

多孔莫来石陶瓷的近净尺寸制备及性能

颜 浩^{1,2}, 陈仕乐², 郎 莹¹, 汪长安²

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403;

2. 清华大学材料学院, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 以蓝晶石和 Al_2O_3 粉体为原料、PMMA 微球为造孔剂、Isobam104 为分散胶凝剂, 结合凝胶注模工艺与造孔剂法, 实现了收缩率可控的多孔莫来石陶瓷的近净尺寸制备。研究了烧结温度对相组成的影响以及固相含量对样品微观结构、相组成、收缩率、气孔率及抗压强度的影响。结果表明: 随着固相含量的增加, 样品在 1 500 °C 烧结后收缩率先减小后增大, 在固相含量为 30%(体积分数)、造孔剂含量为 30%(质量分数)时, 样品的总收缩率接近于 0, 实现了多孔莫来石陶瓷的近净尺寸制备。多孔莫来石陶瓷呈现出较高的气孔率(60.4%)、较小的平均气孔尺寸(3.75 μm)和较高的抗压强度(8.3 MPa)。利用制备过程中的体积膨胀效应, 可以有效地控制多孔陶瓷制备过程中的收缩率, 实现了多孔莫来石陶瓷的近净尺寸制备, 对制备大尺寸复杂形状多孔陶瓷部件、降低加工成本具有重要参考价值。

关键词: 多孔莫来石陶瓷; 凝胶注模; 造孔剂; 近净尺寸制备

中图分类号: TQ172.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0698-06

网络出版时间: 2022-01-24



Near Net Size Preparation and Properties of Porous Mullite Ceramics

YAN Hao^{1,2}, CHEN Shile², LANG Ying¹, WANG Chang'an²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China;

2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Near net size preparation of porous mullite ceramics with controllable shrinkage was achieved via gel casting and pore-forming agent process With Al_2O_3 and kyanite as raw materials, PMMA microspheres as a pore-forming agent, and isobutylene/maleic anhydride copolymer (Isobam104) as a gelling/dispersing agent. The effect of sintering temperature on the phase composition and the effect of solid loading on the microstructure, phase composition, shrinkage, porosity, and compressive strength of samples were investigated. The results show that the shrinkage of samples sintered at 1 500 °C firstly decreases and then increases as the solid loading increases. At the solid loading of 30%(in volume fraction) and the content of pore forming agent of 30%(in mass fraction), the total shrinkage of the samples is close to zero, realizing the near net size preparation of porous mullite ceramics. The prepared porous mullite ceramics exhibit a higher porosity (*i.e.*, 60.4%), a smaller average pore size (*i.e.*, 3.75 μm) and a higher compressive strength (*i.e.*, 8.3 MPa). The shrinkage of porous ceramics can be effectively controlled by the volume expansion effect in the preparation process, and the near net size preparation of porous mullite ceramics is of great significance for the preparation of large-size and complex porous ceramic parts and the reduction of processing cost.

Keywords: porous mullite ceramics; gelcasting; pore forming agent; near net size preparation

多孔莫来石陶瓷因其具有耐高温、耐腐蚀以及良好的抗热震性和抗蠕变性能等优点^[1], 在隔热^[2]、

过滤^[3]、催化剂载体^[4]等领域具有良好的应用前景。近年来, 多孔莫来石陶瓷的制备方法主要有凝胶注

收稿日期: 2021-08-31。 修订日期: 2021-09-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51872159)。

第一作者: 颜 浩(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 汪长安(1969—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-08-31. Revised date: 2021-09-16.

First author: YAN Hao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 821563421@qq.com

Correspondent author: WANG Chang'an (1969—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: wangca@mail.tsinghua.edu.cn

模法^[5]、添加造孔剂法^[6]、直接凝固注模成型法^[7]、原位反应烧结法^[8]等, 其中, 凝胶注模法工艺最为简单, 且能制备出结构均匀、不同尺寸和形状的产品。但是由于多孔陶瓷具有疏松多孔结构, 在制备烧结过程中, 由于传质和扩散导致了较大的烧结收缩, 最终样品会出现不同程度的变形和开裂; 在凝胶注模的制备工艺中也存在同样的问题, 这在一定程度上限制了多孔陶瓷的近净尺寸制备。此外, 多孔陶瓷的收缩和变形将导致较高的后续加工成本^[9]。因此, 控制和减少多孔陶瓷在烧结过程中的收缩是制备高孔隙率陶瓷和获得预期多孔结构的关键问题之一。

