

发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷结构与性能的影响

武令豪¹, 李翠伟¹, 田雪¹, 汪长安²

(1. 北京交通大学, 北京 100044)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 以 α - Al_2O_3 、 SiO_2 和 CaCO_3 为主要原料, 采用泡沫注凝法+无压烧结法制备了钙长石多孔陶瓷。通过调控发泡剂浓度获得不同气孔结构的多孔陶瓷样品。采用 XRD, SEM 分析了样品的物相组成和显微结构, 测试了制备材料的气孔率、体积密度、抗压强度等性能。探究了发泡剂浓度对制备材料的显微结构与性能的影响。结果表明, 在相同烧结温度下, 发泡剂浓度对制备材料的物相组成影响不大。随着发泡剂浓度的增大, 气孔率先增加后缓慢下降, 中位孔径先增大再减小后再增大, 而抗压强度呈先下降后增加趋势; 在发泡剂浓度为 0.5~32 g/L 的范围内, 制备材料的气孔率为 82.14%~90.61%, 中位孔径为 70~130 μm , 抗压强度为 0.14~3.84 MPa。

关键词: 发泡剂; 钙长石; 泡沫注凝法; 气孔率; 抗压强度

中图分类号: TM285

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-147-04

比表面积大、体积密度小、热导率低是多孔陶瓷的特性, 同时多孔陶瓷又具有化学稳定性良好、耐高温、耐腐蚀等优良特性, 因此在隔热材料等方面的应用前景广阔, 尤其是在航天航空领域。对于可重复使用的航天器来说, 质轻、隔热性能更好、更耐高温的热防护系统是各国航天领域研究的方向^[1]。

钙长石体积密度小、导热系数低, 以它为基体的钙长石多孔材料是一种良好的轻质隔热材料^[1,2]。目前常采用以下方法制备钙长石多孔陶瓷: 添加造孔剂法^[3]、发泡法^[4]及泡沫注凝法^[3]等方法。顾幸勇^[3]等人采用添加造孔剂法制备出的钙长石多孔陶瓷密度为 0.52~0.87 g/cm^3 , 室温热导率为 0.16~0.22 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 抗压强度为 0.13~5.67 MPa。倪文等^[4]采用发泡法制备出的钙长石轻质耐火材料, 体积密度为 0.47 g/cm^3 , 800 $^\circ\text{C}$ 的导热系数为 0.17 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 抗压强度为 1.15 MPa。Li Cuiwei 等^[5]人采用泡沫注凝法制备出的钙长石多孔陶瓷体积密度为 0.24~0.83 g/cm^3 、真空热导率为 0.018~0.13 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、抗压强度为 0.556~10.09 MPa。对比发现, 采用泡沫注凝法制备的材料除具有更宽的性能范围外, 还具有更高的强度和更低的热导率。

泡沫注凝法是由 Sepulveda 等^[6]提出的将凝胶注模成型与机械发泡相结合的制备多孔陶瓷新方法。此方法工艺简单, 可通过调控发泡的体积来控制气孔率、气孔形状及尺寸, 以获得优异的综合性能^[7]。就机械

发泡而言, 发泡剂的浓度是影响发泡体积的重要因素, 在前人的研究中也确实发现发泡剂浓度对多孔陶瓷的结构与性能有显著的影响^[8]。而就发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷结构与性能的影响的研究还不够全面。

本实验选定浆料初始固相含量为 25%(体积分数)的钙长石多孔陶瓷作为研究对象, 以十二烷基硫酸钠作为发泡剂, 通过改变其浓度制备了一系列试样, 结合 X 射线衍射分析、扫描电镜观察、孔径分布分析、气孔率及抗压强度测试, 研究了十二烷基硫酸钠的浓度对钙长石多孔陶瓷组分、结构与性能的影响规律。

