

聚碳硅烷低温烧结碳化硅网眼多孔陶瓷的研制

姚秀敏, 黄政仁, 谭寿洪

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 通过有机模板复制法, 以聚碳硅烷(Polycarbosilane, PCS)为粘结剂和烧结助剂, 通过离心工艺二次挂浆制备出低温烧结高强度碳化硅网眼多孔陶瓷. 系统地研究了烧结温度、保温时间等工艺参数对制得的碳化硅网眼多孔体微观结构与性能的影响. 研究表明: 最佳烧结温度为1100℃, 合适的保温时间为1h, 且所制备的网眼多孔体的孔筋厚度均匀. 用10PPI(pores per inch)和25PPI有机模板制得的网眼多孔体抗压强度分别为 (1.08 ± 0.21) MPa和 (2.19 ± 0.32) MPa, 耐火温度高达1690℃, 而且抗热震性能优良. 当淬冷温度大约为1400℃, 用25PPI有机模板, 经PCS浆料二次挂浆制备的网眼多孔体的热震损伤参数(D_{ts})仅为0.36.

关键词: 碳化硅网眼陶瓷; 聚碳硅烷; 低温烧成; 抗压强度; 抗热震性能

中图分类号: TQ163

文献标识码: A

Preparation of Silicon Carbide Reticulated Porous Ceramics Sintered at Low Temperature with PCS as Sintering Additive

YAO Xiu-Min, HUANG Zheng-Ren, TAN Shou-Hong

(Structural Ceramics Engineering Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Silicon carbide (SiC) reticulated porous ceramics (RPCs) were fabricated by polymer sponge replicas method with PCS as sintering additive. Slurry with PCS as binder was recoated on the SiC reticulated porous performs by centrifuging process. The effects of sintering temperature and holding time on SiC RPCs microstructure and properties were investigated. On consideration of the strength and strut porosity of RPCs, the RPCs can be sintered at 1100℃ holding for 1h. With PCS slurry as recoating slurry, the strut thickness of SiC RPCs is very uniform. The optimal compressive strengths of the RPCs prepared by 10PPI sponge and 25PPI sponge are (1.08 ± 0.21) MPa and (2.19 ± 0.32) MPa, respectively. The refractory of them is as high as 1690℃. At the same time, the RPCs with PCS as sintering additive have good thermal shock resistance. After quenched at 1400℃, thermal shock resistance parameter of the RPCs prepared with 25PPI sponge is only 0.36.

Key words: SiC reticulated porous ceramics; PCS; low-sintering temperature; compressive strength; thermal shock property

SiC 共价性强、自扩散系数小, 用一般的方法难以烧结成型, 通常采用热压烧结、添加异相烧结助剂或加热预致密自粘结工艺制备 SiC, 但是需要很高的温度和复杂的设备, 且很难制成不同形状的材料, 使其应用受到限制^[1-3].

近几十年来发展起来的用聚合物裂解制造陶瓷材料的方法很好地解决了陶瓷材料的成型问题, 并大大降低其烧结温度, 为高温结构材料研究开辟了

新的领域^[4-11]. 聚合物裂解制备陶瓷即先驱体转化陶瓷是通过化学合成方法制得可经热处理转化为陶瓷材料的聚合物, 对其进行热处理获得陶瓷材料, 该聚合物则为陶瓷先驱体. 聚合物先驱体, 如聚碳硅烷(PCS)、聚硅氮烷等, 作为制备陶瓷材料的前驱体近年来引起人们极大的兴趣, 其中聚碳硅烷是裂解转化为碳化硅陶瓷的重要先驱体. PCS 泛指结构中含有硅原子和碳原子相间成键的低分子、齐聚物或高分

