



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103910520 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201310447409. 3

(22) 申请日 2013. 09. 27

(71) 申请人 郑州大学

地址 450000 河南省郑州市科学大道 100 号
郑大新区

(72) 发明人 杨道媛 屈源超 刘若洋 冯晓聪

(74) 专利代理机构 郑州中原专利事务有限公司
41109

代理人 张春 王晓丽

(51) Int. Cl.

C04B 35/10 (2006. 01)

C04B 38/02 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法,采用冷冻干燥和直接发泡相结合,利用表面活性剂修饰颗粒表面使颗粒具有部分疏水性,并利用部分疏水的颗粒稳定泡沫,从而获得更高机械强度更多闭气孔的多孔陶瓷。本发明利用没食子酸正丙酯修饰氧化铝颗粒使其具有部分疏水性,由于部分疏水的固体颗粒在气液界面的吸附能很高,因此以几乎不可逆的形式吸附在气液界面,以低能态的气固界面取代高能态的气液界面从而降低了界面能,大大地提高泡沫稳定性,延长泡沫塌陷时间,保证干燥后的坯体内部气孔结构完整,并利用冷冻干燥法进行干燥从而保证样品的净尺寸无变化。所制得的氧化铝多孔陶瓷密度为 $0.35 \sim 0.65 \text{g/cm}^3$,气孔率为 $75 \sim 90\%$,抗压强度为 $1.5 \sim 16 \text{MPa}$ 。

1. 一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

a. 料浆的制备:取质量百分比为85%–95%的 Al_2O_3 和5%–15%的硅灰粉为原料,通过氨水调节没食子酸正丙酯去离子水溶液的pH值为9–10,将总质量的23%的 Al_2O_3 加入到溶解有没食子酸正丙酯的去离子水溶液中,机械搅拌均匀得第一种浆料;将硅灰粉和剩余的 Al_2O_3 加入到溶解有明胶和糊精的去离子水溶液中,机械搅拌均匀,得第二种浆料;最后将两种浆料混合均匀;

b. 发泡:将料浆充分搅拌并发泡得到体积是原来三倍的均匀的泡沫料浆;

c. 冷冻干燥:将泡沫料浆导入模具中,放入冷冻箱中充分冷冻,脱模真空干燥;

d. 烧结:将干燥后的坯体进行烧结,然后自然冷却制得氧化铝多孔陶瓷;

所述步骤a中明胶和糊精的去离子水溶液的制备方法是先将明胶倒入去离子水中,水浴加热并搅拌充分溶解,再加入糊精搅拌混合均匀。

2. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤a取质量百分比为90%的 Al_2O_3 和10%的硅灰粉为原料。

3. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤c冷冻温度是 $-20 \sim -50^\circ\text{C}$,冷冻时间为 $1 \sim 4\text{h}$,脱模再重新在 $-20 \sim -50^\circ\text{C}$ 回冷 $10 \sim 30\text{min}$,然后移到真空干燥箱中干燥。

4. 根据权利要求3所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤c冷冻温度是 -50°C ,冷冻时间为 $1 \sim 4\text{h}$,脱模再重新在 -40°C 回冷 $10 \sim 30\text{min}$,然后移到真空干燥箱中干燥。

5. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:所述步骤d烧结温度是室温 $\sim 550^\circ\text{C}$ 的升温速度为 $1 \sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$, $550 \sim$ 烧结温度的升温速度为 $2 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$,烧结温度是 $1300\text{--}1600^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于: Al_2O_3 和硅灰粉粒径小于 $20\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:所述明胶是食用明胶、药用明胶或工业明胶中的任一种或至少两种混合,糊精为白糊精、黄糊精、英国胶、麦芽糊精或环糊精中的任一种或至少两种混合。

8. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:步骤a没食子酸正丙酯溶液中,没食子酸正丙酯的含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 $0.8 \sim 1.5\%$,去离子水含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 $22 \sim 45\%$;步骤a明胶与糊精溶液中,明胶含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 $2.5 \sim 3.5\%$,糊精含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 $4 \sim 6\%$,去离子水含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 $39 \sim 60\%$ 。

9. 根据权利要求1所述的氧化铝多孔陶瓷的制备方法,其特征在于:步骤a中搅拌速率为 $200\text{r}/\text{min}$,步骤b中搅拌速率应逐渐增加到 $400 \sim 600\text{r}/\text{min}$,至最高转速并保持 $5 \sim 10\text{min}$ 。

