

溶胶-凝胶法制备多晶莫来石纤维

李呈顺, 张玉军, 张景德

(山东大学材料科学与工程学院, 济南 250061)

摘要: 以廉价的铝粉、工业盐酸和酸性硅溶胶为主要原料, 通过溶胶-凝胶法制备了多晶莫来石纤维. 采用 ^{27}Al NMR测试了聚合氯化铝溶胶中 Al^{3+} 的聚集状态, 采用XRD、FT-IR、SEM和TG-DTA等手段表征了不同热处理温度下莫来石纤维的物相组成、纤维形貌以及纤维的热分解特性. ^{27}Al NMR结果表明, Al^{3+} 主要以Keggin结构的 Al_{13} 形态存在于聚合氯化铝溶胶中. 具有24个活性 $\text{Al}-\text{OH}$ 键的 Al_{13} 聚阳离子易与硅溶胶中的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生失水缩聚反应, 生成具有长链结构的纺丝溶液. XRD、FT-IR和TG-DTA结果表明, 纤维热处理到 950°C 时开始结晶, 到 1000°C 可获得单一的莫来石晶相, 整个过程的纤维失重在48.24%. 经 1250°C 热处理, 获得的莫来石纤维的直径为 $3\sim 5\mu\text{m}$, 晶粒尺寸约为240 nm, 拉伸强度为1.1 GPa.

关键词: 溶胶-凝胶法; 莫来石; 晶体纤维

中图分类号: TQ343

文献标识码: A

Polycrystalline Mullite Fibers Prepared by Sol-Gel Method

LI Cheng-Shun, ZHANG Yu-Jun, ZHANG Jing-De

(School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Polycrystalline mullite fibers were prepared by sol-gel method, using aluminum powders, hydrochloric acid and silica sol as raw materials, water as solvent. The aggregation state of Al^{3+} was measured by ^{27}Al NMR. The pyrolytic decomposition patterns of mullite fibers were assessed by heating samples to different temperatures and characterizing the products by thermogravimetric analysis (TG), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffractometry (XRD), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The micrograph of mullite fibers were observed by means of Scanning Electron Microscope (SEM). The results of ^{27}Al NMR show that Al^{3+} ions aggregate in the PAC sol in the form of Al_{13} with Keggin structure. TG/DTA analyses show the exotherm at 970°C can be attributed to the formation of mullite phase and weight loss of the mullite fibers in the heat treatment reaches 48.24%. XRD and FT-IR analyses show that phase-pure mullite can be formed at 1000°C with no other intermediate. After heat-treated at 1250°C , the mullite crystalline fibers with diameter of $3\sim 5\mu\text{m}$, grain size of 240nm and tensile strength of 1.1 GPa are obtained.

Key words: sol-gel method; mullite; crystalline fiber

多晶莫来石纤维是一种优异的超轻质耐高温绝热材料和复合材料的增强材料, 由莫来石微晶体构成, 集晶体材料和纤维材料特性于一体, 具有耐高温、耐腐蚀、比重小、熔点高、抗热震性好、热导率低和高温强度大等优点, 广泛应用于冶金、机械、陶瓷、电子、建材、石化、航天航空等领域^[1-3]. 莫来石纤维作为大功率发动机和导弹的隔热层, 可有效地保护内部灵敏的元器件; 用于高温窑炉炉顶内衬, 可降低窑

顶重量, 提高窑炉的热效率; 用作金属基和陶瓷基复合材料的增强材料, 可提高复合材料的高温性能和力学性能^[4-6]. 此外, 将莫来石纤维深加工成纸、板、毯、毡、模块等产品, 可以进一步拓展其在更宽领域的应用.

莫来石熔点高(1840°C), 且高温粘度小, 因此难以采用传统的熔融法制备莫来石纤维. 近年来, 随着溶胶-凝胶技术的不断发展, 溶胶-凝胶法以合成

温度低,产物均匀性好、纯度高,组份可调等优点,成为制备莫来石纤维的首选方法^[7-8].目前,采用溶胶-凝胶法制备莫来石纤维的主要原料是昂贵的金属醇盐^[9-11].Song^[12]采用异丙醇铝、硝酸铝和正硅酸乙酯为主要原料,在 1200℃ 下获得了多晶莫来石纤维,纤维直径在 30~40 μm. Okada 等^[13]则分别采用异丙醇铝、硝酸铝、氯化铝和铝粉为铝源,正硅酸乙酯为硅源,在 1100℃ 下制备了多晶莫来纤维,纤维直径低于 10 μm.但是金属醇盐的水解条件苛刻,且需要大量的有机醇做溶剂,故生产成本高,对设备要求高,工艺控制困难,无法应用于工业化生产^[14].

