

原位反应烧结制备高强度多孔莫来石支撑体

陈纲领, 漆虹, 彭文博, 邢卫红, 徐南平

(南京工业大学膜科学技术研究所, 江苏 南京 210009)

摘要: 以粘土矿物和工业氧化铝为原料, 通过高温原位反应烧结工艺制备了高强度多孔莫来石支撑体。研究发现针状结构莫来石晶须的原位生成, 使多孔莫来石支撑体具有较高的机械性能和良好的孔结构, 孔隙率在 34.1% 时, 其抗折强度达到 110.7 MPa。开孔孔隙率随烧成温度的升高而降低, 平均孔径和孔径分布及三点抗折强度则随烧成温度的升高而增大。高温下, 硅铝酸盐熔融相的存在是针状莫来石晶须形成的必要条件, 长石的存在起到熔融助剂的作用, 为针状莫来石的形成提供了一个液相环境。

关键词: 陶瓷膜; 针状莫来石; 多孔支撑体; 反应烧结

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)S1-074-04

1 引言

陶瓷膜分离技术由于具有能耗低、选择性高、耐腐蚀, 易于再生、环境友好等优点, 近 20 年在冶金工业、石油化工、化学工业、食品工业、环境工程等领域得到广泛应用^[1,2]。目前, 国内外陶瓷膜载体主要采用 Al_2O_3 为原料, 其机械强度高, 耐腐蚀, 但原料价格高, 制备过程中烧结温度高。莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 作为硅铝酸盐体系中唯一稳定的化合物, 有许多优异的性能^[3], 其研究主要集中在耐火材料和高温结构陶瓷方面。由于莫来石具有优异的耐酸碱性能和低的热膨胀系数及制备过程中相对低的烧成温度等性质作为一种优良的无机膜载体材料日益受到重视^[4,5]。粘土作为一种廉价和常用的矿物材料, 在自然界中广泛存在, 采用天然粘土(如高岭土)作为原材料原位制备多孔莫来石支撑体, 其费用将会大大降低, 但粘土矿物中 SiO_2 含量通常超过莫来石中 SiO_2 的含量, 在烧制过程中过量的 SiO_2 容易形成玻璃相。过多玻璃相的出现, 容易引起多孔支撑体内孔结构的坍塌, 造成坯体致密化, 同时也降低了支撑体的机械性能^[6]。因此, 过量 SiO_2 的除去及支撑体中孔结构的稳定是采用粘土矿物制备多孔莫来石支撑体的关键。为了解决 SiO_2 过多的问题, 研究者采用脱硅处理^[7]和添加氧化铝的方法^[5,6,8]。同时, 莫来石陶瓷的机械性能常温下比较低, 而对于多孔莫来石由于气孔的存在, 会进一步降低莫来石陶瓷的机械性能。作为具有工业应用价值的膜材

料对支撑体的强度和韧性也提出了很高的要求。由于针状结构莫来石晶须具有许多优异的性能, 可以作为一种增强材料提高陶瓷载体的机械性能^[9], 同时也有利于多孔载体中孔结构的形成^[10]。

本文以天然矿物高岭土、长石和工业氧化铝为原料, 通过高温原位反应烧结工艺制备多孔莫来石支撑体, 希望在减少 SiO_2 玻璃相的同时原位生成具有针状结构的莫来石晶须, 以制备出高强度的多孔莫来石支撑体。

2 实验部分

2.1 样品的制备

采用天然矿物高岭土, 长石和工业氧化铝为主要初始原料, 以石墨为成孔剂, 将上述原料按一定比例配成氧化铝含量为 71.2% 的初始粉料。混合均匀后, 加入一定量的粘结剂、润滑剂, 在粉晶压片机(型号 769YP-24B, 天津市科器高新技术公司)上压制 $\phi 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的片状支撑体和尺寸为 $50 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的条状支撑体。坯体干燥后, 放入程序升温电炉中在 $1100 \sim 1550 \text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 2 h 烧成。

2.2 样品的表征

采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta200 型, 荷兰 FEI 公司), X 射线能谱仪(EDX, KEVEN, USA)分别对样品微观形貌和化学成分进行表征; 采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 advance, Bruker Instrument Co., Ltd. Germany)对所制样品在不同烧成温度下的相变化情况

收稿日期: 2007-09-11

基金项目: 国家基础研究计划“973”项目(2003CB615700); 国家自然科学基金重点项目(20436030, 20636020)

作者简介: 陈纲领, 男, 1979 年生, 博士生, 南京工业大学膜科学与技术研究所, 江苏 南京 210009, E-mail: chengangd@126.com。联系人: 徐南平, 中国工程院院士, E-mail: NPXU@njut.edu.cn

