

叔丁醇基凝胶注模工艺制备轻质、高强莫来石多孔陶瓷

周立忠, 汪长安, 刘伟渊, 黄勇

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以叔丁醇为成型溶剂, 莫来石粉为起始原料, 采用凝胶注模成型方法制备出轻质、高强莫来石多孔陶瓷。莫来石多孔陶瓷中的孔隙形成于干燥过程中叔丁醇的快速挥发, 孔隙分布均匀且相互连通。随烧结温度升高, 气孔率、开气孔率和比表面积分别由 77.8%、76.0% 和 $10.39\text{m}^2/\text{g}$ 下降到 67.6%、65.5% 和 $4.26\text{m}^2/\text{g}$, 而抗压强度则由 3.29MPa 显著提高至 32.36MPa, 材料孔径大小受烧结温度影响较小, 孔径尺寸呈单峰分布, 且几乎所有的气孔都为开口气孔, 透气度与孔径尺寸具有一致的变化关系。莫来石多孔陶瓷在高气孔率条件下仍然保持高强度的主要原因是材料中均匀的孔隙结构、孔径尺寸小且相对集中、以及因烧结颈的形成在空间上所表现出的一种颗粒搭接骨架结构。

关键词: 多孔陶瓷; 莫来石; 凝胶注模; 叔丁醇

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Fabrication of Low Density High Strength Porous Mullite Ceramics by Tert-butyl Alcohol-based Gelcasting Process

ZHOU Li-Zhong, WANG Chang-An, LIU Wei-Yuan, HUANG Yong

(Department of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Porous mullite ceramics with low density and high strength were fabricated by TBA-based gelcasting process using tert-butyl alcohol (TBA) as shaping solvent. The pores of porous mullite ceramics formed from the quickly evaporation of TBA during drying of green-bodies. Uniformly distributed and interconnected pores were obtained. With increasing sintering temperature, the porosity, open porosity and specific surface area of porous mullite ceramics decrease from 77.8%, 76.0% and $10.39\text{m}^2/\text{g}$ to 67.6%, 65.5% and $4.26\text{m}^2/\text{g}$, respectively, in contrast, the compressive strength significantly increases from 3.29MPa to 32.36MPa. The pore size is not significantly influenced by the sintering temperature. The pore size presents single peak distribution, and almost all pores are open. Air permeability is in accordance with the pore size. The reasons for high strength of porous mullite ceramics under high porosity are mainly due to the uniformly porous structure, small and relatively concentrated pore size, and the formation of sintering neck which shows a skeleton structure of particle bond in stereo-space.

Key words: porous ceramics; mullite; gelcasting; tert-butyl alcohol (TBA)

莫来石多孔陶瓷因具有耐高温、抗氧化、耐腐蚀以及良好的抗热震性能等优点, 在熔融金属过滤、净化分离、催化剂载体、热交换器等用途中获得广泛应用^[1-4]。目前莫来石多孔陶瓷的制备主要采用反应烧结法^[4]、添加造孔剂法^[5]、发泡法^[6]和水基凝胶注模成型^[7]等方法。气孔来源主要通过添加可在烧结过程中脱除的固体颗粒、固体发泡剂等介质, 经过热处理

理脱除后形成孔隙结构。在多孔陶瓷实际应用中, 材料性能除与其自身性质以及烧结特性有关外, 气孔的尺寸、形状、分布及含量也是非常重要的影响因素^[8], 而这些因素又与多孔陶瓷的制备工艺以及气孔的引入过程密切相关^[9]。

以叔丁醇为成型介质和造孔剂的凝胶注模成型方法是制备多孔陶瓷的一种新方法, 它利用有机单

体和交联剂在叔丁醇中易于溶解并能够实现交联聚合,制备出高强度陶瓷坯体,干燥过程中由于叔丁醇的快速挥发,在坯体中形成气孔相互连通的高气孔率孔隙结构.采用该方法所制备的氧化铝多孔陶瓷孔隙结构均匀,在获得高气孔率的同时,又兼具有优异的力学性能^[10].

本工作以微米级莫来石粉为起始原料,以叔丁醇为成型介质,采用凝胶注模成型方法制备高气孔率、高强度莫来石多孔陶瓷.研究了烧结温度对材料气孔率、开气孔率、孔径尺寸大小及分布、透气度和抗压强度的影响规律,分析了莫来石多孔陶瓷孔隙形成过程以及力学性能与微观结构间的相互关系,并对样品的断口形貌进行了观察.

