

# 热处理温度对金属 Al 增韧氧化铝多孔陶瓷 支撑体断裂韧性的影响

李改叶 漆虹 范益群 徐南平

南京工业大学化学化工学院, 省部共建教育部材料化学工程重点实验室, 南京 210009

**摘要** 采用干压成型法,通过添加适量的金属 Al 粉来增韧  $Al_2O_3$  多孔支撑体,详细考察了热处理温度对多孔  $Al_2O_3$ /Al 支撑体力学性能的影响,并借助于扫描电子显微镜(SEM)分析了样品的微观结构.研究表明:当热处理温度较低时,支撑体内部大量未氧化的铝相是支撑体断裂韧性提高的主要原因;当热处理温度较高时,铝氧化产生体积膨胀,膨胀裂纹对支撑体断裂韧性的提高贡献很大.

**关键词** 多孔陶瓷膜;支撑体;金属铝;断裂韧性;干压成型

**分类号** TQ 174.75

膜分离技术及其应用的发展,对膜提出了愈来愈高的要求,无机膜因具有耐腐蚀、耐高温、反复清洗性能不变等特性而越来越受到重视<sup>[1-3]</sup>,在食品、生化制药、催化反应等领域中作为物料预处理和催化剂载体有着广阔的应用前景.无机膜通常是一种非对称膜,真正起作用的是顶层分离薄膜,在实际应用中其强度主要由底层多孔支撑体提供.工业上用的支撑体通常是一种长径比 30~50 的“蜂窝状”结构,在涂膜、膜组件组装和料液的分离过程中,要求支撑体能够承受一定的外力作用,并能够抵抗料液的循环冲击和冲刷,这就要求多孔陶瓷支撑体具有较高的韧性,从而提高无机膜的使用寿命.因此,开展陶瓷支撑体的增韧性研究是非常重要的.

陶瓷支撑体是一种特殊结构的多孔陶瓷材料,到目前为止,关于多孔陶瓷材料断裂韧性的研究报道较少.2003 年,日本学者 Yoshihisa<sup>[4]</sup>等人报道控制合适的裂纹尺寸是设计高韧性多孔材料的关键.2005 年日本名古屋工学院陈春红等人报道了氧化铝陶瓷支撑体的断裂韧性和显微结构的关系,认为支撑体的断裂韧性随多孔陶瓷膜层数的增加而降低<sup>[5]</sup>.同年,Chen<sup>[6]</sup>等研究报道多孔陶瓷支撑体的断裂方式与添加的造孔剂量有很大的关系,并且认

为孔的排列方式等也是影响支撑体断裂的主要因素.以上研究报道为高韧性多孔陶瓷支撑体的设计提供了一定的理论指导,但是如何提高多孔材料断裂韧性的研究还未曾见报道.目前关于陶瓷增韧的研究多集中在致密陶瓷材料中,常用的增韧方法有相变增韧<sup>[7]</sup>、颗粒增韧<sup>[8]</sup>、添加延性相增韧<sup>[9]</sup>等.其中加入第二相延性颗粒的增韧机理是由于裂纹尖端形成的塑性变形区导致裂纹尖端屏蔽,以及由延性颗粒形成的延性裂纹桥.本文借鉴金属延性相成功增韧致密陶瓷的思想,添加适量的金属铝粉,考察不同热处理温度对多孔支撑体断裂韧性的影响.

## 1 实验过程

### 1.1 原料

采用激光粒径分析仪(Master Sizer 2000, Malvern Instrument, Co., U K)对实验所用原料粒径进行表征,原料的性质和支撑体的粉体配比如表 1 所示.

