

氧化铝源对蒙脱石基陶瓷制备及其性能的影响

吴雪平¹, 何 青¹, 王 鑫¹, 肖客松², 张先龙¹

(1. 合肥工业大学化学与化工学院, 合肥 230009; 2. 合肥工业大学分析测试中心, 合肥 230009)

摘 要:以六水氯化铝和氢氧化钠为原料制备羟基铝聚阳离子、羟基铝聚阳离子为氧化铝源制备铝柱撑蒙脱石、氧化铝和氢氧化铝为氧化铝源, 分别与蒙脱石球磨, 然后分别进行热压制备蒙脱石基陶瓷。研究了不同氧化铝源和热压温度对蒙脱石基陶瓷莫来石化和力学性能的影响。结果表明: 当热压温度为 1 100 °C 时, 3 种氧化铝源的加入改善了蒙脱石基陶瓷的力学性能; 在 1 300 °C 热压温度下, 铝柱撑蒙脱石基陶瓷的弯曲强度和断裂韧性最优, 分别为 118.07 MPa 和 2.30 MPa·m^{1/2}, 相对于原蒙脱石基陶瓷分别提高了 41.0% 和 74.2%。

关键词:氧化铝源; 蒙脱石; 莫来石化; 热压烧结

中图分类号: TQ174.7 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2439-09

网络出版时间: 2022-08-12



Effect of Alumina Sources on Preparation and Properties of Montmorillonite-Based Ceramics

WU Xueping¹, HE Qing¹, WANG Xin¹, XIAO Kesong², ZHANG Xianlong¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Analysis and Testing Center, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Hydroxy aluminum polycation was firstly prepared with $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOH as raw materials, and then Al-pillared montmorillonite was prepared with hydroxy aluminum polycation as alumina source. A montmorillonite-based ceramic was fabricated via ball milling and hot pressing with Al_2O_3 and $\text{Al}(\text{OH})_3$ as alumina sources. The effect of hot-pressing temperature on the mullitization and mechanical properties of montmorillonite-based ceramic was investigated. The results show that the mechanical properties of montmorillonite-based ceramics are improved by adding three kinds of alumina sources at the hot-pressing temperature of 1 100 °C. The optimum flexural strength and fracture toughness of Al-pillared montmorillonite-based ceramics at 1 300 °C (*i.e.*, 118.07 MPa and 2.30 MPa·m^{1/2}) can be obtained, which are increased by 41.0% and 74.2%, compared with original montmorillonite ceramics.

Keywords: alumina source; montmorillonite; mullitization; hot-pressing sintering

莫来石[$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, Al/Si (摩尔比)=3]被公认为是一种高性能结构陶瓷晶相, 具有化学稳定性好、低热膨胀系数、高强度、抗高温蠕变性和低介电常数等优良特点, 在高性能结构陶瓷等先进陶瓷领域具有广泛的应用前景^[1]。莫来石的形成需要高温低压的条件, 自然界中几乎没有天然莫来石^[2]。基于莫来石的理论组成, 人工合成莫来石大多采用富铝的黏土矿物为原料(如高岭石)^[3], 以球磨等方式^[4-5]将氧化铝源(氧化铝^[4]、氢氧化铝^[6]和硝酸铝^[7]等)与

黏土混合, 在热处理过程中, 氢氧化铝和硝酸铝等氧化铝源脱水分解, 从而间接引入了氧化铝。高温热处理过程中氧化铝与富硅液相反应, 生成更多的莫来石相, 延缓了方石英的形成, 使液相玻璃的生成温度提高, 并减少液相玻璃的含量^[8]。Chen 等^[9]以高岭石和氧化铝为原料制备了莫来石-氧化铝复合材料, 当氧化铝含量为 32% (质量分数) 时, 复合材料的弯曲强度和韧性分别增加了 38.19% 和 20.12%。Rashad 等^[10]通过黏土和不同含量的氧化铝

收稿日期: 2022-02-01。 修订日期: 2022-04-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51872070)。

第一作者: 吴雪平(1978—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2022-02-01. Revised date: 2022-04-10.

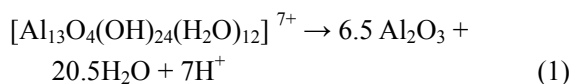
First author: WU Xueping (1978—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: xuepingw@ustc.edu.cn

反应制备了莫来石和莫来石-氧化铝复合材料。随着氧化铝含量的增加,复合材料的弯曲强度不断增加;当氧化铝含量为 50% 时,复合材料的弯曲强度增加了 109%。Bella 等^[6]向高岭石中添加了不同含量的氢氧化铝,随着烧结温度和氢氧化铝含量的增加,陶瓷复合材料的密度和硬度也有了明显的改善。在黏土-氧化铝体系中,黏土与氧化铝源通常通过球磨法进行混合。虽然通过球磨法添加氧化铝源能够改善陶瓷的力学性能,但球磨法混合的粉体通常存在分散不均匀和易团聚等问题^[11],且陶瓷材料的烧结温度较高^[4,7]。

蒙脱石(MT)是自然界中 1 种由 2 层硅氧四面体和 1 层铝(镁)氧八面体组成的 2:1 型规则层状黏土矿物。由于蒙脱石储量丰富、分布广泛、价格低廉,具有热稳定性、离子交换性等特点^[12],使其可广泛应用于陶瓷^[13]、复合材料^[14]、纳米复合材料^[15]等领域中。蒙脱石经过热处理后,发生一系列的相变反应,生成莫来石、无定型的二氧化硅和富硅液相^[16]。在高温热处理过程中,蒙脱石黏土中未与化铝反应的富余无定型二氧化硅在富硅液相溶解,形成方石英相成核并生长^[2,8,17]。随着热处理温度的升高,方石英相逐渐熔融形成无定型的液相玻璃,这种低黏度的液相玻璃严重影响陶瓷材料的烧制成型,并且强度较低的玻璃相的存在大大降低了陶瓷材料的力学性能。由于蒙脱石黏土中氧化铝含量相对较低,铝硅比远小于莫来石理论铝硅比,以蒙脱石黏土为原料制备莫来石陶瓷的研究相对较少。因此,在蒙脱石中添加氧化铝源,能够改善陶瓷材料的力学性能。