1 实验

钙长石的主要原料采用 α - Al_2O_3 (粒度 ≤ 300 nm, 北京博宇高科新材料技术有限公司)、 SiO_2 (粒度 ≤ 4 μm , 上海凤陈有限公司) 和 CaCO_3 粉 (粒度 ≤ 0.8 μm , 阿拉丁)。丙烯酸胺 (AM)、聚丙烯酸铵和 N,N' -亚甲基双丙烯酸胺 (MBAM) 分别作为单体、分散剂和交联剂。过硫酸铵 (APS)、 $\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}'$ -四甲基乙二胺 (TEMED) 和十二烷基硫酸钠分别为引发剂、催化剂和发泡剂。稳泡剂为十二醇, 溶剂为去离子水。

采用泡沫注凝法制备钙长石多孔陶瓷的坯体, 首先是预混液的配置, 将一定量的单体、交联剂和分散剂溶解到去离子水中; 其次将按设计称量好的陶瓷粉体加入到预混液中球磨混合 18 h; 球磨结束在浆料中加入一

收稿日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51472023)

作者简介: 武令豪, 男, 1991 年生, 博士生, 北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京 100044, 电话: 010-51687277, E-mail: 16116339@bjtu.edu.cn

定量的发泡剂和稳泡剂进行快速机械搅拌发泡;在搅拌转速为3000 r/min搅拌10 min后加入催化剂,保持转速不变,继续搅拌5 min后加入引发剂,搅拌均匀后注入模具;室温固化后脱模,将脱模后的湿坯体进行微波干燥。将干燥后的坯体置于箱式炉中排胶并烧结,烧结温度1400 °C,保温时间为5 h。工艺流程如图1所示。

为了研究发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷结构与性能的影响,设计浆料中发泡剂浓度分别为 0.5、1、2、4、8、10、16、32 g/L。为了保证所有试样的凝胶时间相同,不同发泡剂浓度所需的催化剂和引发剂略有不同,而其他工艺过程均相同。

采用基于阿基米德定律的煮沸法测量烧结试样的体积密度及开口气孔率;采用X射线衍射分析仪(D8ADVANCE A25型,德国布鲁克)进行物相分析;采用扫描电子显微镜(SSX550型,日本岛津)观察显微结构和分析组成;孔径分布采用压汞仪(Atuo Pore IV 9510,中国)进行测量;采用万能材料试验机(WDW-100E,中国)测定抗压强度,试样尺寸为 ϕ 20 mm \times 20 mm。每个性能均对至少3个试样进行测试,取平均值为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

分析图2试样的XRD图谱发现,不同发泡剂浓度获得试样的衍射图谱中均只有钙长石的衍射峰,而且不同试样的衍射图谱几乎相同。这说明以 α -Al₂O₃、SiO₂和CaCO₃为主要原料,在1400 °C/5 h的工艺条件下可以

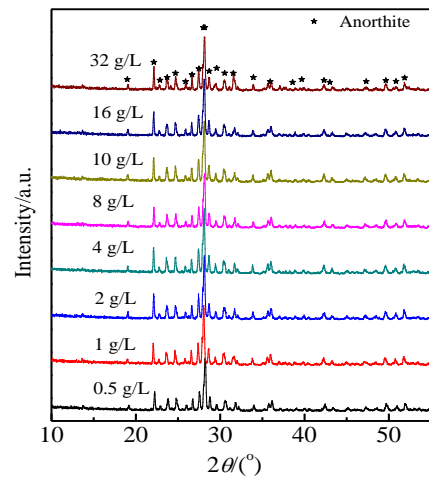


图 2 不同发泡剂浓度制备的钙长石多孔陶瓷的XRD图谱
Fig.2 XRD patterns of porous anorthite ceramics prepared with different foaming agent concentrations

获得高纯钙长石多孔陶瓷;这也说明发泡剂浓度的改变对钙长石的合成、钙长石晶粒的形成与生长几乎没有影响。由此,在所有的发泡剂浓度下均可以获得纯相的钙长石多孔陶瓷,这有利于研究发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷结构和性能的影响。

