

Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến chế tạo gốm xốp Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều

Nguyễn Thị Thảo¹, Chu Hoàng Đức Anh^{1,2}, Dương Minh Hồng¹, Nguyễn Xuân Trường³, Đặng Quốc Khánh^{1*}

¹Trường Vật liệu, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

²Cục Công nghiệp, Bộ Công Thương, 54 Hai Bà Trưng, phường Trần Hưng Đạo, quận Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

³Trường Hoá và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, phường Bách Khoa, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 12/9/2024; ngày chuyển phản biện 15/9/2024; ngày nhận phản biện 5/10/2024; ngày chấp nhận đăng 15/10/2024

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 chế tạo bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều (PECS) đã được tiến hành nghiên cứu. Từ các kết quả đạt được, có thể thấy khi giảm áp lực ép, độ xốp của vật liệu tăng và có giá trị lớn nhất là 65,6% ở 1000°C với áp lực ép là 30 MPa. Bên cạnh đó, độ xốp thay đổi theo xu hướng tăng khi giảm nhiệt độ thiêu kết và có giá trị nhỏ nhất là 58,5% ở 1150°C với áp lực ép là 30 MPa. Ngược lại, khi tăng áp lực ép, độ bền nén tăng và có giá trị lớn nhất là 16,68 MPa ở 1150°C với áp lực ép là 40 MPa. Kết quả cũng cho thấy, độ bền nén của mẫu gốm xốp giảm và có giá trị nhỏ nhất là 6,86 MPa ở 1000°C với áp lực ép là 30 MPa khi giảm nhiệt độ thiêu kết. Kết quả thu được đã cho thấy tầm quan trọng của nhiệt độ và áp suất thiêu kết trong việc cải thiện các tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 và cung cấp cơ sở khoa học cho việc phát triển các vật liệu này.

Từ khóa: Al_2O_3 , áp lực ép, gốm xốp, nhiệt độ, thiêu kết xung dòng điện một chiều.

Chỉ số phân loại: 1.3, 2.5, 2.7

Effects of sintering temperature and pressure on fabrication of porous Al_2O_3 by pulsed electric current sintering process

Thi Thao Nguyen¹, Hoang Duc Anh Chu^{1,2}, Minh Hong Duong¹, Xuan Truong Nguyen³, Quoc Khanh Dang^{1*}

¹School of Materials Science and Engineering, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

²Vietnam Industry Agency, Ministry of Industry and Trade, 54 Hai Ba Trung Street, Tran Hung Dao Ward, Hoan Kiem District, Hanoi, Vietnam

³School of Chemistry and Life Sciences, Hanoi University of Science and Technology, 1 Dai Co Viet Street, Bach Khoa Ward, Hai Ba Trung District, Hanoi, Vietnam

Received 12 September 2024; revised 5 October 2024; accepted 15 October 2024

Abstract:

In this article, the effects of temperature and pressure on the structure and mechanical properties of porous Al_2O_3 ceramic materials fabricated by pulsed electric current sintering (PECS) were investigated. The results showed that a decrease in pressure led to an increase in the porosity, which reached a maximum value of 65.6% at 1000°C with an applied pressure of 30 MPa. Additionally, the porosity tended to increase as the sintering temperature decreased, with the minimum value of 58.5% achieved at 1150°C under the same applied pressure of 30 MPa. On the other hand, when the applied pressure increased, there was an increase in compressive strength, with a maximum value of 16.68 MPa at 1150°C under an applied pressure of 40 MPa. When the sintering temperature decreased, compressive strength decreased, with a minimum value of 6.86 MPa at 1000°C under an applied pressure of 30 MPa. The obtained results have shown the important role of sintering temperature and pressure in improving the mechanical properties of Al_2O_3 porous ceramic materials and provided a scientific basis for the development of these materials.

Keywords: Al_2O_3 , porous ceramic, pressure, pulse electric current sintering, temperature.