研究表明^[12,18–19],利用蒙脱石阳离子交换特性,通过蒙脱石层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子与羟基铝聚阳离子 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ 发生阳离子交换反应形成铝柱撑蒙脱石,柱撑后 MT 的层间距明显增大,具有良好的热稳定性和较大的比表面积。在高温热处理过程中,羟基铝聚阳离子在 MT 层间脱水形成柱状氧化铝,通过柱撑法成功在蒙脱石层间引入氧化铝^[19–20],形成黏土-氧化铝体系[如式(1)所示]。虽然文献中提供了铝柱撑蒙脱石的制备方法,但主要是利用其比表面积大等优点应用于吸附和催化等领域中^[21–22]。目前还没有关于铝柱撑蒙脱石通过热压烧结制备蒙脱石基陶瓷及其力学性能变化的相关研究。



本工作通过在蒙脱石中添加不同氧化铝源,制备了铝柱撑蒙脱石、氧化铝-蒙脱石和氢氧化铝-蒙脱石 3 种氧化铝源-蒙脱石前驱体,并采用热压烧结法制备出蒙脱石基陶瓷。比较分析了 3 种不同氧化铝源对 MT 基陶瓷力学性能的影响,并探究了热压温度对铝柱撑蒙脱石的莫来石化及其力学性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

蒙脱石(MT)产自石家庄鼎磊矿产贸易有限公司,主要化学组成如表 1 所示。氢氧化钠(NaOH)、六水氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氧化铝(Al_2O_3)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、硝酸银(AgNO_3)和乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均购自国药集团化学试剂有限公司。所有化学品均为分析级,使用时无需进一步纯化。

表 1 MT 与 Al-MT 中的氧化物含量
Table 1 Contents of oxides in MT and Al-MT

Material	w/%						$n(\text{Al})/n(\text{Si})$
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Others	
MT	69.44	11.96	7.62	2.56	1.58	6.84	0.20
Al-MT	59.14	31.67	0.54	1.84	0.97	5.84	0.63

w—Mass fraction. n—Mole.

1.2 蒙脱石基陶瓷前驱体的制备

1.2.1 柱撑法制备铝柱撑蒙脱石前驱体 采用文献[19, 23]所示方法制备铝柱撑蒙脱石。分别配制 0.65 mol/L 的 NaOH 溶液和 0.5 mol/L 的 AlCl_3 溶液。再分别量取适量的 NaOH 溶液和 AlCl_3 溶液,其中, OH^- 和 Al^{3+} 摩尔比为 2.4。将量取的 AlCl_3 溶液倒入锥形瓶中,再将量取的 NaOH 溶液(1 mL/min 的速率)缓慢滴入锥形瓶中(放置于 60 °C 的恒温水浴搅拌器中),剧烈搅拌直至滴定完成,继续搅拌 6 h 再陈化 24 h 后获得无色、透明的羟基铝聚阳离子溶液。然后在溶液中加入 MT,使得 Al 元素的摩尔量与 MT 的质量比为 $[m(\text{Al})/m(\text{MT})=10 \text{ mmol/g}]$ 在恒温水浴搅拌器中连续搅拌 24 h 制得悬浮液。最后用离心机(10 000 r/min, 3 min)将悬浮液中固体从水相中分离。固体产物用去离子水反复洗涤,直至上清液用 AgNO_3 溶液检测出无氯离子。所得固体在 110 °C 鼓风干燥箱中干燥 12 h,干燥后的样品研磨过 200 目筛(75 μm)备用,得到铝柱撑蒙脱石前驱体粉末,命名为 Al-MT。表 1 为 MT 和 Al-MT 的主要化学成分。

1.2.2 球磨法制备 MT-氧化铝源前驱体 将 MT

与氧化铝混合球磨 12 h, 混合物中铝硅摩尔比与 Al-MT 的铝硅比相同(均为 0.63), 然后以乙醇为介质球磨 12 h, 再干燥、研磨, 球磨法获得的氧化铝和 MT 混合物, 命名为 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 。球磨氢氧化铝和 MT 粉末的制备方法与上述相同, 样品命名为 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ 。

1.3 蒙脱石基陶瓷的煅烧和热压制备

将陶瓷前驱体粉末置于坩埚内, 放入真空热压烧结炉, 通入惰性气体氩气进行保护。在设定的温度下无压煅烧 120 min。以 MT、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ 和 Al-MT 为原料, 不同煅烧温度下的煅烧产物分别命名为样品 MT-1100 °C、样品 MT-1200 °C、样品 MT-1300 °C; $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -1100 °C、样品 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -1200 °C、样品 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -1300 °C; 样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -1100 °C、样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -1200 °C、样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -1300 °C; 样品 Al-MT-1100 °C、样品 Al-MT-1200 °C、样品 Al-MT-1300 °C。

将陶瓷前驱体粉末置于石墨模具中, 放入真空热压烧结炉, 通入惰性气体氩气热压烧结。在设定的温度下热压烧结 120 min, 压力 20 MPa。以 MT、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ 和 Al-MT 为原料, 不同热压温度下的热压产物分别命名为样品 MT-H1100 °C、样品 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -H1100 °C、样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -H1100 °C、样品 Al-MT-H1100 °C、样品 Al-MT-H1200 °C 和样品 Al-MT-H1300 °C。

1.4 样品表征

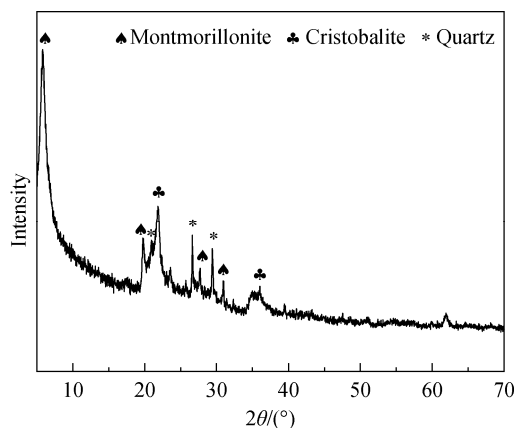
采用日本岛津公司的 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪检测试样的化学组成。采用荷兰帕纳科公司的 PANalytical X-Pert PRO MPD 型 X 射线分析仪对样品进行物相分析。采用日本日立公司的 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜观察试样的表面形貌。采用德国耐驰公司的 STA449F3 型同步热分析仪 (TG-DSC) 检测试样在热处理过程中的重量和结构变化, Ar 气氛, 升温速率为 10 °C/min。采用 Archimedes 排水法测试试样的体积密度和气孔率。

