

蛋白发泡法制备泡沫陶瓷固化工艺研究

殷刘彦, 周新贵, 余金山, 赵 爽, 罗 征, 杨 备

(国防科学技术大学 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073)

摘 要: 选用蛋清蛋白作为发泡剂, 采用蛋白发泡法制备了高孔隙率的泡沫氮化硅陶瓷。设计了三种不同固化工艺: 常压固化、恒压固化和高压固化, 固化气压依次升高, 研究了固化气压对泡沫陶瓷开孔率、孔隙形貌和孔径分布的影响。其中, 恒压固化制品的平均孔径和开孔率最高, 分别为 210 μm 和 78.6%, 且孔径分布比较均匀, 常压固化次之, 高压固化制品开孔率和平均孔径最低。常压和恒压固化制品为椭圆形孔洞, 有一定的排列取向, 而高压固化制品多为规则的球形孔。随着固化气压的升高, 制品孔壁厚度增加, 高压固化制品的孔壁厚度最高, 其压缩强度接近 50 MPa。

关 键 词: 蛋白发泡; 泡沫陶瓷; 氮化硅; 固化工艺

中图分类号: TB332 文献标识码: A

Study on the Consolidation Process of Protein Foaming in the Preparation of Ceramic Foams

YIN Liu-Yan, ZHOU Xin-Gui, YU Jin-Shan, ZHAO Shuang, LUO Zheng, YANG Bei

(National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: High porosity Si_3N_4 ceramic foams were fabricated by protein foaming method using egg white protein as foam agents. Atmosphere-, constant- and high-pressure consolidation processes were tested to prepare ceramic foams. The effects of air pressure on cellular structure, open porosity and pore size distribution of the as-prepared ceramic foams were investigated. The results showed that ceramic foams with average pore size and porosity of 210 μm and 78.6% was obtained by constant-pressure consolidation, which are the highest values among all the three groups. Moreover, SEM reveals that ceramic foams with uniformly ellipsoidal pores are produced by atmosphere- and constant-pressure consolidation processes, while ceramic foams with regular sphere pores are produced by high-pressure consolidation. The walls' thickness of the pores increase with the increase of air pressure during consolidation process. As a result, the high-pressure consolidation process yields the highest compressive strength (nearly 50 MPa) of ceramic foams.

Key words: protein foaming; ceramic foams; Si_3N_4 ; consolidation

泡沫陶瓷由于具有低密度、低热导、比表面积大、耐高温、耐腐蚀等优点而被广泛用于污水净化、熔融金属过滤, 催化剂载体, 生物功能材料, 隔音

吸声以及隔热材料等领域^[1-6]。目前研究较为热门的泡沫陶瓷主要泡沫氧化铝^[7-11]、泡沫碳化硅^[12]、泡沫氮化硅^[13]等。氮化硅因具有优异的力学性能,

收稿日期: 2012-03-01; 收到修改稿日期: 2012-05-04

基金项目: 国家自然科学基金(E020301) National Natural Science Foundation of China (E020301)

作者简介: 殷刘彦(1989-), 男, 硕士研究生. E-mail: hanqing421720@sina.com

通讯作者: 周新贵, 教授. E-mail: zhouxinguilmy@163.com

良好的热震性能和耐高温性能^[14-15]等而受到了广大研究者的重视。

目前常用的泡沫陶瓷制备方法^[16]主要有添加造孔剂法、有机泡沫浸渍法和发泡法。添加造孔剂法可以通过控制造孔剂的添加量和粒径进而控制泡沫陶瓷孔隙率和孔径,但制备三维连通的高孔隙率泡沫陶瓷工艺难度较大。有机泡沫浸渍法能制备出孔隙率较高且为开孔的泡沫陶瓷,但是制品的力学性能较差限制了其应用。利用生物高分子如蛋白质、淀粉等发泡^[7,9-11],不仅可以制备出力学性能优异的高孔隙率泡沫陶瓷,而且还可以通过控制发泡和固化工艺进而调控泡沫陶瓷的孔隙率和孔径分布。