Classification numbers: 1.3, 2.5, 2.7

*Tác giả liên hệ: Email: khanh.danguoc@hust.edu.vn

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, vật liệu gốm xốp Al_2O_3 đang là một trong những vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng bộ lọc như lọc kim loại nóng chảy, lọc luồng khí nóng từ quá trình đốt cháy, lọc khí trong môi trường ô nhiễm... do vật liệu này mang nhiều ưu điểm như khoảng nhiệt độ làm việc rộng, độ xốp cao, diện tích bề mặt riêng lớn, độ bền lớn [1-3]. Dù mang nhiều ưu điểm nổi bật, nhưng loại vật liệu này lại có hạn chế lớn đó là nhiệt độ chế tạo vật liệu gốm xốp Al_2O_3 rất cao do nhiệt độ chế tạo của Al_2O_3 lớn hơn 1700°C [4]. Để chế tạo vật liệu này ở nhiệt độ thấp và trong thời gian ngắn có thể dùng tới các chất phụ gia giảm nhiệt độ thiêu kết như TiO_2 , Cr_2O_3 , MgO ... [4-9] hoặc các phương pháp thiêu kết hiện đại như phương pháp thiêu kết bằng sóng điện từ, phương pháp PECS [2, 3, 10-14]. Trong đó, PECS là phương pháp hiện đại, hiệu quả được sử dụng trong nghiên cứu này do nó cho phép sản xuất các vật liệu với cấu trúc mịn, đồng nhất với tính chất được cải thiện, tốc độ nung (hạ) nhiệt nhanh, có thể rút ngắn thời gian của quá trình thiêu kết [14]. Ngoài ra, phương pháp này có thể điều khiển cấu trúc và độ xốp của vật liệu phụ thuộc vào yêu cầu và mục đích ứng dụng [2]. Tính đến thời điểm hiện tại, đã có một số nghiên cứu mới về việc chế tạo vật liệu gốm xốp Al_2O_3 bằng phương pháp thiêu kết xung dòng điện được công bố. Kết quả cho thấy, vật liệu có độ xốp cao (>50%) chỉ với 10-30% thể tích graphite làm chất tạo xốp, có khả năng điều khiển phân bố và kích thước lỗ xốp dựa vào đặc tính của chất tạo xốp sử dụng và độ bền của vật liệu cũng được cải thiện rõ rệt [2-3, 11-13]. Nghiên cứu này tập trung vào ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép đến cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu gốm xốp Al_2O_3 chế tạo bằng phương pháp PECS.

2. Phương pháp chế tạo vật liệu

2.1. Nguyên liệu ban đầu

Bột Al_2O_3 (Macklin) có độ tinh khiết lớn hơn 99,9% có kích thước hạt trung bình 6 μm được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu, chất tạo xốp sử dụng là than hoạt tính (Merck) với kích thước hạt trung bình khoảng 40 μm .

2.2. Chuẩn bị bột và chế tạo vật liệu

Hỗn hợp bột ban đầu thu được bằng cách trộn bột Al_2O_3 với than hoạt tính theo tỷ lệ tính toán trước và được đưa vào trong khuôn graphite với đường kính lòng khuôn là 20 mm. Sau đó, khuôn được đặt trong thiết bị thiêu kết xung dòng điện LABOX 625F (Sinterland, Nhật Bản). Vật liệu được chế tạo ở nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa trong môi trường chân không. Mẫu gốm xốp sau khi thiêu kết được nung ở nhiệt độ 800°C trong thời gian là 3 giờ ở môi trường không khí nhằm mục đích loại bỏ hoàn toàn than hoạt tính tồn tại trong mẫu theo phương trình (1).



2.3. Kiểm tra và đánh giá cấu trúc và tính chất cơ học của vật liệu

Phương pháp nhiễu xạ tia X được sử dụng để xác định thành phần pha của mẫu bằng thiết bị đo nhiễu xạ tia X của Hãng PANalytical AERIS (Hà Lan). Kính hiển vi điện tử quét (SEM, JEOL JSM-IT200, Nhật Bản), kính hiển vi quang học kỹ thuật số VHX-7000 (Keyence, Nhật Bản) được sử dụng để phân tích cấu trúc bề mặt. Sự phân bố và kích thước lỗ xốp được phân tích bằng phần mềm ImageJ trên kết quả hiển vi nhận được. Độ bền nén của mẫu gốm xốp được xác định bằng thiết bị thử cơ tính MTS E45.1058 (Hoa Kỳ) theo tiêu chuẩn JIS-R 1608-2003 của Nhật Bản.

