

文章编号: 1000-2278(2010)01-0046-04

铝质原料对多孔针状莫来石合成的影响

周健儿 张小珍 蔡细鄂 汪永清 胡学兵

(景德镇陶瓷学院江西省高校无机膜重点实验室, 景德镇 333001)

摘要

采用铝质原料和粘土为主要原料,通过原位固相反应烧结制备多孔针状莫来石陶瓷材料。利用 XRD、SEM、EDS 能谱分析等研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 等三种不同铝质原料对制备的针状莫来石多孔材料物相组成、微观结构和微区元素分布的影响。结果表明,不同铝质原料对针状莫来石的形成有着明显影响。在 1400°C 保温 2h 烧成后,以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料制备的多孔材料中莫来石晶相含量可达 88.77%,而采用 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 时,莫来石晶相含量分别仅为 55.65%,76.78%。采用三种不同铝质原料合成的针状莫来石长径比相近,但以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料合成的莫来石晶体发育得更充分,且更有利于提高制备的针状莫来石多孔陶瓷的孔隙率和抗弯强度。

关键词 莫来石, 铝质原料, 合成, 长径比

中图分类号: TQ174.75 文献标识码: A

1 前言

多孔陶瓷过滤材料以其特殊的多孔结构及其所表现出的高渗透性、高比表面积、轻质等诸多优良性能被认为是空气净化和微粒捕集方面最行之有效的先进材料^[1]。当前,作为高温气体过滤除尘技术核心的高温过滤材料主要有氧化锆、氧化铝、莫来石(主晶相为粒状或短柱状)、堇青石、氮化硅、碳化硅、氧化硅等,这些材质的多孔过滤材料尽管在某些特定的使用场合表现出一定的有效性,但都存在一些缺点,如氧化锆质陶瓷价格较高、碳化硅、氧化铝、氮化碳等材质烧成制度苛刻、堇青石等烧结温度范围窄(约 20°C),烧结后强度相对较低。传统的莫来石质虽然具有高的强度、较好的抗渣性及高温抗腐蚀性等许多优良的性能,但其室温力学性能不佳,并且上述材质的多孔材料在制备过程中都要加入适量的造孔剂,再加上陶瓷材料本身的脆性及其高温抗酸或抗碱腐蚀性能差等缺陷,致使其应用领域受到限制。所以制备过滤性能好、使用寿命长、价格低的多孔材料是目前迫切

需要解决的问题。

美国 DOW 公司的研究表明^[2],多孔针状莫来石陶瓷过滤材料具有过滤效率高,压力损失小,再生速度快,高温化学稳定性和机械性能优良等突出优点。因而,近年来针状莫来石材料的制备研究已成为无机材料研究领域的热点之一^[3-6]。但文献报道的针状莫来石陶瓷制备方法普遍存在工艺过程复杂、制造成本和设备要求高及莫来石含量低等问题,不利于其工业化应用。因此研究开发成本低、工艺简单、高纯度的多孔针状莫来石过滤材料具有重要的意义。本文即以廉价的铝质原料和粘土为主要原料,通过原位固相反应烧结制备多孔针状莫来石陶瓷材料。研究了不同的铝质原料对制备的多孔针状莫来石陶瓷材料的相组成、微观结构和性能的影响,以便为其工业化应用打下坚实的基础。

2 实验部分

2.1 试样制备

实验所用工业级铝质微粉原料为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、

收稿日期: 2009-08-01

基金项目: 江西省自然科学基金(编号: 2009GQC0072),江西省教育厅科学技术研究项目(编号: GJJ08509, GJJ08510, GJJ09534)

