅酸盐研究所则通过增加第二次料浆的粘度来增加挂浆量^[7], 进行第二次挂浆, 把挂浆之后的泡沫陶瓷放入离心机样品篮中, 在离心力作用下把多余的料浆甩出来, 然后经过晾干、烘干和烧结, 制成泡沫陶瓷。也有人是在第一次挂浆之后只将其在室温下晾干后就进行二次挂浆和离心。可以根据挂浆情况的不同而进行多次挂浆和离心甩浆。浸浆法工艺流程如图 1 所示。

由于有机泡沫的孔筋是三角形的^[7], 另外在挤压过程中由于表面张力的变化等等, 这些都会导致挂浆不均匀。浆料涂覆的不连续会导致有机泡沫挥发后孔壁表面留下大裂纹。材料在受力时会出现应力集中, 导致灾难性的破坏^[8]。根据文献^[7]中的实验结果表明, 经过二次离心挂浆后的有机泡沫孔筋上面的挂浆不但比传统的一次挂浆均匀, 而且经过这样挂浆后基本上没有出现堵孔; 而孔筋上的涂覆量随着陶瓷料浆粘度的增加而有明显的增加, 并且通过二次离心挂浆制得的泡沫陶瓷比辊压法制得的泡沫陶瓷的强度提高了一倍左右。

1.2 喷浆离心甩浆法

喷浆离心甩浆法流程大致和浸浆法相同。其过程也是一次挂浆后经过晾干、烘干之后 (有的经过烧结), 使用喷枪把调的比较稀的陶瓷料浆喷射到经过一次挂浆的泡沫陶瓷上面, 再经过离心机的离心作用甩出多余的料浆, 接着经过晾干、烘干, 最后通过烧结制备成泡沫陶瓷。

从上面可以看出, 无论是浸浆法还是喷浆法的二次挂浆, 都是通过离心机的离心作用把多余的浆料甩出去, 这是因为经过一次挂浆之后的坯体不再具有原来有机泡沫的弹性, 不可能再经过手挤压和辊压除去多余料浆; 另外, 离心机除去多余的料浆后, 制品上面所涂覆的料浆很均匀, 并且堵孔率也极大的减小。

通过二次挂浆制得的泡沫陶瓷抗压强度有所提高

收稿日期: 2008-3-10

项目来源: 河南科技大学重大科技前期预研专项 (2004ZD004); 河南省科技攻关项目 (0424290064); 清华大学博士后流动站中国一拖集团博士后工作站项目 (2004-01)

作者简介: 翟钢军 (1982-), 男, 硕士研究生。主要从事泡沫陶瓷过滤器制备方面的研究。

E-mail: zhgj010@126.com

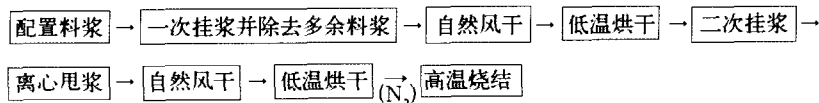


图1 浸浆法基本工艺流程图
Fig.1 Flowchart for impregnation

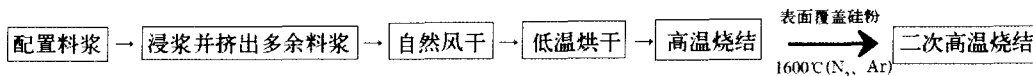


图2 泡沫陶瓷渗硅处理基本流程图
Fig.2 Flowchart for infiltrating silicon of ceramics foam

[6,7], 这就证明了二次挂浆有助于提高泡沫陶瓷的性能, 通过离心机的离心作用则有助于使有机泡沫上面涂覆的料浆的均匀和堵孔的减少。

由上面两种二次挂浆的工艺可以看出, 二次挂浆能提高泡沫陶瓷的性能的一个重要原因是因为第一次挂浆之后制备出来的泡沫陶瓷, 在各方面都和料浆成分有很大的亲和力, 增加了润湿性, 从而增加了挂浆量; 同时第二次浆料对第一次挂浆烧结后留下的空状孔洞作了有效填补^[9]。这为我们以后提高有机泡沫挂浆量提供了一个新思路—在有机泡沫上面先涂覆一层可以和陶瓷料浆结合的物质, 然后进行挂浆。