许多研究人员提出了利用相转变或反应烧结过程中所产生的膨胀来抵消烧结收缩的方法, 这极大地拓宽了多孔陶瓷的制备途径, 如 Li 等^[10]以 Al_2O_3 、 SiO_2 和 MgO 为原料, 结合发泡法和凝胶注模法, 利用相转变和合成反应所产生的体积膨胀来补偿烧结收缩, 当固相含量为 25% 时, 试样的线收缩率低至 -0.7%, 实现了高纯多孔堇青石陶瓷的近净尺寸烧结。Wang 等^[11]以 Li_2O 、 Al_2O_3 和 B_2O_3 为原料, 利用固相反应法在较低温条件下制备了线性收缩率仅为 0.4% 的硼酸铝锂复合陶瓷。Hao 等^[12]以 Al_2O_3 为原料, CaCO_3 为收缩补偿添加剂, 结合凝胶注模法和添加造孔剂法, 利用氧化铝与碳酸钙原位生成的膨胀相 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}(\text{CA}_6)$ 来补偿烧结过程中的收缩, 成功制备了具有可控收缩率的近净尺寸多孔氧化铝-铝酸钙陶瓷复合陶瓷。尽管有一些凝胶注模法近净尺寸陶瓷的研究, 但针对多孔莫来石陶瓷的研究工作报告较少。

蓝晶石作为莫来石的主要原料之一, 在高温下, 蓝晶石会分解为莫来石和 SiO_2 ; 产生的 SiO_2 会在高温下继续与 Al_2O_3 反应, 生成莫来石。

由于蓝晶石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)的密度为 $3.5 \sim 3.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, Al_2O_3 的密度为 $4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 而莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的密度是 $3.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 因此制备莫来石的过程是一个非常明显的体积膨胀过程。可以利用这个体积膨胀, 来制备零收缩的多孔莫来石陶瓷。

本工作采用蓝晶石和 Al_2O_3 为原料, 以 PMMA 为造孔剂, 以 Isobam104 为分散凝胶剂, 制备低收缩率多孔莫来石陶瓷。研究了烧结温度和固相含量对样品微观结构、收缩率、气孔率及抗压强度的影响, 获得了各工艺参数对材料成分、收缩率以及性能的影响规律, 以实现通过控制工艺参数来调控材料的收缩率与性能。

1 实验

1.1 原料

Al_2O_3 粉末($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 纯度不低于 99.9%, d_{50} 约为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$) 和蓝晶石(d_{50} 约为 $15 \mu\text{m}$, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=62.18\%$, $w(\text{SiO}_2)=32.12\%$, $w(\text{ZrO}_2)=4.10\%$, w 为质量分数)作为原料。选择单分散 PMMA 微球($d_{50} \approx 10 \mu\text{m}$)作为造孔剂。使用异丁烯和马来酸酐(Isobam)的水溶性共聚物 Isobam104(分子量 55 000~65 000)作为分散胶凝剂。

1.2 样品制备

制备工艺包括浆料制备、注模、干燥、有机添加剂去除、造孔剂烧除和烧结这些工序。具体制备过程如下: 首先将蓝晶石粉和 Al_2O_3 粉按莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)化学计量组成进行称量混合, 随后将混合粉料以固相含量 20%~40%(混合粉料体积占混合粉料和溶剂总体积的比)的比例加入到 0.3%(相对于混合粉料质量)Isobam104 的水溶液中, 然后加入 30% (相对于混合粉料质量)PMMA 微球, 随后在行星式球磨机中球磨混合 5 h, 球磨机转速为 300 r/min, 使用氧化锆磨球, 球料质量比为 2:1。在 100 s^{-1} 处浆料的黏度均低于 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 这有利于浆料的凝胶成型。随后将所得浆料倒入 $\phi 12.7 \text{ mm}$ 的圆柱形塑料模具中, 在 50°C 固化 12 h 后脱模, 然后在于 70°C 干燥 48 h, 获得生坯。最后将生坯置于空气气氛的箱式炉中, 按如下烧结制度烧结: 从室温以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 500°C 保温 1 h, 以除去造孔剂和其它有机物; 随后以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 900°C 保温 1 h; 然后继续以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 1450°C 保温 1 h, 以保证蓝晶石的充分分解; 最后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 加热至 1500°C 并保温 1 h, 然后随炉冷却至室温, 获得多孔莫来石陶瓷。