一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于氧化铝多孔陶瓷领域,具体地说涉及一种采用冷冻干燥和直接发泡相结合的工艺制备具有高机械强度多闭气孔的多孔陶瓷。

背景技术

[0002] 多孔陶瓷是经高温烧成、体内具有大量彼此相通或闭合气孔结构的陶瓷材料,具有低密度、高气孔率、耐高温、抗腐蚀及良好隔热保温性能等优点。根据成孔方法和孔隙结构的不同,多孔陶瓷可分为三类:粒状陶瓷烧结体、泡沫陶瓷和蜂窝陶瓷。根据孔径大小不同,可分为宏孔,介孔和微孔陶瓷。多孔氧化铝陶瓷材料具化学稳定性好,耐高温,耐腐蚀,孔隙率高,孔径小等,非常适合应用于轻质保温材料。

[0003] 目前制备多孔陶瓷材料的方法有很多,如:有机泡沫浸渍法,发泡法,溶胶凝胶法;添加造孔剂等。专利 CN103204672 采用有机泡沫浸渍法制备得到粉煤灰泡沫陶瓷,并用烧失处理过的氧化铝粉末填充并掩埋,经高温煅烧之后制备出高强度的粉煤灰泡沫陶瓷。专利 CN103058708 采用发泡工艺结合溶胶注模工艺的方法,将氮化硅与碳化硅相结合,制备出一种新型的兼具耐腐蚀性和低热导率的多孔陶瓷。专利 CN103011884 采用溶胶凝胶成型工艺结合发泡工艺的方式,利用硅溶胶的凝胶化反应实现泡沫料浆的快速成型,从而制备出刚玉莫来石多孔陶瓷。目前,实际生产中最常用的方法是添加造孔剂法,在可燃物烧失过程中,空气通过多孔材料内部孔隙向内部扩散并输送氧气,燃烧产物则通过孔隙向外排出,从而使材料内部形成连续的孔道,结果使开口气孔和贯通孔增加,导致材料机械强度降低,热导率变大,从而不利于材料的隔热保温。专利 CN102765126 以生物高分子蛋白质作为表面活性剂来稳定气泡,并利用相应的固化成型模具制备出泡沫陶瓷。但是由于长链高分子蛋白质在气液界面的吸附能较低,以其做表面活性剂来稳定气泡并不能达到长时间稳定的效果,而且其固化成型工艺难以控制,蛋白质的成本较高,不利于实际应用。因此如何更简单更实用的制备孔隙率高,闭孔气孔多且机械强度好的氧化铝多孔陶瓷成为了一个亟待解决的问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服上述不足提供一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法,采用冷冻干燥和直接发泡相结合,利用表面活性剂修饰颗粒表面使颗粒具有部分疏水性,并利用部分疏水的颗粒稳定泡沫,从而获得更高机械强度更多闭气孔的多孔陶瓷。

为实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种氧化铝多孔陶瓷的制备方法,包括以下步骤:

a. 料浆的制备:取质量百分比为 85%–95%的 Al_2O_3 和 5%–15% 的硅灰粉为原料,通过氨水调节没食子酸正丙酯去离子水溶液的 pH 值为 9–10,将总质量的 23% 的 Al_2O_3 加入到溶解有没食子酸正丙酯的去离子水溶液中,机械搅拌均匀得第一种浆料;将硅灰粉和剩余的 Al_2O_3 加入到溶解有明胶和糊精的去离子水溶液中,机械搅拌均匀,得第二种浆料;最后将两种浆

料混合均匀；

- b. 发泡 :将料浆充分搅拌并发泡得到体积是原来三倍的均匀的泡沫料浆；
- c. 冷冻干燥 :将泡沫料浆导入模具中,放入冷冻箱中充分冷冻,脱模真空干燥；
- d. 烧结 :将干燥后的坯体进行烧结,然后自然冷却制得氧化铝多孔陶瓷；

所述步骤 a 中明胶和糊精的去离子水溶液的制备方法是先将明胶倒入去离子水中,水浴加热并搅拌充分溶解,再加入糊精搅拌混合均匀。

[0005] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,所述步骤 a 取质量百分比为 90% 的 Al_2O_3 和 10% 的硅灰粉为原料。

[0006] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,所述步骤 c 冷冻温度是 $-40^{\circ}C$,冷冻时间为 1 ~ 4h,脱模再重新在 $-40^{\circ}C$ 回冷 10 ~ 30min,然后移到真空干燥箱中干燥。

