

利用晶硅废砂浆制备碳化硅中空纤维陶瓷膜

孙正斌 裴亚星 张 昕 (郑州磨料磨具磨削研究所有限公司, 河南 郑州 450002)

摘要: 本课题以回收晶硅废砂浆为原料进行复合碳化硅中空纤维陶瓷膜的制备, 依靠相转化法与高温烧结相结合的方法, 制造非对称复合碳化硅中空纤维陶瓷膜, 主要研究烧结温度、陶瓷含量以及气隙大小对复合碳化硅中空纤维陶瓷膜的显微组织及力学性能的影响。通过扫描电镜 (SEM) 观察中空纤维膜的表现形貌, 通过 X 射线衍射 (XRD) 对样品进行物相分析。通过扫描电镜 (SEM) 观测陶瓷含量对中空纤维膜结构的影响和气隙大小改变对样品抗弯强度的作用。研究表明, 通过相转化法制备的中空纤维膜是由手指状的“指状孔”和致密的“海绵层”组成的, 为非对称结构, 由这两种基本结构组成。不同的形貌结构可以通过改变气隙参数来获得。研究发现, 随着温度的升高, 碳化硅氧化为二氧化硅, 与氧化铝生成莫来石相, 由于碳化硅高温下氧化增强, 方石英相也不断增加。随着烧结温度的提高, 中空纤维膜的抗弯强度逐渐增加, 莫来石的生成以及过量二氧化硅的液相烧结是强度上升的主要原因。

关键词: 莫来石; 碳化硅陶瓷中空纤维膜; 气隙; 抗弯强度

1 绪论

目前人们对于中空纤维陶瓷膜的研究主要关注点为低成本、高温环境下的强稳定性和强度以及断裂韧性高、过滤效率高和耐酸碱等性能。但是, 其制备过程大多采用成本较高的高纯陶瓷原料, 制约了中空纤维陶瓷膜的大规模批量化生产, 因而存在一定的局限性。同时随着半导体产业的兴起, 硅锭切割工序会产生大量以硅和碳化硅为主要成分的切割废料, 将这些晶硅废料重新利用制备中空纤维陶瓷膜, 具有重要的意义。

本次试验利用废砂浆解决了碳化硅成本昂贵的问题, 而回收利用废砂浆更是减少了碳排放, 为建设绿水青山做出了贡献, 并为其工业化生产开辟了前景。本课题采用相转化法结合烧结的方法, 在降低碳化硅中空纤维陶瓷膜制备成本的同时, 也开拓了光伏晶硅废料二次回收利用的新方向, 因而具有重要的意义。

2 实验部分

2.1 中空纤维膜制备流程

复合碳化硅中空纤维陶瓷膜的制备技术路线如图 1 所示:

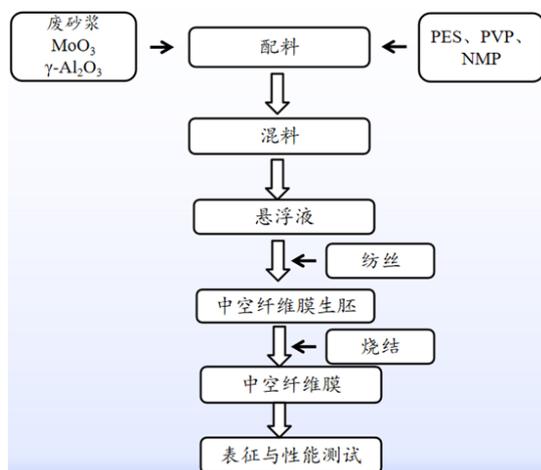


图 1 莫来石增强碳化硅中空纤维陶瓷膜的制备技术路线图

2.1.1 废砂浆的机械球磨整形

原始废砂浆的颗粒粒径较大, 需要对废砂浆进行球磨整形。将废砂浆采用无水乙醇介质湿磨, 以 200r/min 球磨 40h, 球料比 10:1, 大中小球质量比为 2:3:5。

