

十六烷基硫酸钠制备 Al_2O_3 泡沫陶瓷及性能研究

霍文龙¹, 陈雨谷¹, 张笑妍¹, 冉 洲², 张在娟¹, 闫 姝¹, 杨金龙¹

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘 要: 首次以长链表面活性剂十六烷基硫酸钠对氧化铝陶瓷粉体进行修饰, 用固相含量(质量分数)为 8%~40%的浆料经搅拌发泡制备了颗粒稳定泡沫, 常温常压干燥后在 1550 °C 下烧结 2 h, 得到容重 76~355 kg/m³(气孔率 91.1%~98.1%)的轻质氧化铝泡沫陶瓷。研究了 pH、十六烷基硫酸钠浓度及浆料固相含量对氧化铝泡沫浆料稳定性以及泡沫陶瓷性能的影响。通过加入质量分数 0.2%~1.0% PVA 制备稳定泡沫浆料同时有效地提高了干燥泡沫坯体的强度。

关键词: 泡沫陶瓷; 氧化铝; 十六烷基硫酸钠; 高气孔率; PVA

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-027-05

泡沫陶瓷结合了多孔材料和陶瓷材料的优点, 具有高气孔率、轻质、耐高温、热导率低、耐腐蚀等性能^[1]。因此广泛应用于流体过滤^[2,3], 催化剂载体^[4,5], 热、电、声音等绝缘材料^[6,7], 以及人工骨等^[8]。多孔材料的制备方法主要有有机泡沫浸渍法、添加造孔剂法、直接发泡法、固态烧结法(又称骨料堆积法)、溶胶-凝胶法、冷冻干燥法、水热-热静压法、化学气相渗透等^[9-11]。

浆料直接发泡法相比于其它方法, 更易于制备高气孔率泡沫陶瓷, 制备工艺相对简单。直接发泡法的重点和难点在于陶瓷泡沫的稳定, 因为泡沫巨大的表面能以及气体密度低于液体而产生的逸出趋势使得泡沫是一个热力学不稳定体系。通过加入表面活性剂^[12]、蛋白质^[13]等物质可以提高陶瓷泡沫体系的稳定性。Guackler 课题组率先研究了利用陶瓷颗粒本身稳定泡沫浆料的方法^[14], 他们采用短链两亲分子修饰氧化物颗粒表面, 使其具有部分疏水性从而不可逆的吸附在气/液界面^[15], 以抵制泡沫的破裂、排液、歧化、奥斯瓦尔德熟化等不稳定因素。该方法无需附加凝胶等方法辅助其固化, 更加经济、简单。

具有高气孔率闭孔结构的氧化铝泡沫陶瓷因良好的保温隔热性能而广泛应用于保温耐火领域。进一步提高泡沫陶瓷的气孔率将有利于大幅度节省原料消耗和能源消耗、节省成本, 同时有利于提高泡沫陶瓷的综合性能, 尤其是保温绝热性能。因此开发新的活性剂或两亲分子, 丰富和发展颗粒稳定泡沫体系具有重

要意义。基于颗粒稳定泡沫机理, 首次利用十六烷基硫酸钠对氧化铝陶瓷粉体表面进行修饰, 成功制备了氧化铝颗粒稳定泡沫, 并得到了气孔率 91.0%~98.1%的轻质氧化铝泡沫陶瓷。研究了 pH 值、十六烷基硫酸钠浓度及浆料固相含量对氧化铝泡沫陶瓷制备和性能的影响。此外, 还探索了加入聚乙烯醇(PVA)对干燥泡沫坯体强度的增强作用以及加入量对泡沫稳定性的影响。

