

莫来石含量对钙长石/莫来石复相多孔陶瓷组织结构与性能的影响

林亚梅¹, 李翠伟¹, 汪长安²

(1. 北京交通大学 机械与电子控制工程学院, 材料科学与工程研究所, 北京 100044; 2. 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 CaCO_3 、 SiO_2 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为原料, 采用泡沫注凝法制备了不同莫来石含量的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷, 研究了莫来石含量对复相多孔陶瓷的体积密度、气孔率、抗压强度、热导率及微观组织和结构的影响。结果表明, 莫来石含量对气孔率有很大的影响, 烧结过程中液相出现引起的收缩是气孔率下降的主要原因; 在气孔率相近的情况下, 莫来石含量较高试样的抗压强度和热导率也较高, 致密的孔壁、长柱状的莫来石晶粒使得复相多孔陶瓷的抗压强度提高。所制备的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的开口气孔率介于 60.8%~75.2%, 抗压强度为 12.94~36.95 MPa, 热导率为 0.30~1.33 W/(m·K)。

关 键 词: 莫来石; 钙长石; 多孔陶瓷; 抗压强度; 热导率

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Effects of Mullite Content on the Properties and Microstructure of Porous Anorthite/Mullite Composite Ceramics

LIN Ya-Mei¹, LI Cui-Wei¹, WANG Chang-An²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, School of Mechanical, Electronic and Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Porous anorthite/mullite composite ceramics with different mullite contents were fabricated by foam-gelcasting method, using CaCO_3 , SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ as raw materials. Effects of mullite content on bulk density, porosity, compressive strength, thermal conductivity and microstructure of the porous composite ceramics were researched. Mullite content has great effect on the apparent porosity of the porous anorthite/mullite composite ceramics. As a result of the appearance of liquid phase in the sintering, the sample shrunk, which is the main reason for the porosity decrease. Compressive strength and thermal conductivity increase with the mullite content under the condition of the similar porosity. Dense pore wall and rod-like mullite grain are benefit for compressive strength of porous anorthite/mullite composite ceramics. The apparent porosity of the prepared porous anorthite/mullite composite ceramics is in the range of 60.8%–75.2%, the compressive strength is between 12.94 MPa and 36.95 MPa, and the thermal conductivity is in the range of 0.30–1.33 W/(m·K).

Key words: mullite; anorthite; porous ceramics; compressive strength; thermal conductivity

收稿日期: 2010-11-24; 收到修改稿日期: 2011-02-21

基金项目: 国家自然科学基金(90816019) National Natural Science Foundation of China (90816019)

作者简介: 林亚梅(1986-), 女, 硕士研究生. E-mail: 09121882@bjtu.edu.cn

通讯作者: 李翠伟, 副教授. E-mail: cwli@bjtu.edu.cn

多孔陶瓷既具有体积密度小、比表面积大、导热系数小等特性,又具有陶瓷的化学稳定性好、耐热性好、耐腐蚀等优良特性,因而在隔热材料等方面具有广阔的应用前景,特别是在航天航空领域.对于可重复使用航天器来讲,质量更轻、隔热性能更好、更耐高温的热防护系统是各国航天领域追求的目标.

钙长石具有体积密度小、热导率低的特点,以它为主相的钙长石轻质耐火砖是一种优质的轻质隔热材料.目前常采用添加造孔剂^[1]及发泡法^[2]等方法来制备钙长石多孔陶瓷.倪文等^[2]采用发泡法制备出的钙长石轻质耐火砖,体积密度为 0.47 g/cm^3 , 800°C 的导热系数为 $0.17 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,抗压强度为 1.15 MPa .但是钙长石多孔陶瓷的不足之处是抗压强度较低,且使用温度相对不高(仅为 1260°C).与之相比,莫来石多孔陶瓷不仅具有较高的强度及较高的使用温度,而且具有良好的高温强度及抗热震性^[3-4].目前可采用添加造孔剂、凝胶注模等方法来制备多孔莫来石^[5-8].Barea 等^[5]采用添加淀粉作为造孔剂,在 1680°C 下烧结制备了气孔率为 57%,室温热导率为 $1.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 的多孔莫来石.周立忠等^[6]采用凝胶注模工艺制备出的多孔莫来石陶瓷的开口气孔率为 65.5%~76%,抗压强度为 $3.29\sim 32.36 \text{ MPa}$.虽然莫来石有很多优良的性能,但是本身热导率较高($4.63 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$)、熔点较高,这就使得多孔莫来石陶瓷的热导率相对较高且烧结温度较高.钙长石/莫来石复相材料既具有钙长石的低热导率,又具有莫来石材料高的使用温度,同时具有低的烧结温度和较高的强度^[9].因此钙长石/莫来石复相多孔陶瓷有望保持高强度的同时具有低的热导率及烧结温度.