1 实验方法

以莫来石粉末($d_{50} = 3.8\mu\text{m}$,纯度>95%)为起始原料,叔丁醇为成型介质,制备固相含量为10vol%莫来石陶瓷浆料.制备工艺与水基凝胶注模成型方法类似,单体和交联剂为丙烯酰胺和N,N'亚甲基双丙烯酰胺,引发剂和催化剂为过硫酸铵和四甲基乙二胺,以上试剂均为分析纯.具体制备过程为:首先将叔丁醇、丙烯酰胺和N,N'亚甲基双丙烯酰胺配制成15wt%的预混液,再向预混液中加入莫来石粉末,经球磨分散24h后,向浆料中依次加入3wt%的引发剂和0.5wt%的催化剂,在80℃条件下,单体和交联剂发生原位聚合反应,经干燥后得到具有较高强度和较低密度的莫来石陶瓷坯体,将充分干燥后的坯体放置在脱脂炉中,在610℃条件下将有机物烧除,之后将坯体移至一高温炉中,以5℃/min的升温速率升至预定温度,保温2h,样品随炉冷却到室温后取出.采用阿基米德排水法测定样品气孔率和开气孔率,孔径尺寸分布采用AutoPore VI 9500型全自动压汞仪,在WDW3020万能试验机上测定材料的压缩强度,按照国标GB1963-80《多孔陶瓷透气度试验方法》,采用DTG型多孔陶瓷透气度仪测试样品的透气度,采用岛津Shinadzu SSX-550型SEM扫描电镜观察样品的微观结构.

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对微观结构的影响

烧结温度是影响陶瓷材料微观结构和力学性能的重要因素^[8],压缩强度试验后莫来石多孔陶瓷的断口形貌如图1所示,可以看出,在不同烧结温度条件下,材料内部形成了相互连通的不规则孔隙结构,

孔隙分布均匀,孔径尺寸在几个微米以内,这种均匀孔隙结构的形成与凝胶注模成型工艺有助于实现材料结构的均匀性有关^[11].不同烧结温度条件下材料孔径尺寸的分布结果如图1(f)所示,可见,材料孔径尺寸均呈单峰分布,曲线峰型较为尖锐,中位孔径值位于2.13~2.34 μm 之间,孔径尺寸小且分布相对集中,这与断口形貌的观察结果是一致的.随烧结温度由1250℃升高到1450℃,材料结构明显趋于致密,相邻颗粒在表面接触处相互搭接融合,形成烧结颈结构(如图1(c)~(e)所示),颗粒间结合力显著增强.在这一过程中孔隙体积以及孔隙大小及形状变化不明显,综合图1(a)~(f)的结果可知,这与烧结过程中部分小孔的消失有关^[7].

本工艺中气孔的形成来源于凝胶注模成型过程中叔丁醇的快速挥发,材料结构的均匀性以及孔隙的相互连通性为其重要的结构特征^[10-11].图2是TBA基凝胶注模成型工艺中孔隙形成过程的断面示意图.与水相比,叔丁醇由于饱和蒸汽压高,表面张力低(见表1)^[10],在干燥过程中极易挥发,挥发后其所占据的空间形成了不规则形状孔隙结构,孔隙分布均匀,呈相互连通状,颗粒间由于缠绕有聚丙烯酰胺长链结构,可以保证坯体具有高的强度^[12](图2(a)),脱脂结束后,聚丙烯酰胺完全去除,颗粒间相互搭接形成松散的骨架结构(图2(b)).烧结过程中,颗粒间相互靠近、扩散,结构趋于致密,形成烧结颈结构,孔隙分布均匀,相互连通,孔隙大小和形状变化不明显(图2(c)).

2.2 烧结温度对气孔率和压缩强度的影响

不同烧结温度条件下莫来石多孔陶瓷的气孔率和压缩强度测试结果如图3所示,可以看出,随烧结温度由1250℃升高到1450℃,莫来石多孔陶瓷的气孔率和开气孔率分别由77.8%和76.0%下降到67.6%和65.5%,而压缩强度则由3.29MPa提高到32.36MPa,与材料压缩强度的大幅提高相比,材料气孔率和开气孔率下降较小,材料气孔率和开气孔率分别下降约13.1%和13.8%,而压缩强度提高了近10倍.