2 渗硅处理

碳化硅泡沫陶瓷是比较常用的泡沫陶瓷制品, 但是碳化硅很难烧结, 其晶界能与表面能之比很高, 不能获得足够的能量形成晶界而烧结成块体^[10], 导致其致密度也不高, 强度也有待于进一步提高。因此人们研究开发出 SiC 的热压烧结、无压烧结、渗硅反应烧结等多种烧结方法来提高 SiC 的致密度, 但是前两种方法需要借助添加剂, 并且工艺复杂、成本高, 不适合工业化生产, 而渗硅反应烧结有很多优点, 如温度低、时间短, 以及烧结不变形, 适合工业化生产^[11]。

渗硅处理的步骤大致可以分为两步: 第一步是进行一次挂浆^[12]; 第二步就是渗硅处理, 即利用第一步制备出的泡沫陶瓷置于石墨坩锅中, 表面覆盖硅粉, 在 1600℃ 下氮气 (氩气) 中 (因为单质硅的熔点是 1410℃, 很容易被氧化成二氧化硅等, 因此要在氮气 (氩气) 气氛中) 烧结^[12,13]。其流程如图 2 所示。

制备的泡沫陶瓷的网孔大小和骨架中孔筋的直径以及是否有堵塞的盲孔, 都决定于第一步所制备的泡沫陶瓷。对初步制备出来的泡沫陶瓷进行渗硅处理, 不会明显改变网孔的大小和孔筋直径, 不会出现堵孔现象。渗硅处理对所制备的泡沫陶瓷的性能有很大的影响。强度方面, 经过渗硅处理制备出来的 SiC 泡沫陶瓷的抗压强度是没有经过渗硅处理制备出来的泡沫陶瓷的几倍^[12]。从文献^[12]中所拍摄的泡沫陶瓷照片来看 (见图 3(a)), 未经渗硅处理的泡沫陶瓷的孔筋有三角形孔洞, 这些空洞

可能就是有机泡沫孔筋在高温燃烧后所留下的, 而这些孔洞正是传统制备方法不能获得高强度泡沫陶瓷的一个原因; 而经过渗硅处后的泡沫陶瓷 (见图 3(b)) 则可以看到一部分发亮的物质, 这是单质硅, 而另外有一部分暗的部分是碳化硅, 对比这两张图片, 可以发现在渗硅处理前制备出来的泡沫陶瓷所出现的孔洞, 在经过渗硅处理之后, 这些孔洞被单质硅填满; 另外单质硅在高温下也会和氮气发生反应, 生成硅的氮化物, 这些氮化物可以把坚硬的碳化硅结合起来, 形成致密的网络结构^[13], 这样也会使制备的泡沫陶瓷在强度和抗热震性有很大的提高。

文献^[12]中所制备的泡沫陶瓷, 没有渗硅之前制备出来的泡沫陶瓷的抗热震性能为: 从 1000℃ 到冷水仅有 6 次循环就破裂了; 而经过渗硅处理之后的泡沫陶瓷制品则从 1000℃ 至冷水的条件下经 10 次循环之后仍然完好。



图 3(a) 有机前驱体浸渍法制备的泡沫陶瓷孔筋结构
Fig.3(a) Strut structure of foam ceramics prepared foam by organic precursor impregnation method

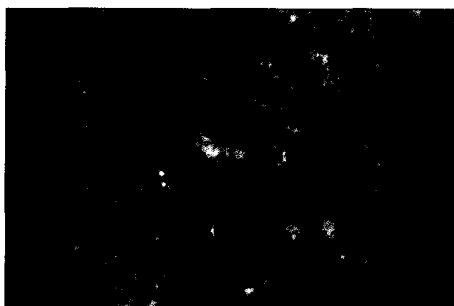


图 3(b) 渗硅 SiC 泡沫陶瓷孔筋结构
Fig.3(b) Strut structure of siliconized SiC ceramics

由此可见,经过渗硅处理之后的泡沫陶瓷的性能在抗压强度、抗热震性能等其它性能均有很大提高,总体说来是因为进行渗硅处理之后,所制备出来的泡沫陶瓷里面的孔洞减少了,使其致密度增加,从而增加了其力学性能。