2.2 显微结构分析

图 3 是不同浓度发泡剂制备的钙长石多孔陶瓷的SEM照片。由图 3 可以看出,不同发泡剂浓度制备的钙长石多孔陶瓷气孔均呈网状结构分布,以发泡所形成的球形气孔为主。对比图 3a 至 3h 还可以发现,发泡剂浓度对球形孔径有显著影响。发泡剂浓度从 0.5 g/L 增加到 4 g/L,制备试样的球形气孔尺寸明显减小。而当发泡剂浓度再逐渐增大到 32 g/L 时,球形气孔反而又逐渐增大。仔细观察发现,发泡剂浓度对球形气孔壁的厚度及气孔结构也有明显影响(见图 4)。随着发泡剂浓度的增加,球形气孔的厚度逐渐减小。在高倍下观察发现,在低发泡剂浓度的试样中,球形气孔孔壁上钙长石晶粒之间存在较多的细小空隙,这些细小空隙应该是由颗粒堆积或者有机物的排除所导致的。随着发泡剂浓度的增加,球形气孔壁上的小空隙逐渐减少且尺寸逐渐变小,这说明孔壁上钙长石晶粒之间结合越来越好。

2.3 孔径分布

由图 5 不同浓度发泡剂制备试样的孔径分布可以看出,随着发泡剂浓度的升高,钙长石多孔陶瓷的中位孔径总体呈现出先降低后升高的趋势,这与 SEM 观察结果相一致。图中曲线下的面积可反映试样中的气孔数

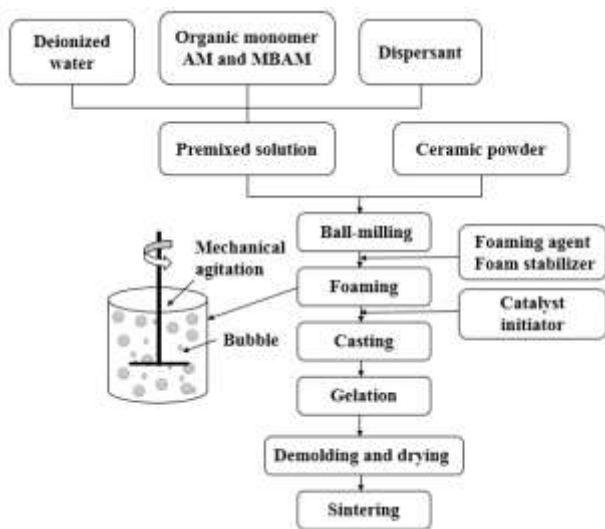


图 1 泡沫注凝法制备多孔陶瓷工艺流程图

Fig.1 Flow chart for preparing porous ceramics by foam-gelcasting method

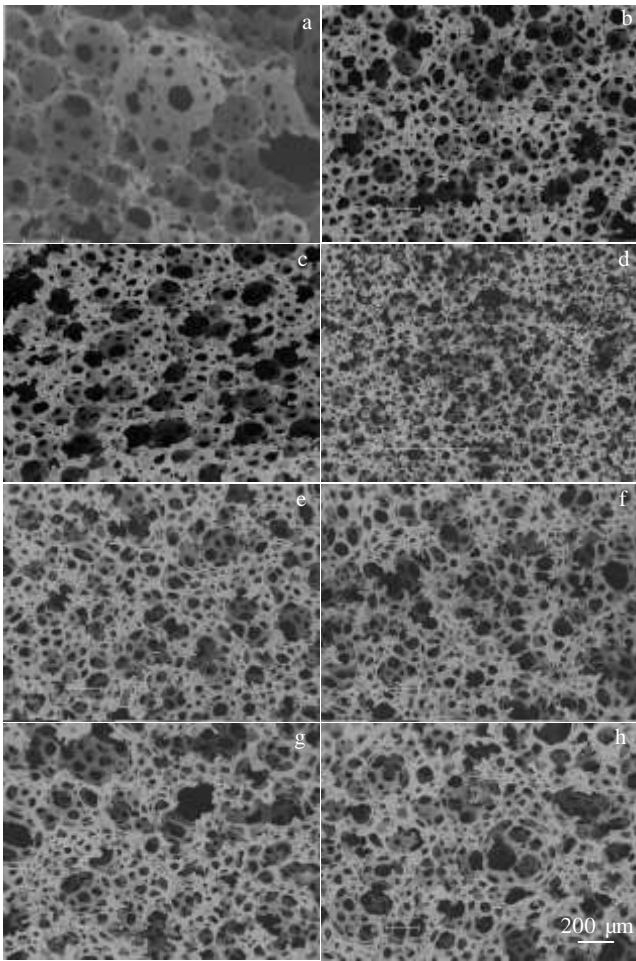


图 3 不同发泡剂浓度制备的钙长石多孔陶瓷的SEM照片
 Fig.3 SEM images of porous anorthite ceramics prepared with various foaming agents concentrations: (a) 0.5 g/L, (b) 1 g/L, (c) 2 g/L, (d) 4 g/L, (e) 8 g/L, (f) 10 g/L, (g) 16 g/L, and (h) 32 g/L

