

溶胶凝胶法制备莫来石纤维及莫来石晶化的动力学研究

谭宏斌^{1,2}, 杨建锋¹

(1. 西安交通大学材料科学与工程学院, 710049, 西安; 2. 陕西理工学院材料科学与工程学院, 723003, 陕西汉中)

摘要: 以异丙醇铝、硝酸铝和正硅酸乙酯为原料, 通过溶胶凝胶法制备了可纺的莫来石前躯体溶胶, 异丙醇铝和硝酸铝的最佳摩尔比为 4 : 1. 凝胶纤维在 1 200 °C 煅烧 1 h, 得到了表面光滑、直径均匀的莫来石纤维. 采用 Kissinger 方程和 Ligerio 方程计算, 得到莫来石晶化的活化能分别为 993.5 kJ/mol 和 1 014.2 kJ/mol.

关键词: 莫来石; 溶胶凝胶法; 纤维; 活化能

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)11-0043-04

Preparation and Mullitization Kinetics of Mullite Fibres via Sol-Gel Process

TAN Hongbin^{1,2}, Yang Jianfeng¹

(1. School of Material Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong, Shaanxi 723003, China)

Abstract: Spinnable mullite precursor sols were prepared by sol-gel process from an aqueous solution of aluminum nitrate, aluminum isopropoxide and tetraethylorthosilicate. A 4 : 1 molar ratio of aluminum isopropoxide and aluminum nitrate was optimized to obtain spinnable precursor sols for fibres synthesis. The mullite fiber was obtained with smooth surface and uniform diameter after calcination at 1 200 °C for one hour. The active energy of mullite crystallization is 993.5 kJ/mol and 1 014.2 kJ/mol by the calculation of Kissinger equation and Ligerio equation, respectively.

Keywords: mullite; sol-gel process; fibre; active energy

莫来石为硅铝酸盐矿物, 其晶体结构是由 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体沿 c 轴无序排列组成双链, 双链间由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接. 莫来石纤维由莫来石多晶或单晶组成, 具有高的弹性模量、抗蠕变性、抗热冲击性和高温强度, 化学稳定性好, 能在 1 000 °C 以上抵抗熔融金属和非氧化物的浸蚀, 在高温氧化条件下具有良好的稳定性和力学性能, 并且具有较低的热导率和优良的电绝缘性^[1]. Schmucker 等人^[2]研究发现, 在 1 500 °C 以下多晶莫来石纤维的晶粒不发生长大. 连续莫来石纤维被广泛用于高温结构材料和绝热绝缘材料^[3], 因此对连续莫来石纤维的研究具有重要的意义.

制备连续莫来石纤维的方法主要有熔融法和湿化学法. 熔融法工艺简单, 比较容易得到单晶纤维,

但熔融温度较高, 因而能耗高, 对设备要求也较高. 湿化学法有淤浆法和溶胶凝胶法, 前者烧结温度高, 纤维成分不均匀, 力学性能较差^[4-5], 而后的反应温度较低(比前者低 400~600 °C^[6]), 纤维的纯度和均匀度较高. 因此, 采用溶胶凝胶法制备莫来石纤维已成为发展趋势.

本文以异丙醇铝、硝酸铝和正硅酸乙酯为原料, 不使用任何纺丝助剂, 用溶胶凝胶法制备了连续莫来石纤维, 并对莫来石晶化的动力学进行了研究.

1 实 验

1.1 化学试剂和设备

化学试剂: 异丙醇铝(化学纯, $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$), 国药集团化学试剂有限公司生产; 硝酸铝(分析纯,

Al(NO₃)₃ · 9H₂O),西安化学试剂厂生产;正硅酸乙酯(分析纯,C₈H₂₀O₄Si),天津市科密欧化学试剂有限公司生产.

实验设备:DX-2500 型 X 射线衍射仪(Cu Kα,扫描速率为 0.05 (°)/s),丹东方圆仪器有限公司生产;JSM-6390LV 型扫描电镜,日本电子株式会社(JEOL)生产;SDT Q600 型 DSC/TG 分析仪,美国 TA 仪器公司生产.