采用沈阳科晶自动化设备有限公司的 SYJ-200 型金刚石线切割机对陶瓷样品进行切割。采用日本岛津公司的 AGX-V100KN, FASTCAM NOVA S16 型万能材料试验机测试试样的力学性能。三点弯曲法测试陶瓷试样的弯曲强度(样品尺寸为 36 mm×4 mm×3 mm, 压头下降速率 0.5 mm/min), 单边切口梁法 (SENB) 测试陶瓷试样的断裂韧性(样品尺寸为 23 mm×4 mm×2 mm, 切口深度为 2 mm, 压头下降速率 0.05 mm/min)。

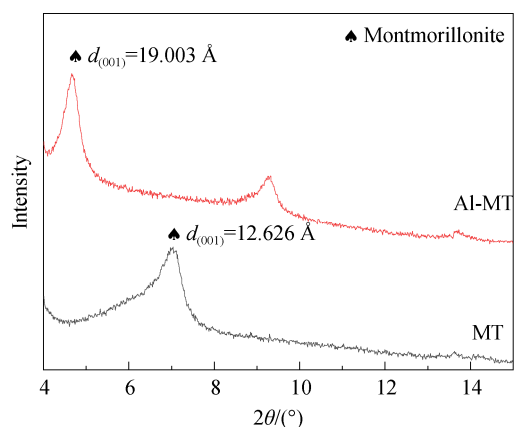
2 结果与讨论

2.1 物相与热分析

图 1 为 MT 与 Al-MT 的 XRD 谱。由图 1a 可见, 在 $2\theta=6.5^\circ$ 、 19.8° 、 30.6° 、 36.0° 处为 MT (JCPDS 13-0259) 的特征衍射峰, 其中, $2\theta=6.5^\circ$ 为 MT(001) 晶面的衍射峰。在 $2\theta=21.6^\circ$ 处为方石英 (JCPDS 27-0605) 的衍射峰, $2\theta=26.6^\circ$ 处为石英 (JCPDS 46-1045) 的衍射峰, 这表明原 MT 中含有少量的方石英和石英。由图 1b 可见, MT 的 $d_{(001)}$ 值为 12.626 Å, 而 Al-MT 的 $d_{(001)}$ 值为 19.003 Å, 层间距的增大表明羟基铝聚阳离子成功取代 MT 层间的可交换阳离子, 从而增大了 MT 的层间距^[22, 24]。研究表明, 300 °C 时 MT 层间的羟基铝聚阳离子会发生脱水作用, 转变为稳定的氧化铝柱体^[20], 这表明通过柱撑法可以在 MT 层间间接引入氧化铝。



(a) Wide-angle XRD patterns of montmorillonite (MT)



(b) Small-angle XRD patterns of MT and Al-MT

图 1 MT 和 Al-MT 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of MT and Al-MT

图 2 为 MT 和 Al-MT 的 TG-DSC 曲线。由图 2a 可见: MT 在 101 °C 出现第 1 个吸热峰, 并在 30~

163 °C 部分质量损失, 这 1 阶段代表 MT 表面吸附水和层间水的脱除^[25]; 第 2 阶段的质量损失发生在 600~730 °C 之间, 并在 720 °C 附近出现了第 2 个吸热峰, 这归因于 MT 结构中的脱羟基作用^[25]。由图 2b 可见, Al-MT 在 30~960 °C 出现了与 MT 不同的持续质量损失, 而 Al-MT 在脱水过程中, 由于水分子与羟基铝聚阳离子之间的相互作用形成了强键, 所以脱水过程中需要更高的温度^[26], 因此 Al-MT 的第 2 个吸热峰温度远高于 MT, 表明柱撑后的 MT 在高温热处理过程中具有更高的热稳定性。在 DSC 曲线中, 740 °C 和 948 °C 附近出现新的放热峰归因于 MT 和 Al-MT 层间结构的坍塌^[26]。

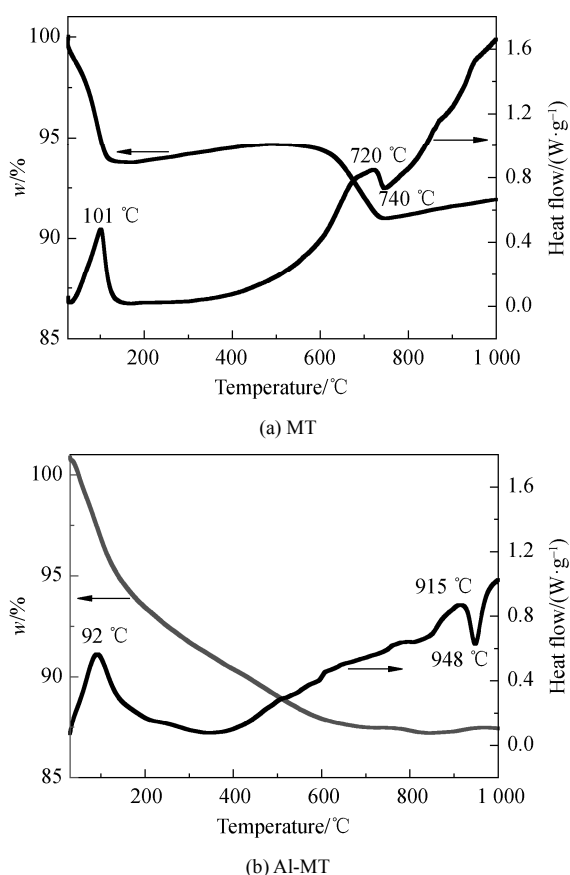


图 2 MT 与 Al-MT 的 TG-DSC 曲线
Fig. 2 TG-DSC curves of MT and Al-MT

2.2 煅烧样品的物相组成和表观形貌

图 3 为 MT、Al₂O₃+MT、Al(OH)₃+MT 和 Al-MT 在 1 100~1 300 °C 烧结温度下的 XRD 谱。由图 3 可见, MT、Al₂O₃+MT、Al(OH)₃+MT 和 Al-MT 在 1 100 °C 煅烧后均出现了方石英相和石英相(见图 3a~图 3d); MT、Al₂O₃+MT 和 Al(OH)₃+MT 在 1 100 °C 煅烧后出现了钙长石相(JCPDS 41-1486), 随着煅烧温度的升高, 钙长石的衍射峰渐减弱, 在