进行表征。采用阿基米德法(GB1996-80)测定多孔支撑体的孔隙率; 样品的平均孔径及孔径分布采用气体泡压法测定^[11]; 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/min。

3 结果和讨论

3.1 多孔支撑体的微观结构与形貌

图 1 是载体的表面和断面 SEM 照片。从图 1a 中可以看出, 载体表面有熔融相, 小颗粒和针状结构的晶须共存, 把样品在 20 °C, 5% 的 HF 溶液中侵蚀 24 h 后, 做表面 SEM 分析如图 1a 内插图, 可清晰看出该针状结构晶须的无规则交叉生长, 对晶须部位进行化学成分定量分析, 发现 Al 和 Si 的质量分数分别为 74.2% 和 25.8%, 符合莫来石的化学计量组成, XRD 分析也进一步证实了生成的针状晶须为莫来石。图 1b 显示了载体的断面 SEM 照片。从图中可以看出载体具有较高的孔隙率, 而且微孔是相互贯通的。

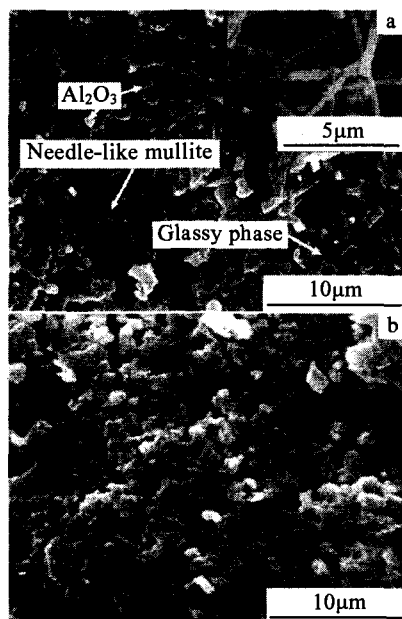


图 1 1480 °C 保温 2 h 烧制的多孔载体的微观形貌

Fig.1 Micrographs of the supports sintered at 1480 °C for 2 h: (a) surface and (b) cross-section

3.2 载体的孔径大小及其分布

所制备的多孔莫来石载体孔径分布(如图 2)与烧成温度是密切相关的, 其最可几孔径随烧成温度的升高而增大, 在 1380, 1480, 1550 °C 下其平均孔径分别为 0.67, 0.69, 0.74 μm, 这一现象与传统的多孔陶瓷烧结是相反的, 但类似的现象在先前的研究中也所出现^[8,12], 主要原因是由于载体中莫来石的形成和生

长引起的。在原位反应成型制备过程中随着烧成温度的提高, 生成的莫来石不断生长变成交叉的网状结构(如图 1a)从而使坯体中的孔径扩张变大, 同时也部分由于多孔莫来石载体中较小的孔隙随着温度的升高汇集在一起形成了较大的孔隙结构^[5]。

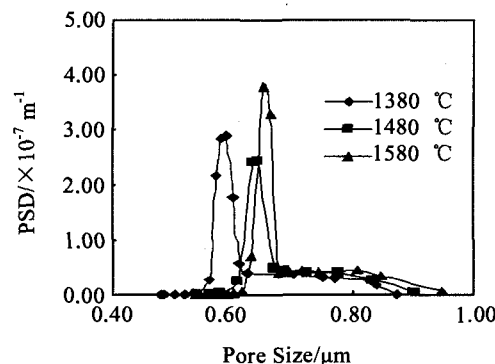


图 2 不同烧成温度下多孔莫来石载体的孔径分布

Fig.2 Pore size distributions of porous mullite supports sintered at different temperatures

3.3 多孔莫来石载体的孔隙率和机械强度

载体开孔孔隙率和三点抗折强度随烧成温度的变化如图 3。由图 3 可以看出, 随着样品烧成温度的升高, 载体的孔隙率分别由 1200 °C 的 47.5% 降到 1380 °C 的 44.6%, 当温度继续升高到 1480 °C 时载体的孔隙率急剧降到 34.1%。这是由于随着烧成温度的升高, 玻璃相物质增多, 从而导致了载体中孔隙率的降低。但与此同时, 大量针状结构莫来石在该温度阶段下生成, 由于莫来石具有较低的晶格和扩散系数^[13], 同时生成的针状结构莫来石具有刚性骨架结构有利于孔结构的稳定, 从而抑制了孔隙率的过分降低, 推迟了样品致密化的发生。但随着烧成温度的升高达到 1550 °C 以后, 支撑体致密化开始变容易^[14], 从而导致支撑体