子聚合物。但是在陶瓷先驱体转化法领域中,一般将主链或支链上主要含 Si 和 C 的化合物或高分子,热解后能得到 SiC 的聚合物均称之为聚碳硅烷。PCS 用于制备碳化硅纤维^[12]和碳化硅陶瓷^[4-11]的研究非常多,并已取得了良好的进展。但 PCS 用于制备碳化硅网眼多孔陶瓷的研究很少, Bao 等^[13]利用聚碳硅烷发泡法制备碳化硅泡沫陶瓷,但仅有微观结构照片,无具体性能。

本工作通过有机模板复制法,利用含 PCS 的浆料通过二次挂浆工艺将其涂敷在网眼预制体上,通过 PCS 热裂解产物结合碳化硅颗粒制备碳化硅网眼多孔陶瓷。系统地研究了烧结温度、保温时间等工艺参数对制得的碳化硅网眼多孔体性能的影响,并对其宏观和微观结构进行了观察。

1 实验过程

1.1 主要原料

碳化硅微粉(α -SiC, 山东青州碳化硅厂), $d_{50} = 3.26 \mu\text{m}$, 真密度不小于 3.18 g/cm^3 。聚碳硅烷(PCS, 国防科技大学, 长沙), 分子量为 1200 ~ 1300, 软化点温度为 160 ~ 170℃。有机溶剂汽油作为 PCS 的溶剂。

1.2 含 PCS 的浆料制备

将一定质量百分比的 PCS 粉体和溶剂汽油加入以碳化硅球为球磨介质的球磨罐中, 球磨 2h, 然后加入碳化硅陶瓷粉体, 接着球磨 3h, 制得含 PCS 的碳化硅浆料。

1.3 工艺流程

通过离心工艺二次挂浆将含 PCS 的碳化硅浆料复制到网眼预制体上, 用于二次挂浆的网眼预制体的制备见文献[14], 预处理温度在 900 ~ 1000℃ 之间。二次挂浆的样品经干燥后, 在氩气气氛下进行烧结。首先以 2°C/min 的升温速率到 220℃, 保温 30min, 使 PCS 充分交联; 然后以 1°C/min 的升温速率升温到 800℃, 使 PCS 充分裂解; 再以 3°C/min 的升温速率升温到 1000 ~ 1300℃, 保温 0 ~ 2h。

1.4 材料表征

网眼多孔烧结体的体积密度(ρ_b)通过试样的质量(m)与其表观尺寸计算, 孔筋骨架密度(ρ_s)和其开口气孔率(θ_s)利用 Poresizer 9320 压汞仪(Micromeritics Instrument, USA)测定, 烧结体的相对密度为多孔体的体密度与其孔筋密度之比, 即 ρ_b/ρ_s 。材料的物相组成通过 X 射线衍射法(XRD, RAX-10A, Rigaku Co., Japan)测定。网眼多孔陶瓷的抗压强度在 INSTRON1195 万能材料试验机上测试, 试样尺寸约为 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 21\text{mm}$, 加载速度为 1.5 MPa/min 。

利用数码照相机(Olympus C-5050, Olympus

Optical CO., LTD, Japan)对网眼多孔体的宏观结构进行表征。网眼多孔陶瓷的孔筋直径是通过 Image-Pro Plus 软件对大量的宏观结构照片分析测得。利用 JXA-8100 型电子探针仪(日本电子株式会社)观察网眼多孔陶瓷孔筋断口的显微形貌。

通过淬水法来观察碳化硅网眼陶瓷的抗热震性能, 热震实验在箱式电阻炉(马弗炉)中进行。先将炉温以 10°C/min 升到指定的温度, 然后将试样放入每个温度点并保温 10min, 然后迅速放入冷水(温度低于 30℃)中淬冷, 试样经烘干后测试抗压强度。通过引入热震损伤参数 D_{ts} 来表征网眼多孔陶瓷材料的

抗热震性能, $D_{ts} = 1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}$, 式中: σ_0 为未经热震试验样品的抗压强度的平均值; σ 为经热震试验后样品的抗压强度的平均值。

试样耐火度在上海宝冶建设有限公司的试验检测中心, 根据 GB/T7322-1987 测试。按照国标规定的实验条件, 将试样制成试锥与标准锥进行比较, 以同时弯倒的标准锥序号来表示试锥的耐火度。