本文报道了一种适合工业化生产莫来石纤维的方法,以廉价的铝粉、工业盐酸和商业化的酸性硅溶胶为主要原料,通过溶胶-凝胶法制备了莫来石前驱体纺丝液,再经纺丝、干燥和热处理等工艺获得了多晶莫来石纤维,并研究了莫来石纤维的热分解状况、热处理过程的物相组成和微观形貌的变化.

1 实验与表征

1.1 莫来石纤维的制备

铝粉(纯度为 99%)和浓盐酸(浓度为 31%)为工业级,酸性硅溶胶(SiO₂ 含量为 25%,pH=2.0)购于浙江宇达化工公司,去离子水为山东大学碳纤维中心自制.

按 $n(\text{Al}):n(\text{HCl})=2:1$ 分别称取铝粉和浓盐酸.首先将浓盐酸稀释至 20%~25%,注入三口烧瓶中并加热至 90℃,然后加入上述称量的铝粉,在温度为 90~100℃ 条件下回流 10~24h,过滤得到无色透明的聚合氯化铝溶胶($[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$, $0<n<5$, $0<m<10$),简称 PAC 溶胶.按莫来石的化学计量比向聚合氯化铝溶胶中加入酸性硅溶胶,同时加入 1wt% 的聚乙烯醇作为有机助剂.将混合溶胶均匀搅拌后于 60~80℃ 真空浓缩,脱去部分水分,得到粘度为 2~4Pa·s 的莫来石纺丝原液.采用自制的离心纺丝机进行干式纺丝,获得莫来石凝胶纤维.凝胶纤维经干燥、不同温度高温热处理后获得多晶莫来石纤维.工艺过程如图 1 所示.

1.2 测试与表征

采用荷兰帕纳科 X'pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪检测样品在不同热处理温度下物相组成,其管电流为 40mA,管电压为 40kV,扫描角度(2θ)为 10°~80°.将干燥后的莫来石凝胶纤维及其在不同温度下热处理的纤维样品研磨成粉,均匀分散于纯 KBr 中,压制成薄片,用美国尼高力公司的 Nicolet IS 10 型傅立叶红外光谱仪研究纤维在热处理过程中结构

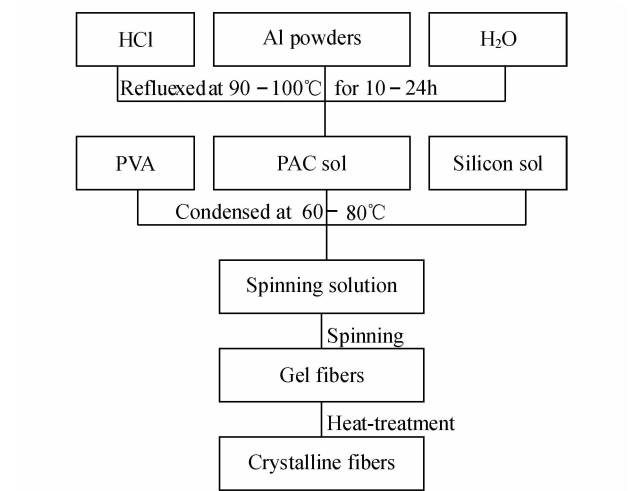


图 1 莫来石纤维制备工艺
Fig. 1 Flow chart for preparation of mullite fibers

基团的变化.采用 AVANCE 400 型超导核磁共振波谱仪测定铝溶胶的²⁷Al-NMR 光谱.采用瑞士梅特勒 TGA/DSC1/1600HT 型高温热重分析仪进行 TG-DSC 分析,考察凝胶纤维的热分解情况,以确定纤维的热处理工艺,其中升温速率为 10K/min.纤维样品经喷金处理后,采用日本电子 JSM-6308 LA 型扫描电子显微镜观察纤维的微观形貌.采用日本岛津 AGS-50NG 型电子拉伸试验机测试纤维的拉伸强度.