2.1.2 中空纤维陶瓷膜的制备过程

将废砂浆粉料 (SiC88.5wt%、Si10wt%、铁屑 1.5wt%)、 γ -Al₂O₃ 和 MoO₃ 混合以硬质合金罐球磨 4h, 球料比 5:1, 烘干, 将陶瓷粉料 (SiO₂ 66.67%、Al₂O₃ 26.65%、Fe₂O₃ 0.91%、CaO 1.25%、MgO 0.33%、Na₂O 2.00%、K₂O 2.15%) PES、PVP 混合在溶剂 NMP 中, 以 220rpm, 球料比 1.5:1 球磨 24h 以达到混合均匀。球磨完成后, 对悬浮液进行脱气 1h 以排除悬浮液中的气泡。将悬浮液转移至挤压装置, 料罐以 0.05MPa 的气压, 内凝胶剂去离子水流速控制在 20mL/min, 气隙保持在 11cm (8cm) 进行纺丝。将纺丝后的中空纤维前驱体在外凝胶剂自来水中前置 24h, 完成溶剂和非溶剂之间的交换。将中空纤维前驱体放入烘箱干燥, 去除表面水分, 得到中空纤维陶瓷膜生坯。将其放入含有 50wt% 甘油的溶液中, 烘干备用, 以防止膜结构被破坏。

2.1.3 中空纤维陶瓷膜的烧结

将纺丝后得到的中空纤维陶瓷膜采用纳博热高温台式炉烧结, 以 4℃/min 的速率上升至 800℃后, 通过保温 2h 以去除样品中的聚合物。接着以 3.5℃/min 的速率将温度升至 1100℃、1200℃、1300℃、1400℃四个温度梯度进行 3h 的保温, 然后以 4℃/min 的温度将其冷却至室温。实验设置 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃共 5 个烧结目标温度。

2.2 结构表征及性能测试

2.2.1 显微结构表征

采用 KYK10008 型扫描电镜 (SEM) 观察碳化硅中空纤维陶瓷膜的显微结构。

2.2.2 物相分析

利用 X 射线衍射仪 (XRD) 对中空纤维膜进行物相

分析。

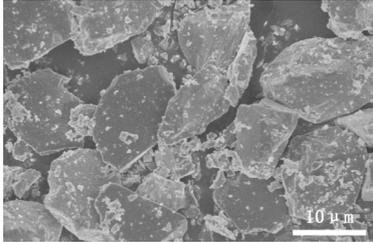
2.2.3 抗弯强度测试

弯曲强度由公式 $\sigma_f = 8FLD / \pi (D^4 - d^4)$ 计算, 其中 F 为发生断裂的力, 外径 D 以游标卡尺测量三次取平均值, 内径 d 用金相显微镜测量。由于有些中空纤维膜不是完整的圆, 有的部分存在变形, 采用 5 次测量取平均值作为中空纤维膜的内径。跨距 L 为 16mm。

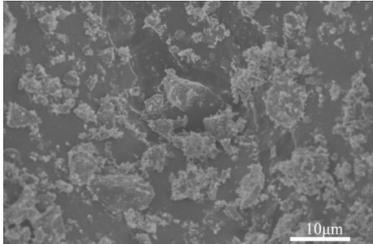
样品三点抗弯强度由 SHIMADZU AGS-X 型电子万能材料试验机进行绘制。

3 结果与讨论

3.1 球磨整形对原料粉体的影响



(a) 球磨前



(b) 球磨后

图 2 废砂浆球磨整形前后的 SEM 图

图 2 为晶硅废砂浆球磨前后的 SEM 图。从图中可以看出, 经机械球磨之后, 原料粉体发生了超细粉碎, 废砂浆中的颗粒细化, 颗粒粒径由原来的 10–20 μm 整形至粒径在 5 μm 以下, 后续烧结过程中化学反应中原料与其他配料之间的相互接触面积, 因而有利于促进莫来石反应的进行。

3.2 烧结温度对中空纤维膜物相组成的影响

本组样品是采用废砂浆作为硅源烧结而成, 分别对 1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃ 以及 1400℃ 所制备样品物相进行了分析, 结果如图 3 所示。