通讯联系人: 周健儿, E-mail: lp0518@126.com

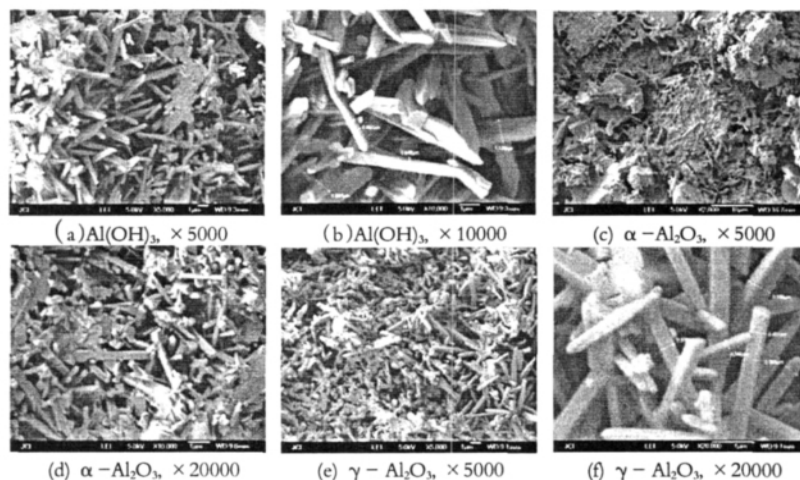


图 1 不同铝质原料制备的试样的显微结构

Fig.1 SEM Micrographs of porous samples derived from different Al-source materials

γ - Al_2O_3 和 α - Al_2O_3 粘土采用星子高岭。首先按照莫来石的理论化学组成,将铝质原料、星子高岭和适量的自制复合矿化剂(外加方式引入)通过湿法球磨混合均匀,混合粉料经干燥、造粒和陈腐后,再在 6Mpa 的压力通过干压成型制备矩形条状和圆片状两种试样,样品尺寸分别为 $40\text{mm} \times 7\text{mm} \times 5\text{mm}$ 和 $\Phi 20\text{mm} \times 3\text{mm}$ 。试样烧成制度如下:首先以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温加热至 950°C 并保温 1h,再以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 1400°C 并保温 2h 烧成,最后自然冷却至室温。

2.2 性能测试与表征

采用德国 Bruker 公司产 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对样品进行物相分析,并通过 XRD 分析数据,采用绝热法(自清洗法)计算试样中莫来石相的含量(以氧化铝的标准物的条件下,氧化铝的参比强度 $K_{\text{sj}}=1.000$,莫来石的参比强度 $K_{\text{sj}}=2.192^{[7]}$)。采用日本 JEOL 产 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察样品断面形貌,并通过其附带的能谱仪(EDS)分析试样微区组成。利用阿基米德原理,通过排水法测定试样孔隙率。采用美国 Instron 公司产 5566 型多功能材料试验机测点试样的三点弯曲强度,加载速率为 $0.25\text{ mm}/\text{min}$,跨距为 30mm 。

3 结果分析与讨论

3.1 微观结构分析

采用不同铝质原料制备的试样的显微结构见图 1。可见采用不同铝质原料均合成了大量的针状晶体,且为多孔结构,存在大量气孔。以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料的试样,合成的针状晶体的数量和大小比采用 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 为铝质原料制备的试样明显增加,在针状晶体周围未形成针状晶体的粉体也明显减少(图 1(a))。而由图 1(c)和(e)可见,以 α - Al_2O_3 及 γ - Al_2O_3 为铝质原料的试样中,针状晶体的数量相对较少,长度较短,多为短棒状,且在针状晶体周围明显有大量粉体存在,特别是在以 α - Al_2O_3 为铝质原料的试样中还有大量片状晶体出现。从图 1(b)、(d)、(f)可分别测出采用上述三种铝质原料制备的试样中针状莫来石晶体的平均长度分别约为 $6\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$,径向尺寸各约 $0.7\mu\text{m}$ 、 $0.35\mu\text{m}$ 、 $0.32\mu\text{m}$,长径比分别为 8.5、10、9.2,且多为四方长柱状。另外,以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料制备的试样中合成的晶体虽然在长径比上与采用其它两种铝质原料相差不大,但其晶体更为粗壮,发育更加充分(图 1(a)和(b))。

3.2 XRD 和 EDS 能谱分析

图 2 为采用三种不同铝质原料制备的试样的 XRD 图谱。采用不同铝源原料,均合成了以莫来石相为主晶相的陶瓷材料,同时还存在少量的刚玉相等。利用 XRD 分析数据,通过绝热法(自清洗法)和 XRD 数据分析软件(jade 5.0)可计算出分别采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、