1.3 样品表征

使用 Archimedes 排水法测量陶瓷的总孔隙率和开孔率。使用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪进行物相分析。使用扫描电子显微镜(SEM)(MERLIN VP Compact; Zeiss, Germany)观察样品的微观结构。使用压汞仪(Autopore IV9 510; QUANT AchrOME, America)测量多孔陶瓷的孔隙率和孔径分布。使用 WDW3 020 型力学试验机测量材料的抗压强度, 加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 每种材料测试 4 个样品, 求出平均值并计算标准偏差。使用游标卡尺在室温环境中分别测量圆柱形样品烧结前后的直径以得出收缩率。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对多孔莫来石的影响

图 1 为 30% 固相含量生坯干燥后的 TG-DTA 曲线。由 TG 曲线可见, 样品在 300~500 °C 之间存在质量损失, DTA 曲线呈上升趋势, 为放热反应, 这是由于造孔剂等有机物的燃烧造成, 此阶段为排胶阶段。随后 TG 曲线变得平稳, DTA 曲线呈先升后降趋势, 其在 900 °C 时有 1 个放热峰, 结合图 2 中 900 °C 时样品的成分, 这归因于少量硅酸锆、莫来石等新相的形成。随后 DTA 曲线整体呈下降趋势, 这是由于蓝晶石的分解温度范围较宽(1 100~1 450 °C), 并且其在分解的过程中会不断生成莫来石和二氧化硅, 其中蓝晶石的分解为吸热反应, 新相的形成为放热反应, 两者同时进行, 这使得 DTA 曲线在整体上呈下降趋势。

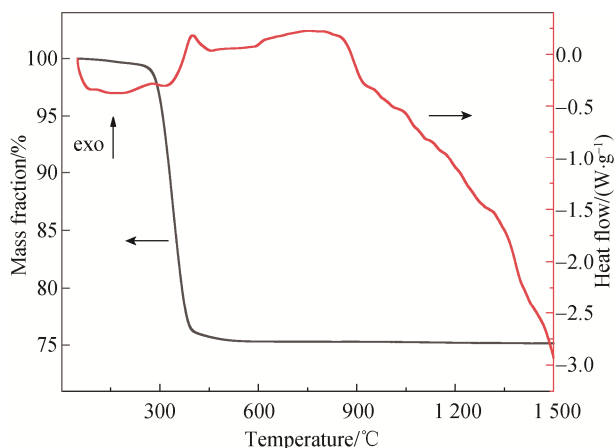
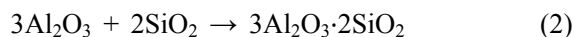
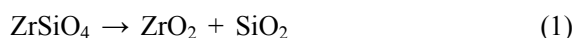


图 1 30% 固相含量干燥生坯的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of dry green body with 30% solid loading

图 2 为不同温度下烧结样品的 XRD 谱。由图 2 可以看出, 在 900 °C 时, 样品主要成分为氧化铝、蓝晶石、二氧化硅, 以及少量的硅酸锆和莫来石。随着温度的持续升高, 蓝晶石不断分解成莫来石和二氧化硅。由于蓝晶石中有少量的杂质, 其中二氧化锆的质量分数高达 4.10%, 所以会伴有少量的二氧化锆析出。当温度低于 1 320 °C 时, 生成的无定形二氧化硅刚开始包覆在莫来石表面^[13], 随着温度的升高, 其与周围的氧化铝发生反应生成莫来石^[8]。与此同时, 二氧化硅还会与析出的二氧化锆发生反应生成硅酸锆。在 1 450 °C 时, 蓝晶石完全分解为莫来石和二氧化硅, 此时样品的主要成分为莫来石和少量的氧化铝、硅酸锆以及二氧化锆。而硅酸锆会在 1 400 °C 时发生如下分解(1), 并且生成的二氧

化硅会再次和氧化铝反应生成莫来石(2), 将以上 2 个反应式合并, 即可得到反应式(3)^[14]。当烧结温度增加到 1 500 °C 时, 氧化铝峰基本消失, 此时样品的主晶相为莫来石和少量的硅酸锆以及二氧化锆。