3 通过引入第二相增加陶瓷韧性

陶瓷材料具有优异的耐磨性、耐腐蚀性和高温性能,但是由于陶瓷固有的脆性,大大限制了应用范围,因此,改善陶瓷材料的脆性、提高韧性就成为其能否广泛应用的关键。改善陶瓷的韧性有多种方法,其中之一就是在陶瓷料浆中加入某种物质来提高其韧性,一般是加入 ZrO_2 来改善陶瓷的韧性。目前国内外发展起来的 ZrO_2 增韧机理主要有相变增韧,微裂纹增韧以及弥散增韧^[14]。河南科技大学通过在泡沫陶瓷料浆中加入 ZrO_2 ,发现随着 ZrO_2 的加入量的不断增加,泡沫陶瓷的抗压强度和抗热震性能先增加而后略有减小^[15]。

另外的增韧方式有纤维增韧、复合协同增韧等。

纤维增韧就是用纤维(或晶须)以一定的方式加入到陶瓷的基体中去,一方面可以使高强度的纤维(晶须)来分担外加的负荷,另一方面可以利用纤维(或晶须)与陶瓷基体的弱的界面结合来造就对外来能量的吸收系统,从而达到改善陶瓷材料脆性的目的。其机理主要是裂纹偏转或分叉、拔出效应和桥联效应^[16]。

复合协同增韧就是将几种增韧过程综合起来,使其达到更好的增韧效果^[17]。

4 制定合适的烧结工艺

在烘干阶段,有机泡沫上涂覆的陶瓷料浆经自然风干后再开始烘干,否则会在烘干的时候造成比较大的体积变化和开裂。

在低温烧制阶段,从软质聚氨酯海绵的TG—TDA曲线^[18]可以看出,聚氨酯海绵在230℃开始失重,到600℃不再变化,说明此时聚氨酯海绵已经完全燃烧。因此,在200℃~600℃之间升温速度必须尽量缓慢,这样可以使聚氨酯海绵因燃烧产生的废气缓慢排出来;若升温过快,会因为聚氨酯海绵的燃烧产生大量气体而造成坯体塌陷,影响泡沫陶瓷的性能^[9]。

在高温烧制阶段(800℃~1200℃),由于坯体表面生成的氧化物薄膜比较疏松,对基体的保护作用不充分,致使其抗氧化性降低,所以应快速升温越过此阶段,并且也不宜在该温度下升温过慢或保温,烧结温度也不宜过高^[19]。

刘岩等对烧结的最高温度做了研究^[20],最终得出他的配料烧结的最高温度应该是1400℃,而不是1450℃。这是因为高的烧结温度致使材料中的SiC相氧化程度高于较低的烧结温度,从而生成更多的方石英相,而方石英在冷却过程中将发生大约3%的体积转变,这一转变将给材料带来一定的微裂纹。微裂纹的出现将对材料的强度造成一定的损害,因而导致1450℃下烧结的样品强度

低于1400℃下烧结的样品。

从上面的分析可以看出,制定适当的烧结温度对陶瓷的性能有很大影响。基于以上考虑,烧结温度不宜过高,否则会影响其性能。

5 结语

泡沫陶瓷的性能改进还有很大空间,还需要加强探索,以后也会在实验过程中探索出新的改进方法。如可以在二次挂浆离心甩浆法的基础上进行渗硅处理,还有在引入第二相增韧中的纤维增韧和复合增韧方面,这些增韧方式在国内比较多的还是用在非多孔陶瓷上来提高其强度和抗热震性^[21-24],用在泡沫陶瓷上的增韧还很少见报道,以后可以在这方面增加一些研究。