蛋白质是一种生物高分子材料,在水溶液中表现出表面活性剂的一些特殊性质,能吸附在气-液表面提高气泡在水溶液中稳定性从而获得泡沫浆料;当泡沫浆料受热或者 pH 发生变化时,蛋白质会发生不可逆变性,形成三维网络,从而固定泡沫浆料的孔隙结构^[17-19]。蛋白发泡所使用的原料无毒、来源广泛、成本低且对环境的污染小,是一种理想的泡沫陶瓷制备方法。泡沫浆料固化工序是蛋白发泡制备泡沫陶瓷整个工艺中最关键部分,它直接决定了坯体的成型性和制品的孔隙结构。国外大量研究表明,固化过程中气泡内外的气压差是气泡生长的主要驱动力,控制着制品的孔隙结构^[20-21]。然而由于泡沫浆料的不稳定性,外界气压会导致浆料中气泡的大小以及含量的变化,使得制备工艺难度较大,从而导致与此相关的具体实验研究较少。本研究在充分理解蛋白质发泡固化原理的基础上,模仿压力锅原理设计了一种特制模具,泡沫浆料在模具中固化时,可以通过调节模具上气压控制阀门达到控制泡沫浆料固化气压的目的,并在此基础上研究了固化气压对制品孔隙率、孔径分布以及孔洞形貌的影响。

1 实验过程

1.1 原料

实验所用蛋白质粉是由吉林金翼蛋品有限公司提供的蛋清蛋白质粉,主要成分为去除鸡蛋蛋清中水分和糖类的产物。所用的氮化硅粉为富当特种耐火材料有限公司生产(平均粒径约为 0.7 μm , $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 > 92\%$),烧结助剂为 CeO_2 (国药集团化学试剂有限公司,纯度 $> 99.99\%$)和 Al_2O_3 (国药集团化学试剂有限公司,纯度 $> 99.0\%$)。分散剂为罗门哈斯公司生产的 DURAMAX-D3005 陶瓷浆料分散剂。

1.2 泡沫陶瓷的制备

在 Si_3N_4 粉中加入 6wt% 的 CeO_2 和 2wt% 的 Al_2O_3 混合于去离子水中,加入适量的罗门哈斯公司产的 DURAMAX-D3005 分散剂调节浆料粘度。固相含量控制在 40vol%,分散剂的量控制在浆料总质量的 0.6wt%。常温下以 100 r/min 的速度球磨浆料 20~24 h 后加入 8wt%(相对于浆料总质量)的蛋白质粉,蛋白质粉加入后以 100 r/min 的速度球磨 2 h 得到泡沫浆料。将获得的泡沫浆料注入特制模具中后放置于恒温水浴中,随水浴一起升温到 80℃,并保温 1 h,固化后的泡沫浆料随水浴炉冷却至室温。随后在空气中静置 24 h 后脱模,并在烘箱中 60℃ 烘干。烘干后的坯体经低温烧除蛋白,在 N_2 保护下常压烧结成陶瓷,烧结过程中炉内最大气压为 0.067 MPa。具体烧结工艺如下: 60 min 由室温升至 1450℃,保温 1 h 后利用 30 min 的时间升温至 1700℃ 并保温 1 h。

1.3 测试表征

采用美国 TA SDT Q600 热重分析仪分析蛋清蛋白的 DSC-TGA 曲线,并根据实验结果确定蛋白质的烧除温度。采用上海精晖仪器设备有限公司产的 NDJ-1 旋转式粘度计测量浆料粘度。采用日本 JEOM 产 JSM-6700F 型扫描电镜观察泡沫陶瓷的孔隙结构,并结合图象分析软件获得试样孔孔径分布。采用阿基米德排水法测量泡沫 Si_3N_4 陶瓷制品的孔隙率以及密度。采用长春万能试验机厂产的 WDW-100 多传感电子万能试验机测试制品压缩强度。用于压缩强度测试的试样尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm,加载速率为 0.5 mm/min。每组测试 3~4 个试样并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 泡沫浆料固化工序研究

泡沫陶瓷的孔隙结构很大程度上取决于泡沫浆料的固化成型工艺,而泡沫浆料固化是一个非常复杂的过程,这个过程中不仅有蛋白质的变性和空间网络骨架的形成,还伴随着其气泡的长大和合并。泡沫浆料中气泡生长过程中主要受到气泡内外的气体压力,气泡表面张力以及浆料粘度的影响^[22]。其中,气泡内外的压力差是气泡生长的主要驱动力,而浆料的粘度则阻碍着气泡长大。制备出的陶瓷浆料粘度较低,旋转式粘度计转速为 60 r/min 时,浆料粘度为 660 mPa·s。