γ - Al_2O_3 、 α - Al_2O_3 为铝质原料时制备的各试样中莫来石晶相的含量分别为 88.77%、76.78%、55.65%，对应的结晶度分别为 84.51%、86.51%、86.94%。可见，莫来石晶体的含量与结晶度成反比，即莫来石相的含量越高，晶体的缺陷就越多，这也可从图 1(b)、(d)、(f) 中得到证实，如以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料的试样的微观结构中(图 1(b))，有大量不规则形状的针状晶体，且在晶体表面上有明显的凹痕等。通过结晶度与针状晶体的长径比比较，可见结晶度与长径比成正比关系；这也间接证明了莫来石晶体各向异性的生长习性。长径比越高，表明晶体的各向异性越明显，如果此时结晶度也越高，说明该晶体结构越趋于理想形态；另一方面，尽管以 α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 为铝质原料的试样中针状晶体较以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料的试样中针状晶体要更为细小，但结晶度却相对较大，这说明尺寸大的晶体中缺陷相对更多，这也表明采用本工作所述方法合成莫来石晶相时，莫来石晶体的生长机制为缺陷生长，即在晶体的生长过程中，当有大量的缺陷(如位错等)存在时，其生长发育才更充分，最终形成的晶体才更为粗大。

实验中还对以 α - Al_2O_3 为铝质原料制备的试样进行了微区 EDS 能谱分析，以了解合成的多孔莫来石陶瓷微区组成，特别是针状晶体组成。分析结果表明，图 1 (d)所示的微观结构中的针状晶体的铝硅摩尔比达 2.75 左右，接近标准莫来石晶体的铝硅比，证实其为莫来石相。针状晶体周围的细小颗粒其铝硅比为 1.63，从成分上分析其也应为莫来石相，只是在此反应条件下，未完全发育成为针状晶体。另外，其铝硅比明显较针状莫来石晶体小，这说明富硅条件对生成针状莫来石晶体是不利的；片状晶体为高温氧化铝相，即 α - Al_2O_3 晶体，说明在此制备条件下，原料中的铝质原料未能完全转变为莫来石相。这种片状晶体，在以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝源的试样中较少出现，这与 XRD 分析中其莫来石相含量高的结果相吻合。

上述实验结果表明，以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料可获得莫来石含量高的多孔陶瓷，其可能原因有：工业用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体在煅烧过程中，随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 结晶水的脱除及 Al_2O_3 相的转变， Al_2O_3 粉体的物理化学性质也发生重要的变化。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 煅烧过程实际上是在高温时通过脱除其表面羟基或重排表面孔穴由非稳态

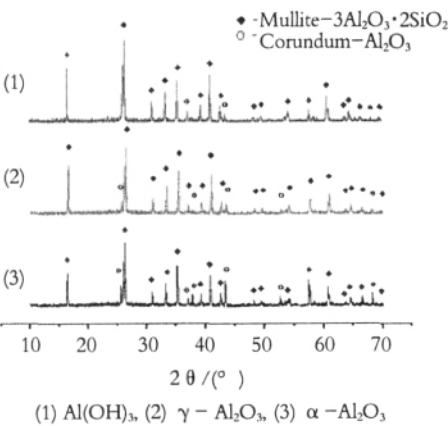


图 2 不同铝质原料试样的 XRD 图谱
Fig.2 XRD spectra of different samples: (1) $\text{Al}(\text{OH})_3$,
(2) γ - Al_2O_3 , (3) α - Al_2O_3

结构达到热力学稳态结构的过程。在试样烧成过程中，由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在煅烧过程中粉体发生了大量的物理化学变化，其性能发生很大的变化，产生的 Al_2O_3 也经历了由非晶态向晶态转变的过程。在此过程中， Al_2O_3 活性提高，有利于铝硅的结合，从而合成了含量更高的针状莫来石晶体。

