



YSZ 含量对多孔氧化铝支撑体断裂韧性的影响

李改叶, 漆虹, 范益群

(南京工业大学 化学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 针对陶瓷膜支撑体材料的脆性问题, 研究添加适量氧化锆粉体来改善多孔氧化铝陶瓷支撑体的断裂韧性。采用干压成型法, 分别在1 400 ℃、1 450 ℃、1 500 ℃、1 550 ℃、1 600 ℃烧后得到相应的支撑体, 考察各支撑体的断裂韧性, 以及各支撑体的孔隙率和抗折强度随氧化锆添加量的变化规律, 采用XRD (X-ray diffraction) 物相分析手段对氧化锆增韧多孔氧化铝陶瓷的增韧机理进行了探讨。研究表明: 1 600 ℃热处理后, 当YSZ 含量为6 w t% 时, 支撑体的抗折强度和断裂韧性值最大, 分别为137 M Pa 和2. 5 M Pa · m^{1/2}, 其中, t-ZrO₂ 转变为m-ZrO₂ 是支撑体断裂韧性提高的根本原因。

关键词: 陶瓷膜; 支撑体; YSZ; 断裂韧性

中图分类号: TB 383; TQ 174. 75

文献标识码: A

文章编号: 1009-3443 (2010) 02-0168-04

Effects of various YSZ contents on fracture toughness of macroporous alumina supports

LI Gai-ye, QI Hong, FAN Yi-qun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Compared with the supports without YSI powders, the improvements of fracture toughness for macroporous alumina ceramic supports by doping Y₂O₃ stabilized ZrO₂ (YSZ) powders were investigated by the dry pressing method. The effect of YSZ content on the apparent porosity, the bending strength and the fracture toughness of the supports heated at 1 400 ℃, 1 450 ℃, 1 500 ℃, 1 550 ℃ and 1 600 ℃ were obtained. The XRD analysis results show that YSZ powders play an important role in the increments of the mechanical properties, especially in the increment of the fracture toughness, that the optimum values exist when the amount of YSZ is 6 w t% in the supports prepared at 1600 ℃, and the corresponding fracture toughness and bending strength are 2. 5 M Pa · m^{1/2} and 137 M Pa respectively, and that the phase transformation of t-ZrO₂ into m-ZrO₂ is the main cause which improves the fracture toughness of Al₂O₃/YSZ supports.

Key words: ceramic membrane; macroporous support; YSZ (Y₂O₃ stabilized ZrO₂); fracture toughness

陶瓷膜因具有耐高温、耐腐蚀、反复清洗性能不变等特性, 在食品、化工、环保等领域应用广泛^[1-4]。它是一种具有层状结构的非对称膜, 顶层实现分离功能, 底层为其提供足够的机械强度, 为支撑体层。

Al₂O₃ 多孔陶瓷具有优异的化学稳定性、耐高温性和机械性能高等特点, 是常用的支撑体材料。近年来, 随着陶瓷膜不断推广, 氧化铝支撑体自身具有的局限性日益彰显, 表现在: 使用过程中存在的强度失效隐患; 高脆断性能使陶瓷膜使用寿命缩短, 且不宜长距离运输; 烧成温度高, 造成能源浪费; 其渗透性能、机械性能和耐腐蚀性能很难同时提高。因此, 在较低的温度下制备出高强度、高韧性和腐蚀前后性能稳定的多孔氧化铝陶瓷支撑体是陶瓷膜大规模工业化应用中需要解决的问题之一。

收稿日期: 2008-06-06

基金项目: 国家973计划资助项目(2003CB615707); 国家自然科学基金资助项目(20436030); 江苏省高校自然科学基金研究计划资助项目(2084140701136)。

作者简介: 李改叶(1976-), 女, 博士生。

联系人: 范益群, 教授, 博士生导师; 研究方向: 多孔陶瓷膜制备技术和膜分离集成技术; E-mail: yinqunfan@njut.edu.cn



采用 ZrO_2 来解决陶瓷体的脆性问题一直被认为是最有效的方法之一^[5,6],且在致密陶瓷的增韧中效果显著,尤其用来增韧氧化铝陶瓷被证明效果最好^[7,8]。也有采用 ZrO_2 粉体来制备多孔陶瓷^[9-12],但对其断裂韧性方面的研究罕见。在陶瓷膜领域,多数研究往往集中在功能分离膜部分^[13,14],而对支撑体的研究较少。本文从多孔陶瓷的增韧机理入手,采3 mol%的 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 粉体(简称YSZ)来增韧氧化铝支撑体。本课题组已经采用了湿法机械混合粉体的方式得到混合均匀的 Al_2O_3/ZrO_2 复合粉体,并成功制备了具有高韧性和高强度的 Al_2O_3/YSZ 陶瓷支撑体,但湿法混合过程繁琐,工期较长^[15,16],因此,本文采用干法混合过程来考察不同氧化锆(YSZ)加入量对氧化铝多孔支撑体性能的影响,尤其是对支撑体断裂韧性的影响,并结合XRD物相分析手段对增韧机理进行初步探讨。