多孔陶瓷传统的制备方法有添加造孔剂、有机泡沫浸渍法、发泡法等^[10].90 年代末, Sepulveda 等^[11]将凝胶注模成型与发泡法相结合来制备多孔陶瓷,提出了泡沫注凝法这一制备多孔陶瓷的新方法,此方法工艺简单,可通过调节发泡的体积来控制气孔率,可以形成闭气孔,采用该法制备的多孔陶瓷制品具有非常高的气孔率和较高的坯体强度.目前已有研究者采用此法制备出了 SiO_2 ^[12]、 SiC ^[13]、 Al_2O_3 ^[14-15]、莫来石^[16]等多孔陶瓷.

本工作采用泡沫注凝法制备了一系列莫来石含量的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷,结合 X 射线衍射分析及扫描电镜观察,研究了相组成对钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的性能(体积密度、气孔率、抗压强度及热导率)及显微结构的影响规律.

1 实验过程

1.1 试样制备

实验采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sim 300 \text{ nm}$, 市售)、 SiO_2 ($\sim 4 \mu\text{m}$, 市售)和 CaCO_3 粉($\sim 0.8 \mu\text{m}$, 市售)作为合成莫来石和钙长石的主要原料.凝胶单体为丙烯酰胺(AM),分散剂为聚丙烯酸铵,交联剂为 $\text{N,N}'$ -亚甲基双丙烯酰胺(MBAM),引发剂为过硫酸铵(APS),催化剂为 $\text{N,N,N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺(TEMED),发泡剂为十二烷基硫酸钠,稳泡剂为十二醇,溶剂为去离子水.

采用泡沫注凝法制备多孔陶瓷坯体,制备工艺流程如图 1 所示.首先,将一定量的去离子水、有机单体、交联剂和分散剂配制成预混液;再将按配比称量好的陶瓷原料粉加入到预混液中球磨混合约 20h;在混合均匀的浆料中加入适量的发泡剂和稳泡剂后快速机械搅拌发泡,当体积增大到 2 倍左右时依次缓慢加入催化剂和引发剂,搅拌均匀后注入模具;室温固化后脱模,而后将脱模后的湿坯体进行干燥;最后将干燥后的生坯在 1450°C 进行烧结,保温 5h 后随炉冷却.

为了研究相组成对多孔复相陶瓷结构与性能的影响,进行了相组成的设计,设计的配料方案如表 1 所示,其中编号 s1~s6 的试样分别对应初始设计配比中莫来石含量为 0、20mol%、40mol%、60mol%、

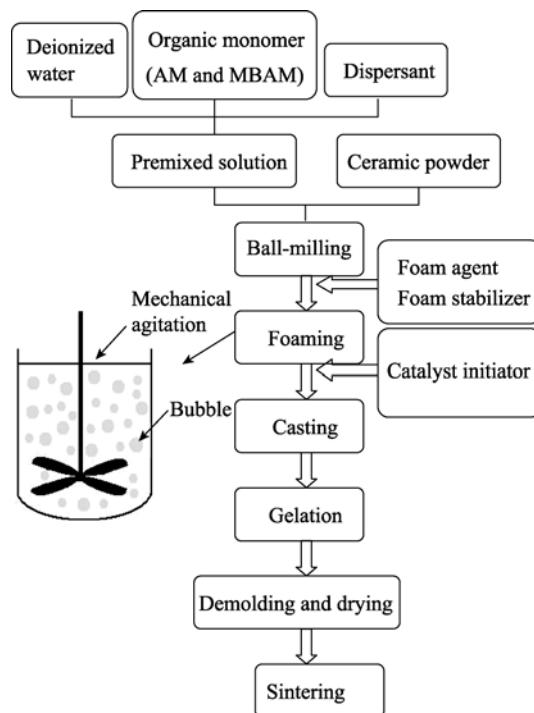


图 1 泡沫注凝法制备多孔陶瓷工艺流程图

Fig. 1 Flow chart for foam-gelcasting method to prepare porous ceramics

表 1 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的设计配比及实际称量
Table 1 Actual weight of raw material powder and de-
signed mullite content for porous anorthite/mullite compos-
ite ceramics