Theo tiêu chuẩn TCVN 10826:2015, phương pháp cân thủy tĩnh dựa trên định luật Acsimet được sử dụng để xác định độ xốp của mẫu theo phương trình (2):

$$\text{Tỷ trọng thực} \quad \gamma_t = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (2)$$

$$\text{Độ xốp thực} \quad \theta = \frac{\gamma_{lt} - \gamma_t}{\gamma_{lt}} \cdot 100\% \text{ (%)}$$

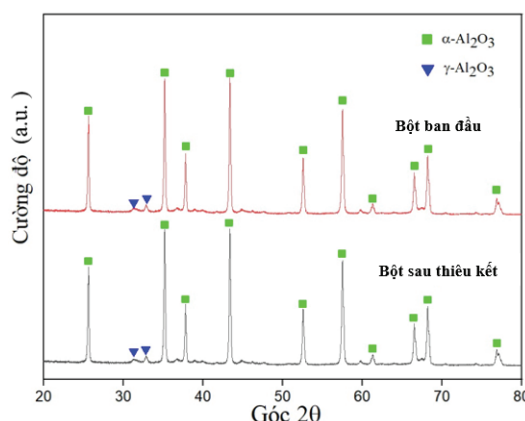
(Độ xốp tổng) (3)

trong đó: m_1 là khối lượng mẫu khô; m_2 là khối lượng mẫu sau khi bão hòa chất lỏng; m_3 là khối lượng mẫu khi cân thủy tĩnh; γ_{lt} là tỷ trọng lý thuyết của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

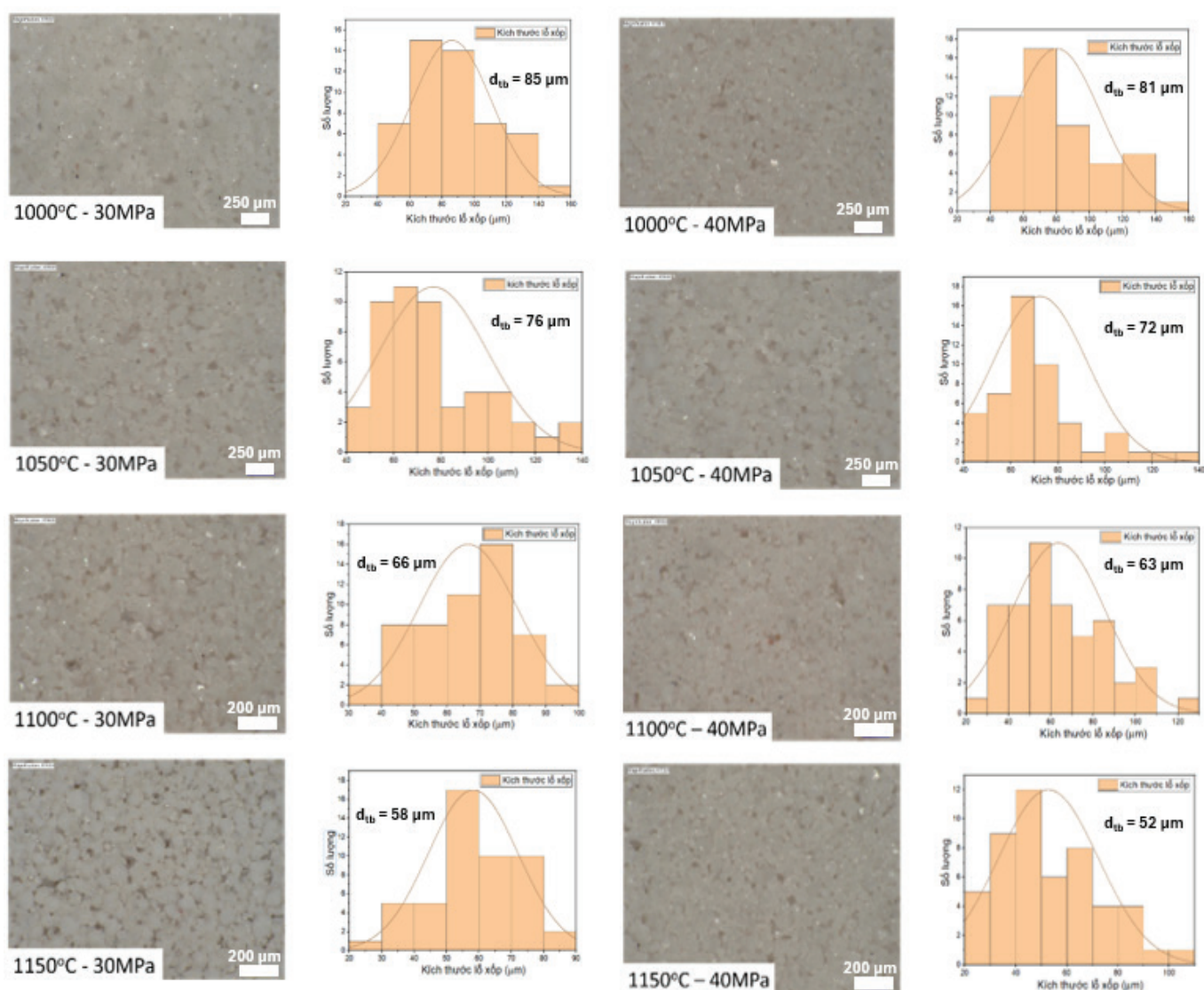
3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X