图 1 为实验中用到的泡沫浆料固化模具原理示

意图. 固化过程中, 模具内部气体压力主要利用模具顶部气嘴调节. 固化过程中当模具内气体压力超过一定值时, 模具顶部气嘴被顶开; 小于此临界值时, 气嘴在闭合, 从而保持模具内部气压恒定. 高压固化时, 气嘴一直保持密封, 模具内部气体压力随着固化温度升高而升高. 实验过程中, 泡沫浆料起始温度为室温 20°C , 固化温度为 80°C . 恒压固化时, 起始阶段随着温度升高模具内气压升高, 约在 37°C 时达到最大值, 此时气体压力理论计算值约为 104.00 kPa , 随着温度的进一步升高模具内气压保持不变. 高压固化时模具内气压随着固化温度的升高而增加. 忽略固化过程中泡沫浆料内气泡体积以及气泡内部气体压力的变化, 当温度达到 80°C 时, 模具内气压最高, 理论计算值约为 122.07 kPa .

2.2 蛋白质烧除工艺制定

图 2 为空气中蛋白质 DSC-TGA 曲线. 当温度超过 200°C 时, 蛋白质出现明显失重, 随着温度的升高蛋白质的重量保留率急剧减少. 温度超过 520°C 时, 蛋白质的重量保留率小于 2% , 随着温度的进一步升高, 蛋白质的重量保留率基本不再变化, 说明蛋白质已经完全烧除. 为了充分除去坯体中的蛋白质, 减小残余碳等对 Si_3N_4 烧结过程的不利影响,

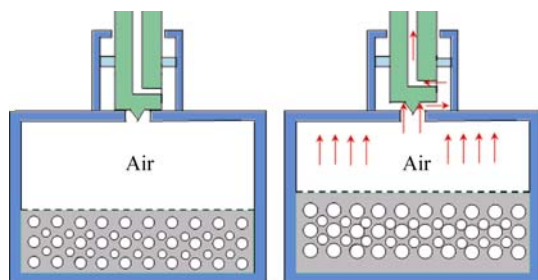


图 1 泡沫浆料固化模具原理示意图

Fig. 1 Sketch map of the model designed for slurry foam consolidation under the condition of atmosphere-pressure (left) or constant-pressure when heated (right)

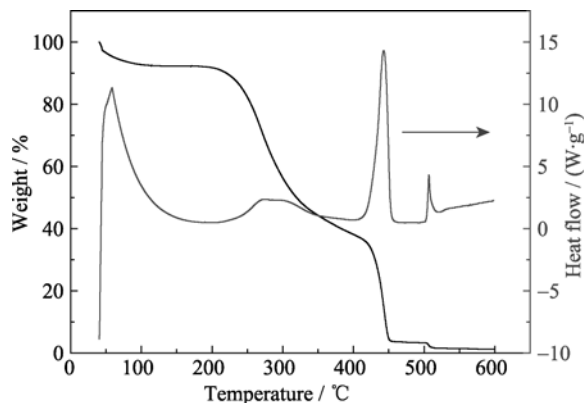


图 2 空气中蛋清蛋白的 DSC-TGA 曲线

Fig. 2 DSC-TGA curve of egg white protein in air

我们将蛋白质的烧除温度定在 600°C , 并在 600°C 保温 1 h . 同时, 为了防止泡沫坯体在蛋白质烧除过程中的开裂, 将升温速率控制在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3 制品性能表征

三种不同固化工艺制备出的泡沫陶瓷开孔率、相对密度以及平均孔径等参数如表 1 所示. 三种固化工艺得到的制品均具有较高的开孔率和较低密度, 其中恒压固化制备的制品开孔率达到 78.6% , 密度为 $0.69\text{ g}/\text{cm}^3$, 平均孔径达到了 $210\text{ }\mu\text{m}$, 明显高于其它两种固化工艺. 制品的压缩强度随着固化过程中气体压力的升高而升高, 其中高压固化制备出的泡沫氮化硅陶瓷压缩强度最高接近 50 MPa .