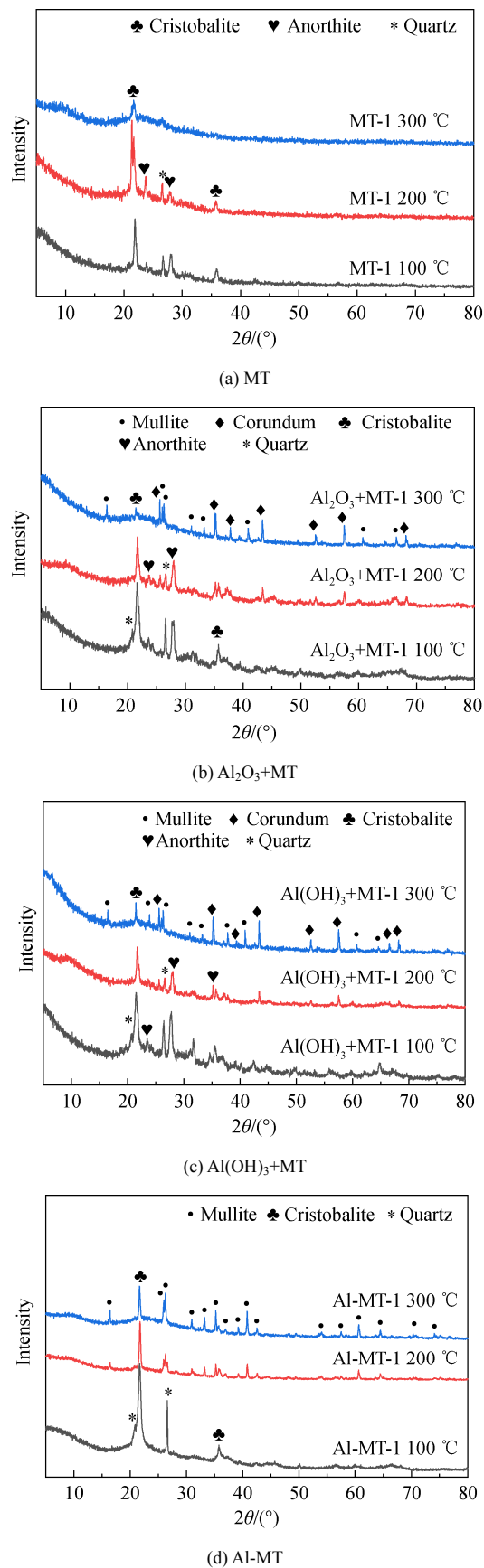


图 3 不同煅烧温度 MT 基陶瓷样品的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of calcined montmorillonite-based ceramics

1 300 °C 时钙长石的衍射峰消失(见图 3a~图 3c), 表明此时钙长石已完全熔融转化为非晶态; 而 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ 在 1 200 °C 时出现了刚玉相(JCPDS 46-1212)的衍射峰, 并在 1 300 °C 时出现了莫来石相(JCPDS 15-0776) (见图 3b 和图 3c)。这是由于原 MT 中含有少量的方石英和石英相, 在此温度下未能完全参与反应, 而 MT 层间中存在 Ca^{2+} , 在高温中与 MT 结构中的 SiO_2 和 Al_2O_3 反应生成钙长石相, 随着煅烧温度的升高, 外加的 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 1 200 °C 左右开始形成了惰性的刚玉相, 1 300 °C 时部分刚玉相在富硅液相中溶解并生成了莫来石相。由图 3d 可见, 样品 Al-MT-1100 °C 中未出现钙长石相, 随着煅烧温度的升高, 莫来石含量逐渐增多, 在 1 300 °C 时出现大量的莫来石相, 并没有刚玉相的衍射峰的出现, 这表明样品 Al-MT-1300 °C 中的氧化铝已完全参与莫来石化反应, 相较于球磨法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$, 柱撑法制备的 Al-MT 降低了莫来石化反应温度, 使莫来石化反应提前, 且生成的莫来石相更多。这是由于在柱撑 MT 过程中, MT 层间的 Ca^{2+} 被羟基铝聚阳离子交换, 导致 Ca 元素含量的降低, 这与表 1 中 CaO 含量的降低表现一致。相对于球磨混合, 柱撑法通过离子交换引入的羟基铝聚阳离子分散的更加均匀, 柱撑入 MT 层间的羟基铝聚阳离子在高温中脱水, 在 MT 层间形成的柱状氧化铝与 MT 的结构组分接触的更充分, 在莫来石化反应过程中, 均匀分布的柱状氧化铝所需要的反应活化能更低, 降低了莫来石的生成温度且反应更加完全。此外, 莫来石相的生成消耗了更多的无定型二氧化硅, 导致陶瓷材料中的玻璃相含量减少。因此, 相对于 Al-MT 陶瓷, MT、 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ 陶瓷中含有大量的玻璃相, 而玻璃相的存在会降低陶瓷的力学性能。

图 4 为 1 300 °C 煅烧的 MT 基陶瓷的形貌 SEM 照片。由图 4 可见, 样品 MT-1300 °C、样品 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -1300 °C 和样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -1300 °C 表面呈黑色且光滑锃亮(见图 4a~图 4c), 表明其表面已完全玻璃化; 样品 Al-MT-1300 °C 表面呈现出与原 MT 粉末同样的白色, 且形状规整(见图 4d), 这是由于样品 MT-1300 °C 中未出现莫来石相(见图 3a); 样品 $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{MT}$ -1300 °C 和样品 $\text{Al}(\text{OH})_3+\text{MT}$ -1300 °C 中仅出现较少的莫来石相, 且存在一定的刚玉相(见图 3b 和图 3c), 导致未与氧化铝反应的过剩无定型二氧化硅在高温中形成液相玻璃, 大量黏度低且