1 实 验

图 1 为泡沫氧化铝陶瓷的制备流程。如图 1 所示, 首先将 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体($D_{50}=0.38 \mu\text{m}$, 99%, 青岛安迈)、去离子水和 PVA 按一定质量比配制氧化铝浆料, 球磨混合(球磨介质为 5 mm 氧化锆球) 2 h 后将浆料移至塑料容器中并加入十六烷基硫酸钠, 然后调节至所需 pH 值。使用机械搅拌机在 1800 r/min 的转速下发泡 5 min 得到稳定的氧化铝陶瓷泡沫浆料。将发泡后的陶瓷泡沫在常温常压下干燥 20 h 后得到完全干燥的多孔陶瓷坯体, 在箱式炉中以 5 °C/min 的速度升温至 1550 °C 进行烧结, 保温 2 h。

利用 Zeta 电位仪(CD-7020, Colloidal Dynamics Co., Ltd., Ponte Vedra Beach, FL, USA)测量氧化铝粉体以及加入十六烷基硫酸钠或 PVA 后的氧化铝粉体在不同 pH 下的表面电荷。通过扫描电子显微镜(MERLIN VP Compact, Carl Zeiss, Jena, Germany)观察泡沫陶瓷断面微观结构。将烧结样品加工成 2 cm×2 cm×2 cm 的立方

收到日期: 2016-07-20

基金项目: 国家自然科学基金(51572140)

作者简介: 霍文龙, 男, 1991 年生, 博士, 清华大学先进陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62773817, E-mail: huowenlong1991@163.com

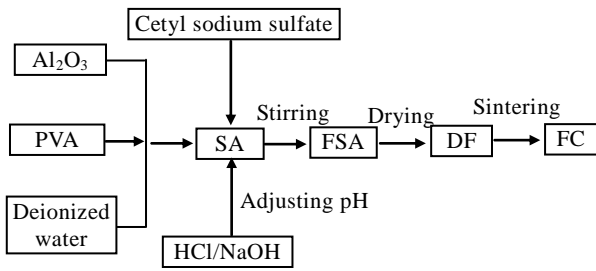


图 1 泡沫氧化铝陶瓷的制备流程

Fig.1 Fabrication process of alumina ceramic foams (BM-ball milling, SA-sizing agent, FSA-foam sizing agent, DF-dry foam, FC-foam ceramic)

体, 利用电子万能试验机(AG2000G, Shimadzu, Japan)测量泡沫陶瓷的抗压强度; 设置压头移动速度为 1.0 mm/min。

氧化铝泡沫陶瓷容重的测量采用几何法: 将样品加工成标准成长方体, 用游标卡尺测量其长宽高分别为 L_1 、 L_2 、 L_3 , 用电子天平测量其质量 M 。容重 D_b 的计算公式(1)为:

$$D_b = M / (L_1 \cdot L_2 \cdot L_3) \tag{1}$$

利用公式(1)计算得到的容重, 通过公式(2)计算得到泡沫陶瓷的总气孔率:

$$P = (1 - D_b / D_t) \times 100\% \tag{2}$$

其中 D_t 为 α - Al_2O_3 的真密度。同一条件下制备并测试 4 个烧结样品得到泡沫陶瓷的抗压强度和气孔率的平均值和误差。

2 结果与讨论

2.1 氧化铝泡沫浆料、干燥泡沫坯体及泡沫陶瓷性能

十六烷基硫酸钠修饰后的氧化铝浆料具有很强的发泡能力, 所以泡沫体系中含有大量气体, 又因为氧化铝粉体在气/液界面的自组装形稳定颗粒支撑泡沫结构, 使得泡沫浆料脱模后具有很好的保持形状的能力而不坍塌 (图 2a), 因此不需要采用其他固化措施辅助其成型。图 2b 反映出氧化铝泡沫浆料的排出液是澄清的, 说明颗粒已经原位疏水化并牢固的吸附在气/液界面, 没有在重力作用下沉降。由此可见, 十六烷基硫酸钠是一种理想的具有很强发泡能力的表面活性剂, 同时也是一种有效提高氧化铝粉体疏水程度的疏水改性剂。

力而不坍塌 (图 2a), 因此不需要采用其他固化措施辅助其成型。图 2b 反映出氧化铝泡沫浆料的排出液是澄清的, 说明颗粒已经原位疏水化并牢固的吸附在气/液界面, 没有在重力作用下沉降。由此可见, 十六烷基硫酸钠是一种理想的具有很强发泡能力的表面活性剂, 同时也是一种有效提高氧化铝粉体疏水程度的疏水改性剂。

