

AlF₃含量对莫来石多孔陶瓷显微结构和强度的影响

杨孟孟¹, 罗旭东^{1,2}, 谢志鹏², 于 志¹, 张晓芳¹

(1. 辽宁科技大学 高温材料与镁资源工程学院, 辽宁 鞍山 114051; 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: 采用共沉淀法制备高纯超细莫来石粉体, 通过添加淀粉和AlF₃原位生成莫来石晶须制备自锁结构多孔陶瓷。通过检测试样的体积密度、显气孔率和抗弯强度, 利用XRD和SEM等手段对烧后试样的性能、组织和微观结构进行分析和表征, 重点研究了AlF₃对多孔莫来石显微结构和抗弯强度的影响。结果表明: AlF₃的引入促进了莫来石晶须的生成, 随着AlF₃含量的增加晶须长度呈现先增大后减小的趋势, 且当AlF₃含量为2wt.%晶须长径比最大可达26.28, 过量的AlF₃促使莫来石晶体呈现片状结构生长; 原位生成莫来石晶须形成互锁结构, 增强了莫来石多孔陶瓷的抗弯强度, 当AlF₃含量为2wt.%, 试样的抗弯强度达到最大98.58 MPa。

关键词: 莫来石; 晶须; 多孔陶瓷; 自锁结构

图法分类号: TQ174.75

文献标识码: A

文章编号: 1000-2278(2019)02-0181-05

The Effect of AlF₃ on the Microstructure and Strength of Porous Mullite Ceramics

YANG Mengmeng¹, LUO Xudong^{1,2}, XIE Zhipeng², YU Min¹, ZHANG Xiaofang¹

(1. School of High Temperature Materials and Magnesium Resource Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China; 2. State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: High purity mullite powder was prepared by co-precipitation method. Starch and AlF₃ were doped to prepare the self-locking structure of porous ceramics consisting of in situ generated mullite whiskers. The bulk density, apparent porosity and bending strength were tested. The effects of AlF₃ on the microstructure and strength of the sample were investigated. Phase compositions and microstructures of the sintered samples were measured by XRD and SEM, respectively. The results show that the addition of AlF₃ was helpful for the formation of mullite whisker. The whisker reached the maximum length to diameter ratio of 26.28 when the sample was prepared with 2wt.%AlF₃ as an additive. Mullite flakes were observed when excessive AlF₃ was added to the sample. The in situ synthesized mullite whiskers formed an interlocking structure, which improved the mechanical strength of the porous mullite ceramics. The porous mullite ceramics had the bending strength of about 98.58 MPa when prepared with 2wt.% AlF₃.

Key words: mullite; whisker; porous ceramic; self-lock structure

0 引言

多孔莫来石陶瓷由于其熔点高、导热系数低、热膨胀系数适中、抗热震性好、耐化学腐蚀性较好等特点, 得到了广泛的研究应用, 如可作为催化剂载体、高温绝热材料、水过滤器、热气体或熔融金属过滤器等^[1-5]。通常, 多孔陶瓷主要采用反应烧结法、添加造孔剂法和发泡法等方法制备, 陶瓷骨

架由烧结的陶瓷颗粒组成, 这造成了在高气孔率下, 材料强度下降严重, 无法获得低密度高强度的多孔陶瓷^[6-9]。科研人员通过颗粒弥散强化、晶须或纤维增韧等不同方法以达到增强莫来石多孔陶瓷强度的目的。景亚妮^[10]等以高岭土、Al(OH)₃粉末、SiC粉末为主要原料, 以石墨为造孔剂制备了SiC/莫来石复相多孔陶瓷, 烧后试样的孔隙率为30.3%, 抗折强度达到58.0 MPa。SiC颗粒虽然在一

收稿日期: 2018-06-22。 修订日期: 2018-11-23。
基金项目: 国家自然科学基金(51772139)。
通信联系人: 罗旭东(1980-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2018-06-22. Revised date: 2018-11-23.
Correspondent author: LUO Xudong(1980-), male, Ph.D., Professor.
E-mail: luoxudong@aliyun.com