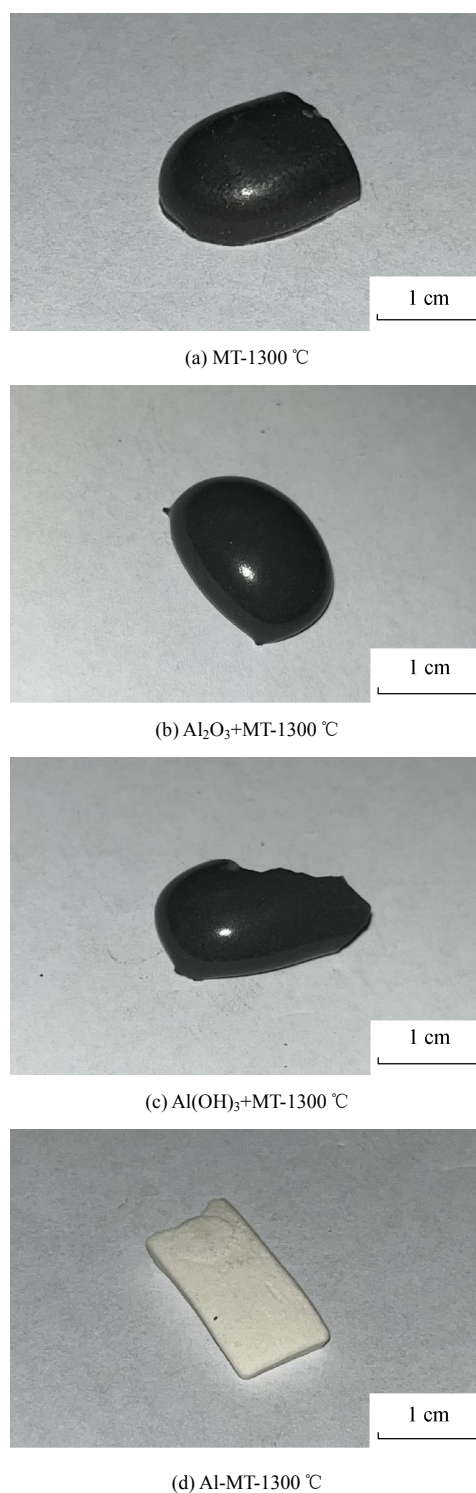


图 4 在 1 300 °C 煅烧的 MT 基陶瓷的形貌照片
Fig. 4 Morphology diagram of calcined montmorillonite-based ceramics at 1 300 °C

具有流动性的液相玻璃在降温过程中逐渐玻璃化, 在实际热压过程中易从模具中泄露, 导致其难以烧制成型; 样品 Al-MT-1300 °C 中出现大量的莫来石相, 且未出现刚玉相的衍射峰(见图 3d), 导致样品 Al-MT-1300 °C 中存在的玻璃相较少, 因

此样品 Al-MT-1300 °C 的形状较为规整, 与原坩埚形状相似。

2.3 热压样品的显微结构

基于样品上述煅烧特性, 选择在 1 100 °C 热压陶瓷前驱体粉末。图 5 为热压产物断裂面的 SEM 照片。由图 5a 可见, 样品 MT-H1100 °C 的断裂面较为光滑, 仅有少量气孔, 主要是由于 MT 中氧化铝含量较低, 过剩的二氧化硅在 1 100 °C 生成大量的玻璃相, 表现为典型的脆性断裂。由图 5b 和图 5c 可见, 当在 MT 中掺入 Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后, 样品 Al_2O_3 +MT-H1100 °C 和样品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ +MT-H1100 °C 的断裂面变得粗糙且不平整, 并出现明显的块状体(如图 5b 和图 5c 中箭头所示), 这是由于 Al_2O_3 在 1 100 °C 左右会转变为过渡态 Al_2O_3 (θ 相), 在 1 200 °C 以上形成稳定的刚玉相^[6]。在 1 100 °C 时, 样品 Al_2O_3 +MT-H1100 °C 和样品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ +MT-H1100 °C 中并未出现刚玉相, 其块状体可能是外加的氧化铝源转变的 θ - Al_2O_3 形貌^[27]。如图 5c 和图 5d 所示, 样品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ +MT-H1100 °C 和样品 Al-MT-H1100 °C 陶瓷中出现较多的孔隙, 这是因为氢氧化铝和羟基铝聚阳离子在热处理过程中会脱水转变为

氧化铝, 形成一定的孔隙^[20]。孔隙的存在会影响裂纹的传播路径, 因此降低陶瓷材料断裂能的消耗, 减小陶瓷材料的断裂韧性。由图 5e 和图 5f 可见, 样品 Al-MT-H1200 °C 和样品 Al-MT-H1300 °C 中出现大量的凸状体, 并出现明显的棒状形貌的莫来石(见图 5 中方框)和典型的棒状莫来石断裂后的横截面形貌(见图 5 中圆圈), 随着热压温度的增加, Al-MT 基陶瓷孔隙明显减少, 且棒状莫来石相的数量增多, 出现少量的微裂纹, 这是由于柱撑后的 Al-MT 中的 SiO_2 含量仍较高在热压过程中形成的玻璃相包裹在棒状莫来石的表面, 使得棒状莫来石的形貌并不明显。而温度的升高有利于氧化铝在富硅液相中溶解, 加剧原子间的相互扩散, 促进颗粒重排形成更加致密的堆积结构, 并生成更多更大尺寸的莫来石, 晶粒的逐渐长大, 填充了陶瓷材料中的孔隙, 导致其孔隙逐渐缩小甚至消失, 进一步提高陶瓷材料的致密度, 而陶瓷材料的致密度越高, 其孔隙率越低^[3, 28]。当陶瓷中裂纹数量和尺寸很少时, 裂纹之间发生桥接, 促使裂纹发生偏转并延长裂纹的传播路径, 消耗更多的断裂能, 从而改善陶瓷的断裂韧性^[29]。