参 考 文 献

- [1] Casfledine T J. Use of filter materials in gating systems[J]. Foundry Trade Journal, 1985, (6): 15 ~ 21
- [2] Khan P R, Su W M. Flow of ductile iron through ceramic filters and the effects on the gross and fatigue properties[J]. AFS Transactions, 1987, (95): 105 ~ 112
- [3] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004
- [4] 王哲, 任凤章, 李锋军等. SiC基泡沫陶瓷载体的表面活化研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27 (4): 28 ~ 31
- [5] 戚建强, 欧阳世翕, 黄勇. 离心技术在陶瓷材料制备中的应用[J]. 中国陶瓷, 2006, 42 (10): 27 ~ 34
- [6] Vogt, U.F., Gyrfy L, Herzog A, Graule T and Plesch G. Macroporous silicon carbide foams for porous burner applications and catalyst supports. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68 (5 ~ 6): 1234 ~ 1238
- [7] 蒲锡朋, 邱发贵, 刘学建等. 两次离心挂浆工艺制备网眼多孔陶瓷[J]. 无机材料学报, 2005, 20 (6): 1431 ~ 1436
- [8] 于景媛, 孙旭东, 李强. 聚合物模板法制备氧化铝-氧化锆泡沫陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35 (8): 1086 ~ 1091
- [9] 刘岩, 姚秀敏, 黄政仁等. 金属过滤器用高性能碳化硅泡沫陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (2): 107 ~ 112
- [10] 张丽鹏, 王捷, 王力杰等. 渗硅碳化硅材料的制备与性能研究[J]. 淄博学院学报(自然科学与工程版), 2002, 4 (3): 36 ~ 39
- [11] 王建荣, 张丽鹏, 马友升等. 渗硅碳化硅材料的研究[J]. 山东陶瓷, 2001, 24 (13): 3 ~ 6
- [12] 杜庆洋. 有机先驱体浸渍法制备碳化硅泡沫陶瓷的性能改进[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26 (3): 580 ~ 582
- [13] 肖寿仁. 氮化物结合碳化硅耐火材料的研制及其现状[J]. 冶金能源, 2007, 26 (1): 44 ~ 48
- [14] 路学成, 阎殿然. 氧化铝陶瓷增韧技术及机理[J]. 陶瓷, 2006, 12: 11 ~ 15
- [15] 任凤章, 王哲, 李锋军. ZrO_2 对 Al_2O_3 基泡沫陶瓷过滤器的性能影响[J]. 拖拉机与农用运输车, 2007, 34 (3): 28 ~ 29
- [16] 郭景坤. 关于陶瓷材料的脆性问题[J]. 复旦学报(自然科学版), 2003, 42 (6): 822 ~ 827
- [17] 张敬强, 荣守范, 丰崇友. 氧化铝陶瓷增韧的研究现状[J].

铸造设备研究, 2006, 2: 40 ~ 44

[18] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 碳化硅网眼多孔陶瓷的制备[J].

无机材料报, 2000, 15 (6): 1055 ~ 1060

[19] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005

[20] 刘岩, 黄政仁, 董绍明等. 碳化硅泡沫陶瓷浆料成分与烧结性能[J]. 无机材料学报, 2005, 20 (2): 305 ~ 309

[21] 黄政仁, 沈志坚, 凌律巍等. 碳化硅晶须补强莫来石复合材料的SPS 烧结致密化研究[J]. 陶瓷学报, 2002, 22(3): 115 ~ 120

[22] 吕君, 郑治祥, 金志浩等. 晶须及颗粒增韧氧化铝基陶瓷

复合材料的抗热震性能[J]. 材料工程, 2000, (12): 15 ~ 18

[23] 路学成, 阎殿然. 氧化铝陶瓷增韧技术及机理[J]. 陶瓷, 2006, 12: 11 ~ 15

[24] Jerome Lalande Seven Scheppodat, Rolf Janssen. Toughening of alumina/zirconia ceramic composites with silver particles[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (6): 2165 ~ 2171

TECHNIQUES OF PREPARING HIGH INTENSITY FOAM CERAMIC

Zhai Gangjun¹, Ren Fengzhang¹, Ma Zhanhong¹, Li Fengjun²

(1 School of Materials Science and Engineering,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003;

2 China Yituo Group Limited Corporation, Luoyang 471004)

[Abstract]: The performance of ceramic foam directly determines the use of the ceramic foam. Several methods about improving properties of ceramic foam at home and abroad were summarized. Several ways of increasing the volume of coating slurry on organic foam, and the influence of increasing the volume of slurry on properties of ceramics were formulated as emphasis. The other ways of enhancing the properties of ceramic foam were also introduced such as adding secondary phase, improving sintering process, and so on.