1.2 实验

在蒸馏水中加入硝酸铝(AN),用磁力搅拌器搅拌至硝酸铝全部溶解,加入一定量的异丙醇铝(AIP)再搅拌 30 min,然后根据莫来石(3Al₂O₃ · 2SiO₂)的化学计量式加入正硅酸乙酯(TEOS)并连续搅拌 4 h,得到透明的莫来石前驱体溶胶.将溶胶在 60 ℃水浴中浓缩 10 h,得到可纺的溶胶.将玻璃棒浸入溶胶中再缓慢向上提起,拉制出凝胶纤维.将凝胶纤维在 60 ℃烘箱中干燥 24 h 后,在箱式炉中进行煅烧(在设定温度保温 1 h,升温速率为 2 ℃/min).用 XRD 检测煅烧纤维的物相,用 SEM 观察其微观形貌,并用 DSC/TG 分析仪对凝胶纤维的热行为进行分析.

2 结果与分析

2.1 莫来石纤维的测试结果

用异丙醇铝和硝酸铝作为铝源,正硅酸乙酯作为硅源,2 种铝源的配比对溶胶可纺性有重要影响(见表 1).从表 1 可以看出,随着硝酸铝含量的增加,溶胶可纺性能下降.异丙醇铝和正硅酸乙酯在酸性条件下发生水解和缩聚反应,生成含 Si—O—Si、Al—O—Al 和 Al—O—Si 无机高分子链结构的溶胶,使溶胶具有可纺性^[7].随着异丙醇铝含量的降低,无机高分子链减少,溶胶不具备可纺性.因此,本实验选择异丙醇铝与硝酸铝的摩尔比为 4 : 1.

表 1 AIP 与 AN 不同配比对溶胶可纺性的影响

试样编号	$n(\text{AIP}) : n(\text{AN})$	溶胶颜色	溶胶可纺性
1	5 : 1	透明	好
2	4 : 1	透明	好
3	3 : 1	透明	较好
4	2 : 1	透明	不可纺

凝胶纤维的 DSC/TG(差示扫描热分析/热重分析)曲线示于图 1.从图 1 的 DSC 曲线可以看到:在 160 和 300 ℃左右出现了比较明显的强吸热峰,

相应的质量损失非常迅速和明显,前者主要是凝胶纤维中的结构脱水所致,后者主要由凝胶纤维中的有机物和硝酸盐分解脱除引起;在 500 和 983 ℃出现了比较明显的强放热峰,前者可能是因为有机物的燃烧所致^[8],后者为莫来石形成时的放热峰.从图 1 的 TG 曲线可以看到,从室温到 1 200 ℃,凝胶纤维的最终质量损失达 43%,但在 400 ℃前质量损失即已达 40%.因此,在煅烧纤维时,在 400 ℃前应防止升温太快,以使纤维中的气体缓慢排除,避免纤维开裂.在本实验中,先将凝胶纤维在 60 ℃烘箱中干燥 24 h,然后再进行煅烧,升温速率均为 2 ℃/min.

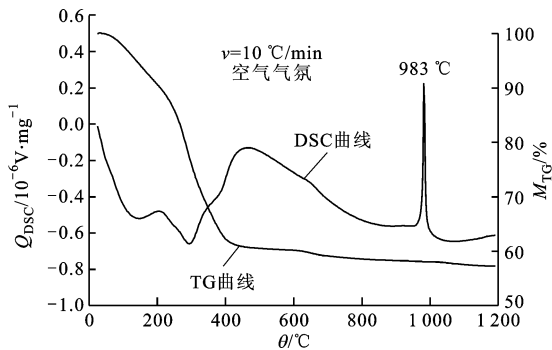


图 1 莫来石凝胶纤维的 DSC/TG 图谱

Okada 等人^[9]认为:要得到表面光滑的纤维,凝胶纤维在干燥和低温烧结时,需通过调整加热速率使纤维表面形成微孔,以便气体顺利排出,降低纤维表面的应力;通过降低纤维的直径,也有利于气体排出,使纤维不易开裂.Chen 等人^[7]认为,要得到表面光滑的纤维,主要途径是降低纤维直径和增加溶胶中固体组分的含量.