1 实验部分

1.1 实验原料及实验方案

实验所用原料为球形氧化铝粉料(平均粒径为 $22.0\ \mu\text{m}$)和YSZ粉体(平均粒径为 $0.7\ \mu\text{m}$),激光粒径分析仪(Master Sizer 2000 Malvern Instrument Co UK),表1为具体实验方案。

表1 实验原料及实验方案

Tab 1 Raw material and powder composition of the macroporous supports w t%

支撑体编号	Al_2O_3	YSZ
A ₁	100	0
A ₂	98	2
A ₃	94	6
A ₄	90	10
A ₅	86	14
A ₆	82	18

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,按照球料质量百分比2:1添加硬质刚玉球,在轻型球磨机上混合,得 Al_2O_3/YSZ 混合粉体,添加一定量的有机物,分别压制成片状和条状支撑体,将坯体放入高温电炉中,分别在 $1400\ \text{C}$ 、 $1450\ \text{C}$ 、 $1500\ \text{C}$ 、 $1550\ \text{C}$ 和 $1600\ \text{C}$ 下保温2 g,并随炉自然冷却至室温。

1.3 支撑体的表征

采用热膨胀仪(型号:DL402C)测试 $Al_2O_3/$

YSZ坯体在加热过程中的线变化率。采用阿基米德法表征支撑体的孔隙率。支撑体的强度采用三点弯曲法,在材料拉力试验机上进行,加载速率为 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 。采用单边直通切口梁法测其断裂韧性,加载速率为 $0.05\ \text{mm}/\text{min}$ 。采用XRD分析手段对支撑体的物相组成进行分析。

2 结果与讨论

图1为添加不同YSZ含量的支撑体坯体的热膨胀曲线。从图中可以看出,当烧成温度高于 $1500\ \text{C}$ 时,烧成收缩明显,且温度越高,YSZ含量越多,烧成收缩越大。图2为支撑体孔隙率 P 随温度变化的关系,其变化规律与热膨胀曲线一致,当烧成温度较低时,少量YSZ小颗粒开始烧结,平均孔径增大^[17],而大颗粒之间还未发生烧结收缩,孔隙率总体变化不明显。当烧成温度高于 $1500\ \text{C}$ 时,除了小颗粒的烧结以外,小颗粒的促烧作用使支撑体产生明显的体积收缩,导致孔隙率呈明显下降趋势。

图3为实验所制备的各支撑体的抗折强度 δ 与

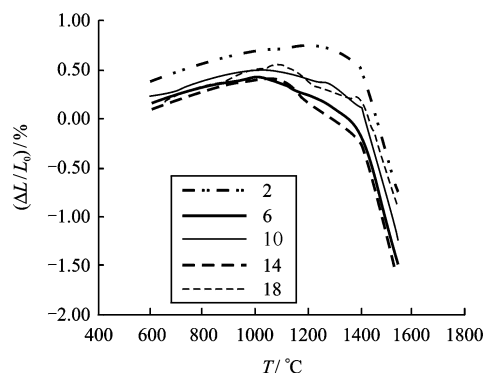


图1 不同YSZ含量的支撑体的热膨胀曲线

Fig 1 Thermal expansion curve of the supports with various YSZ contents

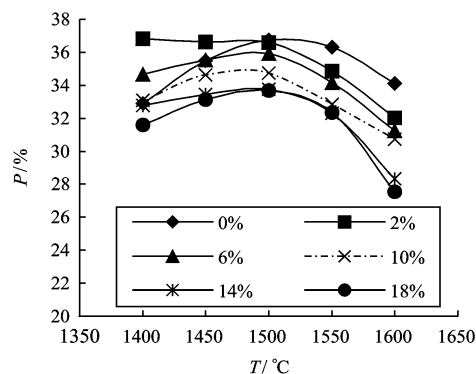


图2 不同YSZ含量支撑体的孔隙率随烧成温度的变化

Fig 2 Effect of sintering temperature on porosity of the supports with various YSZ contents