三种不同固化工艺制备出的泡沫陶瓷孔径分布(如图 3 所示). 常压固化得到的泡沫陶瓷孔径主要集中在 $120\sim 260\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 而恒压固化制备出的泡沫陶瓷孔径主要集中在 $140\sim 240\text{ }\mu\text{m}$ 之间, 但孔径分布更加均匀. 泡沫浆料固化小气泡生长过程中需要克服的比表面张力大于大气泡, 即小气泡生长过程中对驱动力的依赖程度高于大气泡. 常压固化时, 由于外界气压相对较低, 驱动力较大, 因而小气泡和大气泡都能较好的生长, 导致制品中直径较小和较大的气泡都相对较多. 而与常压固化相比, 恒压固化时泡沫浆料中一部分直径较小的气泡可能会因为驱动力的减小而不能生长, 生长过程中还可能被大气泡吞并, 只有孔径较大的气泡才能长大, 最终导致孔径分布比较均匀. 高压固化制品的孔径分布规律与其它两种工艺制品差别较大, 其孔径主要集中在 $100\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ 左右. 这是因为高压固化时, 泡沫浆料中的气泡生长的驱动力较小, 泡沫浆料固化过

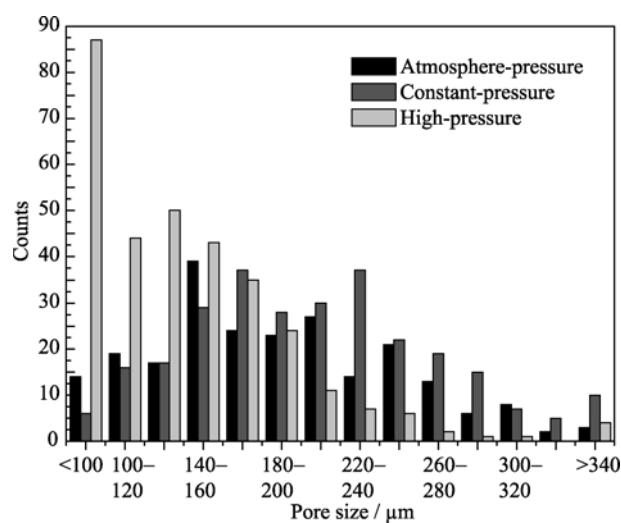


图 3 三种不同工艺制备出的泡沫陶瓷孔径分布

Fig. 3 Pore size distribution of samples fabricated by three different consolidation processes

表 1 不同固化方式制备出的泡沫陶瓷开孔率、平均孔径和密度

Table 1 Open porosity, average pore size, density and compressive strength of Si_3N_4 ceramic foams

Consolidation	Open porosity /%	Average pore size / μm	Density /($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Compressive strength/MPa
Atmosphere-pressure	74.5	190	0.76	24.21 ± 4.84
Constant-pressure	78.6	210	0.69	41.22 ± 9.53
High-pressure	65.9	138	1.10	49.97 ± 10.02

程中较大的气泡外界压力甚至成为气泡长大的阻力, 气泡生长受阻, 从而导致制品的孔径较小.

三种不同固化方式制备出的泡沫陶瓷的孔隙形貌如图 4 所示. 常压和恒压固化制备出的泡沫陶瓷孔洞呈椭球形, 有明显的取向. 这主要因为泡沫浆料在模具中固化时, 由于受到模具的限制, 浆料只能沿着模具轴向膨胀, 最终可能会导致气泡的取向排列; 而高压固化时, 这可能是由于泡沫沿各个方向膨胀都比较困难, 气泡不能充分生长, 甚至在固化过程中消失, 孔洞彼此之间被致密基体分开. 最终导致制品孔径较小且为规则的球形. 恒压固化制备出的泡沫陶瓷孔壁上缺陷明显少于常压固化制品.

产生这种现象的原因可能是: 常压固化时, 气泡内外气压差相对较大, 生长驱动力大, 气泡生长迅速, 导致部分气泡生长过程中可能开裂^[23], 因而制品孔壁缺陷较多. 而高压固化制品孔洞彼此之间被致密基体隔开, 孔壁上缺陷较少.

对于泡沫陶瓷而言, 除孔隙率外, 其孔壁厚度也是决定其力学性能的重要指标之一. 如图 5 所示为三种不同固化工艺制备出的泡沫陶瓷孔壁形貌, 可以看出随着固化气压的升高, 泡沫陶瓷孔壁厚度逐渐增加. 如图 5(c), 高压固化制备出的泡沫陶瓷孔壁较厚在 $30\sim40\ \mu\text{m}$ 之间, 明显大于常压固化和恒压固化, 这可能是制品的压缩强度较高的原因.