将凝胶纤维分别在 800、1 000、1 200 ℃下煅烧 1 h 后的 XRD 图谱示于图 2.从图 2 可以看出:在 800 ℃煅烧 1 h 后,XRD 图谱中没有衍射峰,试样为非晶相;在 1 000 ℃煅烧 1 h 后,试样有部分莫来石结晶,而在 1 200 ℃试样已完全莫来石化.

Song^[10]认为,在制备莫来石的前驱体中,当氧化铝和氧化硅为微米级的颗粒时,全部莫来石化的温度为 1 600~1 700 ℃,当硅与铝在分子水平混合时,全部莫来石化的温度为 1 000~1 100 ℃.Si-mendic 等人^[11]也认为,在较低温度下莫来石化时,溶胶中的硅与铝在分子水平混合,并有一 Al—O—Si—链生成.

莫来石前驱体凝胶纤维分别在 800、1 000 和 1 200 ℃煅烧后,试样的红外光谱见图 3,从中可以看出:1 636 cm⁻¹的吸收峰为羟基(其中包括自由

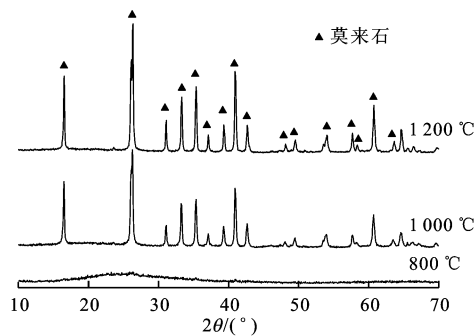


图 2 凝胶纤维在不同温度煅烧后的 XRD 图谱

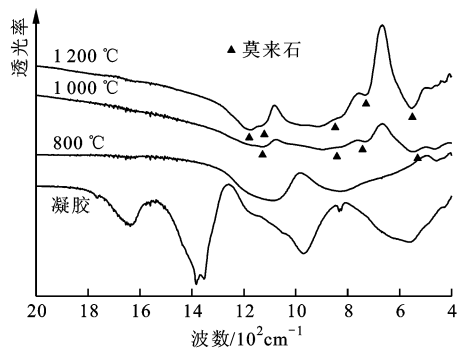


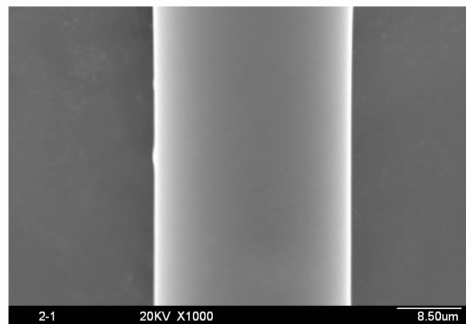
图 3 不同煅烧温度试样的红外光谱图

水、水合氧化物上的羟基以及氢键结合水)的弯曲振动峰; $1\,383\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 CH_2 、 CH_3 (异丙醇铝水解形成的有机基团)的弯曲振动峰; 970 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Al}-\text{O}$ 四面体的吸收振动峰, $\text{Al}-\text{O}$ 八面体的吸收振动峰位于 560 cm^{-1} 处; 830 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体的伸缩振动峰, 原本应该在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 四面体的振动峰偏移到了约 $1\,045\text{ cm}^{-1}$ 处, 这主要是因为凝胶中存在 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 键^[7]。

从 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后试样的红外光谱可以看出, 图谱中已没有羟基和有机基团的弯曲振动吸收峰, 表明有机物和水已完全挥发, 红外分析结论与 DSC 分析结论一致。

从 $1\,000$ 、 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后试样的红外光谱可以看出, 位于 $1\,100\sim 1\,200\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 AlO_4 和 SiO_4 的吸收峰, 位于 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 AlO_4 和 AlO_6 的吸收峰, 位于 730 cm^{-1} 处的吸收峰为 AlO_4 的吸收峰, 位于 550 cm^{-1} 处的吸收峰为 AlO_6 的吸收峰, 红外分析结论与 XRD 分析结论一致。

将凝胶纤维在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 后的 SEM 图示于图 4。纤维的直径为 $26\text{ }\mu\text{m}$, 表面光滑, 尺寸均匀, 保留了凝胶纤维较好的透明性。