Sample	Designed mullite content /mol%	Actual weight		
		SiO ₂ /g	Al ₂ O ₃ /g	CaCO ₃ /g
s1	0	37.65	31.95	31.36
s2	20	36.85	42.52	24.55
s3	40	36.08	52.65	18.03
s4	60	35.34	62.37	11.77
s5	80	34.63	71.69	5.77
s6	100	33.95	80.65	0

80mol%及 100mol%的试样, 所有配比试样的制备工艺过程均相同.

1.2 性能测试与表征

采用阿基米德法测量烧结试样的体积密度及开口气孔率; 采用 X 射线衍射分析仪(D/MAX-IIIIB 型, 日本理学)进行物相分析; 采用扫描电子显微镜(SSX550 型, 日本岛津)观察显微结构和分析组成; 采用万能试验机(WDW3020)测定抗压强度, 试样尺寸为 $\phi 20\text{mm}\times 20\text{mm}$; 采用物理性能检测系统(PPMS)测试室温热导率, 试样尺寸为 $5\text{mm}\times 5\text{mm}\times 3\text{mm}$.

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 2 为相同温度下(1450℃)烧结的不同莫来石含量的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的 XRD 图谱. 从图 2 可以看出, s1 试样的衍射图中只有钙长石的衍射峰, 说明在 1450℃、5h 的工艺条件下可以获得

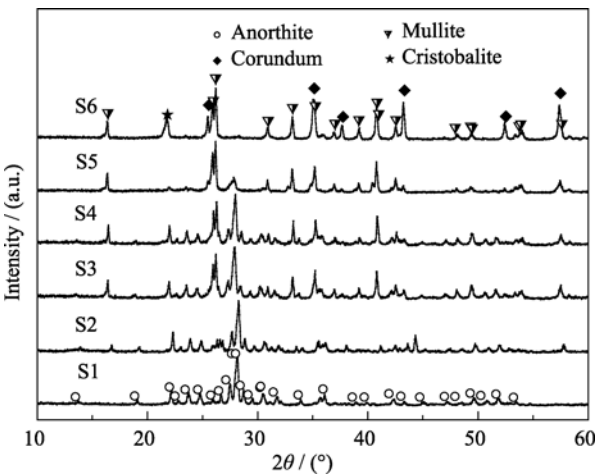


图 2 不同莫来石含量的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of porous anorthite/mullite composite ceramics with different mullite contents

纯钙长石多孔陶瓷; 试样 s2 的衍射图中出现了莫来石的衍射峰, 还出现了刚玉的衍射峰, 强度较弱, 主晶相仍为钙长石; 由试样 s2 到试样 s5, 莫来石衍射峰强度增强, 钙长石衍射峰减弱, 主晶相逐渐过渡为以莫来石为主; 试样 s6 图谱中的钙长石衍射峰消失, 刚玉衍射峰明显增强, 并出现了方石英的衍射峰, 说明在此条件下 SiO₂ 和 Al₂O₃ 不能完全反应获得纯莫来石相.

由图 2 可以看出, 在此工艺条件下获得的试样与设计配比组成不一致, 但莫来石含量的变化规律与设计规律相一致. 为了便于分析, 部分结果分析基于设计配比进行.

2.2 密度和气孔率

图 3 显示的是钙长石/莫来石复相多孔陶瓷体积密度和开口气孔率与莫来石含量的关系曲线. 由图 3 可以看出, 与试样 s1 相比, 试样 s2、s3 的气孔率下降, 由纯钙长石的 82%降到了 60.8%, 体积密度则上升, 由纯钙长石的 0.55g/cm³ 增加到了 1.14g/cm³; 由试样 s3 到试样 s5, 随着莫来石的增加, 气孔率先升后降, 体积密度先降后升; 试样 s5 之后, 试样的气孔率上升, 而密度下降. 分析 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 相图发现, 试样 s3、s4、s5 三种相组成正好处于相图中的一条转熔线附近(转熔点为 1512℃), 在烧结过程中由于转熔反应而生成一定量的液相, 液相的出现使得试样发生了较大的收缩, 从而使试样的气孔率下降、密度有所增高.

