

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2019.06.007

高纯度莫来石晶须的制备与分散

田 雪¹, 李翠伟¹, 武令豪¹, 边 超¹, 汪长安²

(1. 北京交通大学 机械与电子控制工程学院, 北京 100044;

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: 莫来石晶须具有耐高温、抗氧化、热膨胀系数较小、高温强度较大、抗热震性能较好等优异性能, 是一种优良的陶瓷基复合材料用补强剂。试验以 γ - Al_2O_3 和 SiO_2 为主要原料, 以氟化铝为助剂, 采用原位反应法制备了莫来石晶须, 并利用 XRD 和 SEM 分析了制备材料的物相组成及显微结构。实验表明: 在原料粉自然堆积状态下, 在特定氟化铝加入量下, 影响莫来石晶须长径比的因素由主到次依次为保温时间、烧结温度和氟化铝形式; 以粉质量 10% 的 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为助剂, 在 1450 °C 温度下煅烧, 保温 6 h 时, 可以制备出高纯且长径比为 20 左右的莫来石晶须粉体; 所制备得到的晶须的分散性因处于坩埚上、中、下部位的不同而有所差异; 超声振动、极性溶剂及碱性环境有助于初步打开晶须间的团聚, 达到晶须预分散的效果。

关键词: 莫来石晶须; 制备; 团聚; 分散

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2019)06-0744-06

Preparation and Dispersion of Mullite Whisker with High Purity

TIAN Xue¹, LI Cuiwei¹, WU Linghao¹, BIAN Chao¹, WANG Chang'an²

(1. School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044; 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Mullite whisker is an excellent kind of reinforcements used in ceramic matrix composite, due to its' good properties such as high temperature resistance, good oxidation resistance, small coefficient of thermal expansion, good strength in high temperature, good thermal shock resistance and so on. Mullite whisker was prepared through solid reaction using γ - Al_2O_3 and SiO_2 as raw material, aluminum fluoride as additives. Phase composition of the as-prepared material was analyzed by XRD and microstructure was observed by SEM. The result shows that when the raw powder materials with a certain content of fluoride are naturally packing, the factors who affects aspect ratio of mullite whisker are proved to be holding time, calcining temperature and the kind of the aluminum fluoride. Using 10wt.% $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as additive, mullite whisker with high purity and aspect ratio of about 20 can be prepared after calcined at 1450 °C for 6 hours. There are differences in the dispersibility of the whisker due to its situation in the crucible. The ultrasonic vibration, polar solvent and alkaline environment are helpful to the dispersion of the prepared mullite whiskers.

Key words: mullite whisker; preparation; reunion; dispersion

0 引 言

复合材料因其优异性能而引起了世界各国材料科学工作者的极大关注, 因此用于新型复合材料的增韧补强材料也得到了飞速的发展。晶须即是一类综合性能较优的增韧补强材料。

晶须是指自然形成或者在人工控制条件下(主要形式)以单晶形式生长成的一种纤维, 其直径非常小、原子排列高度有序且不含有一般材料中存在的缺陷(晶界、位错、空穴等), 因而其强度接近于完整晶体的理论值^[1,2]。晶须可分为有机晶须和无机晶须两类^[3], 莫来石晶须为无机晶须中的陶瓷

收稿日期: 2019-06-11。

修订日期: 2019-07-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51472023)。

通信联系人: 李翠伟(1973-), 女, 博士, 教授。

Received date: 2019-06-11.

Revised date: 2019-07-10.

Correspondent author: LI Cuiwei(1973-), female, Ph.D., Professor.

