文章编号: 1000-324X(2014)04-0433-05 **DOI:** 10.3724/SP.J.1077.2014.13334

烧结应力的缓冲及 Al_2O_3/不锈钢微滤膜的制备

魏 磊, 俞 健, 胡小娟, 黄 彦

(南京工业大学 化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘 要: 以多孔不锈钢片为基体、以氧化铝粉体(平均粒径 0.5 μm)为膜材料, 用三种工艺制备了 Al_2O_3/不锈钢微滤膜。采用扫描电子显微镜和金相显微镜分别对样品表面和断面形貌进行了表征, 用毛细流动法测定了 Al_2O_3/不锈钢膜的孔径分布, 并通过超声震荡法考察了膜的附着力。研究表明, 在基体与氧化铝涂层间预洗引入一层不锈钢细粉作为过渡层再进行共烧结,有效地解决了 Al_2O_3 膜层易于剥落的问题, 并成功制备了 Al_2O_3/不锈钢复合微滤膜, 膜厚为 40~50 μm。该不锈钢粉末过渡层不仅可以修饰基体表面, 还能够缓冲 Al_2O_3 层在热处理过程中产生的热膨胀和烧结收缩应力, 并对 Al_2O_3 层和不锈钢基体产生粘结作用, 提高了膜的附着力。本工作所采用的共烧结法既简化了制备工艺, 又节约了能源。共烧结温度是影响膜附着力与孔径分布的关键因素, 经 1100、1150、1200 和 1250℃ 共烧结, 所制备的 Al_2O_3/不锈钢膜平均孔径为 0.2、0.3、0.5 和 3.9 μm, 其纯水通量分别为 3.8、4.1、6.9 和 20.5 $m^3/(m^2 \cdot h \cdot bar)$。

关 键 词: Al_2O_3/不锈钢微滤膜; 烧结应力; 过渡层; 共烧结

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

Buffering of the Sintering Stress for Fabrication of Microporous Al_2O_3/Stainless-steel Membranes

WEI Lei, YU Jian, HU Xiao-Juan, HUANG Yan

(State Key Laboratory of Materials-oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Based on porous stainless-steel disks, three methods were used to fabricate microporous Al_2O_3/stainless-steel membranes by coating Al_2O_3 powder with a mean particle diameter size of 0.5 μm. The surface and cross-sectional morphologies were characterized by scanning electron microscople (SEM) and metallographic microscople, respectively. Pore size distribution of the Al_2O_3/stainless-steel membranes was measured by capillary flow method. The membrane adhesion was tested by means of ultrasonic shocking treatment. It is found that the problem of membrane peeling can be solved by introducing an intermediate layer of stainless-steel fine powder between the substrate and the alumina layer and then performing a co-sintering treatment. The microporous Al_2O_3/stainless-steel membranes with a thickness of 40–50 μm were successfully achieved. Such an intermediate layer not only helps to modify the substrate surface but also buffers the thermal expansion and sintering shrinkage stresses in the Al_2O_3 layer during the heat-treatment. Moreover, it can also bond the Al_2O_3 layer onto the substrate and therefore enhances the membrane adhesion. The co-sintering approach introduced in this study simplifies fab-

收稿日期: 2013-06-26; **收到修改稿日期:** 2013-10-06

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20130940, BK20130916); 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目(CXLX12_0448) Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20130940, BK20130916); Research and Innovation Project for College Graduate of Jiangsu Province (CXLX12_0448)

作者简介: 魏 磊(1986–), 男, 博士研究生. E-mail: weilei1108@163.com

通讯作者: 俞 健, 助理研究员. E-mail: yuj@njut.edu.cn; 黄 彦, 教授. E-mail: huangy@njut.edu.cn

rication process and saves energy. During co-sintering period the sintering, temperature plays a key role in membrane adhesion and pore size distribution. After being co-sintered at 1100, 1150, 1200 and 1250℃, the mean pore sizes of the Al_2O_3/stainless-steel membranes are 0.2, 0.3, 0.5 and 3.9 μm, respectively, and the pure water fluxes of the membranes are 3.8, 4.1, 6.9 and 20.5 $m^3/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, respectively.