2 结果与讨论

2.1 ²⁷Al 核磁共振光谱分析

关于 PAC 溶胶中 Al³⁺ 的聚合形态,一般划分为三种,即单聚体形态(Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₃⁰等,简称 Al_a),中等聚合形态(Al₂(OH)₂⁴⁺, Al₂(OH)₃⁵⁺, Al₄(OH)₄⁴⁺, Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺等,简称 Al_b)和其他高聚态(Al₂₄(OH)₆₀¹²⁺, Al₅₄(OH)₁₄₄¹⁸⁺等,简称 Al_c)^[12].在 Al³⁺ 的中等聚合形态中,Al₁₃O₄(OH)₂₄⁷⁺ (简称 Al₁₃)形态受到了研究者的关注^[13-14].聚阳离子 Al₁₃的结构式为[AlO₄Al₁₂(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺,其结构中心为[AlO₄]四面体,外围是 12 个[Al(OH)₆]八面体,具有 keggin 分子结构^[15].Al₁₃聚阳离子是一种活性离子团,具有 24 个活性 Al—OH 键,带有高的正电荷和较强的架桥能力,被认为是 PAC 溶胶中最有效的成份.图 2 是聚合氯化铝溶胶的²⁷Al NMR 图谱.由图可知,化学位移在 0.59 和 63.68 处各有一个共振峰,分别代表单聚态的 Al(H₂O)₃³⁺ 和具有 Keggins 形态结构的 Al₁₃^[16].因此,本实验获得的聚合氯化铝溶胶中的铝离子主要是以 Al₁₃ 结构形态存在.

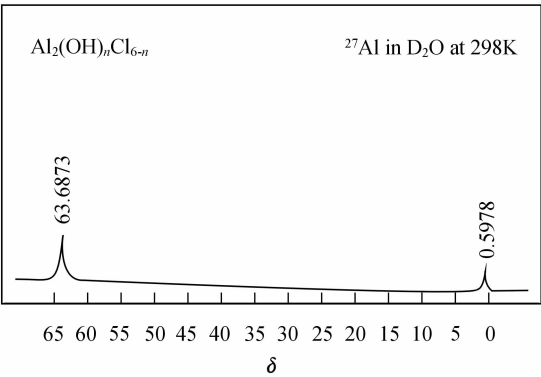


图 2 PAC 溶胶的²⁷Al 核磁共振图谱
Fig. 2 ²⁷Al NMR of PAC sol

酸性硅溶胶中含有大量的 Si—OH 基团，当硅溶胶和 PAC 溶胶混合浓缩时，Al—OH 和 Si—OH 之间容易发生聚合反应，产生由羟桥联接的 Al—OH—Si 键或氧桥联接的 Al—O—Si 键，这样就能在溶胶中形成线性结构的高分子链，从而为溶胶具有可纺性奠定基础^[17]。因此，PAC 溶胶中 Al₁₃ 离子团的出现是后期莫来石溶胶浓缩后具有可纺性的必要条件。

2.2 XRD 分析

图 3 为莫来石纤维分别在 900、950、1000 和 1250℃ 下热处理 2h 的 X 射线衍射图谱。由图可以看出，当在 900℃ 热处理时，样品的图谱基本上都是较宽的微晶峰和非晶峰，此时纤维仍为无定形态。当在 950℃ 热处理时，样品的图谱中出现了少量尖锐的结晶峰，但也存在着较宽的微晶峰和非晶峰，此时纤维有了少量的莫来石晶相。1000℃ 热处理时，样品的图谱基本上是莫来石的结晶峰，说明此时纤维的主晶相为莫来石相。温度继续升高，衍射峰的强度增强，峰宽变窄，说明莫来石晶相的结构更加趋于完整。