E-mail: cwli@bjtu.edu.cn

质晶须^[4], 具有热导率较低、熔点较高(1850 °C)、热膨胀系数较小、强度较高、抗蠕变、抗热震、抗腐蚀性能好等优异性能^[5], 因此可应用于多种基体材料的增韧补强方面。任强等^[6]制备出了含有莫来石晶须的烧结铝矾土瓷器, 材料强度显著提高。胡克艳等^[7]采用外加方式制备了莫来石晶须增强 80 氧化铝陶瓷, 并研究了复合陶瓷的性能。徐俊康等^[8]采用放电等离子烧结技术制备出莫来石晶须增韧莫来石陶瓷, 其断裂韧性可达 $4.14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 该值比纯莫来石理论断裂韧性高; 而由莫来石晶须和 10wt.% ZrO_2 共同增韧的陶瓷块体断裂韧性最高可达 $5.52 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 说明莫来石晶须与 ZrO_2 能协同增韧莫来石陶瓷。董雷等^[9]采用冷冻干燥法制备了具有晶须结构的莫来石多孔陶瓷, 陶瓷孔隙率高达 88%, 抗压强度较高。所在课题组在外加莫来石晶须增强钙长石多孔陶瓷材料研究时发现, 莫来石晶须的加入量对气孔率及热导率影响不大, 而抗压强度大幅度提高^[10]。与原位自生晶须增强相比, 外加晶须增强具有晶须含量可控的优点, 但需要有批量化生产的高纯度的、高长径比的、高分散的晶须原料供应。

目前国内对莫来石晶须的研究主要集中在合成和生长机理方面, 尚未获得有批量生产的、能直接应用到材料增强研究中使用的莫来石晶须成品^[4]。由此而言, 为了获得适用于工业化生产的高纯度、高长径比、易分散的莫来石晶须, 满足飞速发展的经济形势, 新型复合材料的制备与分散技术的研究具有非常大的研究价值。

现在, 国内外对于晶须的制备有多种方法: 如 Peerra 和 Katsuki 等^[10]通过矿物分解法煅烧高岭土矿, 在 1600 °C 以上从熔化物中合成了针状莫来石; 张旭东等人^[11]采用溶胶凝胶法制备得到莫来石晶须。但目前大多数方法尚未制得高纯度、高长径比、易分散的晶须, 其原因之一在于因制备方法、晶须生长机理、晶须表面力和静电的作用等因素的影响, 制备的晶须易发生团聚, 从而影响晶须材料的增韧补强效果的发挥^[12]。

本论文采用固相反应合成的方法, 以 SiO_2 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为主要原料, 以 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 AlF_3 为助剂, 在初步研究了原料的堆积形式、坩埚形态及氟化铝加入量的基础上, 对影响莫来石晶须形成的重要因素(烧结温度、保温时间、氟化铝形式)进行了正交实验设计。结合 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)观察等手段, 研究了各影响因素对莫来石晶须的纯度、长径比及微观结构的影响规律, 此

外, 初步研究了所制备的莫来石晶须的分散性。

1 实验

1.1 材料制备

实验采用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~9 μm , 贵州清镇市精工磨料厂)和 SiO_2 (~4 μm , 上海凤陈有限公司)作为合成莫来石晶须的主要原料, 添加的烧结助剂为 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药化学试剂厂)或 AlF_3 (99%, 市售)。

莫来石晶须制备过程简述如下: 首先, 按摩尔比例($\text{Al} : \text{Si} = 2.8 : 1$)称取一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 及 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 或 AlF_3 ; 而后, 将称量的原料粉加入到球磨罐中, 采用无水乙醇为介质, 球磨混合 15-20 h (QGM8, 80 转/min); 其次, 将混合均匀的原料置于烘箱中干燥(60 °C, 10 h), 并将完全干燥的粉体过筛 200 目; 再者, 将过筛后的粉体模压成型(769YP-30T, 压力为 20 MPa)或自然堆积放于不同形状的坩埚中, 并加盖密封; 最后, 将密封的坩埚置于马弗炉(KSL-1750X-A3)中经过烧结(1400 °C 或 1450 °C)、保温(3 h 或 6 h)及随炉冷却后可获得莫来石晶须。

