

α -Al₂O₃ 微滤膜的烧结过程动力学*

张 卉 顾云峰 王焕庭 刘杏芹 孟广耀

(中国科学技术大学)

摘 要 用悬浮粒子烧结法在管状 α -Al₂O₃ 多孔支撑体上制备 α -Al₂O₃ 微滤膜, 研究了不同烧结制度对 α -Al₂O₃ 微滤膜性能的影响, 得到了获得高质量 α -Al₂O₃ 膜的烧结条件. 运用烧结理论模型探讨了微滤膜的烧结机理, 计算了膜烧结过程的反应速率常数和表现活化能.

关键词 微滤膜 α -Al₂O₃ 悬浮粒子烧结法 烧结模型 烧结动力学

分类号 O484

MECHANISM AND KINETICS OF SINTERING PROCESS FOR α -Al₂O₃ MICROFILTRATION MEMBRANES

ZHANG Hui GU Yunfeng WANG Huanting LIU Xingqin MENG Guangyao**

(Department of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

ABSTRACT α -Al₂O₃ microfiltration membranes (MF) were prepared on tubular α -Al₂O₃ porous supports by using slip-casting technique. The performances of MF sintered under different condition were studied, and the mechanism of sintering process for MF was discussed. The sintering model were employed to calculate the rate constant and the apparent activation energy.

KEY WORDS microfiltration membrane, α -Al₂O₃, slip-casting, sintering model, sintering kinetics

α -Al₂O₃ 微滤膜是一种受到广泛重视的膜材料^[1]. 应用悬浮粒子烧结法制备 α -Al₂O₃ 微滤膜时, 烧结条件对膜的强度、孔隙率、孔径及其分布有很大影响. 本文研究了烧结条件对氧化铝微滤膜的影响和烧结动力学.

1 实 验 方 法

采用粒径为 2~3 μ m 和小于 1 μ m 两种 α -Al₂O₃ 微粉, 分别加入一定量的聚丙烯酸类分散剂 (0.4%~0.8%, 质量分数) 和水, 根据所需膜厚配制成不同浓度的稳定的悬浮液. 在本实验室自制

* 国家自然科学基金资助项目 2957025, 59789201. 1997年8月25日收到初稿; 1998年11月30日收到修改稿.

本文联系人: 孟广耀, 合肥市 230026, 中国科学技术大学材料科学与工程系

** To whom correspondence should be addressed

的平均孔径为 $3.5\mu\text{m}$ 和孔隙率为 42% 的多孔氧化铝支撑体上用悬浮粒子法涂膜, 干燥后高温烧结得到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微滤膜, 膜厚为 $15\sim 30\mu\text{m}$, 最高烧结温度 T_{max} 为 1623K.

采用泡压法测定膜层的活性孔径大小及分布. 用 Archimede 法测定样品的孔隙率, 即将制备的悬浮液在玻璃衬底上浇注成无支撑体膜, 经与支撑膜同样条件的干燥烧结后, 测定样品的孔隙率 (GB1966-80 多孔陶瓷显气孔率、容重试验方法).

2 结 果 与 讨 论

2.1 烧结温度对膜平均孔径大小及孔隙率的影响

从图 1 可以看出, 氧化铝微滤膜的平均孔径随烧结温度的升高而增大. 这与 A.Larbot^[2] 和 A.F.M.Leeenaars 等^[3] 的结果类似; 但黄培^[4] 则认为无机膜的孔隙率随着烧结温度的升高而降低, 泡压平均孔径减小. 膜与体材料不同, 在烧结过程中与支撑体接触的粒子生长必然受到支撑体的约束, 不能像体材料那样自由重排和收缩; 而膜的另一侧受到支撑体的影响却较小, 因此膜厚对烧结过程有很大的影响, 这种影响与支撑体的孔隙率、孔径和表面形貌有关^[5], 如果膜厚度较大, 膜厚度方向的粒子烧结起主要作用, 烧结温度提高时, 总的效应与体材料的结果类似, 即孔径变小; 而当膜厚度较小时, 支撑体的影响起主导作用, 粒子只能在支撑体表面局部生长, 结果长大的粒子间隙变大, 对支撑体表面的膜孔的架桥作用减小, 表现为膜孔径变大. 本研究中, 为减小膜的渗透阻力, 采用的膜厚度均较小, 只有 $20\mu\text{m}$ 左右, 因而支撑体的影响较大; 图 1 中样品 a 随着烧结温度的升高而平均孔径增大比样品 b 明显, 这是因为样品 a 所用的粉平均粒径小, 有较大的表面能, 因而烧结活性较大, 随着温度升高, 粒子的烧结生长速率较大; 以上结果还表明在大孔径和高孔隙率的支撑体上制膜宜采用较大粒径的粉体, 使架桥成膜受烧结温度的影响小, 进而烧结过程易于控制.