图 4 凝胶纤维在 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后的 SEM 图

2.2 莫来石纤维晶化的动力学

用热分析研究物质反应的方法主要分为等温法和非等温法。非等温法(这里指恒速升温)是在线性升温条件下对固体物质的反应进行研究, 得到非等温曲线, 与等温法相比, 它的一条曲线可包含并代替多条等温曲线, 分析快速简便, 同时由于严格的等温实验实际上很难实现, 因此非等温法逐渐成为研究反应的常用方法^[12]。

用非等温方法计算莫来石反应的活化能, 可采用 Kissinger 方程^[13]

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{v}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln\phi + \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

式中: T_p 为放热峰峰顶温度; v 为升温速率; ϕ 为频率因子; E_a 为反应活化能; R 为普适气体常量。

对于相同的试样, $\ln\phi$ 、 E_a 、 R 都为恒定值, 根据式(1), $\ln(v/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 成线性关系, 由其斜率即可求出 E_a 的值。分别以 5 、 10 、 15 、 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热试样, 得到的 DSC 曲线如图 5 所示。以 $\ln(v/T_p^2)-(1/T_p)$ 作图(见图 6), 从曲线的斜率可得莫来石晶化的活化能 E_a 为 993.5 kJ/mol 。

用非等温方法求莫来石反应的活化能, 也可采用如下 Ligerio 方程^[14]

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln[k_0 f(x)] - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中: x 为莫来石晶化分数; $\ln(dx/dt)$ 为莫来石晶化速度; t 为有效时间; $k_0 f(x)$ 为与温度有关的常数。在式(2)中, $\ln[k_0 f(x)]$ 、 E_a 、 R 都为恒定值, 这样 $\ln(dx/dt)$ 与 $1/T$ 成线性关系, 从其斜率可求出 E_a 的值。以 $\ln(dx/dt)-(1/T)$ 作图, 如图 7 所示, 从曲线的斜率可得 E_a 为 $1\,014.2\text{ kJ/mol}$ 。

用 Kissinger 方程和 Ligerio 方程计算出的莫来石活化能 E_a 分别为 993.5 和 $1\,014.2\text{ kJ/mol}$, 两者相差 2% 。本文的结果与 Campos 等人^[14]用硅溶胶和硝酸铝为原料、通过溶胶凝胶法制备莫来石所得

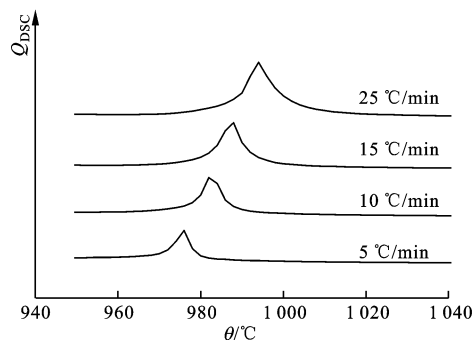


图5 莫来石凝胶纤维在不同加热速率下的DSC曲线

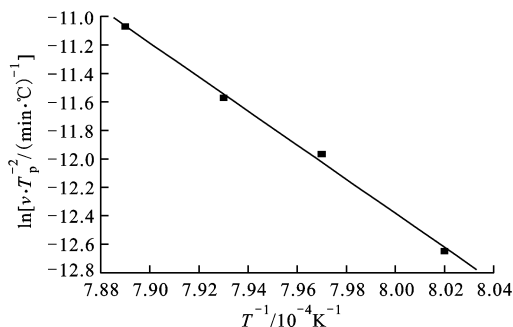


图6 根据式(1)得到的莫来石晶化活化能曲线

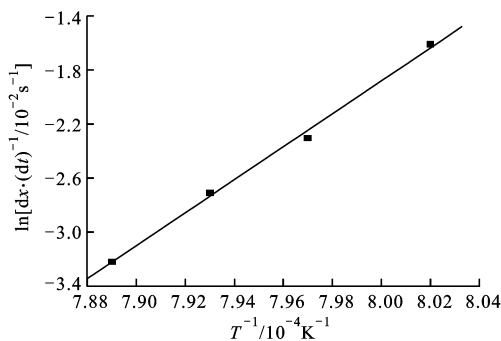


图7 根据式(2)得到的莫来石晶化活化能曲线

到的活化能(990 kJ/mol)接近。

非等温法较等温法快速、简便,但前者得到的活化能的精度偏低。这主要是因为:当升温速率较低时,放热峰较弱、较宽,且位置不易确定,从而使结果的精度下降;设备精度影响其对试样微弱放热量的探测,对检测结果影响较大;颗粒直径、粒径分布和试样在仪器坩埚中的密实度等实验条件也影响设备对试样放热量的探测,对结果亦有较大的影响^[13]。