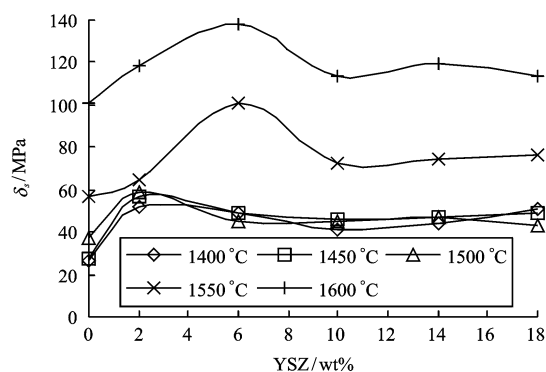


图3 不同YSZ含量支撑体的抗折强度随烧成温度的变化
Fig. 3 Effect of sintering temperature on bending strength of the supports with various YSZ contents

烧成温度之间的变化关系,从图中可以看出,YSZ粉体加入后,支撑体的抗折强度明显提高,且当烧成温度高于1500℃时,抗折强度增大幅度显著,温度越高,提高幅度越大,1600℃烧成后,YSZ加入量为6wt%时,支撑体的抗折强度值最大,为137MPa。

图4为实验所制备的各支撑体的断裂韧性 K_{IC} 与烧成温度之间的变化关系。由图可知,YSZ粉体加入后,在各烧成温度下制备的支撑体断裂韧性显著提高,当YSZ含量为6wt%时,1600℃烧成后支撑体的断裂韧性值最大为 $2.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

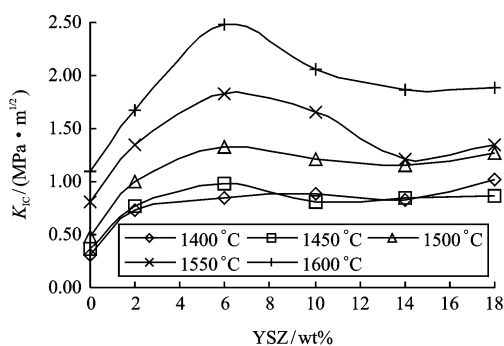


图4 不同YSZ含量支撑体的断裂韧性随烧成温度的变化
Fig. 4 Effect of sintering temperature on fracture toughness of the supports with various YSZ contents

为了考察YSZ粉体对多孔氧化铝陶瓷支撑体的增韧机理,分别对1600℃制得的各支撑体的物相进行XRD分析。图5是各支撑体的XRD物相分析结果,当YSZ含量为2wt%和6wt%时,1600℃烧成后支撑体内部为 $t\text{-ZrO}_2$ 和 Al_2O_3 相,这种介稳 $t\text{-ZrO}_2$ 相有助于支撑体断裂韧性的提高^[18],在YSZ含量为6wt%的支撑体内部, $t\text{-ZrO}_2$ 相的峰强显著,

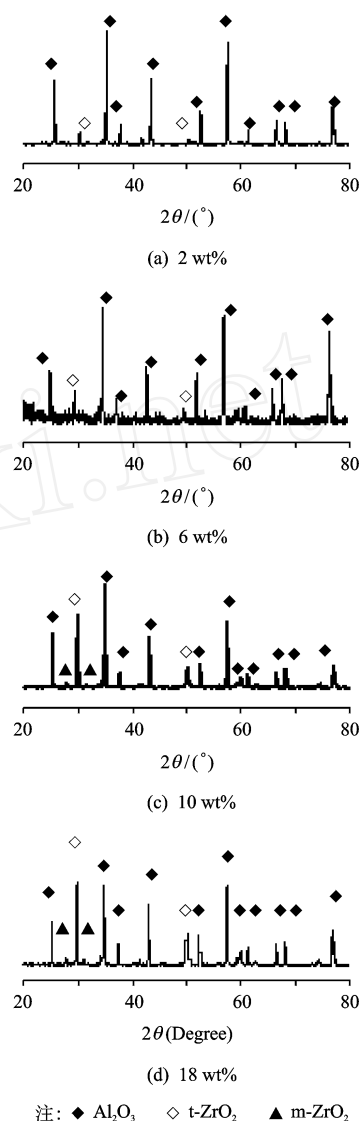


图5 不同YSZ含量支撑体的XRD物相分析
Fig. 5 XRD analysis of the supports with various YSZ contents sintered at 1600℃

相应的断裂韧性值高。当YSZ含量为10wt%时,支撑体内部开始有 $m\text{-ZrO}_2$ 相存在,当YSZ含量为18wt%时, $m\text{-ZrO}_2$ 相峰变强。这是由于大量YSZ颗粒在干料混合过程中混合不均,因团聚出现的大的“假颗粒”,在烧成过程中,这种大的“假颗粒”较细颗粒容易发生相变为 $m\text{-ZrO}_2$,YSZ含量越多,这种团聚大颗粒的相变程度越大,因此相应的体积效应显著。同时,随着YSZ含量的增加,支撑体的孔隙率降低,单位体积内因相变体积效应产生的裂纹数量增加,大量裂纹的桥联,极易在材料内部形成临界裂纹而使材料的寿命缩短,起不到提高断裂韧性的作用。因此,随着 $m\text{-ZrO}_2$ 相含量的增加,支撑体孔隙率降低,裂纹数量增多尺寸增大,对陶瓷支撑体断裂韧性的提高不利。