莫来石晶须分散过程简述如下: 首先, 取 0.25 g 晶须粉体, 加入到装有 20 mL 无水乙醇的烧杯中; 经过简单搅拌后, 将烧杯放入到超声波清洗器(JP-020 型)中分散; 然后, 将分散后的混合液倒入量筒中静置 20 h(晶须完全沉降完毕); 最后, 读取量筒下层絮体的体积数作为一次最终沉降体积。

1.2 测试与表征

采用 X 射线衍射分析仪(D8ADVANCE A25 型, 德国布鲁克)进行物相分析; 采用扫描电子显微镜(SSX550 型, 日本岛津)观察显微结构和分析组成。晶须长径比通过同样大小电镜图片上对角线穿过的所有晶须(100 根以上)的长径比的平均值表征。

采用测量最终沉降体积的方法来表征分散性, 最终沉降体积越小, 沉降密度越大, 分散效果越好。实验 3 次取平均值作为最终沉降体积。

2 结果与讨论

2.1 原料粉体堆积状态对晶须形貌的影响

前期初步研究发现, 粉体在坩埚中的堆积状态是影响晶须生长与分散的重要因素。因此, 为了研究两种不同堆积情况(模压坯体及自然堆积的粉末)对莫来石晶须形貌的影响, 本文选取扁

型坩埚作为实验容器, 10wt.%的 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为烧结助剂, 烧结温度和保温时间分别为 1450°C 和 6 h, 而后观察两种产物间的形貌差异, 扫描电镜结果如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 在两种情况下都可以生成莫来石晶须。但经过压块烧结的莫来石晶须主要呈棒状, 长径比较短, 结合较紧密, 不利于晶须的分散; 自然铺粉烧结得到的莫来石晶须主要呈针状, 长径比明显增大, 结合较为松散, 更有利于晶须的分散。分析原因可能与颗粒之间的距离有关, 松散堆积的颗粒间距离较远, 为晶须生长预留了足够的空间, 而模压的坯体中的颗粒间距离较近使得晶须生长空间受限。故后续研究主要基于自然铺粉的情况。

2.2 坩埚形状对晶须形貌的影响

在不改变配方组分的基础上, 将粉料混合均匀后再在相同体积、不同形状(瘦长型和扁胖型)的坩埚中自然铺展, 并于 1450°C 煅烧保温 6 h, 观察坩埚形状对莫来石晶须形貌的影响, 如图 2 所示。

对比图 2 发现, 瘦长型坩埚中没有生成针状莫来石晶须, 而是形成颗粒状莫来石; 扁胖型坩埚中生成形态完整且呈针状的莫来石晶须。分析原因, 可能与以氟化铝为助剂的条件下莫来石晶

须形成的气固反应机制有关。坩埚形状不同, 在煅烧过程中生成的气相在坩埚内的分布不同, 瘦长型坩埚由于上下高度差比较大而使得在高度范围内气相的分布不均衡, 与之相比, 扁胖型坩埚的这个问题相对比较弱, 但仍会导致坩埚由高到低不同部位晶须的形貌与结合略有差异(这在后续晶须分散部分可以得到证明)。后续研究主要基于扁胖形坩埚的方式进行。

2.3 氟化铝含量对晶须形貌的影响

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 为原料, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为烧结助剂, 扁胖形坩埚内自然堆积铺粉烧结, 烧结温度 1450°C , 保温 6 h。改变 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的加入量, 分别为 8wt.% 和 10wt.%。图 3 显示的是不同氟化铝添加量下获得试样的 SEM 照片。其中图 3(a) 为本研究组前期研究结果^[10]。对比图 3 中的三幅电镜图片发现, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的加入量由 6wt.% 到 10wt.%, 都可以生成莫来石晶须, 但是随着 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 加入量的增加, 晶须长径比发生明显变化, 长径比有逐渐增大的趋势。以氟化铝为助剂的条件下莫来石晶须形成为气固反应机制, 煅烧过程中气相的浓度对反应程度及晶须的尺寸起着决定性作用, 浓度过低不利于晶须生长。后续研