定程度上提高了多孔陶瓷的综合性能,但是对于提高多孔陶瓷抗弯强度方面效果并不理想。

引入晶须是提高陶瓷材料强度最有效的方法之一。以往晶须分散到陶瓷基体中需要强烈机械搅拌,这种方法很难使晶须均匀分布,因而对其增强效果会产生很大影响^[11-12]。原位生成晶须可有效改善晶须的分散效果,提高陶瓷的力学性能。由晶须(纤维)相互交联互锁而行成晶须骨架结构的多孔陶瓷,在气孔率和强度等性能上要优于由传统烧结颗粒堆积而成的多孔陶瓷,因而受到越来越多的关注,成为多孔陶瓷领域的一个研究热点^[13-14]。周健儿等^[15]使用不同铝源($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)和黏土为原料制备具有骨架结构莫来石多孔陶瓷,烧后试样的孔隙率最高为53.6%,抗弯强度42.3 MPa。Li Zhu et al^[16]以粉煤灰和铝矾土为主要原料,以 MoO_3 和 AlF_3 为添加剂,制备了具有晶须互锁结构的多孔莫来石陶瓷,这种多孔陶瓷的孔隙率为48.6%,抗弯强度高达81.2 MPa。这些研究工作成功制备出具有晶须骨架结构的多孔陶瓷,但是也存在试样强度不足的缺陷。

本文使用共沉淀法制备的高纯纳米莫来石粉体为原料, AlF_3 为添加剂,淀粉为造孔剂和结合剂,成功制备了莫来石晶须互锁构成多孔陶瓷。高纯莫来石前驱粉体降低了材料莫来石化的温度,有利于原位生成莫来石晶须,使其相互铰链形成骨架结构增强多孔陶瓷的抗弯强度。

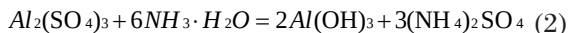
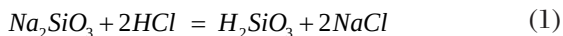
1 实验

1.1 原料

硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量666.42)、硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量274.20)、盐酸(HCl , GR, 分子量36.46)、氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量35.05)、淀粉($(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, AR, 分子量162.14 n)和氟化铝($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR, 分子量138.02)均购于国药集团。

1.2 制备

通过化学反应方程式(1)、(2)计算制备莫来石前驱粉体所需各原料的质量,通过共沉淀反应共沸蒸馏制备莫来石前驱粉体。



试验以前驱粉体经过900 °C热处理后得到的粉体为基础组成,分别加入0wt.%、1wt.%、2wt.%、

3wt.%和4wt.%的 AlF_3 ,分别标记为0#、1#、2#、3#和4#试样,利用QM-3SP4型行星式球磨机对物料进行共磨,研磨介质为氧化锆研磨球和浓度为99%的酒精,研磨时间2 h,酒精挥发后加入8wt.%淀粉造粒,采用干压法成型,试样外形尺寸为 $\phi 20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,成型压力5 MPa。成型后试样在110 °C干燥12 h,然后将坯体置于带盖氧化铝坩埚中,在空气气氛下1450 °C保温2 h烧成,烧成后试样随炉自然冷却。

1.3 表征

通过荷兰X'Pert-Power型X射线衍射仪对烧后试样进行分析($\text{CuK}\alpha$ 1辐射,管压:40 kV,管流:40 mA,步长0.02°,扫描范围10°-90°);用德国Zeiss Σ IGMA场发射扫描电镜观察试样的微观结构;根据阿基米德排水法原理测定试样的体积密度及显气孔率;用三点抗弯法测量试样的抗弯强度,利用公式(3)计算抗弯强度,

$$\sigma = \frac{3FL}{2BH^2} \quad (3)$$

其中, σ 是抗弯强度(MPa),F是试样断裂时的最大载荷(N),L是跨距(mm),B是试样宽度(mm),H是试样高度(mm)。

2 结果与讨论

2.1 AlF_3 对莫来石多孔陶瓷物相组成的影响

图1为莫来石前驱粉体经过不同温度处理后得到的XRD图谱。由图1可知,前驱粉体在900 °C热处理温度及以下温度,并没有出现 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰,只检测出非晶相;当热处理温度上升至1100 °C时,前驱粉体直接由非晶态转变为莫来石晶体。表明莫来石前驱粉体属于分子层次的均匀混合,有