由以上分析, 后续研究中多孔莫来石陶瓷的烧结温度为 1 500 °C。

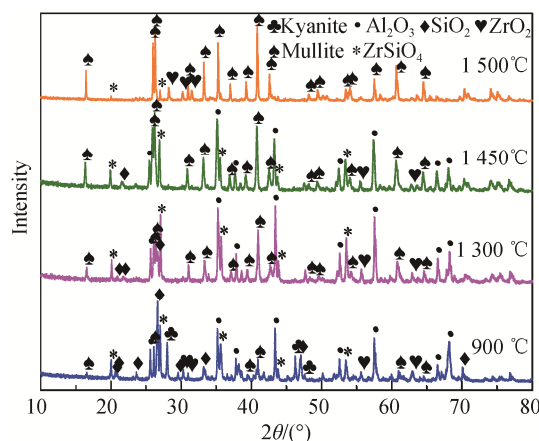


图 2 试样在不同温度烧结后的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of the samples sintered at different temperatures

2.2 不同固相含量对多孔莫来石陶瓷结构和性能的影响

图 3 为固相含量 20%~40% 制备的样品在 1 500 °C 空气气氛中烧结后的线收缩率。由图 3 可见, 随着固相含量的增加, 坯体的干燥收缩率总体来说变化不大, 但是仍然呈现出先减小后增加的趋势; 30% 固相含量制备的, 坯体干燥收缩率达到最小值; 并且在 20% 固相含量时, 坯体的干燥收缩率误差较大。造成这种现象的原因:

从理论上进行分析, 随着浆料中固相含量的增加, 坯体中固相量增多, 因此干燥收缩应该逐渐变小。然而随着浆料中固相含量的进一步增加, 溶剂相对减少, 而本实验中使用的 Isobam104 添加的质量不变, 则意味着 Isobam104 的浓度(相对于液相量)会有所增加, 从而导致其胶凝作用增强, 坯体在宏观上表现出较明显的收缩, 进而使得干燥收缩率在固相含量高于 30% 时有一定程度的增大。另一方面, 在固相含量较低时, Isobam104 的浓度(相对于液相量)较低, 从而导致其胶凝作用减弱, 坯体的胶凝速度减慢, 即使在较高的温度下也需要较长的时间才能胶凝, 导致在干燥过程中水分挥发较大, 因而造成了不同的坯体在干

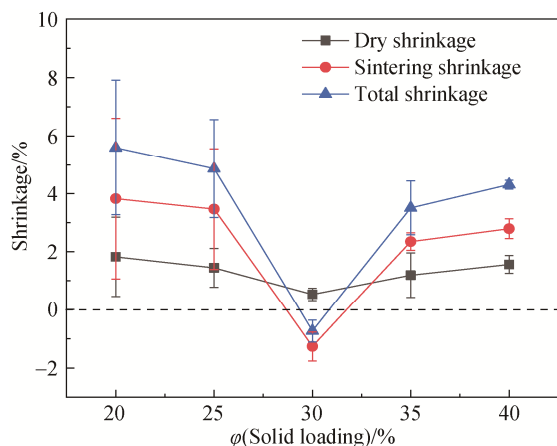
燥时的干燥收缩率出现了较大的误差。

由图 3 还可以看出, 其烧结收缩率和总收缩率随着固相含量的增多逐渐减小, 固相含量为 30% 制备的样品, 收缩率达到最小值, 然而随着固相含量的继续增大, 样品的收缩率反而增大。造成这种现象的原因:

在样品烧结过程中, 样品的尺寸变化主要来自于 2 个方面: 一是烧结引起的收缩; 二是固相反应形成莫来石产生的体积膨胀。

当固相含量较低时, 坯体结构疏松, 陶瓷颗粒之间间隙较大, 此时烧结程度较弱, 虽然烧结引起了明显的收缩, 但是原料之间通过固相反应形成颗粒莫来石化后产生较大的膨胀, 对收缩的抵消较为明显, 因此随着固相含量的增加, 总收缩率逐渐减小, 到 30% 固相含量时烧结收缩和莫来石化产生的膨胀基本上相互抵消, 收缩率达到最小, 实现了近净尺寸的制备。

然而, 随着固相含量的进一步增加, 坯体结构逐渐趋于致密, 颗粒之间接触较好, 烧结收缩变得更加明显, 而颗粒莫来石化产生的膨胀抵消了一部分的收缩。综合效果使得样品的总收缩率略有增加。



ϕ is volume fraction.