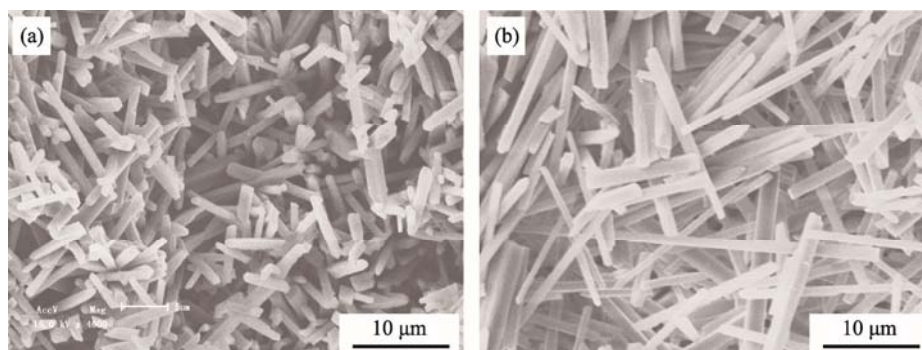


图 1 原料粉体状态对合成莫来石晶须影响的 SEM 图片: (a) 压块烧结; (b) 自然堆积烧结

Fig.1 SEM micrographs of the effect of the powder state on the synthesis of mullite whiskers
(a) Compact sintering; (b) Natural accumulation of sintering

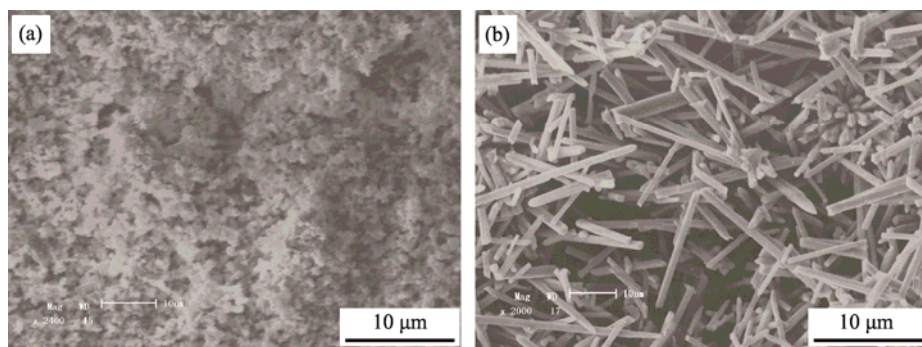


图 2 坩埚形状对合成莫来石晶须影响的 SEM 图片: (a) 瘦长; (b) 扁胖

Fig.2 SEM micrographs of the effect of crucible shapes on the synthesis of mullite whiskers (a) slender type; (b) stubby type

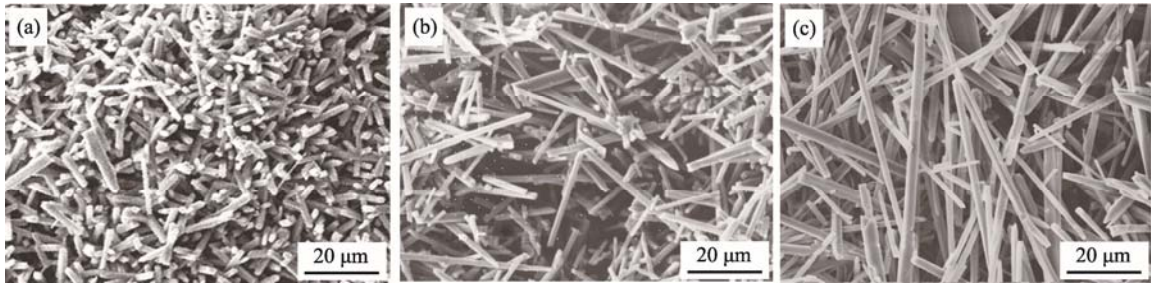


图 3 氟化铝含量对合成莫来石晶须影响的 SEM 图片：(a) 6wt.%^[10]；(b) 8wt.%；(c) 10wt.%
Fig.3 SEM micrographs of the effect of aluminum fluoride content on the synthesis of mullite whiskers
(a) 6wt.%^[10]; (b) 8wt.%; (c) 10wt.%