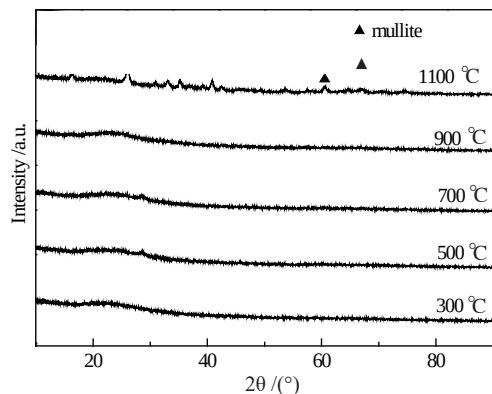


图1 不同温度处理后莫来石前驱粉体的XRD图谱
Fig.1 The XRD patterns of the mullite precursors treated at different temperatures

利于莫来石晶体的形成。故选择将莫来石前驱体粉体在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后与 AlF_3 共磨 2 h 制备莫来石多孔陶瓷。

图2所示为烧后试样的XRD图谱。所有试样均只检测出刚玉相(Al_2O_3 , PDF no. 01-074-1081)和莫来石相($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, PDF no. 96-900-5503), 并且随着 AlF_3 含量的增加莫来石的衍射峰强度先增加后减小, 刚玉相的衍射峰强度先减小后增大。当 AlF_3 由 1wt.% 增加到 4wt.% 时, 可明显观察到莫来石(111)晶面衍射峰的强度单相增加, (110)、(210)晶面衍射峰前度逐渐减小。

2.2 AlF_3 对孔陶瓷体积密度、显气孔率和线收缩的影响

图3所示为 AlF_3 对试样体积密度、显气孔率和线收缩的影响。试样的显气孔率随着 AlF_3 含量的增加呈现先增大后减小的趋势, 体积密度和线收缩的变化趋势与之相反, 且含 2wt.% AlF_3 试样的气孔率达到最大 46.55%, 体积密度和线收缩达到最小值分别为 1.69 g/cm^3 和 17.04%。当 AlF_3 含量大于 2wt.% 时, 试样的显气孔率随着 AlF_3 含量的增加反而减

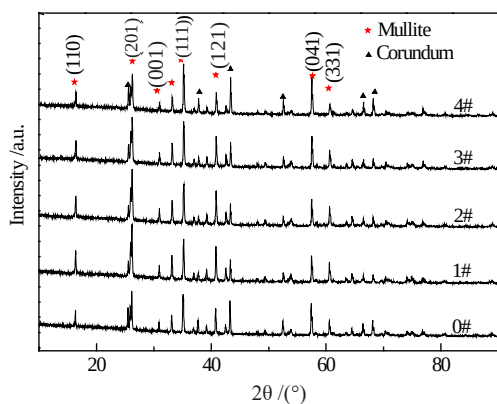


图2 不同 AlF_3 含量烧后试样的XRD图谱

Fig.2 The XRD patterns of the sintered samples prepared with different AlF_3 content

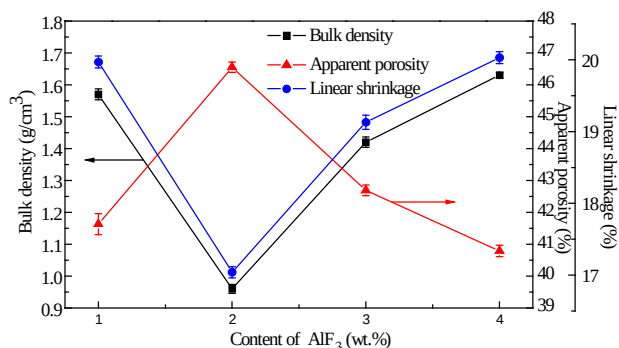


图3 AlF_3 对试样体积密度、显气孔率和线收缩的影响

Fig.3 The effect of AlF_3 on the bulk density, apparent porosity and line contraction of the sample