在有关材料强度与其气孔率的相互关系中,一种较为简单的是Rice等提出的表示方法,如公式(1)所示^[13].

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (1)$$

式中, σ_0 为完全致密材料的强度; σ 为其多孔材料的实际强度; P 为气孔率; b 是与材料结构和组成有关的参数.通常情况下,材料强度随气孔率下降而提高,由公式(1)可知,材料强度随气孔率下降提高的幅度则由与材料结构有关的 b 值所控制, b 值越高,相应材料强度提高的幅度越大.图4是图2中材料强

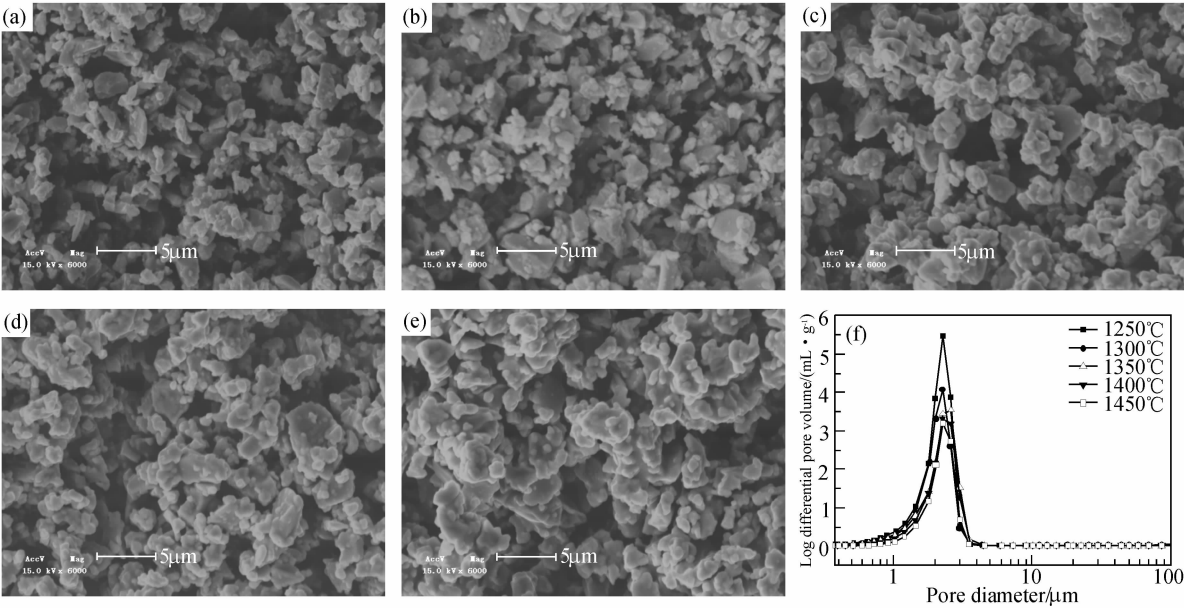


图 1 不同烧结温度条件下莫来石多孔陶瓷的微观结构
Fig. 1 SEM micrographs of the fractured surfaces and pore size distribution of porous mullite ceramics sintered at different temperatures
(a) 1250℃ ; (b) 1300℃ ; (c) 1350℃ ; (d) 1400℃ ; (e) 1450℃ ; (f) Pore size distribution