究主要针对可以获得较高长径比的 10wt.%氟化铝添加量进行。

2.4 影响晶须长径比的其它因素的正交实验

文献调研发现，保温时间、烧结温度及氟化铝形式可能是影响莫来石晶须长径比的主要因素，因此本论文采用正交实验法设计三因素两水平正交实验，以确定影响因素的主次。因素水平如表 1，选择正交表安排因数进行实验，测量计算对应方案晶须的长径比，汇总结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素表
Tab.1 Orthogonal experiment table

Level	Holding time (A)	Calcining temperature (B)	The kind of the aluminum fluoride (C)
1	3 h	1450 °C	AlF ₃ ·3H ₂ O
2	6 h	1400 °C	AlF ₃

对实验结果的极差分析(表 2)发现，RA>RB>RC，这说明影响莫来石晶须长径比的因素由主到次分别为：保温时间、烧结温度和氟化铝形式。其中最优方案为：保温时间 6 h，烧结温

度 1450 °C，AlF₃·3H₂O，含量为 10wt.%。由于最优方案并没有包含在设计的四组实验中，故补充最优方案(1450 °C、6 h、10wt.%的 AlF₃·3H₂O)参数所对应的实验，所得试样进行了形貌观察及组成分析。由电镜图片(图 4)和 XRD 图谱(图 5)可知，制备的莫来石晶须呈针状，形态较为完整，长径比约为 20:1，而且纯度较高，没有杂质相存在。

2.5 晶须的预分散

取相同制备条件下，不同坩埚位置的晶须粉体，超声分散 15 min，静置 20 h，最终沉降体积如表 3 所示。分析表 3 可知，坩埚不同位置的晶须粉体分散性差别很大，上层粉体最容易分散，而下层粉体较难，中间层的粉体分散性居中。原因可以从粉体的形貌及结合状态(图 6)得到解释。

对比不同部位的晶须的形貌与结合状态发现，上层的晶须均为长柱状且结合松散；中间层的晶须虽也为柱状，但长径比较低，且晶须间连接紧密；下层粉体中除了柱状晶须外还有少量板块状颗粒，颗粒间结合更为紧密。

表 2 主要影响因素分析
Tab.2 The main influence factors analysis

Text number	Holding time (A)	Calcining temperature (B)	The kind of the aluminum fluoride (C)	Scheme	Aspect ratio
1	1	1	1	A1B1C1	24
2	1	2	2	A1B2C2	22
3	2	1	2	A2B1C2	26
4	2	2	1	A2B2C1	25
K1	46	50	49		
K2	51	47	48		
k1	23	25	24.5		
k2	25.5	23.5	24		
R	2.5	1.5	0.5		
Influencing factor	A B C				
Optimal case	A2B1C1				

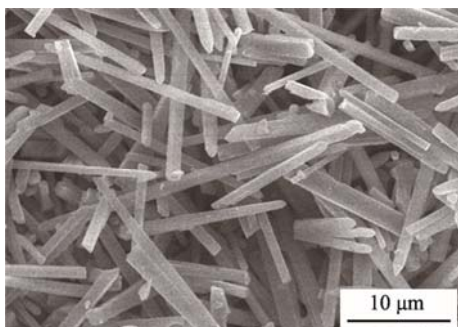


图 4 1450 °C, 6 h, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 生成的莫来石晶须的 SEM 图片

Fig.4 SEM micrographs of the condition of 1450 °C, 6 h, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

