凝胶注模工艺制备莫来石泡沫陶瓷

苏 鹏^{1,2},郭学益¹,冀树军^{1,2}

(1. 中南大学冶金科学与工程学院,长沙 410083; 2. 包头铝业集团有限责任公司,包头 014046)

摘 要:采用凝胶注模工艺,在陶瓷浆料发泡的基础上,通过有机单体的原位聚合固化制备莫来石泡沫陶瓷.研究了工 艺条件对纯单体溶液、发泡和未发泡悬浮浆料等不同体系聚合反应的影响.聚合反应过程的温度变化曲线分析表明, 单体溶液或浆料的 pH 值、初始温度和组成对其聚合反应有显著影响.制备的泡沫陶瓷为开孔贯通泡沫体,体积密度为 理论密度的 8%~40%,气孔率可达到 90%以上,平均孔径范围和孔径分布范围分别为 50~300 μm 和 30~800 μm.显微结 构分析表明,泡沫陶瓷平均孔径和孔径分布取决于聚合反应引发时间和泡沫陶瓷体积密度.

关键词:泡沫陶瓷;莫来石;凝胶注模;引发时间;平均孔径

中图分类号: TQ174.15 文献标志码: A 文章编号: 0493-2137(2008)12-1492-06

Preparation of Mullite Foam Ceramics by Gelcasting

SU Peng^{1,2}, GUO Xue-yi¹, JI Shu-jun^{1,2}

(1.School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;2. Baotou Aluminium Group Co Ltd, Baotou 014046, China)

Abstract: Gelcasting process, based on the foaming of aqueous ceramic suspension and subsequent solidification of the structure by in-situ polymerization of organic monomers, was introduced in the research for the preparation of mullite foam ceramics. Parameters affecting the kinetics of different polymerization systems were investigated in systems containing the separate components of a ceramic solution, formed or unformed. Analysis of the temperature curves reveals that the onset of polymeric reactions is apparently affected by pH value, initial temperature and composition. The resulting foam ceramics consisted of a highly interconnected network of spherical cells with density 8%—40% of theoretical value and porosity above 90%. The mean pore size and its distribution of sintered foam ceramics were dependent both on the induction time of polymerisation and the bulk density of the specimen, and ranged from approximately 50 to 300 µm and 30 to 800 µm respectively.

Keywords: foam ceramics; mullite; gelcasting; induction time; mean pore size

凝胶注模工艺由美国橡树岭国家实验室于 1992 年开发成功,具有设备简单、可成型复杂零件和成本 低廉等优点,受到了学术界和工业界的广泛关注,目 前已被广泛应用于 Al₂O₃、ZrO₂、SiC 和 Si₃N₄等致密 高性能结构陶瓷的制备^[1].近年来,一些学者^[2-5]开始 研究利用凝胶注模工艺制备泡沫陶瓷的新方法,采用 这种方法制备的泡沫陶瓷孔隙率可达 95%,且与其他 传统方法(有机前驱体浸渍法、添加造孔剂法、发泡 反应法等)相比,力学强度得到显著提高. 铝熔体净化处理技术是提高铝材性能的关键,其 研究和开发已成为世界各国冶金、熔铸工作者十分关 注的课题.多孔泡沫陶瓷特有的高比表面积、高渗透 性、轻质和低热导率等特性,使其适用于作熔融金属 过滤器.目前,在铝熔体的单一净化过滤和复合净化 技术中,Al₂O₃、ZrO₂等泡沫陶瓷过滤器已得到广泛 应用^[2].低膨胀莫来石陶瓷具有优异的抗热震性能, 虽然在用作高温工程结构材料和制备多孔陶瓷方面 已获得广泛应用,但未见用于制备高温金属熔体净化

收稿日期: 2008-03-13; 修回日期: 2008-08-18.

基金项目:中国铝业公司 2007 年科技基金资助项目(2007KJA08);包头市科技局 2006 年重点产学研项目(2007Q1005).

作者简介:苏 鹏(1970—),男、博士、高级工程师、

通讯作者: 苏 鹏, supeng656@sohu.com.

过滤的泡沫陶瓷的研究报道. 笔者将凝胶注模工艺用 于莫来石泡沫陶瓷的制备,通过在悬浮浆料中加入有 机单体、起泡剂等添加剂,使陶瓷料浆发泡后发生原 位聚合固化而制备泡沫陶瓷,研究了浆料 pH 值和组 成、初始反应温度等工艺条件对聚合反应过程和泡沫 陶瓷显微结构的影响.