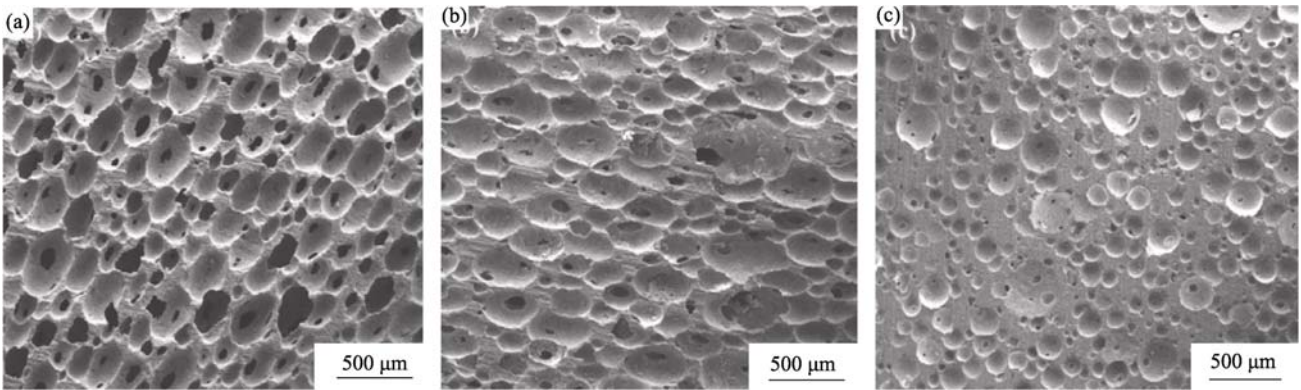


图 4 不同固化方式制备的泡沫 Si_3N_4 陶瓷形貌

Fig. 4 Pore structure of Si_3N_4 foams prepared by different consolidation processes
(a) Atmosphere-pressure; (b) Constant-pressure; (c) High-pressure

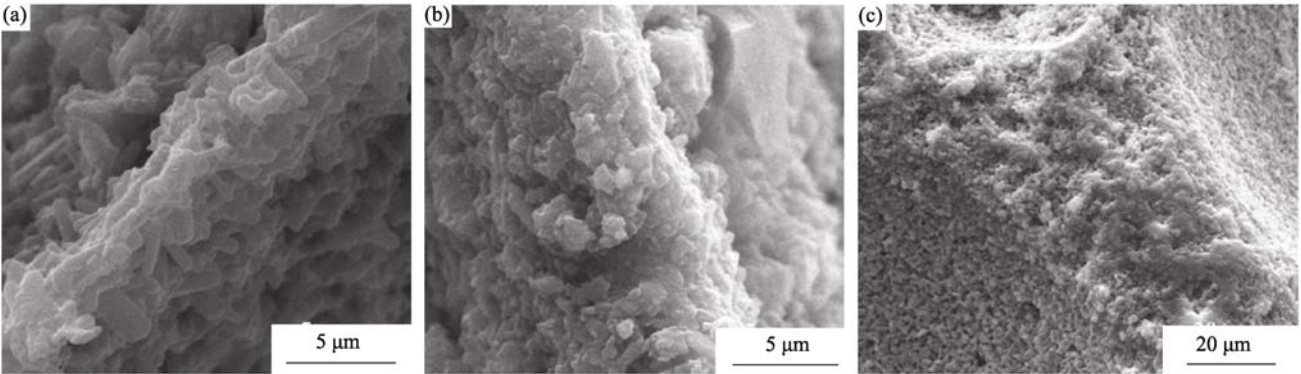


图 5 不同固化方式制备的泡沫 Si_3N_4 陶瓷孔壁形貌

Fig. 5 Wall structure of Si_3N_4 foams prepared by different consolidation processes
(a) Atmosphere-pressure; (b) Constant-pressure; (c) High-pressure

常压固化制品孔壁厚度和孔隙率与恒压固化制品接近, 但是其压缩强度明显偏低, 这可能是因为其孔壁具有较多的缺陷所致。

3 结论

1) 采用蛋白发泡法制备了 Si_3N_4 泡沫陶瓷, 其蛋白质烧除温度为 600°C , 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2) 借鉴压力锅原理, 所设计的模具用于泡沫浆料的固化, 其固化气压大小可调。研究发现制品的孔径和开孔率并不随着固化气压的升高而单调降低, 其中恒压固化所制样品开孔率和孔径都明显高于其它两种固化工艺, 分别为 78.6% 和 $210\ \mu\text{m}$, 且孔径分布比较均匀。常压和恒压固化制品的孔洞呈椭圆形, 而高压固化制品的孔洞为规则的球形。