Hình 1 biểu thị giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Al_2O_3 trước và sau khi thiêu kết tại nhiệt độ 1150°C . Giản đồ cho thấy, đa phần các đỉnh nhiễu xạ ứng với đỉnh nhiễu xạ của $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và một vài đỉnh nhiễu xạ ứng với đỉnh nhiễu xạ của $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Không nhận thấy sự khác biệt giữa hai kết quả nhiễu xạ tia X. Kết quả này cho thấy, mẫu gốm xốp sau khi thiêu kết ở 1150°C trong 3 phút và nung ở 800°C trong 3 giờ, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vẫn chưa chuyển hóa hoàn toàn thành $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ và chất tạo xốp được loại bỏ hoàn toàn.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của bột Al_2O_3 trước và sau khi thiêu kết ở 1150°C .



Hình 2. Ảnh qua kính hiển vi kỹ thuật số và biểu đồ mô tả phân bố lỗ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình (d_b) của gốm xốp Al_2O_3 thiêu kết bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều.

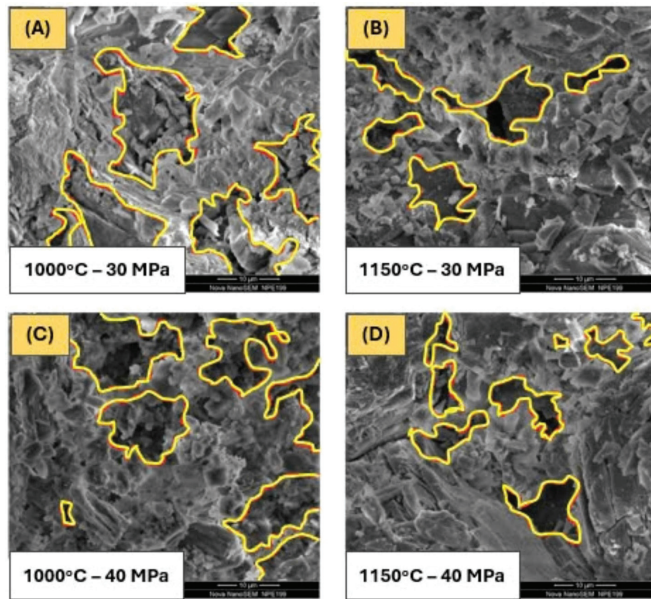
3.2. Kết quả cấu trúc bề mặt, độ xốp

Hình 2 cho thấy cấu trúc bề mặt, phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình của các mẫu gốm xốp khi nhiệt độ thay đổi từ 1000 đến 1150°C với áp lực ép là 30 và 40 MPa. Kết quả cho thấy, kích thước lỗ xốp trung bình có xu hướng giảm khi tăng nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Các lỗ xốp có kích thước 100-140 μm dần biến mất và các lỗ xốp có kích thước 20-90 μm bắt đầu xuất hiện với tần suất nhiều hơn, dẫn đến kích thước lỗ xốp trung bình giảm từ 85 xuống 58 μm khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C.