2 结果和讨论

聚碳硅烷的热解是一个复杂的过程, 人们对其热解转化为 $\text{Si}_3\text{C}_2\text{N}_2$ 机理进行大量的研究^[15], 并已有大致的了解。本试验通过对 PCS 进行 TG-DSC 分析, 并对其裂解产物进行 XRD 分析。结果表明, PCS 在 750℃ 左右基本裂解完成, 此时主要为无定形态。裂解完成后产物中有大量的残余碳存在。在 1000℃ 以上裂解为 β -SiC 微晶和无定形 C。因此, 采用 PCS 为烧结助剂制备碳化硅网眼多孔陶瓷, 为使裂解产物中有 β -SiC 相存在, 烧结温度应在 1000℃ 以上。

2.1 烧结温度的影响

图 1 是用含 PCS 的浆料进行二次挂浆制备的碳化硅网眼多孔陶瓷在 1000 ~ 1300℃, 氩气气氛烧结, 并保温 1h 的 XRD 图谱。由图可知, 1000 和 1100℃ 烧成试样中除主晶相碳化硅外, 还有少量的刚玉和方石英。碳化硅的衍射峰是由原料中引入的 α -SiC 的衍射峰和来源于 PCS 裂解的 β -SiC 的衍射峰叠加而成。刚玉和方石英相均是由一次挂浆浆料中引入。由于一次浆料中有氧化铝的加入, 且在 1200℃ 以下不参与反应, 因而在经过二次挂浆烧后仍然存在。方石英相的存在是由于用于二次挂浆的网眼多孔体素坯, 在 700 ~ 1000℃ 预处理时, 苏州土烧结助剂分解出的二氧化硅和硅溶胶脱水生成的二氧化硅晶化造成的。1300℃ 的网眼陶瓷试样 X 射线衍射图中出现了较小的堇青石相的衍射峰, 同时氧化铝的衍射峰基本消失。这是由于随烧成温度的升高, 用于一次挂浆的浆料中滑石粉分解产物和氧化铝、二氧化硅发生反应生

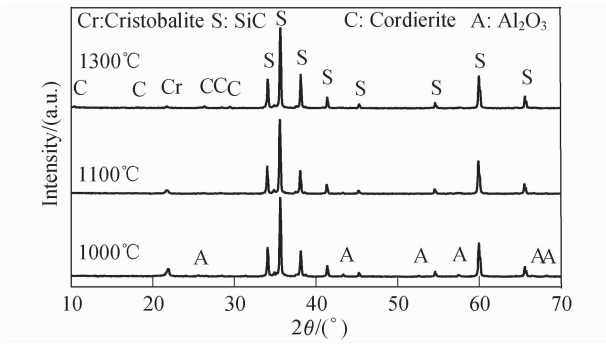


图1 不同烧结温度下制备的碳化硅网眼多孔陶瓷的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of SiC RPCs sintered at different temperatures

成堇青石。且由图可以看出,随烧结温度的升高,方石英相的衍射峰强度相对于 SiC 衍射峰强度并无增加,这主要是由于在氩气条件下, SiC 不再进一步氧化,因而方石英相含量相对于 SiC 不再增加。

经含 PCS 的浆料进行二次挂浆在不同温度条件下烧结制备得网眼多孔陶瓷的孔筋断面形貌如图 2 所示。由图可知,1000℃时,各种原料或其热分解产物基本各自独立,粒子间的分界处较为明显,结合疏松,颗粒与颗粒之间有团聚的物质形态出现(见图 2(a)中箭头所示),且有较大的孔洞存在。到 1100℃时(2(b)),虽然仍可以看到一些大粒子边界,但粒子间的结合与 1000℃相比明显更为紧密。到 1300℃(2(c)),粒子间的结合更加紧密,已没有明显的颗粒界面,而且可明显看出线状的物质出现(线状物为 SiC 纳米线),但仍有大量气孔存在。