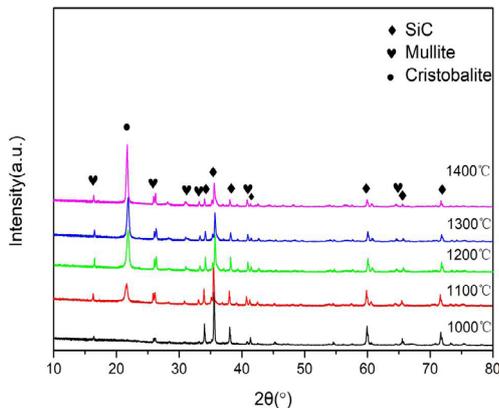


图 3 不同烧结温度下废砂浆为原料制备样品的 XRD 图
由图 3 可以看出, 经过高温烧结之后, 三种温度下

最终得到的样品中的主要的相是碳化硅相、莫来石相以及方石英相。随着温度逐渐升高, 三种相的 XRD 峰值也随之发生变化。

温度达到 1000℃ 时, 碳化硅相的峰值强度最高。由于烧结温度较低, 碳化硅的氧化生成少量二氧化硅, 并与氧化铝反应生成莫来石。莫来石作为一种经典的陶瓷材料, 具有优良的化学和结构稳定性。随着烧结温度升高至 1100℃, 晶硅废中的碳化硅氧化的同时, 生成的莫来石相也增多。在 1200℃–1400℃, 莫来石的峰值变化不大, 而由于莫来石的持续生成, 作为反应物的碳化硅则不断减少, 而方石英的峰值呈上升趋势。

3.3 陶瓷含量对中空纤维膜显微结构的影响

同样的气隙条件下, 分别拍摄了 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃ 和 1400℃ 的 SEM 图, 陶瓷含量为 48wt% 的中空纤维膜的微观形貌分别如图 4 所示。

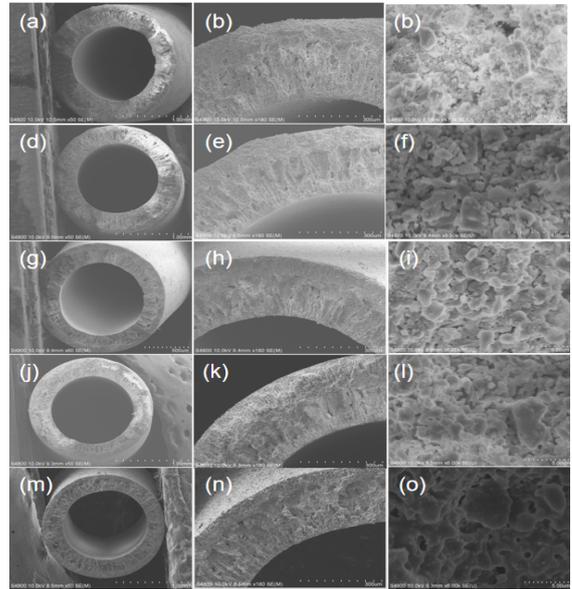


图 4 不同烧结温度下陶瓷含量 48wt% (气隙 11cm) 样品的 SEM 图

从 SEM 图中可以看出, 不同陶瓷含量的中空纤维膜具有相同的外层海绵层状结构与内层指状孔结构, 外层的海绵层与内层的指状孔, 海绵状结构是由被沉淀聚合物固定的紧密堆积的陶瓷颗粒形成的, 而大的指状结构是由水动力不稳定的粘性指进形成的。随着烧结温度的提高, 外层的海绵层的比例增大。当烧结温度较低时, 样品表面组织结构并不致密, 形成的粘结状体数量较少。在同样的放大倍数下, 随着温度的不断提高, 熔融状颗粒显著增多, 整体组织结构较为紧密。烧结温度对制备的中空纤维膜内外表面的多孔结构有显著影响。由于烧结温度的增加, 内外表面的致密性提高。同时, 形成了均匀的孔隙, 没有明显的缺陷。

参考文献:

- [1] 周健儿, 冯勇, 等. 以多晶硅线切割废料为主要原料制备碳化硅陶瓷的研究 [J]. 陶瓷学报, 2019, 34(1): 61-65.
- [2] 吴志坚, 吴宏. 气体分离陶瓷膜研究进展 [J]. 材料导报, 2020(5): 3-5.