Hình 3 là kết quả hiển vi điện tử quét (SEM) của các mẫu gốm xốp thiêu kết ở 1000 và 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa. Từ kết quả nhận được, kích thước lỗ xốp giảm khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi trong khoảng 1000-1150°C. Với áp lực ép 30 MPa, mẫu gốm xốp Al_2O_3

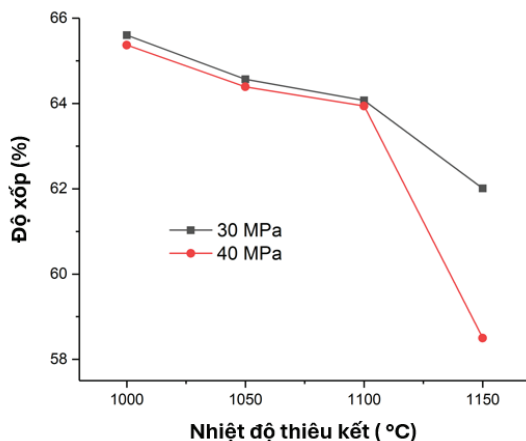
có kích thước hạt trung bình 85 μm với nhiệt độ thiêu kết là 1000°C, kích thước lỗ xốp giảm xuống còn 58 μm khi nhiệt độ thiêu kết là 1150°C. Với áp lực ép 40 MPa, kích thước lỗ xốp giảm từ 81 xuống 52 μm khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 lên 1150°C.

Sự thay đổi của kích thước lỗ xốp có thể được giải thích do khi tăng nhiệt độ thiêu kết làm tăng động lực thiêu kết, thúc đẩy khả năng kết khối, do đó làm cho vật liệu kết khối nhanh hơn. Mặt khác, khi ở nhiệt độ cao, quá trình kết khối diễn ra nhanh hơn, đồng nghĩa với co ngót về thể tích mạnh hơn, dẫn đến kích thước của lỗ xốp nhỏ hơn khi nhiệt độ tăng từ 1000 đến 1150°C. Khi áp lực ép tăng làm cho các hạt bột sắp xếp lại trật tự. Các hạt nhỏ hơn điền đầy vào khoảng trống giữa các hạt lớn hơn dẫn đến làm tăng diện tích tiếp xúc bề mặt giữa các hạt do đó thúc đẩy quá trình kết khối và làm giảm kích thước lỗ xốp.



Hình 3. Ảnh qua kính hiển vi điện tử quét mẫu gốm xốp Al_2O_3 được thiêu kết bằng phương pháp thiêu kết xung điện một chiều. (A) 1000°C-30 MPa; (B) 1150°C-30 MPa; (C) 1000°C-40 MPa; (D) 1150°C-40 MPa.