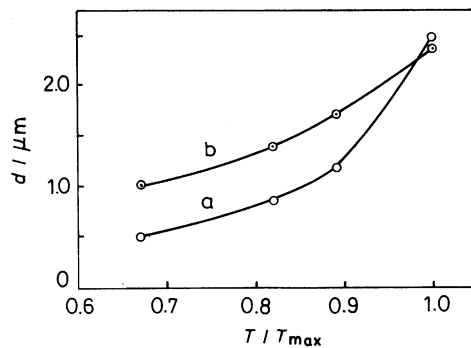


图 1 平均孔径 d 与烧结温度 T 的关系 (烧结时间 5h). (a) 粒径小于 $1\mu\text{m}$; (b) 粒径为 $2\sim 3\mu\text{m}$

Fig.1 Relation between mean pore diameter d and sintering temperature T (sintering time: 5h). (a) particle size less than $1\mu\text{m}$; (b) particle size of $2\sim 3\mu\text{m}$

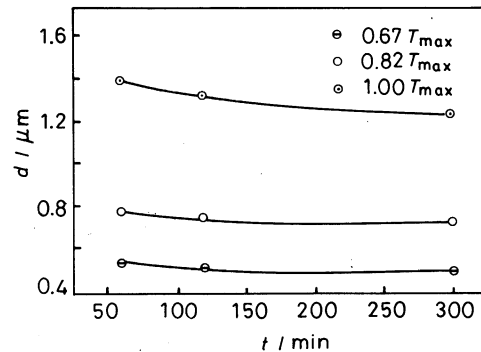


图 2 平均孔径 d 与烧结时间 t 的关系

Fig.2 Plot of mean pore diameter d vs sintering time t

另外实验表明烧结温度对膜的孔径分布也有很大的影响. 对于样品 a, 随着烧结温度的升高, 膜孔分布明显变宽, 这可能是因为温度升高促进了粒子在支撑体表面的局部生长, 测出的孔应包括粒子间孔、粒子与支撑体烧结成孔以及生长的粒子间孔, 总效应为在孔径变大的同时, 孔径分布也变宽了.

2.2 烧结时间对平均孔径大小的影响

膜的平均孔径随保温时间的增长略有减小(图 2), 而膜的孔径分布变窄(图 3). 由 Coble 公式^[6]可知陶瓷烧结的线收缩率与烧结时间的关系为 $\Delta L/L \propto t^{2/5}$, 可以看出烧结速率随时间增加而指数下降, 即在一定烧结温度下, 膜相对密度随着烧结时间的延长逐渐趋于稳定. 由于制膜的粉体烧结活性较高, 烧结很快趋于平衡, 因此图 3 中烧结时间从 1h 增加到 5h, 平均孔径变化很小; 另外从图 3 可以看出, 在较低的烧结温度 ($0.67T_{\max}$) 下延长烧结时间而使孔径分布变窄, 说明膜层的粒子在支撑体上均匀烧结生长.

为了对比, 测定了无支撑膜的孔隙率在烧结过程中的变化(图 4). 随温度的升高和保温时间的增加孔隙率减小. 这种烧结过程与体材料类似, 孔隙率降低是因为烧结过程中粒子烧结颈长大并伴随体积收缩而使气孔收缩, 表现为总孔隙率的下降. 图 4 中随着烧结温度的升高, 孔隙率随着保温时间的延长减小得更快. 因为烧结温度提高, 体积扩散系数增大, 得到同样的体积收缩只需要较短的时间.