[0007] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,所述步骤 d 烧结温度是室温 ~ $550^{\circ}C$ 的升温速度为 1 ~ $2^{\circ}C/min$, $550^{\circ}C$ ~ 烧结温度的升温速度为 2 ~ $5^{\circ}C/min$,烧结温度是 $1300-1600^{\circ}C$ 。

[0008] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法, Al_2O_3 和硅灰粉粒径小于 $20\mu m$ 。

[0009] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,所述明胶是食用明胶、药用明胶或工业明胶中的任一种或至少两种混合,糊精为白糊精、黄糊精、英国胶、麦芽糊精或环糊精中的任一种或至少两种混合。

[0010] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,步骤 a 没食子酸正丙酯溶液中,没食子酸正丙酯的含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 0.8~1.5%,去离子水含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 22~45%;步骤 a 明胶与糊精溶液中,明胶含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 2.5~3.5%,糊精含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 4~6%,去离子水含量为 Al_2O_3 和硅灰粉质量总和的 39~60%。

[0011] 上述氧化铝多孔陶瓷的制备方法,步骤 a 中搅拌速率为 200r/min,步骤 b 中搅拌速率应逐渐增加到 400~600r/min,至最高转速并保持 5~10min。

[0012] 采用上述技术方案,本发明有以下优点:本发明利用没食子酸正丙酯修饰氧化铝颗粒使其具有部分疏水性,由于部分疏水的固体颗粒在气液界面的吸附能很高,因此以几乎不可逆的形式吸附在气液界面,以低能态的气固界面取代高能态的气液界面从而降低了界面能,大大地提高泡沫稳定性,延长泡沫塌陷时间,保证干燥后的坯体内部气孔结构完整,并利用冷冻干燥法进行干燥从而保证样品的净尺寸无变化。所制得的氧化铝多孔陶瓷密度为 $0.35\sim 0.65g/cm^3$,气孔率为 75~90%,抗压强度为 $1.5\sim 16MPa$ 。

具体实施方式

[0013] 实施例 1

取 0.819g 没食子酸正丙酯(PG)倒入 23g 的去离子水中,水浴加热 10 分钟,用氨水调节溶液 pH=9,取 23.04g Al_2O_3 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG)溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 3.07g 工业明胶倒入 40g 的去离子水中,水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使工业明胶充分溶解,然后取 5.12g 黄糊精加入到工业明胶溶液中,手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 74.24g Al_2O_3 粉体和 5.12g 硅灰粉混合均匀,然后倒入工业明胶与黄糊精的混合溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 400r/min 搅拌 10 分钟,料浆充分发泡,体积

变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -42°C 冷冻 1 小时, 然后取出脱模并回冷 30 分钟, 之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 550°C , 然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 1300°C 。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 76%, 密度为 $0.65\text{g}/\text{cm}^3$, 抗压强度为 15.8MPa。

[0014] 实施例 2

取 1.024g 没食子酸正丙酯(PG) 倒入 33g 的去离子水中, 水浴加热 10 分钟, 用氨水调节溶液 $\text{pH}=9.4$, 取 23.04g Al_2O_3 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG) 溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 2.56g 工业明胶倒入 40g 的去离子水中, 水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使工业明胶充分溶解, 然后取 5.12g 白糊精加入到工业明胶溶液中, 手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 69.12g Al_2O_3 粉体和 10.24g 硅灰粉混合均匀, 然后倒入工业明胶与白糊精的混合溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 500r/min 的速度搅拌 10 分钟, 料浆充分发泡, 体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -40°C 冷冻 2 小时, 然后取出脱模并回冷 20 分钟, 之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 550°C , 然后以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 1400°C 。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 85%, 密度为 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$, 抗压强度为 8.7MPa。

[0015] 实施例 3

取 1.229g 没食子酸正丙酯(PG) 倒入 33g 的去离子水中, 水浴加热 10 分钟, 用氨水调节溶液 $\text{pH}=9.5$, 取 23.04g Al_2O_3 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG) 溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 3.58g 工业明胶倒入 40g 的去离子水中, 水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使工业明胶充分溶解, 然后取 4.1g 环糊精加入到工业明胶溶液中, 手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 64g Al_2O_3 粉体和 15.36g 硅灰粉混合均匀, 然后倒入工业明胶与环糊精的混合溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 600r/min 的速度搅拌 5 分钟, 料浆充分发泡, 体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -40°C 冷冻 4 小时, 然后取出脱模并回冷 10 分钟, 之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 550°C , 然后以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升高到 1400°C 。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 84%, 密度为 $0.63\text{g}/\text{cm}^3$, 抗压强度为 8.1MPa。