2.3 显微结构分析

图 4 和图 5 分别为钙长石/莫来石复相多孔陶瓷断口的低倍和高倍扫描电镜照片. 由图 4 可以看出, 采用泡沫注凝法所制备出的多孔陶瓷气孔基本近似

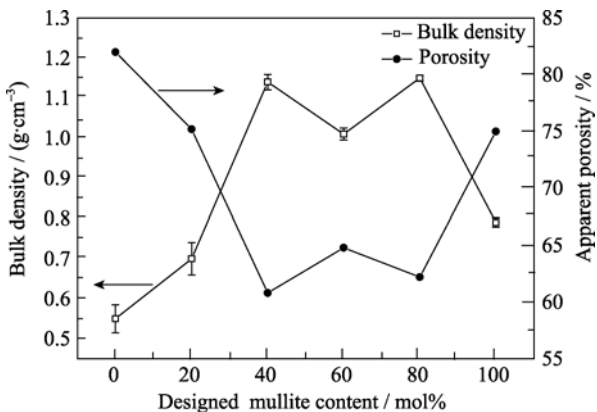


图 3 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷体积密度和开口气孔率与设计莫来石含量的关系
Fig. 3 Relationship between bulk density, apparent porosity and designed mullite content of porous anorthite/mullite composite ceramics