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用的莫来石粉体(美国 Alcoa 公司生产) 粒径主要为 0.3~0.5 μm,比表面积约为 9 m²/g.聚合 反应交联单体为丙烯酸铵(AM),分散剂为聚丙烯酸 铵(PAA-NH₄).聚合反应引发体系采用过硫酸盐-二 胺氧化还原体系,其中引发剂为过硫酸铵(APS),催 化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED),并采用 非离子表面活性剂 Triton X114(德国 Fluka Chemie GmbH 公司生产)作为浆料发泡剂.

1.2 实验过程

采用凝胶注模法制备莫来石泡沫陶瓷的工艺流 程如图 1 所示.首先,将莫来石粉体、分散剂和 30% (质量分数,下同)的丙烯酸铵单体溶液混合于去离 子水中制备成莫来石含量为.70%~75%的浆料,其中 丙烯酸铵单体含量均为 6.5%;然后,将该混合物浆料 置于聚乙烯球磨罐中球磨 15~30 min,使各组分充分 混合均匀制得稳定的悬浮浆料.最后,在剧烈搅拌浆 料的同时,加入含量为 0.38%的起泡剂 Triton X114 以产生泡沫,发泡过程在处于一定压力氮气氛的密闭 容器中进行,因为氧气的存在会抑制聚合反应的发 生^[5].聚合反应引发剂 APS 和催化剂 TEMED 的加入 量(相对于浆料量)分别为 7.1×10⁻⁵ mol/g 和 4.7× 10⁻⁵ mol/g.

实验中分别研究了丙烯酸铵单体溶液和陶瓷浆 料等不同体系的 pH 值、初始温度、组成等对聚合反 应的影响,其中 pH 值采用氨水和硝酸调节,初始温 度通过水浴调节在 5~45 ℃间变化.聚合反应过程中, 在反应体系中放置一根热电偶,以监测反应过程中反 应体系温度随时间的变化.由于温度变化速率与聚合 反应速率相关,因此可通过反应过程温度变化曲线 (放热曲线)了解聚合反应的效率^[6].图 2 为聚合反应 过程中典型的温度变化曲线.从温度变化曲线图中可 得到影响聚合反应的参数,包括引发时间 $t_{...}$ 最大温 度增加速率 $R_{p.max}$ 和温度变化曲线(从反应开始至最 高温度点)与时间坐标轴间的面积 A_{peak} .





Fig.1 Flow chart of preparation of mullite foam ceramics by in-situ polymerization of monomers



图 2 聚合反应过程中温度变化曲线和相应的温度变化速率 Fig.2 Temperature curve and the corresponding temperature increase rate during polymerization

聚合反应后,样品冷却至室温脱模,并在室温下 干燥 24 h 后于 120 ℃下干燥 3 h,再以 3 ℃/min 的速 率升温至 300 ℃,最后以 5 ℃/min 速率升温至 1 540 ℃保温 2 h 烧成,便得到莫来石泡沫陶瓷.

1.3 性能测试与表征

采用阿基米德原理测定试样的体积密度和孔隙 率.用日本 JEOM 生产的 JSM-6700F 型场致扫描电 子显微镜 (FE-SEM)观察试样的显微结构,并结合图 像分析软件获得泡沫陶瓷试样的平均孔径和孔径 分布.

2 实验结果分析

2.1 工艺条件对聚合反应的影响

2.1.1 pH 值的影响

图 3 (a) 为 pH 值对 30%的丙烯酸铵单体溶液和 固含量为 72%的悬浮浆料聚合反应引发时间 t_i 的影 响曲线,而图 3 (b) 为相应的 $R_{p,max}$ 和 A_{peak} 与 pH 值的 关系曲线. 溶液或浆料反应前的初始温度约为 19 °C. 由图可见, pH 值越大, 引发时间越短, 聚合反应速率加快(*R*_{p,max} 增大).本实验聚合反应过程释放热量与 *A*_{peak} 成正比, 而与聚合速率 *R*_{p,max} 成反比, 因此, 单体 转化为聚合物的转化率随聚合反应速率的增加而降 低.聚合反应时间延长导致的聚合物分子量和转化率 提高, 也证明了这一点^[6]. 另外, 引发剂分解速率过 大, 可能导致大量单体来不及参与反应.