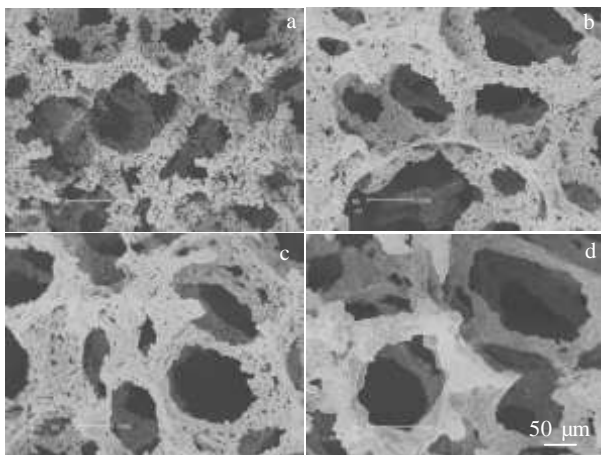


图 4 不同发泡剂浓度制备的钙长石多孔陶瓷的放大SEM照片
 Fig.4 Magnified SEM images of porous anorthite ceramics prepared using with various concentration with different foaming agent concentrations: (a) 4 g/L, (b) 8 g/L, (c) 10 g/L, and (d) 32 g/L

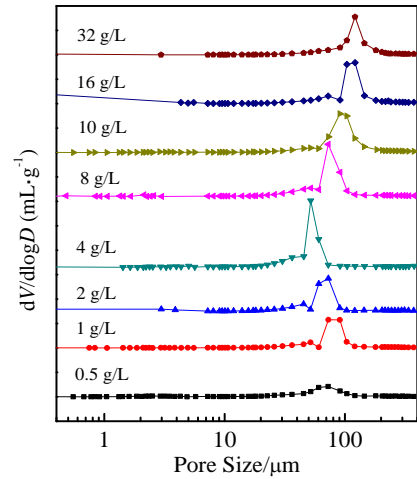


图 5 不同发泡剂浓度制备的钙长石多孔陶瓷的孔径分布图
 Fig.5 Pore size distribution of porous anorthite ceramics prepared with different foaming agent concentrations

量，由图中也可以得出其与 SEM 结果相同的结论。从图中还可以看出，当发泡剂浓度变化从 0.5 g/L 至 32 g/L 时，制备的试样的中位孔径尺寸在 70~130 μm 之间变化。

2.4 气孔率和抗压强度

图 6 显示的是发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷抗压强度与气孔率的影响曲线。由图 6 可以看出，随着发泡剂浓度的升高，钙长石多孔陶瓷的气孔率由82%上升到91%左右，随后气孔率的变化不大。并且可以看出，随着发泡剂浓度的升高，钙长石多孔陶瓷的强度开始时是一个逐渐降低的过程。发泡剂浓度高于4 g/L之后，材料的强度出现了升高的现象，发泡剂浓度在4~10 g/L

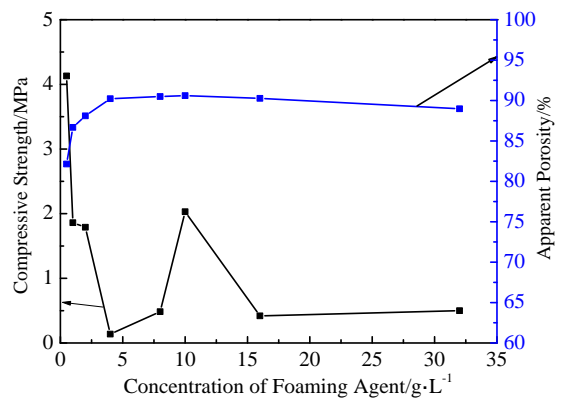


图 6 发泡剂浓度对钙长石多孔陶瓷抗压强度与气孔率的影响曲线
 Fig.6 Compressive strength and apparent porosity of porous anorthite ceramics as a function of concentration of foaming agent