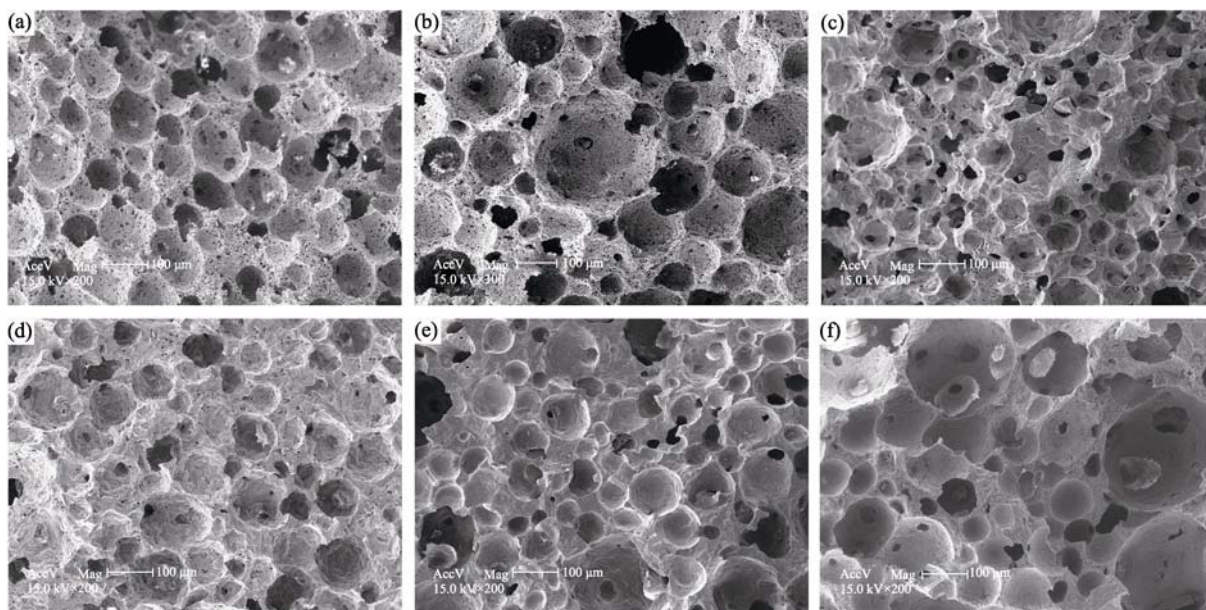


图 4 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的低倍 SEM 照片

Fig. 4 Low magnified SEM images of porous anorthite/mullite composite ceramics

(a) s1; (b) s2; (c) s3; (d) s4; (e) s5; (f) s6

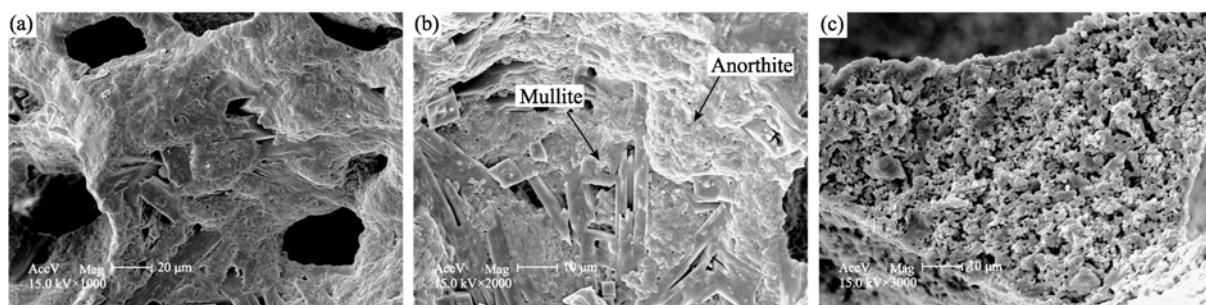


图 5 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的高倍 SEM 照片

Fig. 5 High magnified SEM images of porous anorthite/mullite composite ceramics

(a) s3; (b) s4; (c) s6

为球状, 孔径分布较宽, 从数微米至 200 μm 不等. 由图 4(a)可以看出, 多孔钙长石陶瓷的孔壁非常疏松, 孔壁上分布着许多小气孔, 这使得多孔钙长石的气孔率相对较高. 对比图 4(a)~(e)可以看出, 随着莫来石含量的增加, 复相多孔陶瓷试样的孔壁越来越致密.

高倍 SEM 观察与 EDS 分析发现(见图 5), 不仅是气孔壁的疏密发生了改变, 试样中晶粒的形貌及尺寸也有明显的变化. 在复相多孔陶瓷中, 莫来石晶粒尺寸变大, 试样 s4 中长柱状莫来石晶粒长度方向可达几十微米; 而钙长石的晶粒呈小板粒状, 晶粒尺寸明显小于纯的多孔钙长石陶瓷的晶粒. 试样 s6 则与其它复相多孔陶瓷试样的孔壁结构、晶粒形貌及大小有明显的区别, 试样 s6 的孔壁非常疏松, 而且莫来石晶粒为细小的不规则粒状.

分析原因, 在 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 相图, 与试样 s1、s2、s6 相比, 试样 s3、s4、s5 更靠近转熔线, 少量液

相的出现使得小气孔收缩, 孔壁变得致密, 气孔率下降, 这与性能测试结果相一致; 而且少量液相的出现使得莫来石晶粒生长变得容易, 这就使得不同莫来石含量试样中莫来石的晶粒形貌及尺寸各不相同. 气孔率、孔壁的结构、晶粒形状及尺寸的变化将对材料的性能产生一定的影响.

2.4 抗压强度和热导率

图 6 为钙长石/莫来石复相多孔陶瓷抗压强度与气孔率的关系曲线. 由图 6 可以看出, 随着气孔率的增加, 多孔复相陶瓷的抗压强度基本呈下降趋势, 这与其它文献报道结果相一致. 但是, 试样 s3 和 s5 并不符合上述变化规律, 试样 s5 的气孔率高于试样 s3, 但试样 s5 的抗压强度反而比试样 s3 高. 那是因为影响多孔陶瓷力学性能的因素除了气孔率外, 还包括材料本身的性能及孔径尺寸等, 与钙长石相比, 莫来石具有更优的力学性能, 因此在气孔率相差不