图 3 单体溶液或发泡浆料 pH 值对聚合反应的影响 Fig.3 Influence of pH values of monomer solution and foamed suspension on polymerization

由图 3 还可看出,pH 值在酸性范围内变化对聚 合反应的影响比在碱性范围内变化更为显著,这一现 象表明引发剂对溶液中离子强度的变化较为敏感.由 图 3(a)可见,在酸性 pH 值范围内,聚合反应的引发 时间比碱性 pH 值范围内的引发时间长. 这可能是由 于在酸性催化条件下,过硫酸盐的分解并不能形成聚 合反应自由基,用来降低溶液 pH 值的酸所释放的 H⁺ 可能和过硫酸根 S₂O₈²⁻结合,形成对聚合反应的发生 不起作用的中间化合物.因此,部分引发剂被消耗于 中间产物的形成,而中间产物并不能促进聚合反应的 发生或仅在聚合反应的后期表现出一定的活性[7],低 pH 值条件下体系聚合反应速率 R_{p,max} 的降低和引发 时间的增加可由此得到解释. 但采用 pH 值低的陶瓷 浆料制备泡沫陶瓷可能对聚合反应造成不利影响,因 为聚合反应速率过低和引发时间过长可能恶化聚合 网络结构,并进一步降低泡沫陶瓷的力学强度^[8].

2.1.2 初始反应温度的影响

丙烯酸铵单体溶液和浆料 pH=6.9 时,由不同初始温度 T 下聚合反应温度变化曲线得到的引发时间见图 4(a),图 4(b)为相应的 R_{p.max}.由图可见,体系初始温度对其聚合反应过程有着重要影响,随着初始温度的提高,引发时间缩短,聚合反应速率提高.这是由于温度的增加可提高引发剂的分解率,从而产生大量的自由基,促进聚合反应的发生.同时,温度的提高有利于降低浆料的黏度,可以促进单体和生长链在浆料中的扩散^[9].



图 4 初始温度对纯单体溶液、发泡和未发泡 浆料聚合反应的影响

Fig.4 Influence of initial temperature on polymerization of pure monomer solution, foamed and unfoamed mullite suspensions

研究表明,引发时间的对数与反应体系的初始温度成反比.它们之间的关系可采用 Arrhenius 方程^[10]表示为

$$t_{i} = t_{0} e^{E_{a}/RT}$$

式中: t₀为常数; R 为摩尔气体常数; E_a为自由基产 生的活化能.因此,根据实验数据进行拟合,得到纯单 体溶液聚合反应的诱发过程,可表示为

$$t_i=3.92 \times 10^{-15} e^{89k/RT}$$
 (1)
式中 k 为玻耳兹曼常数.

对应的发泡浆料和未发泡浆料的引发时间可分 别表示为

$$t_{i} = 2.81 \times 10^{-75} e^{423k/RT}$$
(2)

 $t_i = 2.54 \times 10^{-17} e^{97k/RT}$ (3)

根据这 3 个关系式可得到 3 个不同体系的活化 能 Ea 的数值,活化能反应了反应物为发生聚合反应 所必须克服的能量势垒,单体溶液和未发泡悬浮液的 活化能相近,分别为 89 kJ/mol 和 97 kJ/mol,这和文 献[10]报道的结果一致. 与仅采用一种化合物作为引 发剂相比,采用氧化还原引发体系的一个重要特点是 可降低自由基形成的活化能,如在丙烯酰铵单体的聚 合反应过程中,单一APS的热解活化能为150 kJ/mol, 而 APS-TEMED 氧化还原体系的 Ea可降至 70 kJ/mol 左右[11]. 但必须指出的是,虽然纯单体溶液和未起泡 悬浮液的活化能 E_a相近,但这并不表明两体系的聚 合反应的引发和发生有着相同的机理,将固体粉末和 其他聚合物引入到单体溶液体系后,有可能改变聚合 反应的机理.由式(3)可见,发泡浆料的聚合反应引 发的活化能要比上述两种体系高得多,达到 423 kJ/mol. 这表明由于浆料中大量泡沫的产生,导致体 系中自由基生成的能量势垒提高,即活化能 Ea 增大, 从而增加了聚合反应发生的难度.这可能是由于浆料 泡沫化后黏度增大而引起的.