之间,对应的材料的强度不断升高,但气孔率却没有变化,尤其是发泡剂浓度在10 g/L时对应的材料的强度达到了一个新的峰值。分析原因,从显微结构来看,当发泡剂浓度在10 g/L时,对应的材料的孔壁上晶粒的结合越来越紧密,导致了材料的强度也就越高。

3 结 论

1) 采用泡沫注凝法可以制备气孔率为82%~90%的钙长石多孔陶瓷。

2) 钙长石多孔陶瓷的气孔率在发泡剂浓度为0.5~10 g/L时呈上升趋势,而在10~32 g/L时略微下降。

3) 钙长石多孔陶瓷的中位孔径随发泡剂浓度的增加总体上呈现先减小后升高的趋势。

4) 随发泡剂浓度的增加,球形气孔壁逐渐变薄,气孔壁上小空隙逐渐减少。

5) 随着发泡剂浓度的增加,抗压强度呈较复杂的变化趋势,在发泡剂浓度为10 g/L时气孔率达到90%时抗压强度仍能达到2 MPa左右。

6) 通过调控发泡剂浓度可以实现对钙长石多孔陶瓷气孔结构与性能的调控。

参考文献 References

- [1] Lin Yamei(林亚梅), Li Cuiwei(李翠伟), Wang Chang'an(汪长安). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2011, 10(26): 1095
- [2] Li Cuiwei, Bian Chao, Han Yao *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2016, 36(3), 761
- [3] Gu Xingyong(顾幸勇), Ma Guanghua(马光华). *Journal of Ceramics*(陶瓷学报) [J], 1998, 19(3): 144
- [4] Ni Wen(倪文), Liu Fengmei(刘凤梅), Li Cuiwei(李翠伟). *Contributions to Geology and Mineral Resources Research* (地质找矿论丛)[J], 1998, 13(2): 1
- [5] Han Yao, Li Cuiwei, Bian Chao *et al. J Eur Ceram Soc* [J], 2013, 33(14): 2573
- [6] Sepulveda P, Binner J G P. *J Eur Ceram Soc*[J], 1999, 19(12): 2059
- [7] Kim Hyunjung, Lee Sanghun, Han Yoseop *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2009,113:441
- [8] Li Cuiwei(李翠伟), Yang Fengkun(杨凤坤), Han Yao(韩耀) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S1B): 931

Effects of Foaming Agent Content on Structure and Properties of Porous Anorthite Ceramics

Wu Linghao¹, Li Cuiwei¹, Tian Xue¹, Wang Chang'an²

(1. Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

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

Abstract: Using α -Al₂O₃, SiO₂ and CaCO₃ as raw materials, porous anorthite ceramics were fabricated by a foam-gelcasting and pressureless sintering method. By adjusting the foaming agent concentration, porous ceramics with different pore structures could be obtained. XRD was used to analyze phase composition of prepared samples. The microstructure was observed by SEM and some properties such as the porosity, bulk density, and compressive strength were tested. The influences of the concentration of foaming agent on the microstructure and properties of samples were also studied. The results show that the concentration of foaming agent has little effect on the phase composition. While the porosity and pore structure are significantly affected by the concentration of foaming agent. The compressive strength is also obviously influenced. By adjusting the concentration of foaming agent in the range of 0.5~32 g/L, single phase porous anorthite ceramics can be fabricated with a compressive strength of 0.14~3.84 MPa and a porosity of 82.14%~90.61%.

Key words: foaming agent; anorthite; foam-gelcasting method; porosity; compressive strength

Corresponding author: Li Cuiwei, Ph. D., Professor, School of Mechanical and Electronic Control Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, P. R. China, Tel: 0086-10-51685554, E-mail: cwli@bjtu.edu.cn