Key words: microporous Al_2O_3/stainless-steel membrane; sintering stress; intermediate layer; co-sintering

多孔陶瓷膜以其过滤精度高、抗腐蚀、耐高温等优点已被广泛用于环保、医药、石化等领域[1]。依据孔径大小, 一般可分为微滤、超滤和纳滤膜。微滤膜通常采用悬浮粒子烧结法制得, 而超滤和纳滤膜则是在微滤膜的基础上通过多次溶胶–凝胶处理后制得[2-5]。因此, 微滤膜还是制备其它高过滤精度膜的重要基体材料。

对陶瓷膜而言, 多孔陶瓷是最常见的基体材料, 这主要因为其市场来源广泛、成本低廉、热膨胀系数与陶瓷膜相近等。然而, 陶瓷基体是脆性材料, 机械强度差, 给膜的安装和使用带来诸多不便。而多孔金属材料则具有机械强度高、可焊接、易密封等优点。如果能以多孔金属取代多孔陶瓷作为陶瓷膜的基体材料, 则可以把陶瓷膜与金属基体的优势有机地结合起来。在各种多孔金属材料中, 不锈钢性价比最高。市面上已有商品化的各种不锈钢滤材, 但过滤精度一般达不到陶瓷膜的水平[6-7], 因此, 以多孔不锈钢为基体的陶瓷膜一直是人们研究的热点[8-11]。市场上高质量的金属基陶瓷膜产品较少, 且价格十分昂贵。

金属基陶瓷微滤膜多采用固态粒子烧结法制备, 即在多孔金属基体表面形成陶瓷涂层, 然后再进行热处理。但是, 该工艺有着巨大的难点, 即陶瓷层在烧结过程中会产生较大应力从而容易剥落, 其主要原因在于: (1)金属与陶瓷间热膨胀系数严重不匹配; (2)陶瓷的膨胀系数本来就小于不锈钢基体, 而且在烧结过程中还会发生一定程度的收缩, 从而加剧了热膨胀造成的应力[12]; (3)金属与陶瓷属于迥然不同的材料, 在烧结过程中二者的亲和力较弱。文献中对如何减弱或消除陶瓷层烧结应力的研究报道很少, 在世界范围内, 陶瓷/金属复合膜的制备依然是一项难题。本研究提出烧结应力缓冲法, 以解决陶瓷/金属复合膜制备过程中的膜层剥落问题, 并成功制备了 Al_2O_3/不锈钢微滤膜。通过三种工艺路线的对比, 阐述了该应力缓冲法的机理。

1 实验方法

1.1 制备

实验用多孔不锈钢片(材质 316L, 直径 30 mm, 厚度 2 mm, 平均孔径 15 μm)、不锈钢粉(材质 316L, 平均粒径 25 μm)和氧化铝粉体(α-Al_2O_3, 平均粒径 0.5 μm)均由南京高谦功能材料公司提供。取一定量不锈钢细粉与浓度为 3wt%的聚乙烯醇(PVA)水溶液混合, 搅拌均匀后得到不锈钢粉含量为 15%的浆料 A。将氧化铝粉体分散于稀硝酸溶液(pH=3~4), 再加入适量 PVA 溶液, 充分搅拌后得到氧化铝粉含量为 10%的浆料 B。按照图 1 所示的三种工艺路线, 将相应浆料采用刷涂法涂覆于多孔不锈钢片, 经 120℃干燥过夜后, 在真空气氛下烧结, 烧结温度分别为 1100、1150、1200、1250℃, 升温速率为 2 ℃/min, 保温 90 min, 分别得到膜#1、膜#2 和膜#3 等三种 Al_2O_3/不锈钢微滤膜样品, 其制备工艺分别为: (1) 刷涂 B 浆料后直接烧结; (2) 刷涂 A 浆料烧结后, 再刷涂 B 浆料, 最后进行二次烧结; (3) 先刷涂 A 浆料, 干燥后刷涂 B 浆料, 最后进行共烧结。