表 1 实验过程所用原料及实验方案

Table 1 Raw materials and the powder composition of macroporous supports

原料名称	平均粒径,		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量		Al 质量
	D <sub>50</sub> /μm		分数/ %		分数/ %
氧化铝	25		99.5		—
金属铝	1.7		—		99.62
支撑体编号	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 质量分数/ %	96	92	88	84	80
Al 质量分数/ %	4	8	12	16	20

收稿日期: 2006-10-01 修回日期: 2006-12-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(No. 2003CB615707); 国家自然科学基金项目(No. 20436030); 江苏省高校自然科学基金项目(No. 04 KJB530043)

作者简介: 李改叶(1976—),女,博士研究生; 徐南平(1961—),男,博士生导师,中国工程院院士

### 1.2 支撑体的制备

按照表 1 所示的粉体配比,准确称量后装入尼龙混料桶内,按球料质量比 2:1 添加刚玉球,在轻型球磨机(型号 QMM/B,咸阳金宏通用机械有限公司)上干混 24 h 后过筛,得 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 均质粉体. 添加一定量的有机物,在粉晶压片机(型号 769 YP-24B,天津市科器高新技术公司)上压制  $\phi 30$  mm  $\times$  2 mm 的片状支撑体和尺寸为 50 mm  $\times$  6 mm  $\times$  6 mm 的条状支撑体,将坯体放入高温电炉(型号 SX2-14-17,无锡环球炉业有限公司)中,分别在 800, 1 000, 1 200, 1 400, 1 500, 1 600 进行热处理(升温速度为 3  $\cdot$ min<sup>-1</sup>,保温 120 min)后,随炉自然冷却至室温.

### 1.3 支撑体的表征

采用阿基米德法(GB1996—80)测定多孔支撑体的孔隙率和体积密度;采用三点弯曲法(GB1965—80)在拉力试验机(型号 CMT6203)上对支撑体的弯曲强度进行表征,支点跨距为 40 mm,加载速率为 0.5 mm  $\cdot$ min<sup>-1</sup>;采用单边直通切口梁法测定其断裂韧性,加载速率为 0.05 mm  $\cdot$ min<sup>-1</sup>.

## 2 结果与讨论

结合图 1 和图 2 可以看出,1 600 热处理后,支撑体的断裂韧性和弯曲强度分别达到最大. 当热处理温度低于 1 200 时,支撑体的断裂韧性和弯曲强度随金属铝加入量的增加呈先增加后变化不大的趋势;当热处理温度高于 1 200 时,支撑体的弯曲强度随金属铝加入量的增加呈先增加后降低的趋势. 不同的是,800 热处理后支撑体的断裂韧性最大值出现在金属铝粉加入量为 12 % 的位置,而弯曲强度的最大值出现在 16 % 的位置,两者的峰位出现滞后现象. 同样,1 400 热处理后支撑体的弯曲强度和断裂韧性最大值的峰位也出现滞后现象,断裂

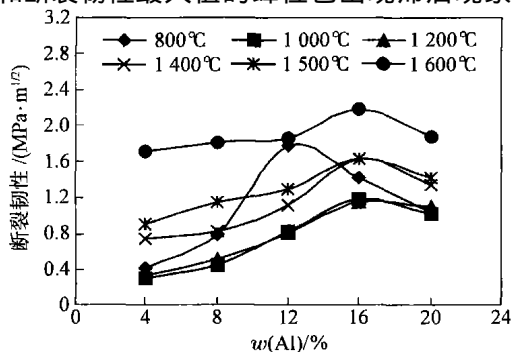


图 1 不同温度下支撑体断裂韧性与铝加入量的关系

Fig.1 Relationship between the fracture toughness and Al powder content of supports calcined at different temperatures

韧性的峰值出现在 16 % 的位置,而弯曲强度峰位出现在 12 % 的位置,其他温度下,支撑体的弯曲强度和断裂韧性的峰值出现在 16 % 的位置. 在陶瓷材料的增韧性研究中,材料断裂韧性的提高通常以牺牲材料的弯曲强度为代价<sup>[10]</sup>,800 时,完全通过添加韧相来增韧就是如此. 表 2 列出了金属铝粉质量分数为 16 % 的支撑体在各个不同温度点热处理后的性能参数.