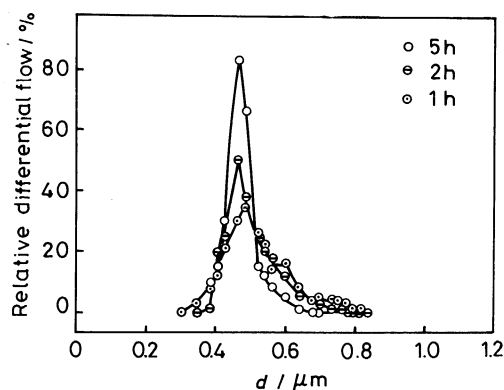


图 3 不同烧结时间的膜孔径分布 ($T/T_{\max} = 0.67$)

Fig.3 Pore size distribution of the MF membrane vs sintering time at $0.67T_{\max}$

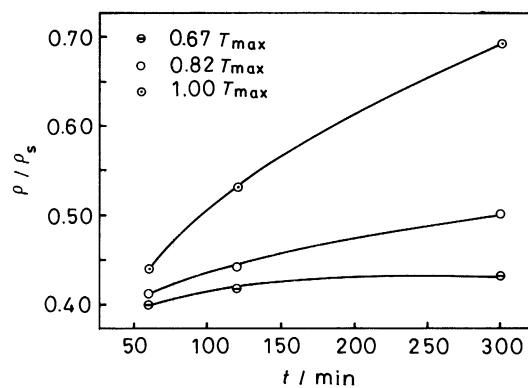


图 4 无支撑膜的相对密度 ρ/ρ_s 与烧结时间 t 的关系

Fig.4 Plot of relative density vs sintering time of unsupported membranes

综上所述烧结温度对微滤膜的影响大, 而烧结时间的影响则较小. 因此对于 α - Al_2O_3 微滤膜, 应采用较低温度烧结, 有利于得到平均孔径小、分布窄且孔隙率高的高质量微滤膜; 烧结时间的范围较宽, 一般保温 1~2h 有利于膜结构均匀化, 不致于膜表层孔隙率变小而影响膜的渗透通量.

2.3 无支撑膜的烧结的表现活化能的计算

依据 W.S.Young 和 I.B.Culter 的结果^[7], 烧结速率与温度、粒径、密度关系为:

$$d\rho/dt = A \cdot \exp(-\Delta E/RT) \cdot T^{-1} \cdot f(\rho) \cdot d^{-n} \quad (1)$$

其中

$$A = C\gamma V^{2/3}/R \quad (2)$$

式(1)中, $d\rho/dt$ 是 t 时刻的致密化速率, d 是粒径, ΔE 是烧结表观活化能, T 是热力学温度, R 是气体常数, A 是与 d 、 T 和 ρ 无关的材料参数, $f(\rho)$ 是仅与密度有关的函数, 粒径指数 n 根据烧结制度确定, 当晶格扩散为主时, $n=3$; 体扩散为主时, $n=4$. 式(2)中, C 为常数, γ 是表面能, V 为摩尔体积.

由(1)式可得:

$$\ln(Td\rho/dt) = -\Delta E/RT + \ln[f(\rho)] + \ln A - n\ln d \quad (3)$$

假定式(3)中的后三项是不随温度变化的常数, 则以 $\ln(Td\rho/dt)$ 对 $1/T$ 作图, 可由斜率得到表观活化能 ΔE . 考虑到短时间保温烧结时, 不同烧结温度下相对密度值 ρ/ρ_s 变化不大(如图4), 在保温 1h 的情况下, 烧结温度由 $0.67T_{\max}$ 升到 $1.00T_{\max}$, 相对密度仅由 0.400 变为 0.431, 在此烧结温度范围内, 粒径增长很不明显; 这可从 SEM 的微结构的观察得到证实, 因此可以忽略式(3)中后三项随温度的变化的影响.

对图4中的点作3次样条插值拟合曲线, 并导出各曲线对应的微分曲线, 得出 $d\rho/dt$ (t 以 h 计), 结果列于表1.