1.2 测试表征

材料的表面和断面形貌分别通过扫描电子显微镜(Hitachi QUANTA-200)和金相显微镜(Leica DM-4000)观察。在断面分析前, 样品采用环氧树脂镶嵌, 并采用磨抛机(BUEHLER Phoenix Beta)进行研磨和抛光处理。膜的孔径分布通过毛细流动法(又称泡点法、气液排出法)[13-14]采用孔径分析仪(GaoQ PSDA-20, 南京高谦公司)测定, 所使用的气体和润湿剂分别为钢瓶氮气和专用测试液 GQ-16(南京高谦公司)。陶瓷膜层的附着力采用超声震荡处理定性考察, 将样品置于超声波清洗器(UP50, 熊猫集团南京电子

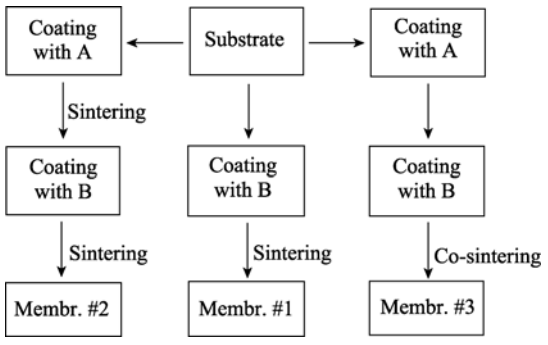


图 1 Al_2O_3/不锈钢微滤膜的制备工艺

Fig. 1 Processes for fabrication of the Al_2O_3/stainless-steel microporous membranes

计量公司)的水槽中, 超声频率 40 kHz, 超声 5 min。

2　结果与讨论

2.1　制膜工艺

图 2(a)为多孔不锈钢基体的表面 SEM 形貌。该基体由形状不规则、粒径为 100~300 μm 的不锈钢颗粒烧结而成, 其表面孔径大、且粗糙度较高。按工艺路线(1)得到了膜#1 样品, 其 Al_2O_3 膜层出现了大面积剥落(图 2(b))。这一结果的根本原因在于 Al_2O_3 层的烧结应力。由于多孔不锈钢基体表面粗糙、孔径较大, Al_2O_3 涂层的均匀性也难以保证。因此, 在工艺路线(2)中, 本研究首先在基体表面修饰一层更细的不锈钢粉, 其表面形貌如图 2(c)所示,基体的表面性能明显改善, 但最终得到的膜#2 样品仍然出现了膜层剥落(图 2(d))。对比图 2(b)和图 2(d)可见, 膜#2 比膜#1 样品仅仅是略有改善。

按工艺路线(3)制备的膜#3 如图 3 所示, 图 3(a)~(c)依次为刷涂不锈钢粉后、刷涂氧化铝粉后以及共烧结后所得样品的照片与表面 SEM 照片。在多孔不锈钢基体上依次涂覆不锈钢粉和氧化铝粉之后, 样品表面平整, 涂层与基体结合良好且无明显缺陷。在 1200℃热处理过程中, 基体、过渡层和 Al_2O_3 层产生共烧结, 所得到的 Al_2O_3/不锈钢膜如图 3(c)所示。除样品边缘出现少许脱落之外, Al_2O_3 层均匀、无开裂、且与基体结合良好。由于在使用过程中, 膜片的边缘将被密封垫遮盖, 因此不影响膜的使用。