小, 体积密度和线收缩率呈现相反趋势。

2.3 AlF_3 对莫来石晶须显微结构的影响

图4所示为 AlF_3 对试样显微结构的影响, 由图可

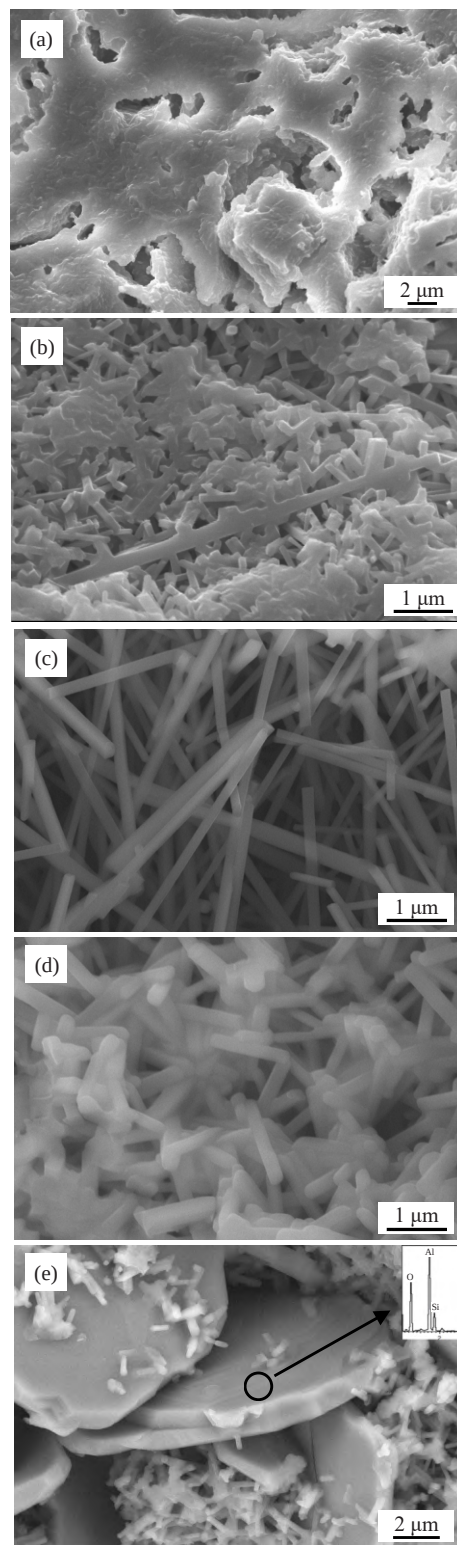
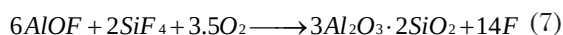
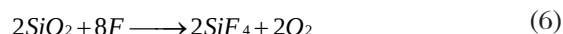
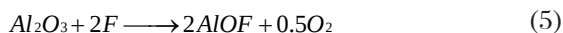
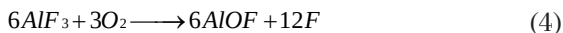


图4 不同 AlF_3 含量试样的断面SEM图(a)0wt.%, (b)1wt.%, (c)2wt.%, (d)3wt.%, (e)4wt.%

Fig.4 SEM fracture surface images of the samples prepared with different AlF_3 content: (a) 0wt.%, (b) 1wt.%, (c) 2wt.%, (d) 3wt.%, (e) 4wt.%

观察到,随着 AlF_3 含量的增加试样的显微结构发生明显的变化。图4(a)为无 AlF_3 的试样,图中几乎观察不到莫来石晶须。当 AlF_3 含量为1wt.%时,试样中可观察到大量粗短棒状的莫来石晶须。当 AlF_3 含量为2wt.%时,试样内部可发现大量针状纤细的莫来石晶须,且晶须相互铰链形成网络结构。当 AlF_3 含量为3wt.%时,长棒状的莫来石晶须长度反而减小,但晶须依然相互铰链形成网络结构。而当 AlF_3 含量提高至4%,试样的显微结构发生了明显的改变,部分莫来石出现沿二维方向生长的片状结构,厚度为1~1.2 μm 。

由图4可知,莫来石晶须的表面光滑,其顶部比较光滑,没有以气-液-固机理生长的晶须的特征即小液滴的存在,表明莫来石晶须是通过气-固反应生长^[17]:



当试样经1450℃烧成时,固相 AlF_3 升华与原料中的 Al_2O_3 和 SiO_2 相互反应,促使原料莫来石化,并且使莫来石定向生长,形成晶须。当 AlF_3 含量不足时,升华形成的气相 AlF_3 不足,反应生成的氟化物不足,晶须的定向生长受到限制。当 AlF_3 含量过多时,产生的气相量过大,过量的氟化物会促使莫来石晶须向其他方向生长,以至于晶须的长径比减小。