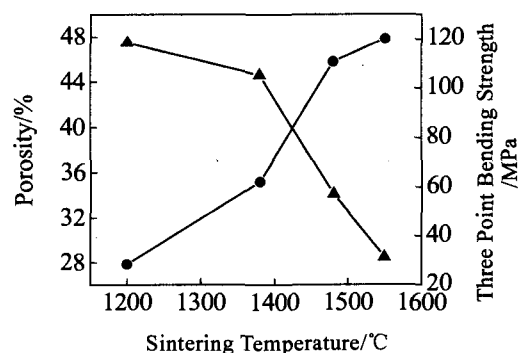


图 3 支撑体孔隙率和三点抗折强度随烧成温度的关系

Fig.3 Variation of open porosity and three point bending strength of supports with sintering temperature

孔隙率大大降低, 降为 28.5%。当烧成温度低于 1550 °C 前载体的三点抗折强度随烧成温度的升高在不断增大, 从 1200 °C 的 28.4 MPa 升高到 1550 °C 的 120.1 MPa, 但其随烧成温度增大的幅度是不同的, 由图可看出其增幅最大的阶段是在 1380~1480 °C, 分别由 62.2 MPa 增加到 110.7 MPa。

3.4 载体在不同温度下的反应烧结行为

为了考察不同温度下载体的莫来石化过程, 对不同烧成温度下的多孔载体进行了 XRD 分析 (见图 4)。从图中可以发现莫来石衍射峰首先在 1200 °C 的烧成温度下出现, 但在该温度下, 氧化铝衍射峰的强度并没有减小, 这意味着载体中添加的氧化铝并没有参加反应, 所产生的莫来石相是由高岭土在高温受热分解生成的, 这与文献报道相一致^[6,15]。从图中可以发现当烧成温度达到 1380 °C 时, 氧化铝的含量开始减小, 与此同时, 莫来石的含量在增加。在 1200 °C 形成的莫来石主要是来自于高岭土受热分解的一次莫来石 (如式(1)), 随着烧成温度的升高, 在一次莫来石形成的同时, 原料中的氧化铝与载体中来自长石和高岭土分解的无定型活性氧化硅反应形成的二次莫来石 (如式(2)), 样品中多余 SiO₂ 被消耗, 随着烧成温度的升高, 生成的莫来石生长成晶须状如图 1。由于这种相互交叉的针状结构莫来石晶须的生成大大提高了载体的力学性能, 因此在针状莫来石晶须形成阶段其相应的抗折强度也大幅的提高, 通过对在 1480 °C 保温 2 h 相同条件下烧制的载体进行三点抗折强度检测发现其抗折强度达到 110.7 MPa (孔隙率 34.1%) (如图 3)。

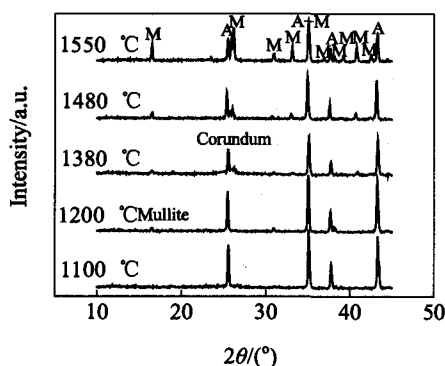
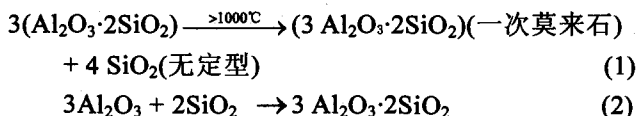


图 4 不同烧成温度下多孔支撑体的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of supports at elevated temperatures

在反应烧结制备莫来石陶瓷过程中, 莫来石的微

观形貌与初始原料组成特征 (如 Al₂O₃/SiO₂) 和其他组分的添加是密切相关的。对于富硅组分, 其形成的莫来石粒子形貌趋于针状, 而对于富铝组分其形成的莫来石粒子趋于圆形颗粒状^[16,17], 本实验先前对不同 Al₂O₃/SiO₂ 组分性能考察结果也证实了这一点。由于长石在单独受热, 发生高温物理化学变化时, 不会直接产生莫来石晶相, 只有粘土在高温受热时可以直接产生莫来石晶相, 并且莫来石的生成进行到 1200 °C 接近平衡^[18]。本实验中, 由于长石的添加, 长石中的碱金属氧化物改变了 Al₂O₃-SiO₂ 系的相组成, 使样品中无定型的 SiO₂ 与 K₂O, Na₂O 在较低的温度下形成富硅玻璃相。富硅玻璃相和随后生成的莫来石形成三元共熔液相, 随着温度的升高液相粘度下降, 在硅铝酸盐液相中二次莫来石开始成核和生长。同时, 溶解在液相中的莫来石也在此阶段进行结构调整和生长^[19], 从而形成生长完好的针状结构莫来石, 交叉分布在多孔载体中, 从而大大提高了多孔载体的强度和孔结构的稳定性。