2.3 FT-IR 分析

图 4 是莫来石凝胶纤维及其在 900、950、1000

和 1250℃ 下热处理 2h 试样的红外光谱图。图中 3300 ~ 3400cm⁻¹ 之间出现一个较宽的吸收谱带，主要是由于吸附水和游离水中 O—H 的伸缩振动引起的，而 1640cm⁻¹ 附近的吸收峰则主要是由游离水中 H—O—H 的弯曲振动所致^[18]。随着煅烧温度的升高，3300 ~ 3400cm⁻¹ 与 1640cm⁻¹ 附近的吸收峰的强度逐渐减弱，说明样品中的水分逐渐减少；当煅烧温度达到 1000℃ 时，上述的吸收峰则完全消失，样品中的水分完全排除。在前驱体的红外图谱中可以看出，1380cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 Al—O 的伸缩振动吸收峰，1108cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Si 的反伸缩振动吸收峰，这说明凝胶中已经出现了 Al—O—Si—O—这样的键^[19]。此外，873cm⁻¹ 处的吸收峰对应于 [AlO₄] 四面体的共振吸收峰，765cm⁻¹ 处的吸收峰对应与 [AlO₆] 四面体的共振吸收峰，这说明胶体中 Al³⁺ 处于胶体的网络结构中，而不是以游离态的形式存在于胶体中。随着热处理温度的升高，1100cm⁻¹ 处的 Si—O—Si 的振动吸收峰的强度逐渐增大。当热处理温度为 1000℃ 时，在 810、720、560 和 450cm⁻¹ 处均出现了新的吸收峰，其中 810 和 720cm⁻¹ 处的吸收峰是由 Al—O—Si 的振动吸收导致，560cm⁻¹ 处则对应于 Al—O 的振动吸收峰，450cm⁻¹ 处对应于 Si—O 的吸收峰，这些振动峰的出现，说明在 1000℃ 热处理时 Al₂O₃ 和 SiO₄ 发生反应形成了新的物相^[20]。结合 XRD 分析可知，该物相为莫来石晶相。当热处理温度继续升高到 1250℃ 时，810、720、560 和 450cm⁻¹ 处的吸收峰的强度均增强，说明莫来石晶相的结构更加完整。

2.4 TG-DTA 分析

图 5 是莫来石凝胶纤维的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线可以看出，纤维在整个热处理过程中共出现了三个失重阶段。第一个失重阶段为室温到 105℃，失

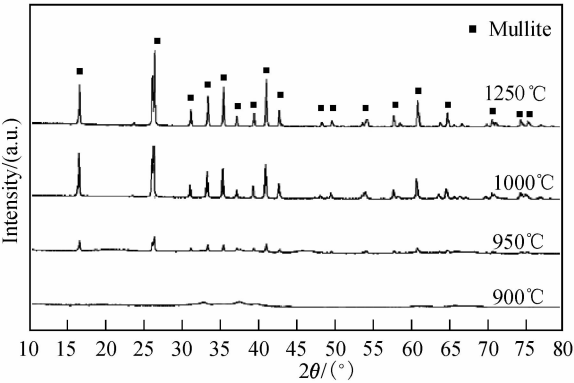


图 3 经 900、950、1000 和 1250℃ 下处理 2h 的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of mullite fiber heat-treated at 900, 950, 1000 and 1250℃ for 2h

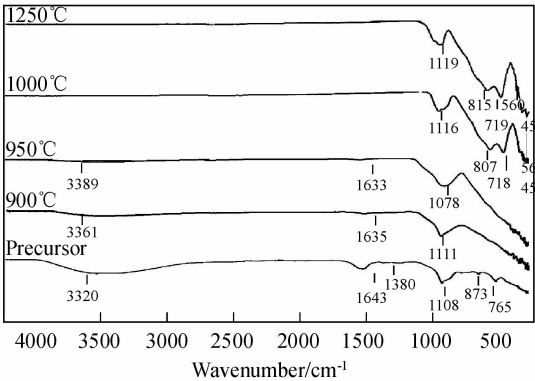


图 4 莫来石凝胶纤维及经 900、950、1000 和 1250℃ 热处理 2h 后的红外吸收图谱
Fig. 4 FT-IR spectra of mullite gel fibers and the samples heat-treated at 900, 950, 1000 and 1250℃ for 2h

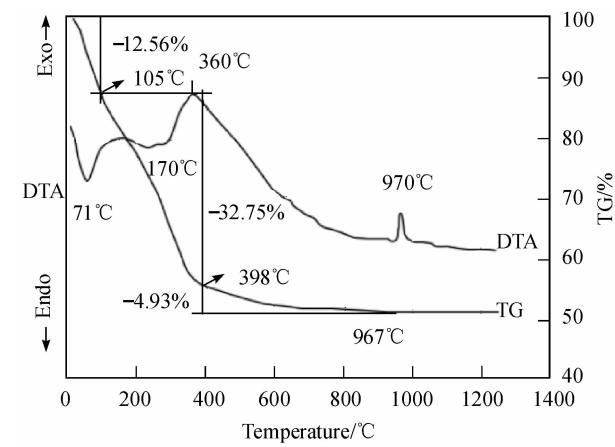


图 5 莫来石纤维的 TG-DTA 曲线, 升温速率 10K/min, 氧气气氛下从室温加热至 1250℃
Fig. 5 TG-DTA curves of mullite fiber heated from 25℃ to 1250℃ at rate of 10K/min