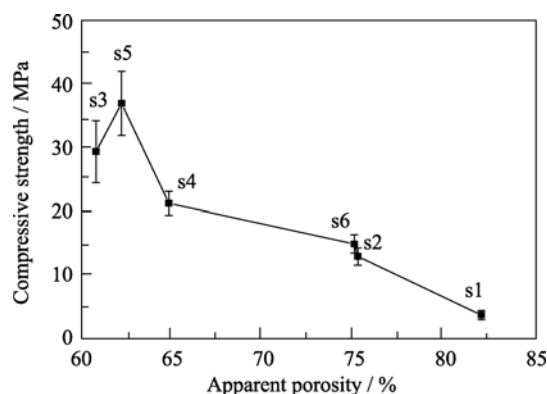


图 6 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的抗压强度与气孔率的关系

Fig. 6 Relationship between compressive strength and apparent porosity of porous anorthite/mullite composite ceramics

大的情况下, 高莫来石含量有利于获得高的强度. 试样 s3 和 s5 的气孔率差别不大, 由于试样 s5 中含有较高含量的莫来石, 因此试样 s5 的抗压强度要比试样 s3 的高; 由图 4(c)和 4(e)也可看出, 与试样 s3 相比, 试样 s5 的孔壁更为致密, 致密的孔壁也有利于获得高的抗压强度; 此外, 与试样 s3 相比, 试样 s5 中的莫来石晶粒具有更大的长径比, 可以起到纤维增强的效果, 这也有利于抗压强度的提高. 而试样 s3 与试样 s4 相比, 二者物相组成相近(图 2(c)和 (d)), 但试样 s3 的气孔率比试样 s4 低, 气孔率对材料抗压强度影响占了主导地位, 所以试样 s3 具有更高的抗压强度. 通过上述分析可知, 对于钙长石/莫来石复相多孔陶瓷而言, 气孔率和物相组成都对材料的抗压强度有一定的影响, 若保持材料气孔率不变情况下增加莫来石相的含量将有利于提高多孔陶瓷的抗压强度.

图 7 为钙长石/莫来石复相多孔陶瓷热导率与气孔率的关系曲线. 从图 7 可看出, 随着气孔率的升高, 热导率变化比较复杂. 这与影响多孔材料热导

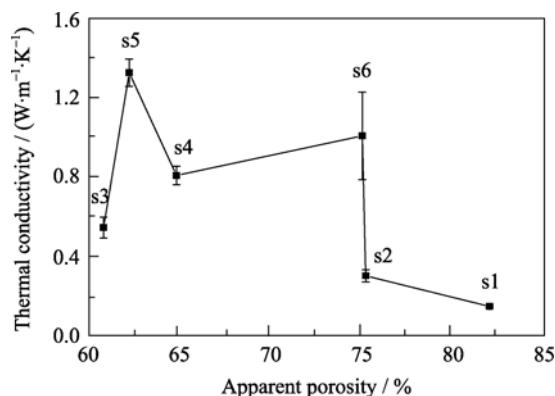


图 7 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷热导率与气孔率的关系

Fig. 7 Relationship between thermal conductivity and apparent porosity of porous anorthite/mullite composite ceramics

率因素较多有关. 除气孔率外, 材料的相组成、孔径分布、气孔结构及晶粒尺寸等都对热导率有一定的影响. 分析图 7 可以发现, 随着莫来石含量的增加, 复相多孔陶瓷的热导率增加, 试样 s5 达最高值, 而后热导率又呈下降趋势, 热导率介于 $0.15 \sim 1.33 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 之间. 分析原因, 莫来石的室温热导率为 $4.63 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 比钙长石的热导率 $3.67 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 高, 所以在多孔陶瓷的气孔参数变化不大的情况下, 随着莫来石含量的增加, 热导率增大. 观察图 7 又发现, 试样 s5 的莫来石含量低于试样 s6, 但热导率却高于试样 s6, 气孔率的差异、晶粒尺寸的差异及孔径大小(孔径分布测试显示试样 s5 的中位孔径约为 $52 \mu\text{m}$, s6 试样的约为 $35 \mu\text{m}$)的差异是导致试样 s5 具有更高热导率的原因. 由此可以看出, 在气孔率相近的情况下, 钙长石相的存在有利于获得低的热导率.