图 3 不同固相含量制备的多孔莫来石陶瓷的线性收缩率
Fig. 3 Linear shrinkage of porous mullite ceramics prepared by different solid loading

图 4 为不同固相含量多孔莫来石陶瓷样品孔径分布曲线。由图 4 可见, 孔径分布主要集中在 1~6 μm 范围, 孔的直径普遍小于造孔剂的直径。随着固相含量的增加, 峰位孔径在一定程度上逐渐减小, 其原因是莫来石化产生的膨胀推动周围的其它颗粒向陶瓷内部的孔隙移动, 产生的膨胀大多向陶瓷的内部补偿, 这导致了样品孔径的减小。

随着固相含量的增加, 除了造孔剂形成的大孔外, 在 0.1~1.0 μm 范围内(峰位孔径在 0.4 μm 附近)

的气孔容量逐渐显示出来, 但并不明显, 这是由于这个范围的气孔主要来源于孔壁颗粒之间堆积形成的空隙^[15]。随着固相含量的增加, 陶瓷颗粒间隙逐渐减小, 样品中的膨胀相增多, 使得其收缩率减小, 并且向孔径内部补偿增多, 导致孔径有一定程度上的减小。气孔形成主要来源于 2 个方面: 1) 大孔来源于 PMMA 造孔剂; 2) 小孔来源于莫来石颗粒之间堆积以及有机物燃烧挥发形成的气孔, 形成的气孔基本为连通结构, 孔径较小, 在总气孔率中占比较小。

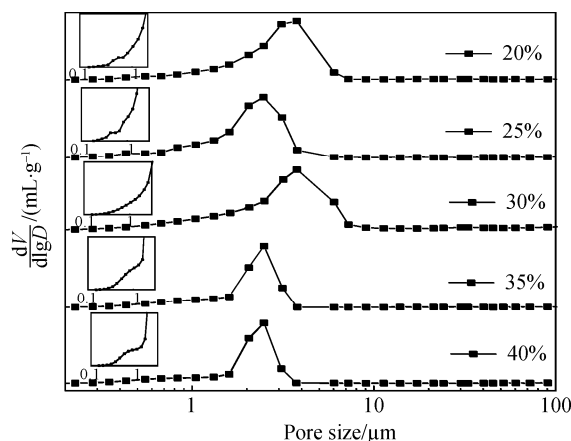


图 4 不同固相含量制备的多孔莫来石陶瓷样品孔径分布固相含量

Fig. 4 Pore size distribution of porous mullite ceramics prepared by different solid loading

图 5 为不同固相含量多孔莫来石陶瓷样品的微观结构。由图 5 可以看出, 在多孔莫来石陶瓷中, 气孔由 2 部分组成: 一部分为近似球形的大孔, 来源于球形造孔剂 PMMA 的分解; 其余小孔来源于陶瓷颗粒的堆积, 以及造孔剂燃烧产生的气体所形成^[15-16]。随着固相含量的增加, 所形成的材料结构变得更加致密并且孔径更加均匀。

图 6 为不同固相含量多孔莫来石陶瓷样品在 1 500 $^{\circ}\text{C}$ 烧结后气孔率和抗压强度。由图 6 可以看出, 随着固相含量的增加, 样品的气孔率先增加后降低, 而样品的抗压强度先减小后增加。在固相含量为 30% 时, 气孔率达到最大值(60.4 $\pm$ 0.8)%, 抗压强度为(8.3 $\pm$ 0.9) MPa。这与蓝晶石膨胀补偿收缩的效果相关; 而多孔陶瓷材料的强度受气孔率的影响较大, 与气孔率的变化趋势相反。

由此可以通过调整浆料的固相含量来有效控制样品的线收缩率, 实现近净尺寸制备、提高成品率、减少后续加工成本的目的。图 7 为固相含量 30% 的多孔莫来石陶瓷的宏观样品图, 可以看出该方法制备较大尺寸的近净尺寸多孔莫来石陶瓷是完全可行的。