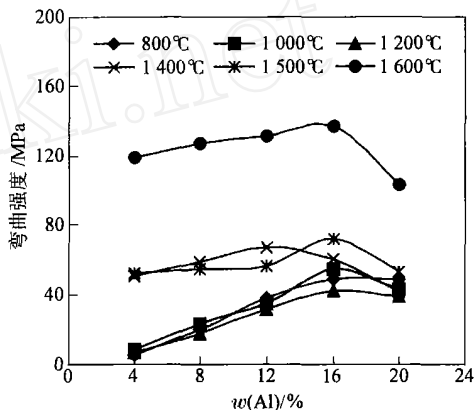


图 2 不同温度下支撑体弯曲强度与铝加入量的关系

Fig.2 Relationship between the bending strength and Al powder content of supports calcined at different temperatures

表 2 添加 16 % Al 粉的支撑体不同温度热处理后的基本性能

Table 2 Properties of supports calcined at different temperatures by doping 16 % Al powder

热处理温度 / °C	体积密度 / (g $\cdot$ cm <sup>-3</sup> )	孔隙率 / %	平均孔径 / $\mu$ m
800	2.48	31.2	—
1000	2.63	25.4	0.48
1200	2.59	34.4	0.54
1400	2.63	31.7	1.87
1500	2.65	35.4	1.88
1600	2.79	29.7	1.94

从表 2 可以看出,当金属铝加入量为 16 % 不变时,不同温度热处理后的支撑体的孔隙率几乎都在 30 % 左右,支撑体的孔径大小随着热处理温度的增加而增加.

为了更好地比较热处理温度对支撑体力学性能的影响,将图 1 和图 2 的结果转化为支撑体的力学性能与热处理温度之间的关系,见图 3 和图 4 所示. 结合两图可以看出,800 ~ 1 200 温度范围内,支撑体断裂韧性和弯曲强度几乎保持不变;1 200 ~ 1 600 温度范围内,支撑体的断裂韧性和弯曲强度随着温度的升高而增加. 所不同的是,当金属铝加入量为 12 % 时,支撑体的断裂韧性随着温度的增加

先降低后增加,1000 热处理后支撑体的断裂韧性最低,并且 800 热处理后的支撑体的断裂韧性高于 1600 热处理后的支撑体的断裂韧性. 可见,热处理温度为 800 和 1600 是获得高韧性支撑体的合适的热处理温度;同时,添加 12% 的金属铝粉是 800 金属铝韧性相增韧氧化铝多孔支撑体断裂韧性一个合适的配比,加 16% 的金属铝粉是 1600 金属铝韧性相增韧氧化铝多孔支撑体断裂韧性一个合适的配比,其断裂韧性分别为 1.8 和 2.0 MPa·m<sup>1/2</sup>.

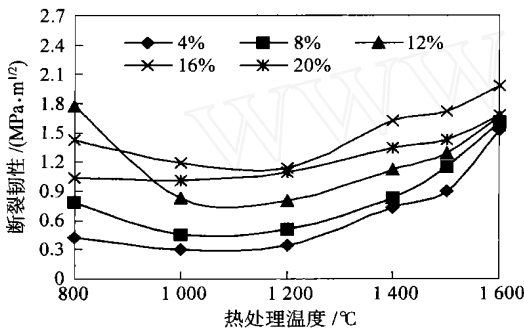


图 3 不同 Al 含量支撑体断裂韧性与热处理温度之间的关系  
Fig. 3 Relationship between fracture toughness and calcining temperatures with different w(Al)

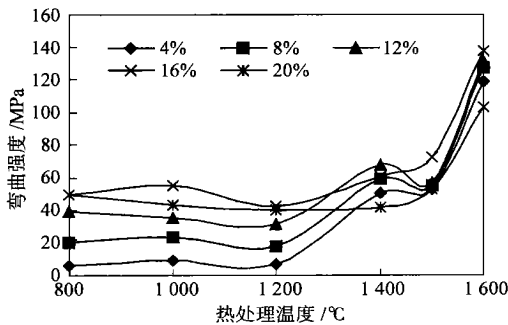


图 4 不同 Al 含量支撑体的弯曲强度与热处理温度之间的关系  
Fig. 4 Relationship between bend strength and calcining temperatures with different w(Al)