图 3 呈现了干燥泡沫坯体和烧结后泡沫陶瓷的微观形貌。泡沫浆料在干燥后能够保持完整, 氧化铝粉体在气/液界面整齐而又紧密的自组装, 干燥后形成了厚度均匀的气孔壁。粉体颗粒之间主要依靠范德华力紧密连接在一起 (图 3b)。由图 3c 和 3d 可见, 烧结后的泡沫陶瓷晶粒排列整齐, 孔径分布在 60~220 μm , 孔壁厚度为 0.7~1.0 μm 。

2.2 pH 对十六烷基硫酸钠吸附和泡沫稳定性影响

图 4a 中的 Zeta 电位测试结果表明氧化铝表面电位随十六烷基硫酸钠的增加而降低, 说明带负电的十六烷基硫酸根阴离子吸附在氧化铝粉体的表面^[15]。此外, pH 越低, Zeta 电位降低程度越明显, 说明在低 pH 下, 十六烷基硫酸钠吸附能力更强。当 pH 大于 9

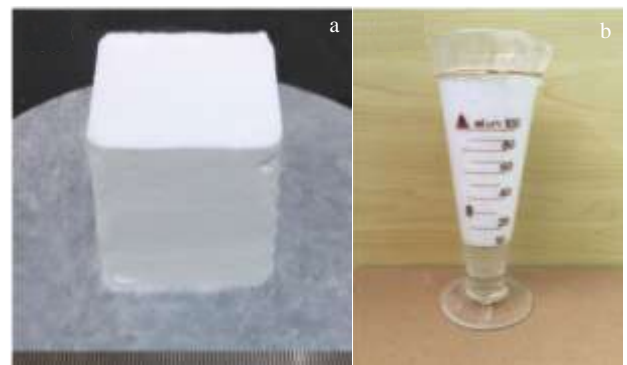


图 2 脱模后的泡沫浆料和泡沫浆料静止 3 d 后的排液情况
Fig.2 Wet foams after demoulding (a) and after draining for 3 d (b) (prepared with 20% alumina and 1.0 mmol/L cetyl sodium sulfate)

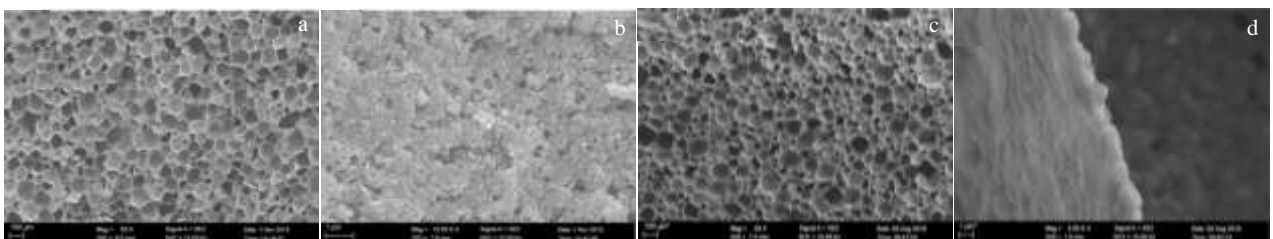


图 3 干燥氧化铝泡沫坯体和烧结氧化铝泡沫陶瓷

Fig. 3 Dried alumina foams (a, b) and sintered alumina foams (c, d) (20% alumina and 1.0 mmol/L cetyl sodium sulfate)