不同体系聚合反应引发时间的差异也常采用 "笼子"效应来解释^[12].由于氧化剂和还原剂组成 的氧化还原体系可成对地产生自由基,在溶剂分子的 作用下,这两种自由基碎片在来不及扩散至"笼子" 外和单体反应并引发聚合反应前,便可被局部捕俘, 并重新结合.自由基通过扩散逃离"笼子"的速率取 决于体系黏度.因此,发泡浆料黏度的提高意味着气 泡间液膜可强化这种"笼子"效应,并限制了聚合物 网络的扩展路径.

总之,上述结果表明体系初始温度可改变单体溶 液、发泡和未发泡陶瓷悬浮液的聚合反应速率.但对 于发泡悬浮液,较小的温度变化也可显著地改变聚合 反应速率和引发时间,这对于泡沫陶瓷的制备非常重 要,因为泡沫体固化过程需严格控制以优化泡沫体的 结构.

2.1.3 悬浮浆料组成的影响

图 5 为不同组成的单体溶液或陶瓷浆料(见表 1)聚合反应过程中温度及对应的 t_i 和 R_{p.max} 变化曲 线,其中所有体系的 pH=6.9,初始温度约为 20 ℃.图 中,溶液组成由 S₁ 变化到 S₂,即单体溶液被稀释后, 引发时间明显延长.这可能是由于稀释后,反应物在 溶液中更为分散,因此自由基通过扩散到达单体或生 长链所需通过的路径延长,从而延迟了聚合反应的发 生,降低了聚合反应速率.然而,当溶液或浆料组成从 S₂ 变化到 S₅,体系的引发时间不断减小,但聚合反应 过程中不同体系的最高温度和 R_{p.max} 没有出现明显变 化.这可能是由于粉末颗粒和分散剂大分子为自由基 形成和聚合反应增殖提供了额外的表面能,它们在聚 合反应过程中充当了成核位置.这一机理也曾被用来 解释存在杂质的单体溶液的聚合反应行为^[13].

从图 5 可见,当体系组成从 S_4 变化到 S_5 ,即增加 固体颗粒含量后,聚合反应速率 $R_{p,max}$ 稍有增加,这 可能是由于颗粒含量的提高,增加了生长链的物理缠 结程度,从而促进了聚合反应的进行^[14].



图 5 不同体系的温度变化曲线和相应的 t_i和 R_{p,max} Fig.5 Temperature curves and the corresponding t_i and R_{p,max} of different solutions

表 1 不同单体溶液或浆料组成

Tab.1 Composition of different monomer solutions or suspensions

试样 编号	30%单体溶液/ g	水/g	分散剂/g	莫来石悬浮液/ g
S_1	15			_
S_2	15	3.0		
S_3	15	3.0	1.25	_
S_4	15	3.0	1.25	32.5
S ₅	15	3.0	1.25	60

2.2 泡沫陶瓷的显微结构

泡沫陶瓷的显微结构对其性能和应用有着重要 影响,其中泡沫陶瓷的平均孔径及孔径分布是决定泡 沫陶瓷应用潜力的重要因素.高温金属熔体净化应用 泡沫陶瓷必须具备开孔且气孔贯通的特点,并且气孔 开口尺寸决定了流体的渗透性[15].本文中采用凝胶注 模工艺制备的泡沫陶瓷烧结体体积密度为理论密度 3.17 g/cm3 的 8%~40%, 气孔率可达到 90%以上. 烧结 后体积密度为理论密度 13.2%的泡沫陶瓷,其泡沫孔 径分布与聚合反应引发时间 t 的关系如图 6 所示.可 见,当t = 40 s,即聚合反应在泡沫产生后 40 s 开始 时,产生的泡沫不至于发生过度的膨胀,因此,泡沫可 保持初始的结构及孔径分布.此时,泡沫的孔径分布 较窄,为 50~350 um. 当 ti =120 s 时,泡沫的平均孔径 明显增大,孔径分布也变宽,气孔窗口尺寸也相应增 大. 应避免在泡沫膨胀的后期才发生聚合反应, 因为 泡沫膨胀导致的泡沫孔壁的破裂面产生的缺陷,会降 低泡沫陶瓷的强度. 另外,引发时间过长,会导致泡 沫孔径分布变宽目难以控制,不适合于大孔径泡沫陶 瓷的制备.