2.4 AlF_3 对晶须长径比和抗弯强度的影响

由图5(a)可知,晶须的长度随 AlF_3 含量的增加呈现先增大后减小的趋势,当 AlF_3 含量2wt.%时晶须长径比达最大26.28,当 AlF_3 含量4wt.%时晶须长径比达最小3.49,因此适量的 AlF_3 可促进莫来石晶须的形成。图5(b)所示, AlF_3 含量的对多孔陶瓷抗弯强度的影响。由图可知,多孔陶瓷的抗弯强度随着晶须长径比的增大而增大。当 AlF_3 含量的为2wt.%时,试样的强度达到最大98.58 MPa。由图4(c)可得,当 AlF_3 含量的为2wt.%时,试样中生成了大量纤细针状的莫来石晶须并且相互交织形成网络结构,从而提高了试样的抗弯强度。由图4(e)可知,过量的氟化物气相促使部分莫来石沿二维方向生长,使莫来石生长为片状,而片状结构严重影响了试样的强度,故仅为65 MPa。

由图6含 AlF_3 为2wt.%试样的断面SEM图可知,细长的晶须互锁组成网络结构提高了试样的抗弯强度。断面布满晶须拔断的痕迹且晶须中未观察到

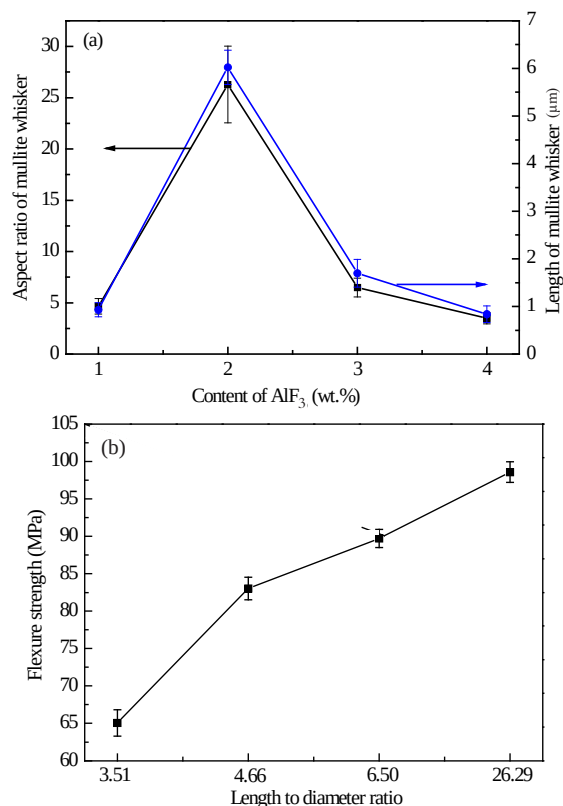


图5 AlF_3 对莫来石晶须长度(a)和试样抗弯强度(b)的影响
Fig.5 The influence of AlF_3 on the whisker length (a) and the flexural strength of the sample (b)

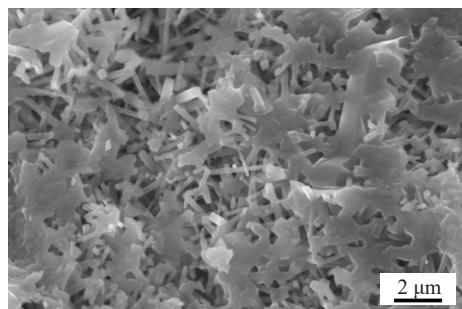


图6 含3wt.% AlF_3 试样的断面SEM图片
Fig.6 SEM fracture surface image of the sample with 3wt.% AlF_3

裂纹,类似于晶须拔出效应提高了材料的抗断裂能力;由图6可知,晶须在试样内部呈现纵横交错的无规则排列方式分布于试样基体中,并且构成网络结构;晶须与基体材料结合紧密,界面作用力较强,因此裂纹的产生和衍生就必须破坏晶须与基体间的结合,或者切过晶须或者使晶须产生拔出效应,其结果也要吸收更多能量,这是晶须提高陶瓷材料强度的根本所在;莫来石晶须作为增强相,其较高的长径比有助于提升试样的强度^[18]。