3 结 论

当异丙醇铝和硝酸铝的摩尔比为4:1时,莫来石溶胶具有较好的可纺性。凝胶纤维在加热过程中,质量损失在400℃前基本结束,整个加热过程的总质量损失达43%。将凝胶纤维在800℃保温1h后,

试样的物相为玻璃相,在1200℃保温1h后,试样全部莫来石化。莫来石凝胶纤维在1200℃煅烧1h后,纤维表面光滑,直径均匀。用Kissinger方程和Ligerio方程计算出莫来石晶化的活化能分别为993.5和1014.2 kJ/mol。

参考文献:

- [1] SEDAGHAT A, TAHERI-NASSAJ E, NAGHIZADEH R. An alumina mat with a nano microstructure prepared by centrifugal spinning method [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(26/27): 2818-2828.
- [2] SCHMUCKER M, SCHNEIDER H, MAUER T, et al. Temperature-dependent evolution of grain growth in mullite fibres [J]. Journal of The European Ceramic Society, 2005, 25(14): 3249-3256.
- [3] ZHANG Yabin, DING Yaping, GAO Jiqiang, et al. Mullite fibres prepared by sol-gel method using polyvinyl butyral [J]. Journal of The European Ceramic Society, 2009, 29(6): 1101-1107.
- [4] SHOJAIE-BAHAABAD M, TAHERI-NASSAJ E, NAGHIZADEH R. An alumina-YAG nanostructured fiber prepared from an aqueous sol-gel precursor: preparation, rheological behavior and spinnability [J]. Ceramics International, 2008, 34(8): 1893-1902.
- [5] CHANDRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Extrusion of alumina fibers using zirconia sol as binder [J]. Ceramics International, 2007, 33(8): 1631-1634.
- [6] CHANDRADASS J, BALASUBRAMANIAN M. Sol-gel processing of alumina fibres [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 173(3): 275-280.
- [7] CHEN Xintuo, GU Lixia. Structural evolution of sol-gel derived mullite fibers with different solid contents during sintering [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 44(4): 865-873.
- [8] PADMAJA P, ANIKUMAR G M, MUKUNDAN P, et al. Characterization of stoichiometric sol-gel mullite by Fourier transform infrared spectroscopy [J]. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3(7): 693-698.
- [9] OKADA K, YASOHAMA S, HAYASHI S, et al. Sol-gel synthesis of mullite long fibres from water solvent systems [J]. Journal of The European Ceramic Society, 1998, 18(13): 1879-1884.
- [10] SONG K C. Preparation of mullite fibers from aluminum isopropoxide-aluminum nitrate-tetraethylorthosilicate solutions by sol-gel method [J]. Materials Let-

ters, 1998, 35(5/6): 290-296.

[11] SIMENDIC B, RADONJIC L. Low temperature trans-formation of alumino-silicate gels [J]. *Ceramics International*, 1998, 24(7): 553-557.

[12] 朱伯铨,李享成. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 ZnO 合成锌铝尖晶石反应动力学研究[J]. *硅酸盐学报*, 2003, 31(12): 1171-1174.

ZHU Boquan, LI Xiangcheng. Study on reaction kinetics of gahnite synthesized from $\text{Al}(\text{OH})_3$ and ZnO [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(12): 1171-1174.

[13] OKADA K. Activation energy of mullitization from various starting materials [J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2008, 28(2): 377-382.

[14] CAMPOS A L, KAWACHI E Y, OLIWERA T C, et al. Mullite crystallization mechanism obtained from kinetic parameters determination for seed and non-seeded gel [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 112(3): 169-173.

(编辑 葛赵青)