重 12.56%，对应于纤维中吸附水和自由水的排除；第二个失重阶段为 105 到 400℃，失重 32.75%，对应于纤维中有机物的分解、碳化和阴离子（主要是 Cl^- ）的挥发；第三个失重阶段为 400 到 960℃，该阶段仅失重 4.93%，可能为少量残余的碳化物分解所致。960℃ 以后纤维不再失重。整个热处理过程纤维的总失重率为 48.24%。从 DTA 曲线可知，该曲线共出现了两个吸热峰和

两个放热峰。71 和 170℃ 的吸热峰对应于 TG 的第一失重阶段，分别由纤维体内自由水和吸附水的蒸发吸热造成的。360℃ 的放热峰对应于 TG 的第二失重阶段，是由于有机物的分解、碳化和阴离子的挥发放热造成的。970℃ 的放热峰为纤维由无定形相向莫来石晶相转变的相变峰，该峰的出现，说明在 970℃ 左右莫来石晶相开始形成，这个结果与 XRD 结果一致^[21]。

2.5 SEM 分析

图 6 是莫来石纤维经不同温度下处理后的扫描电镜照片。图 6(a) 是莫来石凝胶纤维的扫描电镜照片，由图可以看出纤维的直径分布比较均匀，大约在 5~10μm 左右，纤维表面光滑，没有渣球等缺陷。图 6(b) 是凝胶纤维经 950℃ 热处理后的扫描电镜照片，可以看出纤维表面有许多小的凸起，表面也变得粗糙，这可能是由于莫来石晶粒形成的缘故。图 6(c) 和 (d) 是纤维分别经 1000 和 1250℃ 热处理后的扫描电镜照片，此时纤维的直径大约在 3~5μm；随着温度的升高，纤维表面的粗糙度变大，表面出现了许多晶间间隙，同时可以看出莫来石的晶粒形貌，这是由于温度升高，莫来石晶粒长大造成的。结合 XRD，采用谢乐公式，可以计算出纤维在 1000 和 1250℃ 时的晶粒尺寸约在 94.8 和 240.6nm。

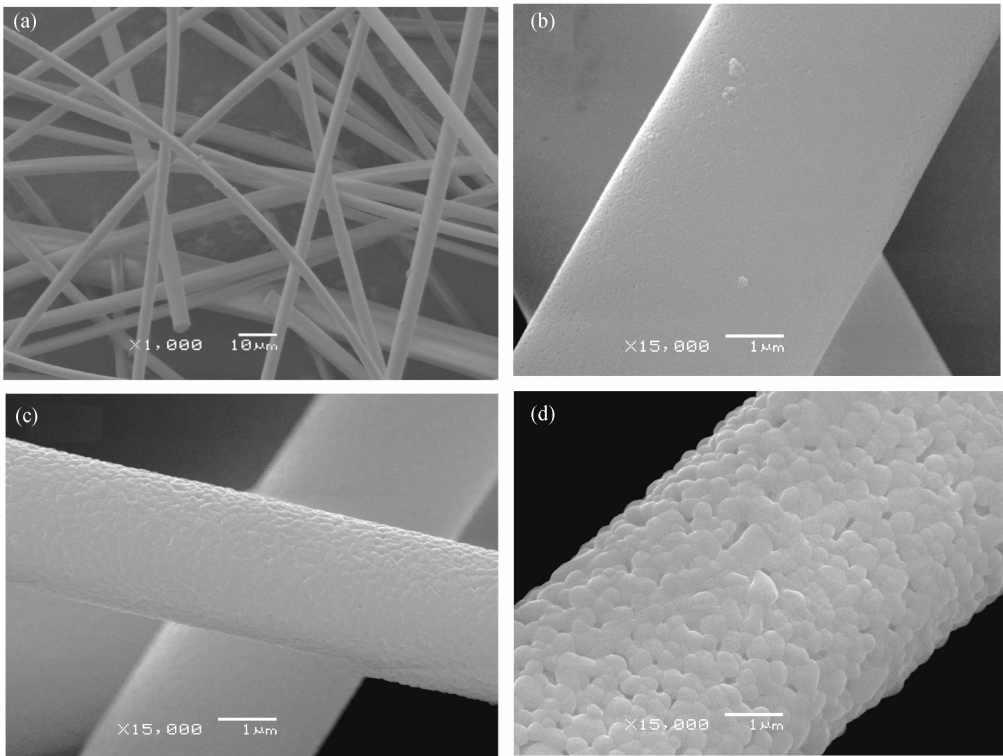


图 6 莫来石纤维经不同温度热处理后的微观形貌
Fig. 6 SEM micrographs of mullite fibers heat-treated at different temperatures
(a) Precursor; (b) 950℃; (c) 1000℃; (d) 1250℃