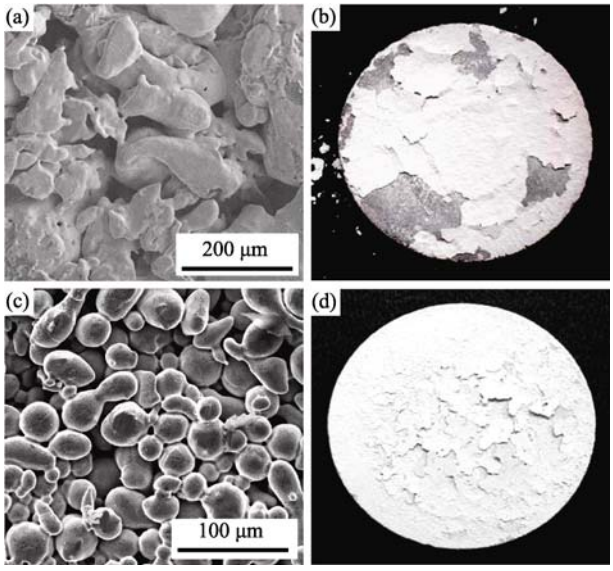


图 2　多孔不锈钢基体(a)和过渡层(c)的 SEM 照片, 以及膜#1(烧结温度 1200℃)(b)和膜#2(烧结温度 1200℃)(d)样品的照片

Fig. 2　SEM images of porous stainless-steel substrate (a) and modified substrate (c) as well as the photographs of related Membr. #1 (b) and Membr. #2 (d) (both sintering at 1200℃)

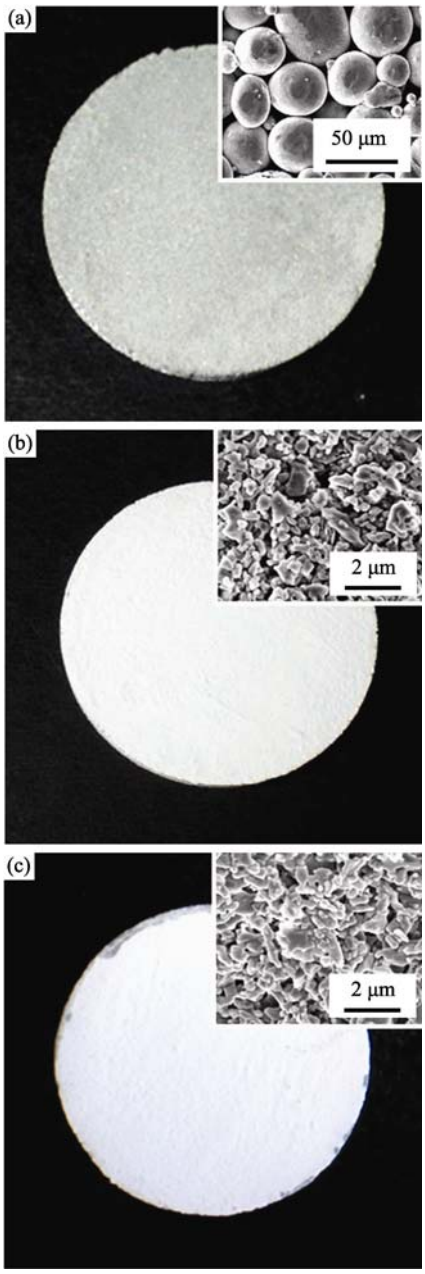


图 3　膜#3 样品在表面涂覆不锈钢粉(a)、继续涂覆氧化铝粉(b)和 1200℃共烧结(c)后的形貌

Fig. 3　Morphology of the Membr. #3 after coating with stainless-steel powder (a), further coating with Al_2O_3 powder (b) and co-sintering treatment at 1200℃ (c). Insets are the related SEM images

在大孔基体表面进行修饰或引入细孔过渡层是提高制膜效果的常规手段, 已被广泛用于陶瓷膜和金属膜的制备, 但这对陶瓷/金属复合膜并不奏效, 正如本实验工艺路线(2)一样。工艺路线(3)有别于工艺路线(2)的关键之处在于: 所引入的不锈钢粉末只是未烧结的过渡层, 先不进行烧结, 在沉积氧化铝之后再将氧化铝涂层、不锈钢过渡层、不锈钢基体一起进行共烧结。这样, 松散的不锈钢过渡层可以

有效缓冲氧化铝层在热处理过程中产生的烧结收缩和热膨胀应力, 而且不锈钢细粉要比不锈钢基体更易于和氧化铝粉体烧结, 在烧结过程中起到粘接作用[15], 可提高氧化铝层的附着力, 从而进一步增强对烧结应力的抵抗力。同时, 工艺路线(3)的共烧结与工艺路线(2)分步烧结相比还可省略一次烧结步骤, 不仅使制备工艺更加简化, 而且节约了能源。