表 1 各烧结时间和温度下的 $d\rho/dt$ 值

Table 1 Values of $d\rho/dt$ of the MF membrane sintered under different conditions

	$d\rho/dt$		
	$T_1(0.67T_{\max})$	$T_2(0.82T_{\max})$	$T_3(1.00T_{\max})$
$t_1(1h)$	0.0175	0.0295	0.0905
$t_2(2h)$	0.011	0.0246	0.0721
$t_3(5h)$	0.0046	0.0197	0.0536

根据公式(3)将 $\ln(Td\rho/dt)$ 与 $1/T$ 作图并进行线性拟合求出烧结时间为 1h、2h 和 5h 的表观活化能分别为 69.1kJ/mol、77.7kJ/mol 和 98.7kJ/mol. 保温 1h 和 5h 膜的烧结活化能差异, 是因为随着保温时间的延长, ρ 值的显著变化和 d 值的变化均使(3)式中后三项的影响变大. 得到的数值却远小于通常烧结 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体材料的致密化的值, 如 W.S.Young 等^[7] 测得氧化铝的活化能为 $(480\pm 42)\text{kJ/mol}$, J.Wang^[8] 等报道值为 $(440\pm 40)\text{kJ/mol}$. 膜材料烧结过程中干膜的颗粒堆积疏松, 当有机添加剂烧除后, 开始烧结时约占 90% 的表面扩散^[9] 使得粒子容易排列, 导致烧结表观活化能较小, 但随着烧结程度的增加, 粒子有序化程度增加, 其表观活化能也随之增大. 可以预计, 当膜接近致密时, 其表观活化能应与体材料的烧结表观活化能趋于一致.

2.4 微滤膜的烧结模型与表观活化能的计算

为了描述微滤膜的烧结动力学, 引用 Scherer 模型^[10]. Scherer 设计了一个以粒子为圆柱体交错成立方堆积的开孔几何模型, 用以描述烧结体的结构和烧结过程, 如图5所示. 模型中结构单元的圆柱体长为 l , 圆半径为 a , 定义 $x = a/l$, 模型的适用条件是相对密度 $D < 0.942$ 时, $x < 0.5$; 这种模型应用于支撑体上薄膜的烧结过程, 不需详细考虑膜的微结构^[11,12]. 当 D 和 x

大于这个范围时, 圆柱体边缘相交, 气孔变为闭气孔, 这时可用 MS 模型^[13]. 对于支撑体上薄膜的烧结, 根据 Scherer 模型可以得出以下关系式:

$$D = \rho/\rho_s = 3\pi x^2(1 - cx) \quad (4)$$

$$kdt = (6/(3\pi)^{1/3})(\pi - 2^{3/2}x)/(\pi + 2^{3/2}x)/(x^{2/3}(1 - cx)^{1/3})dx \quad (5)$$

式中 ρ/ρ_s 为相对体密度, $c = 8 \times 2^{1/2}/3\pi \approx 1.2$ 为常数. 由 (4) 式可得一定 D 值下的 x 值, 再由 (5) 式积分可以确定一定温度下的烧结反应速率常数 k . 为了确定膜的烧结动力学参数, 微滤膜的相对密度用同样制备和烧结条件下的无支撑膜数值代替, 因为尽管支撑膜与无支撑膜的结构不同, 其相对密度却相差不大^[14]. 对图 4 中各个温度下的动力学常数的计算结果列于表 2.

表 2 用 Scherer 模型求算膜烧结反应速率常数

Table 2 Rate constants of sintering reaction calculated with Scherer model

	Relative density/%			$k/10^{-6}\text{s}^{-1}$
	$t_1(1\text{h})$	$t_2(2\text{h})$	$t_3(5\text{h})$	
$T_1(0.67T_{\text{max}})$	0.400	0.417	0.431	3.904
$T_2(0.82T_{\text{max}})$	0.411	0.441	0.500	9.066
$T_3(1.00T_{\text{max}})$	0.439	0.530	0.691	2.275

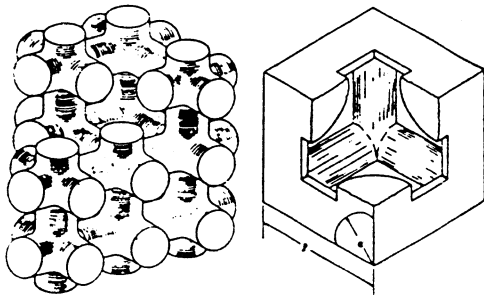


图 5 Scherer 模型示意图 (结构单元的圆柱体长为 l , 圆半径为 a)

Fig.5 Schematic diagram of Scherer model (unit-cell characterized by edge length l and cylinder radius a)