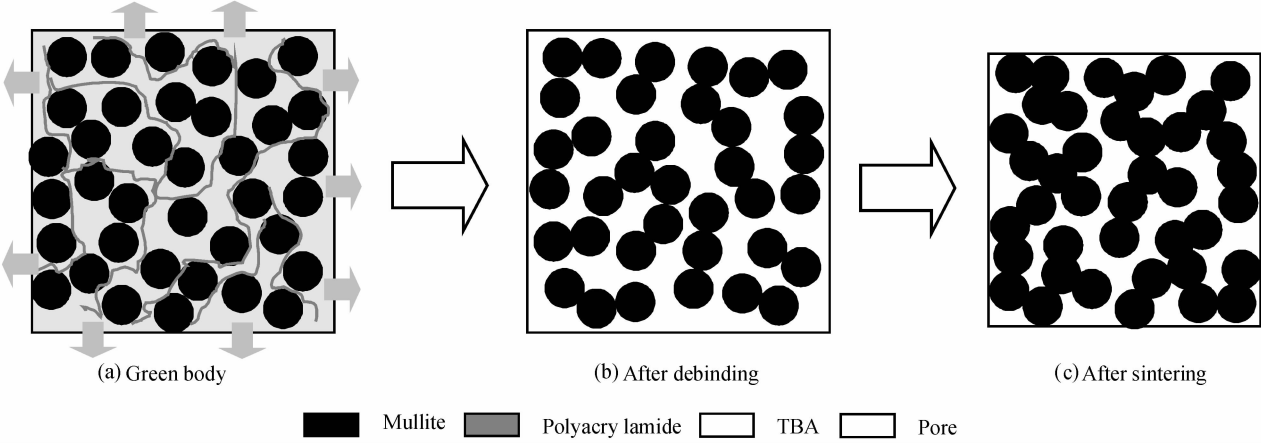


图 2 TBA 基凝胶注模工艺制备莫来石多孔陶瓷的结构示意图
Fig. 2 Schematic drawing of porous mullite ceramics by TBA based-gelcasting

表 1 叔丁醇和水的物理性能^[10]

Table 1 Physical properties of TBA and water^[10]

Solvent	Density /(g·cm ⁻³)	Boiling temperature /℃	Saturated vapor pressure at 40℃/kPa	Surface tension force at 40℃ /(mN·m ⁻¹)
Water	1.00	100.0	3.4	72.10
TBA	0.79	82.5	6.4	15.15

度与气孔率的关系曲线,依据公式(1)的表示方法,通过公式拟合,其 b 值为16.8,远远高于目前所报道的莫来石、碳化硅/堇青石等多孔陶瓷的 b 值(二者的 b 值分别为6和4.8)^[14-15],这表明在本试验气孔率范围内,气孔率的微小改变将会引起材料强度的急

剧变化,这将有利的在气孔率下降较小的前提下获得更高的强度。

Atisivan 等^[16]采用熔融沉积工艺,以氧化镁为烧结助剂,制备了孔径尺寸为150~400 μm 的莫来石多孔陶瓷,在气孔率为40%时,压缩强度约为30MPa. Kim 等^[17]以添加氧化铝的聚氧硅烷为原料,制备出孔径小于20 μm 的莫来石多孔陶瓷,当气孔率为40%和65%时,压缩强度分别为60MPa和15MPa. 与文献[16-17]相比,本试验采用叔丁醇基凝胶注模成型方法制备莫来石多孔陶瓷,在相似强度或在相似气孔率条件下能够获得更高的气孔率或更高的强度,结合图1的微观结构观察结果,分析认为其主要原因为:(1)均匀分布的孔隙结构. 这种均匀的孔隙

结构有利于应力的均匀传递,避免局部出现应力集中,导致材料整体破坏^[14]; (2) 微米级的孔径尺寸(中位孔径 $\sim 2\mu\text{m}$),孔径尺寸小且相对集中^[16-18]; (3) 颗粒间烧结颈的形成和发展,形成了颗粒之间通过烧结颈而相互连接的骨架结构,随烧结温度升高,烧结颈明显趋于粗化,而这一变化对材料内气孔体积的影响较小,因此有利于在材料气孔率变化较小的前提下,获得更高的力学性能^[8,10,14,19]。

通常情况下,提高烧结温度,将导致小孔闭合,大孔尺寸收缩,材料开口气孔在总气孔中的比例将趋于下降^[20]。在本试验中(见图3),随烧结温度由 1250°C 升高到 1450°C ,材料中开口气孔率在总气孔率中的比例在 $97.9\% \sim 98.4\%$ 之间,表明烧结过程未对材料内相互连通的孔隙结构产生明显影响,材料内几乎所有的气孔仍为开口气孔。这主要是由于本工艺中的气孔来源于叔丁醇的挥发,由于叔丁醇在坯体中是相互连通的,因此所形成的气孔必然是相互贯通的高开口气孔率孔隙结构,这种高开口气孔率孔隙结构无疑有助于改善材料对流体的过滤性能。