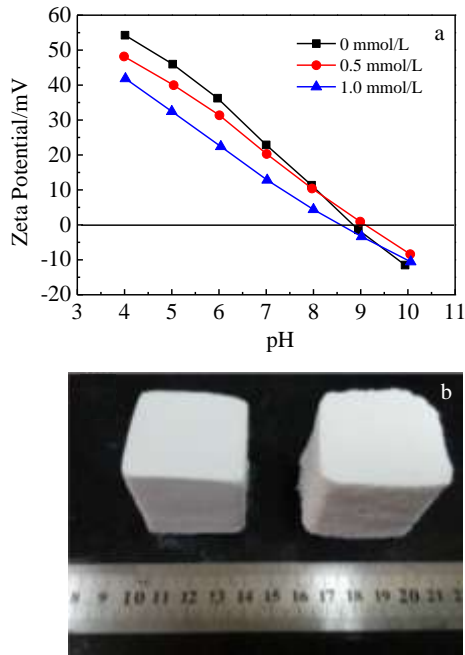


图 4 十六烷基硫酸钠浓度对 20%固相含量氧化铝 Zeta 电位影响

Fig.4 Effect of cetyl sodium sulfate concentration on Zeta potential of 20 wt% alumina suspension (a); dried foams prepared at pH 7.0 (left) and pH 9.1 (right) (b)

时, 十六烷基硫酸钠在氧化铝粉体表面的吸附能力降低, 相应的氧化铝疏水程度较低, 陶瓷泡沫稳定性差, 因此 $\text{pH} > 9$ 时, 陶瓷泡沫干燥后出现了产生很多褶皱和孔洞 (图 4b)。大量的实验结果表明当浆料 $\text{pH} = 4.0 \sim 8.0$ 时可以制备稳定的、气孔均匀完整的泡沫陶瓷, 因此所有样品在 $\text{pH} = 7.0$ 的条件下制备。

2.3 固相含量和十六烷基硫酸钠浓度对氧化铝泡沫陶瓷的性能影响

实验结果表明利用固相含量为 8%~40% (质量分数) 的浆料可以制备气孔均匀完整的泡沫陶瓷。当浆料固相含量低于 8% 时, 制备的泡沫浆料不稳定, 这是因为浆料中颗粒数量太少无法在气泡上形成紧密的饱和吸附, 因此稳定性较差。表 1 研究结果显示随着固相含量增加, 泡沫陶瓷气孔率降低, 抗压强度升高。气孔率为 98.1% 的样品 (表 1 中的样品 1#) 抗压强度为 0.23 MPa, 可作为一种轻质保温耐火材料, 当气孔率为 91.1% 时, 抗压强度增加到 2.72 MPa。

十六烷基硫酸钠的浓度也会影响泡沫陶瓷的综合性能。在相同固相含量下, 增加十六烷基硫酸钠的浓度可以有效提高泡沫陶瓷气孔率 (如表 1 中的 2# 和 3# 样品)。值得注意的是, 在较低固相含量下, 过高的十

表 1 不同固相含量和十六烷基硫酸钠浓度制备的泡沫陶瓷性能

Table 1 Properties of alumina foams prepared with different solid loadings and cetyl sodium sulfate concentrations

Sample	Solid loading, $\omega/\%$	Concentration/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	Porosity/ %	Compressive strength/MPa
1#	8	0.50	98.12 ± 0.08	0.23 ± 0.03
2#	10	0.50	97.43 ± 0.06	0.66 ± 0.04
3#	10	0.75	97.81 ± 0.11	0.42 ± 0.06
4#	10	1.00	-	-
5#	20	1.00	96.23 ± 0.09	0.88 ± 0.05
6#	30	1.00	93.53 ± 0.07	2.43 ± 0.09
7#	40	2.00	91.07 ± 0.05	2.72 ± 0.11

六烷基硫酸钠浓度会使泡沫浆料具有很强的发泡能力 (即很高的发泡倍率), 同样会造成颗粒数量太少无法在气/液界面形成饱和吸附^[16], 从而造成泡沫体系的不稳定 (如表 1 的 4# 样品不稳定), 因此浆料的固相含量要和十六烷基硫酸钠的浓度相匹配才能制备稳定的陶瓷泡沫浆料。