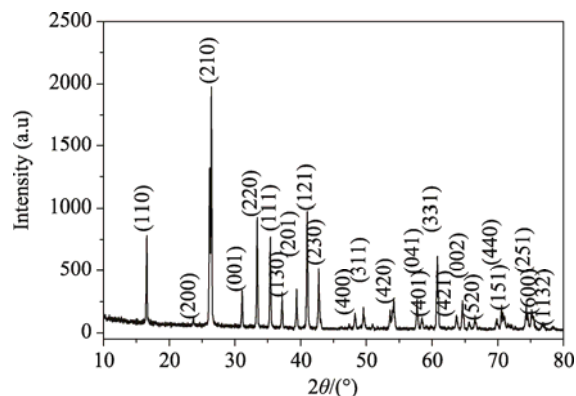


图 5 1450 °C, 6 h, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 生成莫来石晶须的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the condition of 1450 °C, 6 h, $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

表 3 粉体位置对晶须分散的影响

Tab.3 The influence of powder location on whisker dispersion

Position	Dissolvent	Dispersion time	Final settlement volume
Upper layer	Ethanol	15 min	1.8 mL
Middle layer	Ethanol	15 min	2.0 mL
Lower layer	Ethanol	15 min	2.7 mL

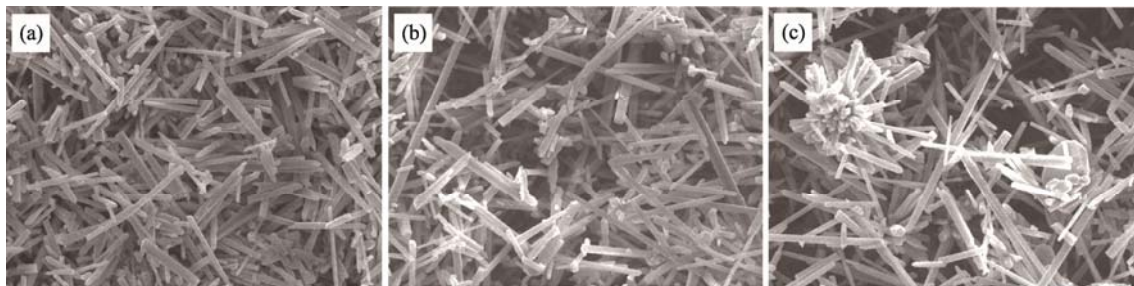


图 6 不同粉体位置下晶须的生成情况的 SEM 图片: (a) 上层; (b) 中层; (c) 底层

Fig.6 SEM micrographs of the whisker formation under different powder location

(a) the upper; (b) the middle; (c) the underlying

选取上层粉体, 研究了超声分散时间和分散液 pH 值对分散效果的影响, 结果如表 4 所示。分析可知, 超声分散时间的增长, 晶须分散性有所提高, 但是分散时间从 15 min 增长到 30 min 时, 晶须分散性并没有明显提高, 在保证时间成本的前提下, 可以将分散时间定为 15 min。分析原因, 可能与晶须间结合程度有关。部分晶须的连接可以被超声分散的作用力打开而使得相应颗粒能够得以分散, 而有的连接非常紧密, 超声分散的作用力所不能打破的, 所以当作用时间达到一定后即使作用时间再延长, 分散效果的变化也不明显。

选取上层粉体, 固定分散时间为 15 min, 研究了分散液 pH 值对分散效果的影响, 结果如表 5 所示。分析发现, 溶剂的 pH 值也会影响晶须分散, 在酸性条件下随着 pH 值的增大分散性降低; 而当改变 pH=9 的碱性环境时, 分散性显著提高。分析

表 4 分散时间对晶须分散的影响

Tab.4 The influence of dispersing time on whisker dispersion

Position	Dissolvent	Dispersion time/min	Final settlement volume/mL
Upper layer	Ethanol	5	2.2
Upper layer	Ethanol	15	1.8
Upper layer	Ethanol	30	1.7

表 5 溶液 pH 值对晶须分散的影响

Tab.5 The influence of pH on whisker dispersion

Position	Dissolvent	Dispersion time/min	pH	Final settlement volume/mL
Upper layer	Ethanol	15	3.0	1.3
Upper layer	Ethanol	15	4.5	1.5
Upper layer	Ethanol	15	6.5	1.8
Upper layer	Ethanol	15	9.0	1.0