综合实验结果, 实验采用泡沫注凝法制备的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的开口气孔率为 $60.8\% \sim 75.2\%$, 抗压强度为 $12.94 \sim 36.95 \text{ MPa}$, 热导率为 $0.30 \sim 1.33 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 所制备的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的抗压强度是采用同工艺制备的多孔钙长石陶瓷的 $3 \sim 10$ 倍, 是采用发泡法制备钙长石多孔陶瓷抗压强度^[2]的 $11 \sim 34$ 倍; 与文献[5]的多孔莫来石陶瓷相比, 制备的复相钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的烧结温度较低, 相近气孔率的复相多孔陶瓷的热导率约为多孔莫来石陶瓷的 $1/2$ ^[5]; 与文献[6]采用凝胶注模工艺制备的多孔莫来石陶瓷的抗压强度($3.29 \sim 32.36 \text{ MPa}$, 开口气孔率为 $65.5\% \sim 76\%$)相比, 制备的复相钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的抗压强度较高.

3 结论

采用泡沫注凝法制备出了气孔率为 $60.8\% \sim 75.2\%$ 的钙长石/莫来石复相多孔陶瓷. 与同工艺的多孔钙长石陶瓷相比, 钙长石/莫来石复相多孔陶瓷的抗压强度有了较大提高, 增加了 $3 \sim 10$ 倍; 与多孔莫来石陶瓷相比, 低莫来石含量的复相多孔陶瓷具有高强度的同时具有较低的热导率, 热导率仅为 $0.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. 致密的孔壁, 长柱状的莫来石晶粒是复相多孔陶瓷抗压强度提高的主要原因.

参考文献:

- [1] 顾幸勇, 马光华. 钙长石轻质隔热材料研制. 陶瓷学报, 1998, 19(3): 144-148.
- [2] 倪文, 刘凤梅, 李翠伟. 利用天然原料合成钙长石轻质耐火砖

- 的研究. 地质找矿论丛, 1998, **13(2)**: 1-9.
- [3] Mab T, Mazdinyasni K J. Mechanical properties of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66(10)**: 699-703.
- [4] 汪伟辉, 彭永烽, 刘健敏, 等(WANG Wei-Hui, *et al*). 非水解-溶胶法制备莫来石晶须. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2010, **25(5)**: 532-536.
- [5] Barea R, Osendi M I, Ferreira J M F, *et al*. Thermal conductivity of highly porous mullite material. *Acta Materialia*, 2005, **53(11)**: 3313-3318.
- [6] 周立忠, 汪长安, 刘伟渊, 等(ZHOU Li-Zhong, *et al*). 叔丁醇基凝胶注模工艺制备轻质、高强莫来石多孔陶瓷. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2009, **24(6)**: 1173-1177.
- [7] She J H, Ohji T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, **80(3)**: 610-614.
- [8] Bai Jiahai. Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α - Al_2O_3 . *Ceramics International*, 2010, **36(2)**: 673-678.
- [9] 黄朝晖, 黄赛芳, 冷先锋, 等(HUANG Chao-Hui, *et al*). 钙长石/莫来石复相耐高温材料的物相设计. 稀有金属材料与工程(Rare Metal Mat. Eng.), 2009, **38(2)**: 1252-1254.
- [10] 王 慧, 曾令可, 张海文. 多孔陶瓷—绿色功能材料. 中国陶瓷. 2002, **38(3)**: 6-9.
- [11] Sepulveda P, Binner J G P. Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerisation of organic monomers. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19(12)**: 2059-2066.
- [12] Hyunjung K, Sanghun L, Yoseop H, *et al*. Control of pore size in ceramic foams: Influence of surfactant concentration. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, **113(1)**: 441-444.
- [13] 苏 鹏, 郭学益, 冀树军. SiC 泡沫陶瓷的凝胶注模制备与表征. 人工晶体学报, 2009, **38(4)**: 983-988.
- [14] Meng G Y, Wang H T, Zheng W J, *et al*. Preparation of porous ceramics by gelcasting approach. *Materials Letters*, 2000, **45(3/4)**: 224-227.
- [15] 刘雪丽, 尹洪峰, 任 耘, 等. 凝胶注模制备氧化铝多孔陶瓷及性能研究. 硅酸盐通报, 2008, **27(6)**: 1162-1165.
- [16] 苏 鹏, 郭学益, 冀树军. 凝胶注模工艺制备莫来石泡沫陶瓷. 天津大学学报, 2008, **41(12)**: 1492-1497.