[Keywords]: ceramic foam, infiltrate silicon, two-step coating, increase toughness, sintering

信息集锦

从 3200 吨到 7800 吨看中国大吨位压机技术的进步发展历程

—记我国大吨位压机技术的领航者广东科达机电股份有限公司

在我国现代建陶产业的发展史上, 科达机电是一个具有里程碑意义的名字, 就像许海峰一枪改写了中国奥运冠军纪录“0”的历史一样, 科达机电则创造了现代中国建陶产业和陶机装备技术“0”的突破和太多的“第一”……。在其创造的众多陶机单机装备的许多“第一”中, 最具里程碑意义的当属攻克了被称为陶机整线装备的心脏, 整线装备核心技术的大吨位压机。从 3200 吨的起点到目前世界上最大吨位的 7800 吨压机, 科达机电在大吨位压机领域一直不断的刷新着“第一”的纪录, 担当了陶瓷生产核心技术—大吨位压机技术的领航者!

提起“大吨位压机”, 建陶人难忘 20 世纪八、九十年代, 那中国现代建陶产业发展举步维艰的岁月! 由于陶机装备的核心技术, 尤其是大吨位压机技术掌握在世界陶机装备巨头的手里。人家搞技术封锁, 以暴利的价格向国内建陶企业提供大吨位压机, 从中国建陶市场上榨取了巨额利润, 无形中也大大提高了进入建陶产业的投资门槛, 极大地制约了我国建陶产业的发展; 更有甚者进口压机的服务和零配件的供应价格更如无底洞般无穷无尽的吸食着陶瓷企业的利润, 中国建陶人的血汗钱就这样白白地流失了……

在这中国现代建陶产业起步发展、急需国产核心装备的关键时期, 一个对振兴发展民族机械装备业富有远大历史使命感的企业站了出来, 她就是广东科达机电股份有限公司。为了中国建陶产业的健康发展, 为了中国陶瓷企业不再受制于人, 科达机电的决策者毅然做出迎难而上, 坚决攻克当时

国内企业谁也不敢尝试的大吨位压机的决策。就像当初第一个开发了开创建陶中国制式的“抛光线”系列陶机装备那样, 在大吨位压机技术领域科达机电又第一个吃起了螃蟹, 啃起了硬骨头。从 1998 年 8 月至 1999 年 4 月, 经过 8 个月的奋战, 我国第一台大吨位压机 KD3200 压机于 1999 年 4 月在科达机电诞生了! 当年 10 月份, 作为建材行业的最新成果, 代表建材工业取得的最新成就在“建材工业辉煌 50 年”展区参加了“中华人民共和国建国 50 周年成就展”, 获得了国家行业主管部门的高度重视和行业的热烈评价! 中国建陶终于有了自己的高性价比的核心高技术装备—大吨位压机!

从 1998 ~ 2008 十年的时间, 科达研制生产出从 3200 吨、3800 吨、4200 吨、4800 吨、5800 吨、6800 吨到目前世界上最大吨位的 7800 吨大吨位压机; 以及最近推出的大吨位超宽工作台面系列压机: KD3200W、KD3800W、KD7800W……, 大吨位压机已经形成了一个庞大的、种类齐全的精品家族。科达压机以其技术先进、高性价比及服务优良赢得国内外客户的肯定, 国内大吨位压机市场科达压机占有率达 65%。

国产大吨位压机技术的原创者广东科达机电股份有限公司以其锐意进取、创新不止的精神不断刷新和书写着大吨位压机技术创新和中国建陶装备提升和发展的历史, 以其在大吨位压机领域取得的决定性成就奠定了中国大吨位压机的领军地位! 同时改写了世界大吨位压机的历史。

(胡广华)