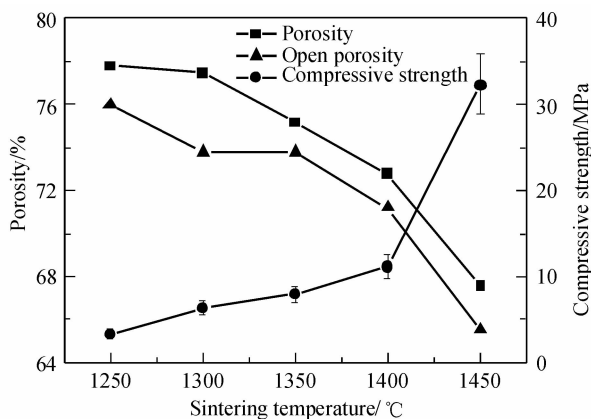


图3 烧结温度对莫来石多孔陶瓷气孔率和压缩强度的影响
Fig.3 Effects of sintering temperature on porosity and compressive strength of porous mullite ceramics

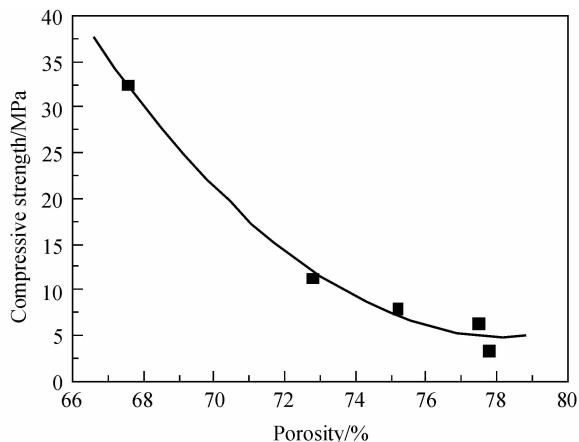


图4 压缩强度与材料气孔率的相互关系
Fig.4 Relationship between compressive strength and porosity

2.3 烧结温度对比表面积的影响

不同烧结温度下莫来石多孔陶瓷的比表面积测试结果如图5所示。可见,随烧结温度由 1250°C 升高到 1450°C ,材料比表面积由 $10.39\text{m}^2/\text{g}$ 下降到 $4.26\text{m}^2/\text{g}$,在这一过程中由于材料气孔率变化幅度相对较小,表明材料比表面积的大幅减小除与气孔率有关外,部分小孔的减小或消失可能是另一重要原因(见图1(f))^[7,10,21]。因此,通过调整烧结温度,在控制材料气孔率和强度变化的同时,可以控制材料的比表面积变化。

2.4 烧结温度对透气度的影响

多孔陶瓷的透气度可用来表征材料对气体通过能力的大小,通常情况下透气度与材料的开口气孔率和孔径尺寸有关,随材料开口气孔率的增加和孔径尺寸的增大而提高^[7,22]。不同烧结温度条件下莫来石多孔陶瓷的透气度和孔径尺寸试验结果如图6所示。综合图3和图6的结果可以看出,莫来石多孔陶瓷的透气度与其孔径尺寸具有一致的变化关系,即材料

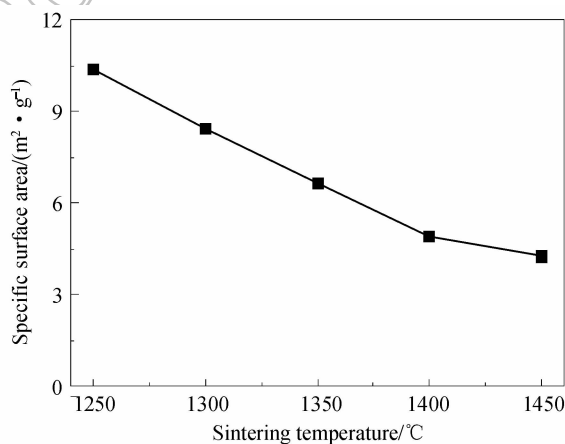


图5 烧结温度对莫来石多孔陶瓷比表面积的影响
Fig.5 Specific surface area of porous mullite ceramics as a function of sintering temperature