不同温度热处理后的支撑体的弯曲强度随热处理温度的变化趋势和断裂韧性与温度变化趋势大致相同. 从图 4 中可以看出,当热处理温度从 800 升高到 1200 时,支撑体的弯曲强度变化不大,当热处理温度从 1200 升高到 1600 时,支撑体的弯曲强度大大提高. 尤其当热处理高于 1400 以上,支撑体的弯曲强度都高于 40 MPa,1600 时最高达 140 MPa.

在热处理过程中,添加的铝粉首先熔融呈液相(铝的熔点为 660 ),当热处理温度超过 1100 后,金属铝开始慢慢氧化,铝液表面首先氧化成氧化

铝薄膜,内部的金属铝由于受到表面氧化铝膜的阻止被保护起来,温度继续升高,氧化铝膜受热膨胀产生裂纹,内部的金属铝液不断从膨胀的裂纹中向外渗出而进一步被氧化,同时封闭膨胀的裂纹,金属铝又被包裹在氧化铝薄膜的内部,如此循环直至金属铝氧化完全. 实际上,金属铝在多孔支撑体内部可以理解为有两个过程发生:一是金属铝不断熔融成液相的物理过程,一是金属铝缓慢氧化成氧化铝的化学过程. 在第一个过程中,熔融态金属铝的不断填充由骨料氧化铝所形成的原始堆积孔中,使支撑体的孔隙率降低;第二个过程中,金属铝不断氧化成氧化铝,这个过程产生约 24% 的体积膨胀,使骨料氧化铝所形成的原始堆积孔增大,从而使支撑体的孔隙率升高,最终支撑体孔隙率的大小是由这两个过程共同作用的结果.

800 时,熔融的金属相对支撑体断裂韧性的提高贡献很大. 当热处理温度升高到 1200 时,金属铝熔融和氧化同时进行,金属氧化膨胀产生裂纹,随着未氧化的金属铝相减少,在裂纹和孔隙部位填充熔融的液相量先增加后降低最后至动态平衡,文献报道<sup>[11]</sup>,在熔融金属 Al 相所填充的孔的地方,体积膨胀所产生微裂纹的孕育和扩展是同时发生的,微裂纹的存在对支撑体断裂韧性的提高贡献很大,熔融金属相的减少并没有使支撑体的韧性大幅度降低. 在热处理温度提高到 1400 的过程中,金属铝氧化完全,产生体积膨胀,因膨胀而产生的裂纹使支撑体的断裂韧性大大提高<sup>[11]</sup>,同时晶粒也开始发育长大,如图 5 所示,支撑体的断裂韧性和弯曲强度都大大提高. 1600 时,金属铝相氧化完全,同时在支撑体内部原位生成的氧化铝颗粒对支撑体的强度提高贡献很大,如图 6 所示. 但是因大量铝氧化膨胀而产生的裂纹的桥联(图中箭头所示),使支撑体断裂韧性大大降低.

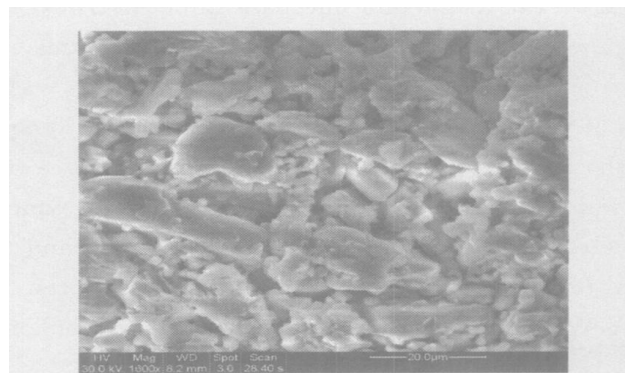


图 5 1400 铝质量分数为 16% 的支撑体 SEM 照片  
Fig. 5 SEM of support calcined at 1400 °C with 16% Al powder