2.4 PVA 加入量对陶瓷泡沫性能的影响

由于干燥的陶瓷泡沫坯体仅靠氧化铝颗粒之间的范德华引力保持坯体完整, 强度很低, 在移动过程中受外力作用容易破碎。因此提高干燥陶瓷泡沫坯体对大尺寸泡沫陶瓷的制备及工业化生产具有重要意义。探索利用有机粘剂 PVA 提高干燥氧化铝泡沫坯体强度, 其关键是在浆料中引入 PVA 的同时不显著破坏氧化铝陶瓷泡沫浆料的稳定性。首先研究了 PVA 对氧化铝粉体 zeta 电位影响 (图 5c), 加入质量分数 0.5% PVA (基于氧化铝浆料质量) 会降低氧化铝粉体的表面正电荷, 继续增加 PVA 含量至 1.0%, Zeta 电位不再降低。虽然 PVA 的加入在一定程度上减少了氧化铝粉体表面正电荷, 但是并没有造成其等电点的偏移, 说明 PVA 没有明显改变氧化铝表面的带电情况。

实验结果显示, 当 PVA 加入量低于 1.0% 时, 以十六烷基硫酸钠为表面活性剂制备的氧化铝泡沫浆料仍然具有很好的稳定性, 所制备的泡沫陶瓷微观结构依然均匀、完整, 如图 5a 和 5b 所示。当 PVA 加入量增加至大于 1.2% 时, 氧化铝泡沫浆料开始出现坍塌、气泡合并等不稳定现象。当 PVA 加入量 $> 0.2\%$ 时, 干燥的氧化铝泡沫坯体强度明显提高, 而当 PVA 的加入量 $< 0.2\%$ 时, PVA 分子数量过少, 其粘结作用不显著, 干燥泡沫坯体强度增强不明显。因此得出结论, 以十六烷基硫酸钠为表面活性剂, 加入 0.2%~1.0% PVA 可制备稳定氧化铝泡沫浆料, 同时提高了干燥氧化铝泡沫坯体的强度。

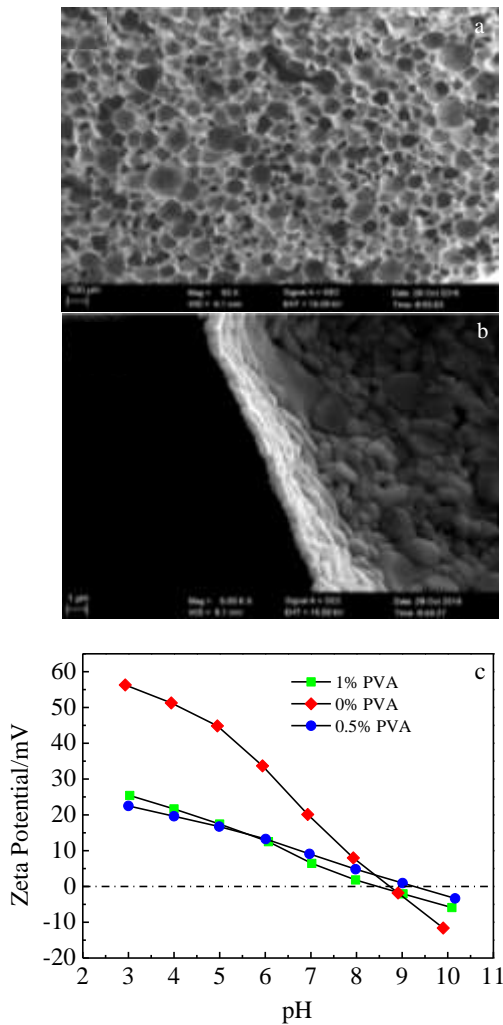


图 5 加 0.5%PVA 制备的泡沫陶瓷 SEM 照片(20% Al₂O₃, 1 mmol/L 十六烷基硫酸钠)和 PVA 对氧化铝粉体 Zeta 电位的影响 (20% 氧化铝浆料)

Fig.5 SEM images of ceramic foams prepared with addition of 0.5% PVA (20% alumina and 1.0 mmol/L cetyl sodium sulfate) (a, b); effect of PVA on the Zeta potential of alumina particle (20% alumina suspension) (c)