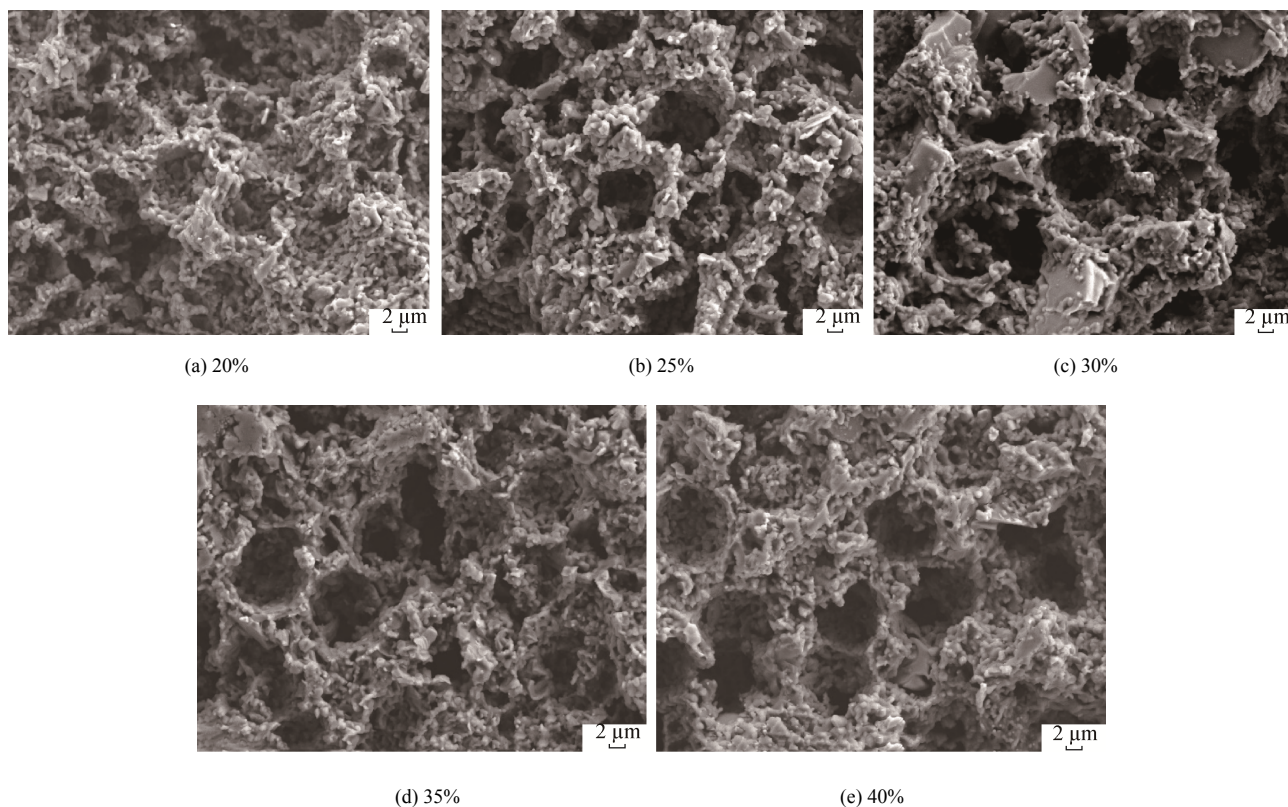


图5 不同固相含量制备的多孔莫来石陶瓷样品的微观结构

Fig. 5 Microstructures of porous mullite ceramics prepared by different solid loading

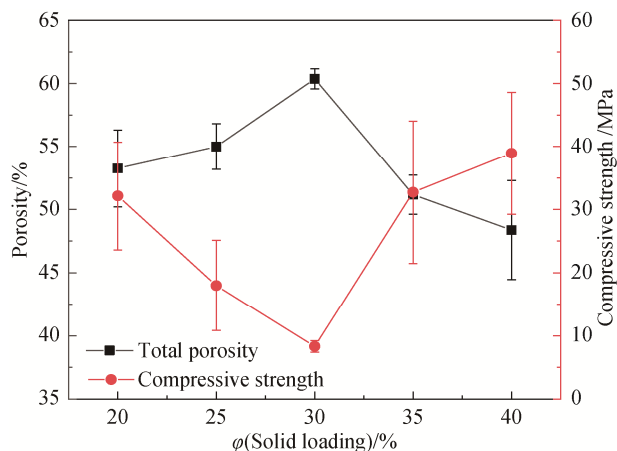


图6 不同固相含量制备的多孔莫来石陶瓷样品的气孔率及抗压强度

Fig. 6 Porosity and compressive strength of porous mullite ceramics prepared by different solid loading