3 结 论

(1) 通过添加不同含量的YSZ可以增韧多孔氧化铝陶瓷支撑体;

(2) 当YSZ含量为6wt%, 1600℃烧成后, 支撑体的断裂韧性和抗折强度最大, 分别为 $2.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 和 137 MPa , 其中, t-ZrO₂转变为m-ZrO₂是支撑体断裂韧性提高的根本原因, 适量合适尺寸的裂微纹对多孔材料断裂韧性的提高帮助很大。

参考文献:

- [1] BEHAVE R R. Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991.
- [2] HSIEH H P. Inorganic membrane for separation and reaction [M]. Amsterdam: Elsevier Science B V, 1996.
- [3] 徐南平. 面向应用过程的陶瓷膜材料设计、制备与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [4] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 多孔陶瓷的制备、性能及应用(II): 多孔陶瓷的制造工艺[J]. 陶瓷学报, 2003, 24(2): 85-91.
ZHU Xin-wen, JIANG Dong-liang, TAN Shou-hong. Preparation, performance & application (II): Preparation technique of porous ceramic [J]. J of Cera, 2003, 24(2): 85-91. (in Chinese).
- [5] GARVIE R C, HANNINK R H, PASCOE R T. Ceramic steel[J]. Nature, 1975, 258(5537): 703-704.
- [6] BANSAL G K. Precipitation in partially stabilized zirconia[J]. J of the Am Cera Soc, 1975(58): 235-238.
- [7] EVANS A G. Perspective on the development of high-toughness ceramic [J]. J of Am Cera Soc, 1990(73): 187-206.
- [8] CLAUSSEN N. Fracture toughness of Al₂O₃ with an unstabilized ZrO₂ dispersed phase [J]. J of Am Cera Soc, 1976, 59(1-2): 49-51.
- [9] JAEKEL H, FUMD S, BYONG-TAEK L. Microstructures of porous Al₂O₃-50 wt% ZrO₂ composites using in-situ synthesized Al₂O₃-ZrO₂ composite powders[J]. Mater Lett, 2004, 58(16): 2181-2185.
- [10] LEE B T, KANG C, KM K H, et al. Fabrication of pore-gradient Al₂O₃-ZrO₂ sintered bodies by fibrous monolithic process[J]. J of Euro Cera Soc, 2006, 26(16): 3525-3530.
- [11] OH S T, TAJMA K C, ANDO M, et al. Fabrication of porous Al₂O₃ by microwave sintering and its properties[J]. Mater Lett, 2001, 48(3-4): 215-218.
- [12] LIYA S, MINGJIAN L, Xiaozhen L, et al. Thermal shock resistance of the porous Al₂O₃/ZrO₂ ceramics prepared by gelcasting [J]. Mater Res Bull, 2007, 42(12): 2048-2056.
- [13] HAO Yan-xia, LI Jian-sheng, YANG Xu-jie, et al. Preparation of ZrO₂-Al₂O₃ composite membranes by sol-gel process and their characterization [J]. Sci & Eng A, 2004, 367(1-2): 243-247.
- [14] GUO Hong-bo, XU Hui-bin, BIXiao-fang, et al. Preparation of Al₂O₃-YSZ composite coating by EB-PVD [J]. Sci & Eng A, 2002, 325(1-2): 389-393.
- [15] 李改叶. 高韧性多孔氧化铝陶瓷支撑体的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2007.
- [16] LI Gai-ye, QI Hong, FAN Yi-qun, et al. Toughening macroporous alumina membrane supports with YSZ powders[J]. Cera Intern, 2009, 4(35): 1641-1646.
- [17] FALAMAKIC, AFARANIM S, AGHAIE A. Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports[J]. J of Eur Cera Soc, 2004, 24: 2285-2292.
- [18] 李文旭, 于德珍, 王福平, 等. ZrO₂ 纳米颗粒的添加对ZrO₂/HA复合陶瓷物相和力学性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2007, 21(5): 838-842.
LI Wen-xu, YU De-zhen, WANG Fu-ping, et al. Effects of nano-sized ZrO₂ addition on the phase and mechanical properties of ZrO₂/HA composite ceramics [J]. J Chem Eng of Chinese Univ, 2007, 21(5): 838-842. (in Chinese).