2.2 共烧结温度

为进一步考察共烧结温度对制膜的影响, 图 4 给出了共烧结温度分别为 1100、1150、1200 和 1250℃的四个膜#3 样品表面和断面形貌结果。为便于表述, 在下文中这四个样品分别表示为 M-1100、M-1150、M-1200 和 M-1250。随温度的升高, 氧化铝粒子产生更多的烧结和团聚现象, 前三个样品表面均无明显缺陷, 而在 M-1250 表面则观察到了一些大孔, 这应是涂层过度烧结所致[16-18]。在断面显微照片中能够明显看到氧化铝膜层、细粉不锈钢过渡层和不锈钢基体, 其中氧化铝层的反光效果比抛光的金属要弱得多。与氧化铝粒子一样, 过渡层中的不锈钢粒子也随温度的升高而发生更多的烧结。M-1100、M-1150、M-1200 和 M-1250 的氧化铝膜层平均厚度分别为 50、50、45 和 40 μm, 但 M-1250 的膜层均匀度和表面平整度都有明显下降。显然, 在本实验条件下, 1250℃的共烧结温度过高。

2.3 膜附着力

实验通过超声震荡法对 M-1100、M-1150 和 M-1200 的膜层附着力进行了考察, 其 SEM 结果如图 5 所示。经过 5 min 超声处理后, M-1100 的氧化铝层大部分都已脱落。虽然 M-1150 膜的表层有部分氧化铝脱落导致表面平整度下降, 但膜层依然连续。M-1200 膜未观察到明显的脱落迹象, 说明膜的附着力较强。这些结果符合高温有利于烧结强度的提高的一般规律。显然, 从膜强度来说, 在本实验条

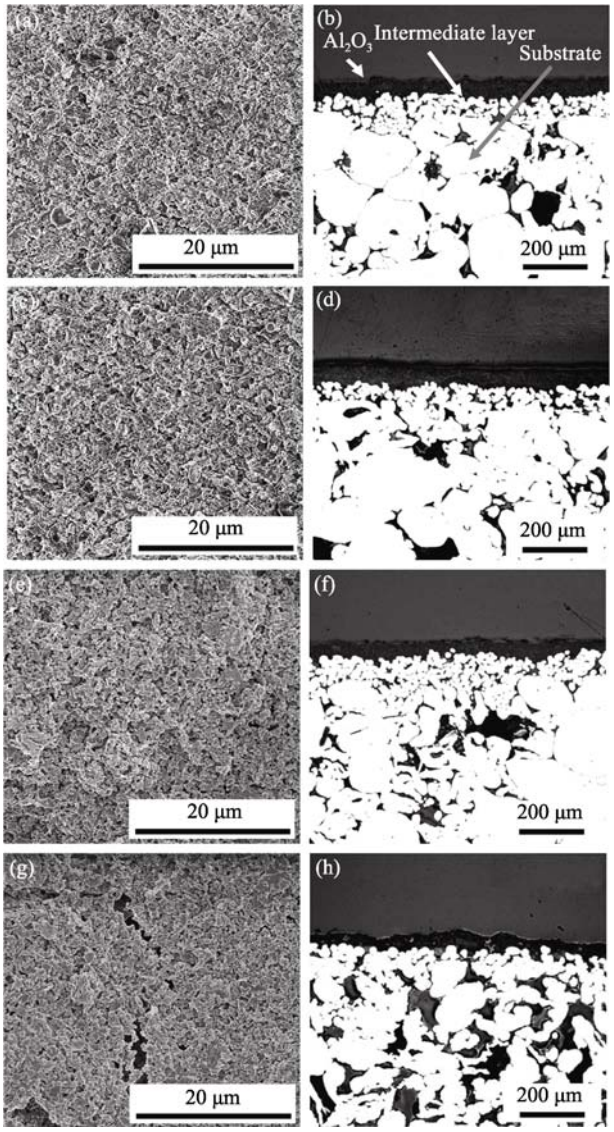


图 4 Al_2O_3/不锈钢膜 M-1100(a, b)、M-1150(c, d)、M-1200(e, f)和 M-1250(g, h)的表面 SEM 照片(a, c, e, g)与断面金相显微形貌(b, d, f, h)