图 6 1600 °C 铝质量分数为 16% 的支撑体 SEM 照片

Fig. 6 SEM of support calcined at 1600 °C with 16% Al powder

### 3 结论

(1) 热处理温度对金属 Al 增韧氧化铝多孔陶瓷支撑体的断裂韧性影响很大,当热处理温度为 800 °C,金属韧性相对支撑体断裂韧性的提高贡献很大;当热处理温度高于 1 200 °C 时,铝因氧化膨胀而产生微裂纹对支撑体的断裂韧性提高也有一定的作用。

(2) 1600 °C 热处理后的支撑体性能最好,当金属铝质量分数为 16% 时,支撑体的断裂韧性和弯曲强度分别为  $2.0 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  和 137 MPa。

### 参 考 文 献

- [1] 李湘洲. 多孔陶瓷及其在冶金工业中的应用. 金属世界, 2005 (3): 50
- [2] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 多孔陶瓷的制备、性能及应用. 陶瓷学报, 2003, 24(2): 85
- [3] 钱军民, 崔凯, 艾好, 等. 多孔陶瓷制备技术研究进展. 兵器材料科学与工程, 2005, 28(5): 60
- [4] Yoshihisa S, Keisuke T. Evaluation of fracture toughness of porous ceramics. *Int J*, 2003, 46 (1): 30
- [5] Chen C H, Takita K, Honda S, et al. Fracture behavior of cylindrical porous alumina with pore gradient. *J Eur Ceram Soc*, 2005, 25 (4): 385
- [6] Chen C H, Sawao H, Hideo A. Fracture behavior and microstructure of the porous alumina tube. *Ceram Eng Sci Proc*, 2005, 26 (8): 61
- [7] Sig S L, Mataga P A, Dalgleish B J, et al. On the Toughness of brittle materials with a ductile phase. *Acta Metall Mater*, 1988, 36(4): 945
- [8] 郝春成, 崔作林, 尹衍升, 等. 颗粒增韧陶瓷的研究进展. 材料导报, 2002, 16 (2): 28
- [9] Flinn B, Ruhle M, Evans A G. Toughening in composites of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced with Al. *Acta Metall*, 1989, 37(4): 3001
- [10] Peng L M, Cao J W, Noda K, et al. Mechanical properties of ceramic-metal composites by pressure infiltration of metal into porous ceramics. *Mater Sci Eng A*, 1995, 374(1/2): 1
- [11] Priellip H, Knechtel M, Claussen N, et al. Strength and fracture toughness of aluminum/alumina composites with interpenetrating networks. *Mater Sci Eng A*, 1995, 197(1): 19

## Effects of heating temperature on the fracture toughness of macroporous alumina supports added Al powder

LI Gaiye, QI Hong, FAN Yiqun, XU Nanping

Membrane Science & Technology Research Center, Key Laboratory of Material-oriented Chemical Engineering of Jiangsu Province, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China

**ABSTRACT** An amount of Al powder was added to toughen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  porous supports by dry press forming. Based on the toughening mechanism of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composite, the effects of heating temperature on the fracture toughness and bending strength of macroporous  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  supports were investigated in detail, and the microstructure of specimens made of the supports was analyzed by SEM. The results show that the fracture toughness of the supports is influenced by calcining temperature. When the calcining temperature is low, unoxidized Al phase can absorb amount of fracture energy to make the fracture toughness of the supports high. But when the temperature is above 1 200 °C, the cracks which is occurred in the oxidation processing of Al phase can improve the fracture toughness of the supports, and the contribution of cracks is more important than the amount of Al phase to the fracture toughness of supports.

**KEY WORDS** porous ceramic membrane; supports; metal Al; fracture toughness; dry press forming