3 结 论

1) 首次利用长链表面活性剂十六烷基硫酸钠修饰氧化铝粉体从而提高氧化铝粉体疏水性, 制备了稳定的氧化铝颗粒稳定泡沫。

2) 通过此方法可以制备气孔率 91.1%~98.1%的轻

质氧化铝泡沫陶瓷, 是一种有潜力的轻质保温耐火材料。利用固相含量 8%~40%的浆料可以制备结构均匀完整的泡沫陶瓷, 随着固相含量增加, 氧化铝泡沫陶瓷气孔率降低, 抗压强度增加, 由 98.1%气孔率时的 0.23 MPa 增加至 91.1%气孔率时的 2.72 MPa。

3) 通过在浆料中加入 0.2%~1.0%的 PVA 可以有效提高干燥氧化铝泡沫坯体的强度同时不影响陶瓷泡沫的发泡过程和稳定性。

参考文献 References

[1] Scheffler M, Colombo P. *Cellular Ceramics*[M]. John Wiley & Sons, 2006

[2] Aubrey L S, Brockmeyer J W, Dore J E. *US Patent*, US4975191 A[P], 1990

[3] Acosta G F A, Castillejos E A H, Almanza R J M *et al. Metall Mater Trans B*[J], 1995, 26(1): 159

[4] Twigg M V, Richardson J T. *Chem Eng Res Des*[J], 2002, 80(2): 183

[5] Fay T F, Ferla R L, Sherman A J *et al. US Patent*, 6040266[P], 2000

[6] Carty W M, Lednor P W. *Curr Opin Solid State Mater Sci*[J], 1996, 1(1): 88

[7] Smith S S. *US Patent*, 6358591[P], 2002

[8] Woodard J R, Hilldore A J, Lan S K *et al. Biomaterials*[J], 2007, 28(1): 45

[9] Fukasawa T, Ando M. *J Am Ceram Soc*[J], 2001, 84(10): 230

[10] Liu Peisheng(刘培生). *Introduction to Porous Materials(多孔材料引论)*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2004: 255

[11] Sieber H, Vogli E, Mullier R *et al. Key Eng Mater*[J], 2013, 19: 206

[12] Studart A R, Gonzenbach U T, Tervoort E *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(6): 1771

[13] Ola L, Jesper B, Silvia L. *J Eur Ceram Soc*[J], 2000, 20(14-15): 2551

[14] Gonzenbach U T, Studart A R, Tervoort E *et al. Angew Chem Int Ed*[J], 2006, 45(21): 3526

[15] Gonzenbach U T, Studart A R, Tervoort E *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90: 16

[16] Huo W L, Qi F, Zhang X Y *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2016, 36: 4163

Preparation and Properties of Alumina Ceramic Foams Prepared with Cetyl Sodium Sulfate

Huo Wenlong¹, Chen Yugu¹, Zhang Xiaoyan¹, Ran Zhou², Zhang Zaijuan¹, Yan Shu¹, Yang Jinlong¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Long-chain surfactant cetyl sodium sulfate was used to modify alumina particles for the first time. Alumina particle-stabilized foams were prepared by mechanical agitation of suspensions with solid loading of 8 wt%~40 wt%. The wet foams were dried at normal temperature and pressure and subsequently sintered at 1550 °C for 2 h and finally light weight alumina ceramic foams with density of 76~355 kg/m³ (namely porosity of 91.1%~98.1%) were prepared. Effects of pH value, cetyl sodium sulfate concentration and solid loading on the stability of alumina wet foams and properties of alumina ceramic foams were studied. Results show that stable wet foams can be prepared and the strength of dried foams is improved effectively by adding 0.2 wt%~1.0 wt% PVA.

Key words: ceramic foams; alumina; cetyl sodium sulfate; high porosity; polyvinyl alcohol

Corresponding author: Yang Jinlong, Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62773817, E-mail: jlyang@mail.tsinghua.edu.cn