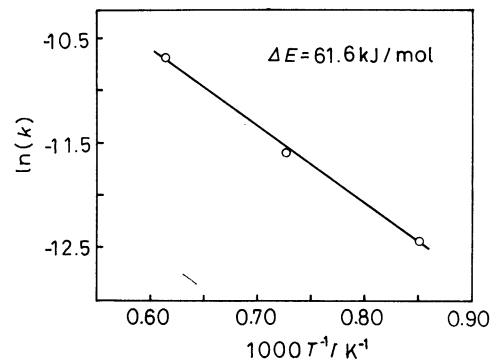


图 6 应用 Scherer 模型时的 $\ln(k)$ 与 $1000 \cdot T^{-1}$ 的关系

Fig.6 Relation of the $\ln(k)$ and $1000 \cdot T^{-1}$ using Scherer model

根据表 2 和 Arrhenius 公式 $k = A\exp(-\Delta E/RT)$, 由各温度下的 k 值与 $1/T$ 作图可求得烧结表观活化能, 如图 6 所示. 对图 6 的计算说明在 $T_1 \sim T_3$ 温度区间内, α - Al_2O_3 膜烧结的表观活化能为 61.6kJ/mol , 这个值和上面分析求得的烧结 1h 时表观活化能 69.1kJ/mol 大致符合, 表明 Scherer 模型具有很好的适用性. 当烧结时间增加到 5h, 无支撑膜的表观活化能相应增加到

98.7kJ/mol, 表明无支撑膜的烧结速率较大. 得到的反应速率常数和表观活化能与体材料烧结时的数值相差很大, 是因为膜的疏松结构使得在烧结初期粒子重排明显, 而重排所需的活化能远小于体扩散的活化能, 这与文献 [15] 的报道一致.

3 结 论

1. 当 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微滤膜的厚度较小 ($15\sim 30\mu\text{m}$) 时, 提高烧结温度, 膜的平均孔径大, 孔径分布变宽; 而在较低的烧结温度 (1173K) 下延长烧结时间, 则孔径变小, 孔径分布变窄.

2. 采用较低温度烧结, 保温适当时间可以得到平均孔径小、孔径分布窄且相对孔隙率高的高质量 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微滤膜.

3. 能较好地应用 Scherer 模型描述陶瓷微滤膜烧结动力学, 且研究结果表明膜与体材料相比具有高的烧结活性.

参 考 文 献

- 1 Wang Huanting, Liu Xingqin, Zhang Hui, Meng Guangyao, in *Proceedings of China-Japan Symposium on Membranes & Membrane Processes (CJSMP'97)* (Beijing, China, 1997) p.31
- 2 A.Larbot, J.P.Fabre, C.Guizard, L.Cot, *J.Membr.Sci.*, **39**, 203(1988)
- 3 A.F.M.Leeaars, *CHEMTECH, Sep.*, 560(1986)
- 4 黄 培, 氧化铝陶瓷膜的制备、表征及应用研究, 博士论文, 南京化工大学 (1996)
- 5 J.Burggraaf, in *Proc. of 3rd Int. Conf. on Inorg. Membr.*, edited by Y.H.Ma (Worcester, MA, 1994) p.1
- 6 James S.Reed, *Principles of Ceramics Processing*, Second Edition (John Wiley & Sons, Inc, 1995) p.597
- 7 W.S.Young, I.B.Cutler, *J.Am.Ceram.Soc.*, **53**(12), 659(1970)
- 8 J.Wang, R.Raj, *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**(5), 1172(1990)
- 9 S.H.Himan, R.M.German, *J.Mater.Sci.*, **27**, 2641(1992)
- 10 G.W.Scherer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **60**(5), 236(1977)
- 11 G.W.Scherer, *J.Am.Ceram.Soc.*, **68**(4), 216(1985)
- 12 G.W.Scherer, J.C.Luong, *Thin Solid Films*, 77,114(1981)
- 13 J.K.mackenzie, R.E.shuttleworth, *Proc.Phys.Soc.(London)*, **62**(12B), 833(1949)
- 14 王 沛, 徐南平, 时 钧, *膜科学与技术*, **16**(3), 52(1996)
- 15 G.Petzew, H.E.Exner, *Z.Metallkunde*, **67**, 611(1976)