原因,可能由晶须间结合物质与分散液的作用有关。在强酸或者较强碱性环境下,晶须间的结合物质被腐蚀,晶须间结合被破坏,进而使得颗粒得以分散。而当环境接近中性时,反应程度较弱,分散效果较差。

3 结 论

以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 SiO_2 为主要原料,使用扁平型坩埚,采用自然堆积原料粉体的方法制备莫来石晶须,更有利于莫来石晶须生长。通过正交实验法,莫来石晶须长径比的影响因素由主到次分别为保温时间、烧结温度、氟化铝形式。其中保温时间 6 h,煅烧温度 $1450\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{AlF}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 10wt.% 条件下的莫来石晶须合成情况最好。坩埚中上部的晶须粉体更容易分散,晶须的预分散受超声分散时间、溶液 pH 值的影响。分散时间 15 min、溶液为碱性时更有利于晶须分散。

参考文献:

- [1] 潘金生,陈永华. 晶须及其应用[J]. 复合材料学报, 1995, 12(4): 1-7.
PAN J S, CHEN Y H. Journal of Composite Materials, 1995, 12(4): 1-7.
- [2] 李武,靳治良,张志宏,等. 无机晶须材料的合成与应用[J]. 化学进展, 2003, 15(4): 264-274.
LI W, JIN Z L, ZHANG Z H, et al. Progress in Chemical, 2003, 15(4): 264-274.
- [3] 徐兆瑜. 晶须的研究和应用新进展[J]. 化工技术与开发, 2005, 34(2): 11-17.
XU Z Y. Chemical Technology and Development, 2005, 34(2): 11-17.
- [4] 王洪彬. 莫来石晶须的合成及其生长机理研究[D]. 山东大学, 2006: 6-8.
- [5] REN Q, WU X, HE X, et al. Relationships among preparative technique, phase composition and bending strength of bauxite porcelain[J]. Chinese Journal of Structural Chemistry, 2007, 26(1): 79-83.
- [6] 胡克艳,顾幸勇,陈宗玲. 外加莫来石晶须增强 80 氧化铝瓷工艺研究[J]. 中国陶瓷, 2010, 46(1): 15-18.
HU K Y, GU X Y, CHEN Z L. Chinese Ceramics, 2010, 46(1): 15-18.
- [7] 徐俊康,李建保,骆丽杰,等. SPS 烧结制备莫来石晶须与 ZrO_2 协同增韧莫来石陶瓷[J]. 陶瓷学报, 2015, 36(3): 243-249.
XU J K, LI J B, LUO L J, et al. Journal of Ceramics, 2015, 36(3): 243-249.
- [8] 董雷,陈拥军,骆丽杰,等. 冷冻干燥法制备晶须结构的莫来石多孔陶瓷[J]. 陶瓷学报, 2016, 37(3): 259-264.
DONG L, CHEN Y J, LUO L J, et al. Journal of Ceramics, 2016, 37(3): 259-264.
- [9] 边超. 莫来石晶须增强钙长石多孔陶瓷的结构设计、制备及性能研究[D]. 北京交通大学, 2015: 17-42.
- [10] KATSUKI H, FURUTA S. Preparation and some properties of porous ceramic sheets composed of needlelike mullite[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 1988, 96(11): 1081-1086.
- [11] 张旭东,何文,沈建兴. 莫来石晶须的制备[J]. 中国陶瓷, 1998, 34(6): 6-9.
ZHANG X D, HE W, SHEN J X. Chinese Ceramics, 1998, 34(6): 6-9.
- [12] 黄政仁,李雨林,江东亮,等. 分散工艺对复合材料性能的影响[J]. 无机材料学报, 1993, 8(2): 214-220.
HUANG Z R, LI Y L, JIANG D L, et al. Journal of Inorganic Materials, 1993, 8(2): 214-220.