Fig. 4 Surface SEM images (a, c, e, g) and cross-sectional metallographic micrographs (b, d, f, h) of M-1100 (a, b), M-1150 (c, d) M-1200 (e, f) and M-1250 (g, h) Al_2O_3/stainless steel membranes

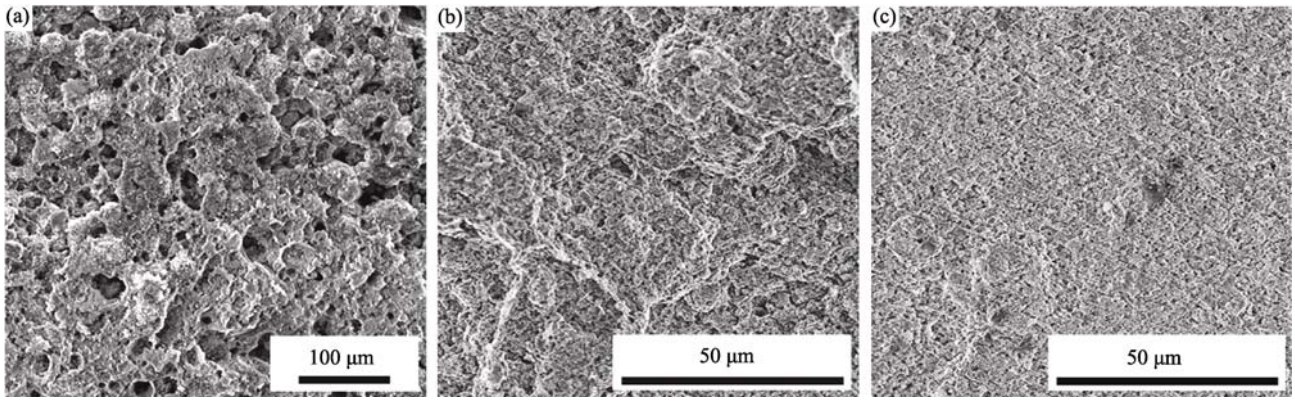


图 5 M-1100 (a)、M-1150 (b) 与 M-1200 (c) 经超声处理 5 min 后的表面 SEM 照片

Fig. 5 Surface SEM micrographs of M-1100 (a), M-1150 (b) and M-1200 (c) after ultrasonic treatment for 5 min

件下 1100℃的共烧结温度偏低。

2.4　膜孔径与纯水通量

M-1100、M-1150、M-1200 和 M-1250 膜的孔径和纯水通量测试结果见表 1, 其中膜的孔径包括最大孔径 d_{max} 和平均孔径 d_{mean}。由于这些膜的平均孔径均低于 10 μm, 因此它们属于微滤膜。上述四个膜样品的最大和平均孔径均依次增大, 但 M-1250 膜的孔径远远高于其它膜, 这也与图 4 所示相一致。表 1 表明, M-1100~M-1250 膜的纯水通量依次增加, 而且 M-1250 膜的纯水通量也远远大于其它膜, 表现出了与孔径测试结果相同的变化规律, 这都与烧结温度相关, 与张卉[17]、赵静[19]和 Wang[20]等报道的结果相似。

表 1　Al_2O_3/不锈钢膜的孔径与纯水通量

Table 1　Pore size and pure water flux of the Al_2O_3/stainless-steel membranes

Membrane	Pore size		Pure water flux/ ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
	d_{max}/ μm	d_{mean}/ μm	
M-1100	2.6	0.2	3.8
M-1150	3.0	0.3	4.1
M-1200	4.9	0.5	6.9
M-1250	13.4	3.9	20.5

3　结论

本研究建立了一种有效的陶瓷/不锈钢膜制备工艺, 解决了膜层易于剥落的难题, 成功制得了 Al_2O_3/不锈钢复合微滤膜。具体工艺为: 事先在多孔不锈钢基体表面引入一层不锈钢细粉作为过渡层, 在不对该过渡层进行烧结处理的情况下, 继续涂覆陶瓷层, 最后再将基体、陶瓷层和过渡层进行共烧结。不锈钢过渡层不但可缓冲陶瓷层在热处理过程中产生的烧结收缩和热膨胀应力, 而且对陶瓷层和基体还起到了粘接作用, 从而提高了膜的附着力。本研究所采用的共烧结法既简化了制备工艺又节约了能源。共烧结温度是影响膜附着力与孔径分布的关键因素。

参考文献:

[1] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用. 北京: 科学出版社, 2005**:** 313–427.