3.3 物理性能

采用不同铝质原料所合成的莫来石多孔陶瓷试样开气孔率、体积密度和抗弯强度等性能见表 1。可见，采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 γ - Al_2O_3 为铝质原料的试样气孔率均在 50%以上，尤其是以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料时试样的气孔率高达 53.6%，远高于以 α - Al_2O_3 为铝质原料时的 35.5%。这表明以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料有利于制备高孔隙率的莫来石多孔陶瓷。试样体积密度相应地随气孔率的减小而增大。此外，从表 1 可见，以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料制备的试样虽然孔隙率最高，但其抗弯强度与以 α - Al_2O_3 为铝质原料的试样相近，达到 42.3MPa。可见，以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料制备的

表 1 铝质原料对试样物理性能的影响
Tab.1 Influences of Al-source material on physical property of the samples

原料	开气孔率(%)	体积密度(g/cm³)	抗弯强度(MPa)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	53.6	1.45	42.3
γ - Al_2O_3	52.1	1.47	40.1
α - Al_2O_3	35.5	2.05	43.5

莫来石多孔陶瓷在获得高孔隙率的同时,还表现出较高的强度。这可能是由于以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料时,针状莫来石生成量大,针状莫来石晶体相互交织在提高陶瓷体孔隙率的同时也有利于提高其力学强度。

4 结 论

采用铝质原料和粘土为主要原料,可通过原位固相反应烧结制备多孔针状莫来石陶瓷材料。不同铝质原料对形成的针状莫来石的微观结构、相组成和性能有着重要影响。采用不同铝质原料,在 1400°C 保温 2h 烧成后,均可合成长径比相近的针状的莫来石晶体。但以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料制备的多孔材料中莫来石晶相含量可达 88.77%,而以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为铝质原料时,莫来石晶相含量分别仅为 55.65%, 76.78%。以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为铝质原料时,合成的莫来石晶体发育得更充分,针状莫来石生成量大,针状莫来石晶体相互交织在提高陶瓷体孔隙率的同时也有利于

提高其力学强度。

参 考 文 献

- 1 Chou Kan-Sen, Lee Tzy-Kuang and Liu Fengjiin. Sensing mechanism of a porous ceramic as humidity sensor. *Sensors and Actuators B*, 1999, 56: 106~111
- 2 Aleksander J. Pyzik and Cheng G. Li. New design of a ceramic filter for diesel emission control applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2005, 2(6): 440~451
- 3 李月明,王进松,廖润华等.熔盐法制备针状莫来石晶体的研究. *人工晶体学报*, 2009, 38(3): 727~731
- 4 袁建君,刘智恩,韩玉.溶胶-凝胶法制备莫来石晶须. *硅酸盐学报*, 1996, 24(3): 342~346
- 5 孔德强,袁运法,白召军等.溶胶凝胶法合成莫来石纳米带. *无机化学学报*, 2006, 2(2): 359~363
- 6 张冰,曹传宝,许亚杰等.熔盐法合成莫来石晶须. *无机化学学报*, 2005, 21(2): 277~280
- 7 王贺民,李江波.堇青石和莫来石参比强度的测定. *河北陶瓷*, 1994, (4): 22

INFLUENCE OF Al-SOURCE MATERIALS ON THE FORMATION OF POROUS ACICULAR MULLITE CERAMIC

Zhou Jian'er Zhang Xiaozhen Cai Xi'e Wang Yongqing Hu Xuebing

(Key Laboratory of Jiangxi Universities for Inorganic Membranes, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001)

Abstract

Porous acicular mullite ceramic was prepared by in-situ reaction sintering, using Al-source materials and clay as the main raw materials. The influences of different Al-source materials ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$) on the phase composition, microstructure and local element distributions were investigated by means of XRD, SEM and EDS analysis. Results show that the content of mullite was 88.77% for the prepared porous ceramic with $\text{Al}(\text{OH})_3$ as Al-source material and sintered at 1400°C for 2h, which was much higher than those from $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (55.65% and 76.78%, respectively). A slenderness ratio of about 10 could be obtained for all the as-synthesized acicular mullite grains. The porous acicular mullite ceramic from $\text{Al}(\text{OH})_3$ shows well-crystallized mullite phase, higher porosity and bending strength.

Keywords mullite, al-source material, synthesis, slenderness ratio