表 1 不同温度热处理后莫来石纤维的拉伸强度
Table 1 Tensile strength of mullite fibers heat-treated at different temperatures

Temperature/℃	1000	1100	1200	1250
Tensile strength/GPa	1.40	1.35	1.18	1.10

2.6 纤维的拉伸强度分析

表 1 列出了莫来石纤维在不同温度下的拉伸强度. 由表可知, 随着温度的升高, 纤维的强度逐渐下降. 纤维在 1000℃ 时的拉伸强度是 1.4GPa, 到 1250℃ 时是 1.1GPa. 这可能是由于纤维的晶粒长大造成的. 因此, 控制纤维的晶粒尺寸是获得高强度莫来石纤维的主要途径.

3 结论

以工业级的铝粉、盐酸和商业化的硅溶胶为主要原料, 通过溶胶-凝胶法制备了多晶莫来石纤维. ²⁷Al NMR 结果表明, Al³⁺ 主要以 Al₁₃ 的聚集形态存在于 PAC 溶胶中. Al₁₃ 中的活性 Al-OH 键与硅溶胶中的 Si-OH 键易于发生缩聚, 形成链状结构 Al-OH-Si 或 Al-O-Si 键, 使得莫来石溶胶浓缩后形成线性溶胶. XRD 和 FT-IR 结果表明, 纤维经热处理到 950℃ 时开始结晶, 到 1000℃ 可获得单一的莫来石晶相. TG-DTA 结果表明, 纤维在热处理过程中存在三个失重阶段, 共失重 48.24%, DTA 曲线在 970℃ 出现的放热峰为莫来石纤维从无定形态向晶态转变的相变峰. SEM 结果表明, 纤维经 1250℃ 热处理后, 纤维直径在 3~5μm, 晶粒尺寸在 240nm 左右, 拉伸强度在 1.1GPa.

参考文献:

[1] 刘从华, 邓友全, 李强, 等. 高等学校化学学报, 2003, **24**(4): 698-702.

[2] 罗驹华, 侯贵华, 周勇敏, 等. 硅酸盐学报, 2003, **31**(3): 258-261.

[3] 孔勇发, 杨正方, 张万林, 等. 硅酸盐通报, 1999, **18**(4): 28-32.

[4] 常安国. 中国铸机, 1994(1): 49-53.

[5] 许伟荣. 能源技术(上海), 2000, **21**(2): 103-104.

[6] Ha J S, Chawla K K. *Materials Science and Engineering A*, 1995, **203**(1/2): 171-176.

[7] 徐建梅, 张德. 地质科技情报, 1999, **18**(4): 103-106.

[8] 曾庆冰, 李效东, 陆逸. 高分子材料科学与工程, 1998, **14**(2): 138-143.

[9] Yogo T, Aksay I A. *Journal of Materials Chemistry*, 1994, **4**(2): 353-359.

[10] Naskar M K, Chatterjee M, Dey A, et al. *Ceramics International*, 2004, **30**(2): 257-265.

[11] Schmöcker M, Schneider H, Mauer T, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(14): 3249-3256.

[12] Song Ki Chang. *Materials Letters*, 1998, **35**(5/6): 290-296.

[13] Okada Kiyoshi, Yasohama Shuichi, Hayashi Shigeo, et al. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, **18**(13): 1879-1884.

[14] 郝向东, 王新威, 朱红波. 高科技纤维与应用, 2003, **28**(3): 39-42.

[15] 于月华, 柳松, 黄冬根. 无机盐工业, 2006, **38**(1): 35-37.

[16] 李润生, 李凯. 中国给水排水, 2002, **18**(10): 45-48.

[17] 杨立新, 何子涵, 李朝霞, 等. 湘潭大学自然科学学报, 2005, **27**(4): 68-72.

[18] 宁寻安, 李润生, 温琰茂. 环境化学, 2007, **26**(3): 352-356.

[19] 赵艳, 张冰如, 李霞, 等. 应用化学, 2004, **21**(2): 212-214.

[20] 薛明俊, 周世圭, 王宗, 等. 玻璃与搪瓷, 1994, **22**(5): 14-21.

[21] 王志明, 吴昊. 玻璃纤维, 2000(1): 6-8.