[0016] 实施例 4

取 1.536g 没食子酸正丙酯(PG) 倒入 33g 的去离子水中, 水浴加热 10 分钟, 用氨水调节溶液 $\text{pH}=10$, 取 23.04g Al_2O_3 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG) 溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 3.07g 食用明胶倒入 50g 的去离子水中, 水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使食用明胶充分溶解, 然后取 6.14g 白糊精加入到食用明胶溶液中, 手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 67.07g Al_2O_3 粉体和 12.29g 硅灰粉混合均匀, 然后倒入食用明胶与白糊精的混合溶液中, 以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 600r/min 的速度搅拌 10 分钟, 料浆充分发泡, 体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -40°C 冷冻 2 小时, 然后

取出脱模并回冷 20 分钟,之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 2°C /min 的速率升高到 550°C,然后以 5°C /min 的速率升高到 1600°C。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 80%,密度为 0.62g/cm³,抗压强度为 9.4MPa。

[0017] 实施例 5

取 1.229g 没食子酸正丙酯(PG)倒入 46g 的去离子水中,水浴加热 10 分钟,用氨水调节溶液 pH=9.6,取 23.04gAl₂O₃ 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG)溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 3.07g 食用明胶倒入 60g 的去离子水中,水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使食用明胶充分溶解,然后取 5.12g 黄糊精加入到食用明胶溶液中,手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 69.12gAl₂O₃ 粉体和 10.24g 硅灰粉混合均匀,然后倒入食用明胶与黄糊精的混合溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 600r/min 的速度搅拌 10 分钟,料浆充分发泡,体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -40°C 冷冻 2 小时,然后取出脱模并回冷 10 分钟,之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 1°C /min 的速率升高到 550°C,然后以 2°C /min 的速率升高到 1500°C。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 91%,密度为 0.37g/cm³,抗压强度为 1.5MPa。

[0018] 实施例 6

取 0.819g 没食子酸正丙酯(PG)倒入 23g 的去离子水中,水浴加热 10 分钟,用氨水调节溶液 pH=9,取 23.04gAl₂O₃ 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG)溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 3.07g 工业明胶倒入 40g 的去离子水中,水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使工业明胶充分溶解,然后取 5.12g 黄糊精加入到工业明胶溶液中,手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 74.24gAl₂O₃ 粉体和 5.12g 硅灰粉混合均匀,然后倒入工业明胶与黄糊精的混合溶液中,以 120r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 400r/min 搅拌 10 分钟,料浆充分发泡,体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -30°C 度冷冻 1 小时,然后取出脱模并回冷 30 分钟,之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高温箱式炉中以 1°C /min 的速率升高到 550°C,然后以 2°C /min 的速率升高到 1350°C。保温 2 小时之后就得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 76%,密度为 0.65g/cm³,抗压强度为 15.8MPa。

[0019] 实施例 7

取 1.024g 没食子酸正丙酯(PG)倒入 33g 的去离子水中,水浴加热 10 分钟,用氨水调节溶液 pH=9.4,取 23.04gAl₂O₃ 粉体加入到没食子酸正丙酯(PG)溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第一部分料浆。取 2.56g 工业明胶倒入 40g 的去离子水中,水浴加热 15 分钟并手动搅拌 5 分钟使工业明胶充分溶解,然后取 5.12g 白糊精加入到工业明胶溶液中,手动搅拌 5 分钟使两者充分混合。取 69.12gAl₂O₃ 粉体和 10.24g 硅灰粉混合均匀,然后倒入工业明胶与白糊精的混合溶液中,以 200r/min 的速度机械搅拌 10 分钟得到第二部分料浆。最后将第一部分料浆倒入第二部分料浆中并以 500r/min 的速度搅拌 10 分钟,料浆充分发泡,体积变为原来三倍。将泡沫料浆倒入模具并放入冷冻箱 -50°C 冷冻 2 小时,然后取出脱模并回冷 20 分钟,之后放入真空干燥箱中干燥 12 小时。取出干燥的坯体放入高

温箱式炉中以 2°C /min 的速率升高到 550°C,然后以 2°C /min 的速率升高到 1450°C。保温 2 小时之后就可得到氧化铝多孔陶瓷。所得制品气孔率为 85%,密度为 0.6g/cm³,抗压强度为 8.7MPa。

[0020] 以上所述仅为本发明的一种实施方式,不是全部或唯一的实施方式。熟悉本领域的技术人员显然可以很容易的对这些实施例进行修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对本发明做出的修改和改进都应该包含在本发明的保护范围之内。