3) 随着固化气压的升高, 泡沫陶瓷孔壁厚度增加, 其中高压固化制品的孔壁厚度最大, 约为 $30\sim 40\ \mu\text{m}$, 制品的压缩强度接近 $50\ \text{MPa}$ 。

参考文献:

- [1] Montanaro L, Jorand Y, Fantozzib G, *et al.* Ceramic foams by powder processing. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1988, **18(9)**: 1339–1350.
- [2] Tian H, Ma Q S. Effects of exterior gas pressure on the structure and properties of highly porous SiOC ceramics derived from silicone resin. *Mater. Lett.*, 2012, **66(1)**: 13–15.
- [3] Tian H, Ma Q S. Effect of heat rate on the structure and properties of SiOC ceramic foams derived from silicone resin. *Ceram. Int.*, 2012, **38(3)**: 2101–2104.
- [4] Wang, H, Li X D, Hong, L Y, *et al.* Preparation of phenolic resin derived 3-D ordered macroporous carbon. *J. Porous. Mat.*, 2006, **13(2)**: 115–121.
- [5] Kawai C, Yamakawa A. Effect of porosity and microstructure on the strength of Si_3N_4 : designed microstructure for high strength high thermal shock resistance and facile machining. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80(10)**: 2705–2708.
- [6] Chen Q Z, Boccaccini A R, Zhang H.B, *et al.* Improved mechanical reliability of bone tissue engineering scaffolds by electrospraying. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(5)**: 1534–1539.
- [7] He X, Zhou X G, Su B. 3D interconnective porous alumina ceramics via direct protein foaming. *Mater. Lett.*, 2009, **83(11)**: 830–832.
- [8] Peng H X, Fan Z, Evans J R G, *et al.* Microstructure of ceramic foams. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20(7)**: 807–813.
- [9] Yin L., Peng H X, Dhara S, *et al.* Natural additives in protein coagulation casting process for improved microstructural controllability of cellular ceramics. *Compos. Part B*, 2009, **40(7)**: 638–644.
- [10] Gregorová E, Pabst W, Živcová Z, *et al.* Porous alumina ceramics prepared with wheat flour. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2010, **30(14)**: 2871–2880.
- [11] He X, Su B, Zhou X G, *et al.* Gelcasting of alumina ceramic using an egg white protein binder system. *Ceram. Silik.*, 2011, **55(1)**: 1–7.
- [12] Fitzgerald T J, Michaud V J, Mortensen A. Processing of microcellular SiC foams. *J. Mater. Sci.*, 1995, **30(4)**: 1037–1045.
- [13] Yu J L, Yang J L, Li H X, *et al.* Study on particle-stabilized Si_3N_4 ceramic foams. *J. Mater. Lett.*, 2011, **65(12)**: 1801–1804.
- [14] Shao Y F, Jia D C, Liu B Y. Characterization of porous silicon nitride ceramics by pressureless sintering using fly ash cenosphere as a pore-forming agent. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, **29(8)**: 1529–1534.
- [15] Riley F L. Silicon nitride and related materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83(2)**: 245–265.
- [16] Studart A, Urs T, Gonzenbach E T, *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(6)**: 1771–1789.
- [17] Garrn I, Reetz C, Brandes N, *et al.* Clot-forming: the use of proteins as binders for producing ceramic foams. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24(3)**: 579–587.
- [18] Berthold A, Schubert H, Brandes N, *et al.* Behaviour of BSA and of BSA-derivatives at the air/water interface. *J. Coll. Sur. A*, 2007, **301(1/2)**: 16–22.
- [19] Bhattacharjee S, Besra L, Singh B P. Effect of additives on the microstructure of porous alumina. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, **27(1)**: 47–52.
- [20] Arefmanesh A, Advani S G. Diffusion induced growth of a gas bubble in a viscoelastic fluid. *J. Rheol. Acta*, 1991, **30(3)**: 274–283.
- [21] Fan J T, Mitchell J R, Blanshard J M V. A model for the oven rise of dough during baking. *J. Food Eng.*, 1999, **41(2)**: 69–77.
- [22] Santanu D, Parag B. Influence of slurry characteristics on porosity and mechanical properties of alumina foams. *J. Appl. Ceram. Techno.*, 2006, **3(5)**: 382–392.
- [23] Gan Z, Ellis P R, Schofield J D. Gas cell stabilization and gas retention in wheat bread dough. *J. Cereal Sci.*, 1995, **21(3)**: 215–230.