[2] YANG C, ZHANG G, XU N, *et al*. Preparation and application in oil–water separation of ZrO_2/α-Al_2O_3 MF membrane. *J. Membr. Sci.*, 1998, **142(2):** 235–243.

[3] LEE S H, CHUNG K C, SHIN M C, *et al*. Preparation of ceramic membrane and application to the crossflow microfiltration of soluble waste oil. *Mater. Lett.*, **52(4/5):** 266–271.

[4] XIA CHANG-RONG, GAO JIAN-FENG, PENG DING-KUN, *et al*. Preparation of yttria stabilized zirconia ultrafiltration membranes with inorganic precursors. *J. Inorg. Mater.*, 2001, **16(1):** 188–192.

[5] FUJII T, YANO T, NAKAMURA K, *et al*. The Sol–Gel preparation and characterization of nanoporous silica membrane with controlled pore size. *J. Membr. Sci.*, 2001, **187(1/2):** 171–180.

[6] LIU PEI-SHENG, LI TIE-FAN, FU CHAO, *et al*. Application of porous materials. *Funct. Mater.*, 2001, **32(1):** 12–15.

[7] 奚正平, 汤慧萍. 烧结金属多孔材料. 北京: 冶金工业出版社, 2009**:** 301–344.

[8] LI Z H, QIU N X, YANG G M. Effects of synthesis parameters on the microstructure and phase structure of porous 316L stainless steel supported TiO_2 membranes. *J. Membr. Sci.*, 2009, **326(2):** 533–538.

[9] GESTEL T V, SEBOLD D, MEULENBERG W A, *et al*. Manufacturing of new nano-structured ceramic-metallic composite microporous membranes consisting of ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2 and stainless steel. *Solid State Ionics*, 2008, **179(27/32):** 1360–1366.

[10] MEULENBERG W A, MERTENS J, BRAM M, *et al*. Graded porous TiO_2 membranes for microfiltration. *J. Eur. Ceram.*, 2006, **26(4/5):** 449–454.

[11] LI Z, BRAM M, BUCHKREMER H P, *et al*. Preparation of TiO_2 composite microfiltration membranes by the wet powder spraying method. *J. Membr. Sci.*, 2004, **244(1/2):** 107–115.

[12] QIU MING-HUI, FENG JUN, FAN YI-QUN, *et al*. Stress analysis in the preparation of bi-layer membranes by co-sintering process. *J. Inorg. Mater.*, 2009, **24(3):** 617–622.

[13] ASTM F316-03. Standard test methods for pore size characteristics of membrane filters by bubble point and mean flow pore test. 2003.

[14] YU J, HU X, HUANG Y. A modification of the bubble-point method to determine the pore-mouth size distribution of porous materials. *Sep. Pur. Tech.*, 2010, **70(3):** 314–319.

[15] 黄 彦, 俞 健, 舒世立, 等. 一种多孔不锈钢—陶瓷复合膜的制备工艺. 中国, CN200810020318.0. 2008.02.29.

[16] FENG J, FAN Y, QI H, *et al*. Co-sintering synthesis of tubular bilayer α-alumina membrane. *J. Membr. Sci.*, 2007, **288(1/2):** 20–27.

[17] ZHANG HUI, GU YUN-FENG, WANG HUAN-TING, *et al*. Mechanism and kinetics of sintering process for α-Al_2O_3 microfiltration membranes. *Chin. J. Mater. Res.*, 1999, **13(3):** 249–254.

[18] ZHENG J M, REED J S. Effects of particle packing characteristics on solid-state sintering. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72(5):** 810–817.

[19] 赵 静. Al_2O_3-ZrO_2 复合陶瓷微滤膜的制备及表征. 江苏: 南京工业大学硕士论文, 2006.

[20] WANG P, HUANG P, XU N, *et al*. Effects of sintering on properties of alumina microfiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 1999, **155(2):** 309–314.