烧结泡沫陶瓷的密度对其显微结构也有重要影 响,如图 7 所示,由图 7(a)和图 7(b)可见,泡沫陶瓷 显示出球形的孔室而没有特别的取向,因此泡沫体为 各向同性.随着泡沫陶瓷密度的提高,泡沫孔径和孔 窗口尺寸不断减小,而骨架变厚.高体积密度的泡沫 陶瓷几乎为闭孔结构(见图 7(c)),气孔的连通性几 乎为零.如果密度继续增大,泡沫骨架进一步变厚.研 究结果表明,对于莫来石含量为 70%~75%的浆料制 备的泡沫陶瓷烧结体,随着密度的变化,其平均孔径 范围为 50~300 µm, 而孔径分布范围为 30~800 µm, 且低密度泡沫体具有更大的孔径.泡沫孔径和泡沫骨 架厚度的变化是受泡沫化工艺条件直接影响的结 果.悬浮浆料泡沫化程度越高,泡沫间液膜厚度越小, 并且由于液体的快速排除,易引起气泡的迅速膨胀, 导致烧结后的泡沫体骨架变细,而泡沫孔径和孔开口 的尺寸增大,泡沫陶瓷的渗透性也相应提高.



±a±10%



(b)15%





3 结 论

(1)通过悬浮浆料泡沫化后进行原位聚合反应, 可形成稳定的泡沫并制备高孔隙率泡沫陶瓷。

(2)单体溶液或浆料的 pH 值、初始温度和组成 等工艺条件对聚合反应过程有显著的影响.若 pH 值 增大、初始温度提高,则引发时间缩短,聚合反应速率 加快.

(3) 浆料固体颗粒含量的提高,增加了生长链的物理缠结程度,从而促进了聚合反应的进行.对于 莫来石含量为 70%~75%的浆料制备的泡沫陶瓷,随 着密度的变化,其平均孔径范围和孔径分布范围分别 为 50~300 μm 和 30~800 μm,且低密度泡沫体具有更 大的孔径.

参考文献:

[1] 晏伯武.凝胶注模成型工艺的研究[J].中国陶瓷, 2006,42(2):8-11.

Yan Bowu. Study on the development of gelcasting technique of ceramic materials [J]. *Chinese Ceramics*, 2006,42(2):8-11 (in Chinese).

- Taslicukur Z.Balaban C, Kuskonmaz N. Production of ceramic foam filters for molten metal filtration using expanded polystyrene [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27 (2/3):637-640.
- [3] Miao X, Hu Y, Liu J, et al. Porous calcium phosphate ceramics prepared by coating polyurethane foams with calcium phosphate cements [J]. *Materials Letters*, 2004, 58 (3/4): 397-402.
- [4] Ortegal F S, Valenzuela F A O, Scuracchio C H, et al. Alternative gelling agents for the gelcasting of ceramic foams [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23 (4): 75-80.
- [5] Sepulveda P. Synthesis of Cellular Ceramics Synthesised by Gel Casting of Foams [D]. Nottingham: School of Material Science and Engineering, University of Nottingham, 1996.
- [6] Zhu S P, Hamiliec A. Kinetics of polymeric network synthesis via free-radical mechanisms—Polymerization

and polymer modification [J]. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1992, 63 (3): 135-182.

- [7] Bovey F A, Kolthoff I M, Medalia A I, et al. *High Polymers IX* [M]. New York: Interscience Publishers, 1955.
- [8] Ortega F S, Sepulveda P, Pandolfelli V C. Monomer systems for the gelcasting of foams [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22 (9/10): 1395-1401.
- [9] Sandler S R, Karo W. *Polymer Synthesis* (Vol.1) [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [10] Elias H G. Macromolecules 2: Synthesis and Materials [M]. London: Plenunm Press, 1984.
- [11] Ganesh I, Jana D C, Shaik S, et al. An aqueous gelcasting process for sintered silicon carbide ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89 (10): 3056-3064.
- [12] Odian G. *Principles of Polymerization* [M]. Hoboken: John Wiley and Sons, 1991.
- [13] Schildknecht C E, Skeist I. *High Polymers XXIX* [M]. New York: Interscience Publishers, 1977.
- [14] Jenkins A D, Ledwith A. Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry [M]. New York: Wiley-Interscience, 1974.
- [15] Luyten J,Mullens S,Cooymans J,et al. New processing techniques of ceramic foams [J]. Advanced Engineering Materials, 2003,5 (10): 715-718.