4 结 论

1) 采用粘土矿物和工业氧化铝为原料通过原位反应烧结工艺制备了由针状结构莫来石晶须伴生的高强度多孔莫来石基陶瓷载体, 孔隙率在 34.1% 时, 其三点抗折强度达到 110.7 MPa。

2) 多孔莫来石基陶瓷载体的开孔孔隙率、平均孔径、孔径分布和机械强度可以通过烧成温度进行调节。随着烧成温度从 1380 °C 升高到 1550 °C, 所制备的多孔莫来石载体的开孔孔隙率从 44.6% 降低到 28.5%, 平均孔径从 0.67 μm 增大到 0.74 μm, 三点抗折强度从 62.2 MPa 增加到 120.1 MPa。

3) 高温下, 硅铝酸盐熔融相的存在是形成针状莫来石晶须的必要条件, 长石的存在起到熔融助剂的作用, 为针状结构莫来石的形成提供了一个液相环境。

参考文献 References

- [1] Xu Nanping (徐南平). *Process-Oriented Design Preparation and Application of Ceramic Membrane* (面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用) [M]. Beijing: Science Press, 2005: 1
- [2] Zhang Yong (张勇), Wang Hongjie (王红洁), Zhang Wen (张雯) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2004, 33(6): 655
- [3] Shu Cai, Qiming Yuan, Jiahong Meng et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2001, 21: 2911
- [4] Pak A, Mohammadi T. *Microporous and Mesoporous Materials* [J], 2004, 70: 127

- [5] Liu Y F, Liu X Q, Li G *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36: 3687
- [6] Chen C Y, Lan G S, Tuan W H. *Journal of European Ceramic Society*[J], 2000, 20: 2519
- [7] Lu Yinping(陆银平), Li Kaiqi(李凯琦), Liu QinFu(刘钦甫). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2004, 32(8): 1033
- [8] Chen Y F, Chang Y, Wang M *et al.* *Materials Science and Engineering*[J], 2004, 373: 221
- [9] Cai Shu(蔡舒), Meng Jiahong(孟佳宏), Yuan Qiming(袁启明) *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 1999, 4: 10
- [10] Chen Y F, Wang M, Hon M H. *Journal of the Ceramic Society of Japan*[J], 2003, 111(8): 537
- [11] *Standard Test Methods for Pore Size Characteristics of Membrane Filters by Bubble Point and Mean Flow Pore Test*[S]. ASTM, F316-03, 2003
- [12] She J H, Ohji T. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2003, 80: 610
- [13] Zhao Shike(赵世柯), Huang Yong(黄勇), Huang Xiaoxian(黄校先) *et al.* *Journal of Ceramics* (陶瓷学报)[J], 2002, 23(3): 149
- [14] Sacks M D, Bozkurt N, Scheiffle G W. *J Am Ceram Soc*[J], 1991, 74(10): 2428
- [15] She J, Mechnich P, Schmucker M *et al.* *Ceramics International*[J], 2001, 27: 847
- [16] Kumazama T, Kanaki S, Ohta, S. *J Ceram Soc Jpn*[J], 1988, 96(2), 85
- [17] Matsuda O, Watari T, Torikai T *et al.* *J Ceram Soc Jpn*[J], 1992, 100 (5): 725
- [18] Liu K C, Thomas G, Caballero A *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 1994, 77: 1545
- [19] Zhu Peinan(诸培南) *et al.* *Microstructure of Ceramics*(无机非金属材料显微结构图册)[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1994: 54

Preparation of Porous Mullite Supports with High Strength by In Situ Reaction Sintering

Chen Gangling, Qi Hong, Peng Wenbo, Xing Weihong, Xu Nanping

(Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: An in situ reaction sintering technique was developed to fabricate porous mullite supports with high strength from Al_2O_3 , feldspar and kaolin, with graphite as the pore-forming agent. The effects of sintering temperature on porosity and strength as well as pore size and mullitization were investigated. It has been shown that the porosity decreased but the strength and pore size increased with the increase in sintering temperature. Due to the formation of needle-like mullite, strength up to 110.7 MPa was achieved at a porosity of 34.1%. The presence of an aluminosilicate glassy phase was a necessary condition for the formation of needle-like mullite. The feldspar played a role in flux aid and provided a liquid phase environment for the formation of needle-like mullite.

Key words: ceramic membrane; needle-like mullite; support; reaction sintering

Biography: Chen Gangling, Candidate for Ph. D., Membrane Science and Technology Research Center, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, P. R. China, E-mail: chengangd@126.com