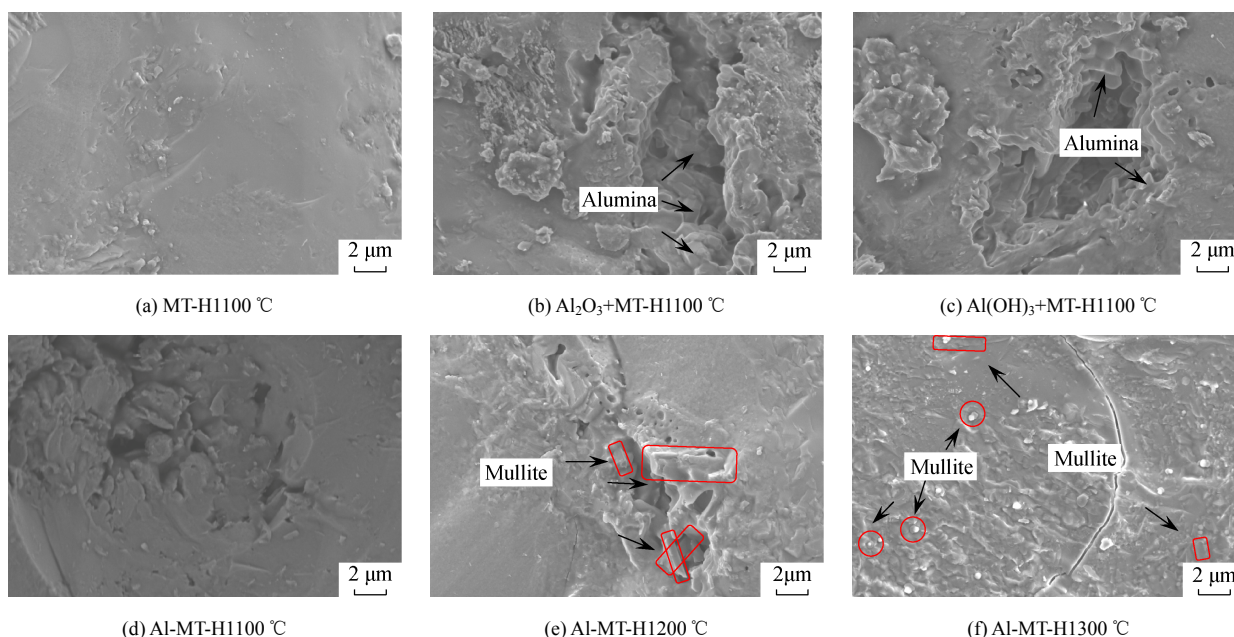


图 5 热压 MT 基陶瓷断裂面 SEM 照片

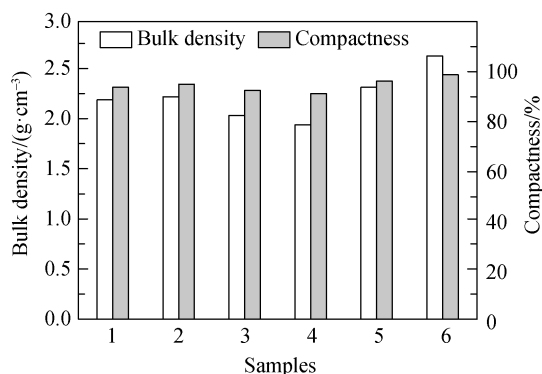
Fig. 5 SEM images of fracture surface of hot-pressed montmorillonite-based ceramics

2.4 热压样品的物理性能

图 6 为热压 MT 基陶瓷的体积密度和致密程度。由图 6 可见, 样品 MT-H1100 °C 的体积密度为 $2.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 样品 Al_2O_3 +MT-H1100 °C 体积密度

和致密程度都有所增加, 而样品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ +MT-H1100 °C、样品 Al-MT-H1100 °C 陶瓷的体积密度和致密程度却相对降低, 随着热压温度的升高, Al-MT 陶瓷的体积密度和致密程度大幅提升, 这是由于氧

化铝的加入有利于增加陶瓷的密度和体积密度, 而氢氧化铝和羟基铝聚阳离子在热压烧结过程中脱水分解, 在陶瓷内部产生了大量的孔隙, 使得陶瓷的气孔率显著增加^[20], 导致其体积密度和致密程度相应的减小。随着热压温度的升高, 促进了氧化铝在富硅液相中溶解, 加剧原子间的相互扩散, 有利于颗粒重排形成更加致密的堆积结构, 并生成更多更大尺寸的莫来石相, 晶粒的逐渐长大, 填充了陶瓷材料中的孔隙, 导致其孔隙逐渐缩小甚至消失, 促进了陶瓷材料的致密化, 有利于陶瓷复合材料力学性能的提高^[30]。



1—MT-H1 100 °C; 2—Al₂O₃+MT-H1100 °C; 3—Al(OH)₃+MT-H1100 °C; 4—Al-MT-H1100 °C; 5—Al-MT-H1200 °C; 6—Al-MT-H1300 °C.

图 6 热压 MT 基陶瓷的体积密度和致密程度

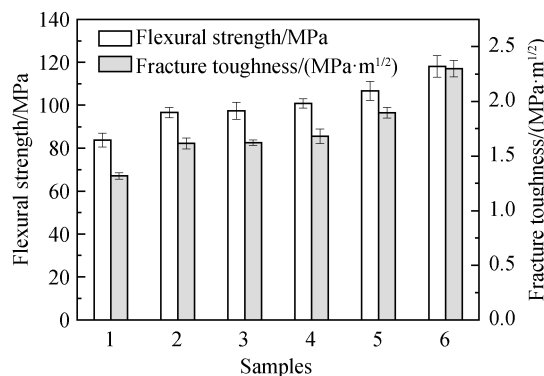
Fig. 6 Bulk density and compactness of hot-pressed montmorillonite-based ceramics

图 7 为热压 MT 基陶瓷的弯曲强度和断裂韧性。由图 7 可见, 样品 MT-H1100 °C 的弯曲强度和断裂韧性最低, 分别为 83.73 MPa 和 1.32 MPa·m^{1/2}。在 1100 °C 热压温度, 3 种不同氧化铝源的加入使其弯曲强度和断裂韧性都有所提升, 其中, 样品 Al-MT-H1 100 °C 的力学性能最佳。随着热压温度的升高, Al-MT 陶瓷的弯曲强度和断裂韧性逐渐增加, 样品 Al-MT-H1300 °C 的弯曲强度和断裂韧性达到最大, 分别为 118.07 MPa 和 2.30 MPa·m^{1/2}。这是由于羟基铝聚阳离子从 300 °C 开始在 MT 层间发生脱水作用, 从而转变为稳定氧化铝柱体^[20]。相比较球磨法引入的氧化铝源, 柱撑法引入的氧化铝与二氧化硅的固相反应路径更短, 使得莫来石化反应温度降低, 随着热压温度的升高, 羟基铝聚阳离子形成的氧化铝与二氧化硅发生反应, 生成更多、更大尺寸的莫来石相(见图 3d), 延缓了方石英的形成, 导致陶瓷材料中的玻璃相含量降低。而玻璃相的减少有利于提高陶瓷材料的力学性能。Sule 等^[30]研究