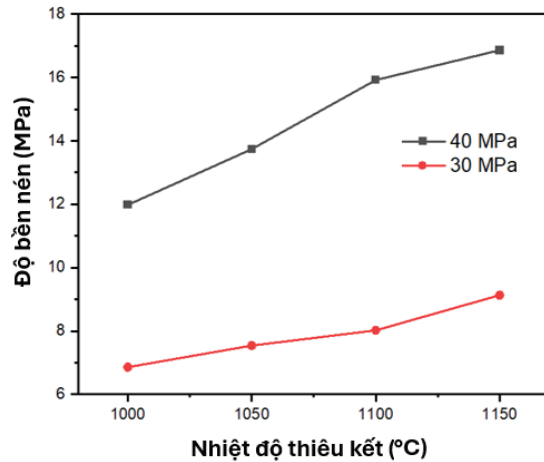
Hình 4 cho thấy mối quan hệ tương quan giữa độ xốp với nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Có thể thấy rằng, độ xốp, phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình có cùng một xu hướng thay đổi khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép thay đổi. Khi tăng nhiệt độ từ 1000 đến 1150°C, độ xốp giảm từ 65,60 xuống còn 62,01% với áp lực ép 30 MPa. Với áp lực ép 40 MPa thì độ xốp giảm từ 65,37 xuống còn 58,50% từ 1000 đến 1150°C. Ta có thể dễ dàng nhận thấy khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng làm thúc đẩy quá trình kết khối của vật liệu, do đó làm giảm kích thước lỗ xốp, tức là thể tích khoảng trống bên trong vật liệu giảm đồng nghĩa với việc độ xốp của vật liệu giảm. Từ những phân tích trên, có thể thấy, khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng, độ xốp, sự phân bố và kích thước lỗ xốp trung bình giảm.



Hình 4. Kết quả độ xốp thực của các mẫu thiêu kết ở 1000, 1050, 1100 và 1150°C với áp lực ép lần lượt là 30 và 40 MPa.

3.3. Độ bền nén

Hình 5 cho thấy mối quan hệ tương quan giữa độ bền nén với nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép. Độ bền nén thay đổi theo chiều tăng khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng. Ở áp lực ép 30 MPa, độ bền nén của gốm xốp Al_2O_3 tăng từ 6,86 lên 9,13 MPa. Còn ở áp lực ép 40 MPa, độ bền nén tăng từ 11,98 lên 16,86 MPa. Khi so sánh với kết quả về độ xốp ở hình 4, có thể dễ dàng nhận thấy độ bền nén và độ xốp có xu hướng thay đổi đối nghịch với nhau.



Hình 5. Ảnh hưởng của nhiệt độ thiêu kết đến độ bền nén của gốm xốp Al_2O_3 .

Ta có thể thấy độ bền nén và độ xốp có mối quan hệ nghịch đảo. Mối quan hệ này còn được biểu diễn thông qua công thức của Rice được biểu diễn trong phương trình số (4) như sau [15]:

$$\sigma = \sigma^0 \exp(-bp) \quad (4)$$

trong đó, σ và σ^0 lần lượt là độ bền của vật liệu xốp và vật liệu không xốp (độ xốp có giá trị bằng 0); p là độ xốp của vật liệu và b là hằng số phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của lỗ xốp. Ta có thể so sánh kết quả về mối quan hệ tương quan giữa độ bền nén và độ xốp với các kết quả nghiên cứu đã công bố trước đó [2, 15, 16]. Kết quả về sự thay đổi của độ bền nén còn có thể giải thích do khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng làm tăng khả năng kết khối, dẫn đến vật liệu sau khi thiêu kết có độ kết khối tốt hơn, do đó làm tăng độ bền của vật liệu.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu gốm xốp Al_2O_3 đã được chế tạo thành công bằng phương pháp PECS sử dụng than hoạt tính là chất tạo xốp. Từ các kết quả nhận được, ta có thể rút ra các kết luận:

- Độ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình giảm và độ bền nén thay đổi theo chiều tăng khi nhiệt độ thiêu kết và áp lực ép tăng. Khi nhiệt độ thiêu kết thay đổi từ 1000 đến 1150°C,

tính chất của vật liệu bị ảnh hưởng nhiều hơn so với khi tăng áp lực ép từ 30 đến 40 MPa.

- Kích thước lỗ xốp trung bình của vật liệu nằm trong khoảng 52-85 μm khi sử dụng chất tạo xốp là than hoạt tính với kích thước hạt trung bình ban đầu khoảng 40 μm . Có thể thấy, than hoạt tính là một chất tạo xốp rất có tiềm năng trong việc kiểm soát kích thước lỗ xốp theo mong muốn.