图7 较大尺寸的多孔莫来石陶瓷

Fig. 7 Porous mullite ceramics with larger size

3 结论

1) 以蓝晶石和 Al_2O_3 粉体为原料、PMMA 微球为造孔剂、Isobam104 为分散胶凝剂, 利用烧结时蓝晶石分解以及莫来石化过程中产生的体积膨胀抵消烧结收缩成功制备了收缩率可控、较大尺寸的近净尺寸多孔莫来石陶瓷。

2) 在固相含量 20%~40% 范围内, 1500 °C 保温 1 h 烧结制备的多孔莫来石陶瓷的烧结收缩率和总收缩率先降低后升高, 在固相含量为 30% 时收缩率达到最小值。此时, 样品的收缩率接近于 0, 实现了近净尺寸制备。所制备的多孔莫来石陶瓷呈现出较高的气孔率(60.4%)、较小的平均气孔尺寸(3.75 μm)和较高的抗压强度(8.3 MPa)。

3) 采用反应烧结法, 利用生成莫来石化过程中的体积膨胀效应可对多孔莫来石陶瓷收缩率进行有效控制。对于多孔莫来石陶瓷的近净尺寸制备以及降低复杂形状部件加工成本具有重要意义。

参考文献:

[1] SCHNEIDER H, SCHREUER J, HILDMANN B. Structure and

- properties of mullite-A review[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(2): 329–344.
- [2] JUETTNER T, MOERTEL H, SVINKA R, et al. Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(2/3): 1435–1441.
- [3] CHEN M L, ZHU L, DONG Y C, et al. Waste-to-resource strategy to fabricate highly porous whisker-structured mullite ceramic membrane for simulated oil-in-water emulsion wastewater treatment[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4(4): 2098–2106.
- [4] OBADA D O, DODOO-ARHIN D, DAU-DA M, et al. Potentials of fabricating porous ceramic bodies from kaolin for catalytic substrate applications[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 132/133: 194–204.
- [5] ROMERO A R, ELSAYED H, BERNARDO E. Highly porous mullite ceramics from engineered alkali activated suspensions[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(3): 1036–1041.
- [6] ZHANG B, MA J, YE J, et al. Ultra-low cost porous mullite ceramics with excellent dielectric properties and low thermal conductivity fabricated from kaolin for radome applications[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(15): 18865–18870.
- [7] CHEN S, CAI W H, WU J M, et al. Porous mullite ceramics with a fully closed-cell structure fabricated by direct coagulation casting using fly ash hollow spheres/kaolin suspension[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 17508–17513.
- [8] GUO H S, LI W F. Effects of Al_2O_3 crystal types on morphologies, formation mechanisms of mullite and properties of porous mullite ceramics based on kyanite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(2): 679–686.
- [9] WANG L, ALDINGER F. Near-net shape forming of advanced ceramics[J]. *Adv Eng Mater*, 2000, 2(3): 110–113.
- [10] LI H, LI C W, WU L H, et al. Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties[J]. *J Alloys Compd*, 2020, 826: 154–121.
- [11] WANG K G, ZHOU H F, LIU X B, et al. A lithium aluminium borate composite microwave dielectric ceramic with low permittivity, near-zero shrinkage, and low sintering temperature[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(4): 1122–1126.
- [12] HAO B L, LANG Y, BIAN D Q, et al. Preparation of near net size porous alumina–calcium aluminate ceramics by gelcasting–pore-forming agent process[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4602–4610.
- [13] SAINZ M A, SERRANO F J, BASTIDA J, et al. Microstructural evolution and growth of crystallite size of mullite during thermal transformation of kyanite[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17(11): 1277–1284.
- [14] LATHABAI S, HAY D G, WAGNER F, et al. Reaction-bonded mullite/zirconia composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(1): 248–256.
- [15] HU L F, WANG C A, HUANG Y, et al. Control of pore channel size during freeze casting of porous YSZ ceramics with unidirectionally aligned channels using different freezing temperatures[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2010, 30(16): 3389–3396.
- [16] DING S Q, ZHU S M, ZENG Y P, et al. Fabrication of mullite-bonded porous silicon carbide ceramics by in situ reaction bonding[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2007, 27(4): 2095–2102.