了烧结温度对叶腊石-氧化铝制备莫来石陶瓷的影响, 发现随着烧结温度的升高, 陶瓷材料中氧化铝减少, 烧结密度增大, 相应的硬度和断裂韧性也有所提升。复合材料中大量的莫来石相有利于出现晶须拔出等现象, 消耗更多的断裂能, 增加复合材料的性能^[31]。而复合材料中存在的大量孔隙也会影响其力学性能。研究表明, 强度(σ)和气孔率(P)的函数可表示为^[32]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\beta P) \quad (2)$$

其中: σ_0 为致密材料的理论强度; P 为气孔率; β 为与成分和结构有关的结构因子。由式(2)可见, 材料的强度与气孔率呈指数关系, 复合材料内部的孔隙率的增加会严重降低陶瓷材料的强度。



1—MT-H1100 °C; 2—Al₂O₃+MT-H1100 °C; 3—Al(OH)₃+MT-H1100 °C; 4—Al-MT-H1100 °C; 5—Al-MT-H1200 °C; 6—Al-MT-H1300 °C.

图 7 热压 MT 基陶瓷的弯曲强度和断裂韧性

Fig. 7 Flexural strength and fracture toughness of hot-pressed montmorillonite-based ceramics

表 2 为以黏土-化铝氧源为原料烧结制备的黏土基陶瓷复合材料的性能对比表。采用低铝含量且廉价易得的 MT 黏土为原料, 通过柱撑法制备了 Al-MT。与常见的球磨混合法对比, 柱撑法引入的氧化铝源分布更加均匀, 更利于莫来石化反应。本工作通过热压烧结法, 在 20 MPa、1300 °C 热压条件下制备的 Al-MT 陶瓷材料的弯曲强度和断裂韧性分别为 118.07 MPa 和 2.30 MPa·m^{1/2}, 远高于通过石膏模浇铸法制备的高岭石-氧化铝陶瓷材料的弯曲强度^[33]。相对于反应烧结法制备的高岭石-氧化铝^[9]和放电等离子烧结法制备的叶腊石-氧化铝陶瓷材料^[27], Al-MT-H1300 °C 陶瓷材料的断裂韧性更高, 所需的烧结温度和压力却较低, 并且其他黏土-氧化铝源体系的铝硅比远高于 Al-MT 的铝硅比(3.5~5.7 倍)。因此, Al-MT 陶瓷材料在工艺条件、能源损耗和性能方面具有更突出的优势。

表 2 以黏土-氧化铝源为原料烧结制备的黏土基陶瓷复合材料的性能比较

Table 2 Properties of clay-based ceramic composites sintered from different clay-aluminum sources

Clay-Alumina source	$n(\text{Al})/n(\text{Si})$	Sintering method	Sintering temperature/°C	Sintering pressure/MPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness $/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	Reference
Al-MT	0.63	Hot-pressing sintering	1 300	20	118.07	2.30	This paper
Kaolinite-alumina	3.49	Reaction sintering	1 500	27	168.75	2.18	[9]
Kaolinite-alumina	3.00	Plaster casting	1 550		45.80		[33]
Pyrophyllite-alumina	3.62	Spark plasma sintering	1 600	50		1.97	[27]
Red mud-kaolinite- $\text{Al}(\text{OH})_3$	2.19	Hot-pressing sintering	1 260	25	177.50		[34]

3 结论

在 MT 中添加不同氧化铝源, 采用热压烧结法成功制备 MT 基陶瓷。在 1 100 °C 的热压温度下, 热压 MT 所得陶瓷的断裂韧性和弯曲强度最低, 仅为 83.73 MPa 和 $1.32 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。3 种氧化铝源的加入都增加了 MT 基陶瓷的力学性能, 其中, 样品 Al-MT-H1 100 °C 的弯曲强度和断裂韧性最大, 且 Al-MT 相对于 Al_2O_3 +MT 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ +MT 更容易热压成型。

羟基铝聚阳离子柱撑增大了 MT 的层间距, 降低了莫来石相的形成温度, 使莫来石化反应提前, 1 200 °C 热压温度下出现明显的莫来石相。随着热压温度的升高, Al-MT 基陶瓷的致密度明显提高, 莫来石相逐渐增多, 提高了陶瓷材料的弯曲强度和断裂韧性。1 300 °C 时热压 Al-MT 所得陶瓷(样品 Al-MT-H1300 °C)的弯曲强度和断裂韧性最优, 分别为 118.07 MPa 和 $2.30 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 相对于热压 MT 所得陶瓷(样品 MT-H1100 °C)分别提高了 41.0% 和 74.2%。

参考文献:

- [1] SHARAPOVA V V. Contemporary tendencies of using mullite-silica refractories in manufacturing structural materials[J]. *Refract Ind Ceram*, 2014, 54(6): 467–470.
- [2] BEHERA P S, BHATTACHARYA S. Effect of different alumina sources on phase formation and densification of single-phase mullite ceramic-reference clay alumina system[J]. *Mater Today Comm*, 2020, 26(8): 101818.
- [3] OUYANG J, ZHOU Z, ZHANG Y, et al. High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment[J]. *Appl Clay Sci*, 2014, 101: 16–22.
- [4] VISWABASKARAN V, GNANAM F D, BALASUBRAMANIAN M. Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures[J]. *Ceram Int*, 2003, 29(5): 561–571.
- [5] EBADZADEH T. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 355(1/2): 56–61.
- [6] BELLA M L, HAMIDOUCHÉ M, GREMILLARD L. Preparation of mullite-alumina composite by reaction sintering between algerian kaolin and amorphous aluminum hydroxide[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(11): 16208–16220.
- [7] SAEIDABADI E K, EBADZADEH T, SALAH E. Preparation of mullite from alumina/aluminum nitrate and kaolin clay through spark plasma sintering process[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 21053–21066.
- [8] LIU K C, THOMAS G, CABALLERO A, et al. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α -alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1994, 77(6): 1545–1552.
- [9] CHEN C Y, LAN G S, TUAN W H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts[J]. *Ceram Int*, 2000, 26(7): 715–720.
- [10] RASHAD M, SABU U, LOGESH G, et al. Development of porous mullite and mullite- Al_2O_3 composite for microfiltration membrane applications[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 219: 74–81.
- [11] BOUDRICHE L, CHAMAYOU A, CALVET R, et al. Influence of different dry milling processes on the properties of an attapulgite clay, contribution of inverse gas chromatography[J]. *Powder Technol*, 2014, 254: 352–363.
- [12] 李勤, 陆现彩, 张立虎, 等. MT 层间阳离子交换的分子模拟[J]. *南京大学学报自然科学版*, 2019, 55(6): 879–887.
LI Qing, LU Xiancai, ZHANG Lihu, et al. *J Nanjing Univ: Nat Sci Ed(in Chinese)*, 2019, 55(6): 879–887.
- [13] CYGAN T, WOZNIAK J, PETRUS M, et al. The effect of microstructure evolution on mechanical properties in novel alumina-montmorillonite composites[J]. *Int J Radiat Biol*, 2019, 80: 195–203.
- [14] KAMESHIMA Y, TAMURA Y, NAKAJIMA A, et al. Preparation and properties of TiO_2 /montmorillonite composites[J]. *Appl Clay Sci*, 2009, 45(1): 20–23.
- [15] XIONG J, LIU Y, YANG X, et al. Thermal and mechanical properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites based on a novel reactive modifier[J]. *Polym Degrad Stab*, 2004, 86(3): 549–555.
- [16] MAHESH K V, MURTHY H N, KUMARASWAMY B, et al. The influence of montmorillonite on mechanical, thermal and fire retardation properties of vinyl ester/glass composites[J]. *J Compos Mater*, 2013, 47(17): 21632178.
- [17] ABDUL, RACHMAN, SUHANDA, et al. Preparation of nano mullite from activated kaolin and gibbsite at a low temperature[J]. *J Ceram Process Res(Text in English)*, 2013, 14(3): 400–404.
- [18] XYZ A, FEI X A, SRL B, et al. Preparation and application of CPC/Keggin- Al_{30} modified montmorillonite composite for Cr (VI) removal-scienceDirect[J]. *J Water Process Eng*, 2020, 37: 101348.
- [19] LIU C C, CAI W Q, LIU L C. Hydrothermal carbonization synthesis of Al-pillared montmorillonite@carbon composites as high performing

- toluene adsorbents[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 162: 113–120.
- [20] 朱建喜, 何宏平, 杨丹, 等. 柱撑MT及其热处理产物孔性研究[J]. *无机材料学报*, 2004, 19(2): 324–328.
- ZHU Jianxi, HE Hongping, Yang Dan, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 2004, 19(2): 324–328.
- [21] ZHU J X, WEN K, ZHANG P, et al. Keggin- Al_{30} pillared montmorillonite[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 242(4): 256–263.
- [22] WU L M, LIAO L B, LV G C. Influence of interlayer cations on organic intercalation of montmorillonite[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 454(9): 1–7.
- [23] 吴平霄, 张惠芬, 郭九皋, 等. 柱撑MT的微结构变化研究[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(1): 95–100.
- WU Pingxiao, ZHANG Huifen, GUO Jiugao, et al. *J Inorg Mater(in Chinese)*, 1999, 14(1): 95–100.
- [24] 吕宪俊, 王桂芳, 马少健, 等. Al-MT的热稳定性和微结构变化规律研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2011, 40(2): 7.
- LV Xianjun, WANG Guifang, Ma Shaojian, et al. *J China Univ Min Technol*, 2011, 40(2): 7.
- [25] VOLZONE C, GARRIDO L B. High temperature structural modifications of intercalated montmorillonite clay mineral with OH—Al polymers[J]. *Procedia Mater Sci*, 2012, 1(Complete): 164–171.
- [26] VOLZONE C, MARTINEZ J M, GARRIDO. Thermal transformations up to 1200 °C of Al-pillared montmorillonite precursors prepared by different OH—Al polymers[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2017, 128: 61–69.
- [27] SULE R, SIGALAS I. Effect of temperature on mullite synthesis from attrition-milled pyrophyllite and α -alumina by spark plasma sintering[J]. *Appl Clay Sci*, 2018, 162(9): 288–296.
- [28] ZHANG X, HAN X Y, ZHANG Y D, et al. Effect of holding time and pressure on the densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed Al_2O_3 -CA6-ZrO₂/Ni multi-phase composites[J]. *J Alloy Compd*, 2020, 850: 156783.
- [29] INAGE K, AKATSUKA K, IWASAKI K, et al. Effect of crystallinity and microstructure on mechanical properties of CaO- Al_2O_3 -SiO₂ glass toughened by precipitation of hexagonal $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ crystals[J]. *J Non-Cryst Solids*, 2020, 534: 119948.
- [30] SULE R, SIGALAS I. Influence of excess alumina on mullite synthesized from pyrophyllite by spark plasma sintering[J]. *Clay Miner*, 2020, 55(2): 1–21.
- [31] Ding D H, Wang J, Yu X M, et al. Dispersing of functionalized CNTs in Si—O—C ceramics and electromagnetic wave absorbing and mechanical properties of CNTs/Si—O—C nanocomposites[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 5407–5419.
- [32] Yang H L, Li Y, Li Q G, et al. Preparation and properties of porous silicon nitride ceramics with polymethyl methacrylate as pore-forming agent[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10, Part B): 17122–17129.
- [33] MORENO E A X, SCIAN A N. High purity mullite by slip casting method from calcined alumina and kaolinitic clay[J]. *Procedia Mater Sci*, 2015, 8: 245–250.
- [34] WANG W, SUN K, LIU H. Effects of different aluminum sources on morphologies and properties of ceramic floor tiles from red mud[J]. *Constr Build Mater*, 2020, 241: 118119.