3 结论

本文以共沉淀法制备的高纯莫来石前驱粉体为

原料,通过添加不同含量的 AlF_3 成功制备莫来石多孔陶瓷,研究了 AlF_3 含量对多孔陶瓷晶须长径比及其强度的影响,随着 AlF_3 含量的增加莫来石晶须的长径比呈现先增大后减小的趋势。 AlF_3 的添加有利于莫来石晶须的形成,在 AlF_3 含量为2wt.%时,莫来石晶须的长径比达到最大值26.28。晶须长径比直接影响多孔陶瓷的强度,高长径比有利于提高试样的强度,多孔陶瓷抗弯强度最高可达98.58 MPa。

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] ANANTHAKUMAR S, JAYASANKAR M, WARRIER K G K. Microstructural, mechanical and thermal characterisation of sol-gel-derived aluminium titanate – mullite ceramic composites[J]. *J Acta Mater*, 2006, 54(11): 2965–2973.
- [3] HAMMEL E C, IGHODARO O L–R, OKOLI O I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(10): 15351–15370.
- [4] WANG X, GUO A R, LIU J P, et al. Effects of in situ synthesized mullite whiskers on compressive strength of mullite fiber brick[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(11): 13161–13167.
- [5] MAH T I, MAZDIYASNI K S. Mechanical properties of mullite [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1983, 66(10): 699–703.
- [6] LI S H, DU H Y, GUO A R, et al. Preparation of self-reinforcement of porous mullite ceramics through in situ synthesis of mullite whisker in flyashbody[J]. *Ceram Int.*, 2012, 38(2): 1027–1032.
- [7] ZENG D J, ZHANG Y M, YANG J F, et al. Fabrication and property of mullite whiskers frameworks with an ultrahigh porosity by expandable mesocarbon microbeads[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(7): 2226–2228.
- [8] LEE J H, CHOI H J, YOON S Y, et al. Porous mullite ceramics derived from coal fly ash using a freeze-gel casting/polymer sponge technique[J]. *J Porous Mater*, 2013, 20(1): 219–226.
- [9] 邓先功, 韦婷婷, 冉松林, 等. 发泡-注凝成型法制备自结合莫来石多孔陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(12): 1803–1809.
- DENG X G, WEI T T, RAN S L, et al. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(12): 1803–1809.
- [10] 景亚妮, 邓湘云, 李建保, 等. SiC /莫来石复相多孔陶瓷气孔率和强度的影响因素[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(10): 1979–1983.
- JING Y N, DENG X Y, LI J B, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2013, 32(10): 1979–1983.
- [11] 黄政仁, 江东亮, 谭寿洪. SiC 晶须增强陶瓷基复合材料的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1992, 05: 424–430.
- HUANG Z R, JIANG D L, TAN S H. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1992, 05: 424–430.
- [12] 黄政仁, 沈志坚, 凌律巍, 等. 碳化硅晶须补强莫来石复合材料的SPS烧结致密化研究[J]. *陶瓷学报*, 2001, 22(3): 115–120.
- HUANG Z R, SHEN Z J, LING L W, et al. *Journal of Ceramics*, 2001, 22(3): 115–120.
- [13] XU L F, XIA X A, SHUI A Z, et al. Preparation of mullite whisker skeleton porous ceramic[J]. *Ceram Int*, 2015, 41(9): 11576–11579.
- [14] HOU Z G, DU H Y, LIU J C, et al. Fabrication and properties of mullite fiber matrix porous ceramics by a TBA-based gel-casting process[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(4): 717–725.
- [15] 周健儿, 张小珍, 蔡细鄂, 等. 铝质原料对多孔针状莫来石合成的影响[J]. *陶瓷学报*, 2010, 31(1): 46–49.
- ZHOU J E, ZHANG X Z, CAI X E, et al. *Journal of Ceramics*, 2010, 31(1): 46–49.
- [16] ZHU L, DONG Y C, HAMPSHIRE S, et al. Waste-to-resource preparation of a porous ceramic membrane support featuring elongated mullite whiskers with enhanced porosity and permeance[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(2): 711–721.
- [17] OKADA K, OTUSKA N. Synthesis of mullite whiskers and their application in composites[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74: 2414–2418.
- [18] DENG X G, RAN S L, HAN L, et al. Foam-gelcasting preparation of high-strength self-reinforced porous mullite ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(13): 4059–4066.