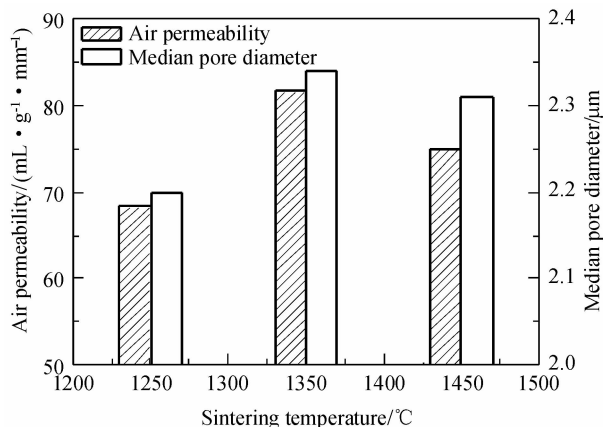


图6 不同烧结温度条件下莫来石多孔陶瓷的透气度
Fig.6 Air permeability of porous mullite ceramics sintered at different temperatures

孔径尺寸越大,其透气度越高,表明在高开气孔率条件下,开气孔率的少许变化对材料透气度的影响较小,而孔径尺寸的变化是影响材料透气度的主要因素^[7,21]。

3 结论

以叔丁醇为成型介质,采用凝胶注模成型方法,成功制备出气孔率为60%~80%的高强度莫来石多孔陶瓷。莫来石多孔陶瓷中的孔隙结构形成于干燥过程中叔丁醇的快速挥发,孔隙分布均匀且相互连通,在所有气孔当中,97%以上的气孔为开口气孔。随烧结温度升高,莫来石多孔陶瓷的气孔率和比表面积分别由77.8%和10.39m²/g下降到67.6%和4.26m²/g,而抗压强度则由3.29MPa提高到32.36MPa。气孔尺寸呈单峰分布,中位孔径在2.10~2.35μm之间,烧结温度的变化未对材料的孔径大小及分布带来明显变化,在高开气孔率条件下,透气度与孔径尺寸具有一致的变化关系。均匀的孔隙结构、孔径尺寸小且相对集中、以及因烧结颈的形成在空间上所表现出的一种颗粒搭接骨架结构是莫来石多孔陶瓷在高气孔率仍然获得高强度的主要原因。

参考文献:

- [1] Dong Y C, Juan D W, Feng X F, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **460**(1/2): 651-657.
- [2] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(7): 2276-2279.
- [3] Barea R, Osendi M I, Ferreira J M F, et al. *Acta Mater.*, 2005, **53**(11): 3313-3318.
- [4] Miao X. *Mater. Lett.*, 1999, **38**(3): 167-172.
- [5] Barea R, Osendi M I, Miranzo P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(3): 777-779.
- [6] Atsunori J, Satoshi T, Yasunari K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1997, **105**(1220): 356-360.
- [7] Liu Y F, Liu X Q, Wei H, et al. *Ceramics International*, 2001, **27**(1): 1-7.
- [8] Hong C Q, Zhang X H, Han J C, et al. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(15): 4790-4794.
- [9] Senguttuvan T D, Kalsi H S, Sharda S K, et al. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **67**(1/2/3): 146-150.
- [10] Chen R F, Huang Y, Wang C A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(11): 3424-3429.
- [11] Ganesh I, Jana D C, Shaik S, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(10): 3056-3064.
- [12] Guo D, Cai K, Li L T, et al. *Ceramics International*, 2003, **29**(4): 403-406.
- [13] Rice R W. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**(8): 2187-2190.
- [14] She J H, Ohji T. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80**(3): 610-614.
- [15] Zhu S M, Ding S Q, Xi H A, et al. *Ceramics International*, 2007, **33**(1): 115-118.
- [16] Atisivan R, Bose S, Bandyopadhyay A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**(1): 221-223.
- [17] Kim Y W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(12): 3311-3315.
- [18] Li X M, Yin X W, Zhang L T, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2009, **500**(1/2): 63-69.
- [19] Fukushima M, Zhou Y, Miyazaki H, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(5): 1523-1529.
- [20] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. *J. Mater. Sci.*, 2007, **42**(17): 7171-7175.
- [21] Dong Y C, Liu X Q, Ma Q L, et al. *Journal of Membrane Science*, 2006, **285**(1/2): 173-181.
- [22] Meng G Y, Wang H T, Zheng W J, et al. *Mater. Lett.*, 2000, **45**(3/4): 224-227.