- Tính chất của vật liệu ở hai áp lực ép khác nhau như độ xốp, kích thước lỗ xốp trung bình giảm nhẹ khi tăng nhiệt độ thiêu kết từ 1000 đến 1100°C và giảm mạnh hơn khi tiếp tục tăng nhiệt độ đến 1150°C. Trong khi đó, độ bền nén của vật liệu tăng mạnh ở 1100°C khi tăng áp lực ép từ 30 đến 40 MPa. Kết quả cho thấy, gốm xốp có tính chất tốt nhất được chế tạo ở nhiệt độ 1100°C với áp lực ép là 40 MPa.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ thông qua đề tài Nghị định thư hợp tác nghiên cứu khoa học Việt Nam - Hungary của Bộ Khoa học và Công nghệ, mã số NĐT/HU/22/21. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Peck, M. Zappi, D. Gang, et al. (2023), "Review of porous ceramics for hot gas cleanup of biomass syngas using catalytic ceramic filters to produce green hydrogen/fuels/chemicals", *Energies*, **16**(5), DOI: 10.3390/en16052334.
- [2] A. Çelik, G. Çağlar, Y. Çelik (2022), "Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics using carbon black as a pore forming agent by spark plasma sintering", *Ceramics International*, **48**(19), pp.28181-28190, DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.06.121.
- [3] C. Young, C. Zhang, A. Nisar, et al. (2021), "Spark plasma sintered porous aluminum oxide for filtration applications", *Ceramics International*, **47**(15), pp.21822-21827, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.04.199.
- [4] L.A. Xue, I.W. Chen (1991), "Low-temperature sintering of alumina with liquid-forming additives", *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), pp.2011-2013, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07825.x.
- [5] A. Nakajima, G.L. Messing (1998), "Liquid-phase sintering of alumina coated with magnesium aluminosilicate glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(5), pp.1163-1172, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02464.x.

- [6] Y. Wu, Y. Zhang, X. Huang, et al. (2001), "Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**(5), pp.581-587, DOI: 10.1016/S0955-2219(00)00245-4.
- [7] J.P. Buban, K. Matsunaga, J. Chen, et al. (2006), "Grain boundary strengthening in Alumina by rare earth impurities", *Science*, **311**(5758), pp.212-215, DOI: 10.1126/science.1119839.
- [8] M. Qiu, X. Chen, Y. Fan, et al. (2017), "Ceramic membranes", *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, **1**, pp.270-297, DOI: 10.1016/b978-0-12-409547-2.12243-7.
- [9] P. Alves, D. Silva, D. Vasconcelos, et al. (2021), "Microstructural characterisation and mechanical properties on Al_2O_3 - TiO_2 materials obtained by uniaxial pressing and extrusion", *Ceramics International*, **47**(17), pp.24988-24996, DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.227.
- [10] S.T. Oh, K.I. Tajima, M. Ando, et al. (2001), "Fabrication of porous Al_2O_3 by microwave sintering and its properties", *Mater. Lett.*, **48**(3-4), pp.215-218, DOI: 10.1016/S0167-577X(00)00306-2.
- [11] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, et al. (2002), "Spark plasma sintering of alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**(8), pp.1921-1927, DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00381.x.
- [12] D. Chakaravarty, H. Ramed, T.N. Rao, et al. (2009), "High strength porous alumina by spark plasma sintering", *Journal of The European Ceramic Society*, **29**(8), pp.1361-1369, DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.021.
- [13] W.S. Cho, Y.C. Yoo, C.M. Whang, et al. (2006), "Preparation of porous alumina ceramics by spark plasma sintering", *Ceramic Transactions*, **336-338**, pp.1056-1059, DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.336-338.1056.
- [14] Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi (2011), "Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process", *Journal of The American Ceramic Society*, **94**(1), pp.1-19, DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04210.x.
- [15] M.S. Ali, M.A.A. Hanim, S.M. Tahir, et al. (2017), "Preparation and characterization of porous alumina ceramics using different pore agents", *Journal of The Ceramic Society of Japan*, **125**(5), pp.402-412, DOI: 10.2109/jcersj2.16233.
- [16] R.L. Coble, W.D. Kingery (1956), "Effect of porosity on physical properties of sintered alumina", *Journal of The American Ceramic Society*, **39**(11), pp.377-385, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x.