烧结温度对网眼多孔体性能的影响见表 1。由表

可知,随烧结温度的升高,网眼多孔体在体密度相近的条件下,孔筋密度逐步增大,这是因为随烧结温度的升高,网眼多孔体中的 PCS 裂解聚合反应进一步进行,同时用于制备网眼预制体的一次浆料中 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 烧结助剂进一步反应,因而颗粒间的结合变得更加紧密(这和图 2 的结果一致),导致孔筋密度增加。同时,随烧结温度的升高,网眼多孔体的孔筋强度先增加,到 1100℃最高,随后降低。根据 Gibbison-Asbby 公式

$$\frac{\sigma_{fc}}{\sigma_{fs}} = C \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1)$$

其中, σ_{fc} 是网眼多孔体的抗压强度, σ_{fs} 是网眼多孔体的孔筋强度, C 是几何常数, ρ_b, ρ_s 是网眼多孔体的相对密度。由公式可知,网眼多孔体的抗压强度,与相对密度和孔筋强度均有关。由表 1 可知,随烧结温度的升高,网眼多孔体的相对密度降低;且随烧结温度的升高孔筋气孔率升高,因而孔筋强度会降低。根据公式(1),二者共同作用的结果会导致网眼多孔体强度会降低。当烧成温度在 1100℃以上,网眼多孔体的强度随温度升高而降低,与上述分析结果相吻合。但在 1100℃烧结的碳化硅网眼多孔体,在其相对密度较低、孔筋气孔率较高的条件下,强度却大于 1000℃烧结的碳化硅网眼多孔体。这可能与网眼多孔体在不同的温度下,内部各种烧结助剂存在的状态有关,具体原因有待进一步考察。随烧结温度升高,孔筋气孔率升高,可能是由于烧结助剂 PCS 不断分解放出气体,从而导致孔筋中微观气孔率升高;同时,由于高温时生成的产物一部分以纳米线的形式

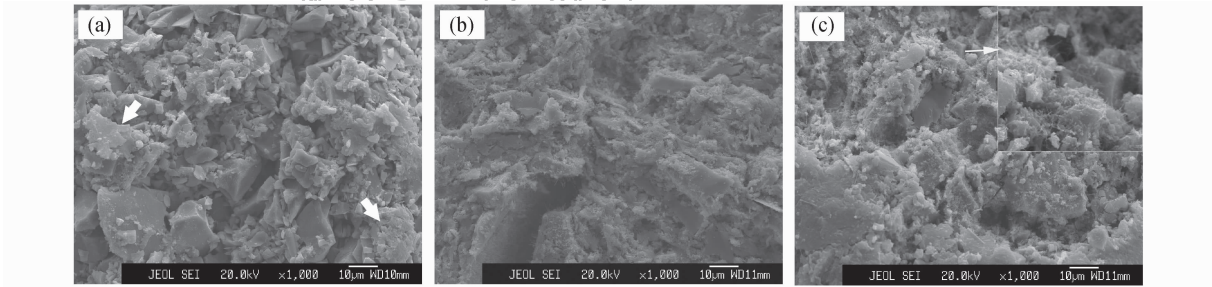


图2 不同温度下烧结制备的碳化硅网眼多孔陶瓷的 SEM 照片

Fig.2 SEM photos of SiC RPCs sintered at different temperatures
(a) 1000℃; (b) 1100℃; (c) 1300℃

表 1 烧结温度对网眼多孔体性能的影响 (25PPI)

Table 1 Properties of RPCs as a function of sintering temperatures (25PPI)

Sintering temperature/℃	Compressive strength/MPa	Bulk density $\rho_b/(g \cdot cm^{-3})$	Strut density $\rho_s/(g \cdot cm^{-3})$	Relative density, (ρ_b/ρ_s)	Strut porosity /%
1000	0.98 ± 0.31	0.51 ± 0.04	2.37	0.21 ± 0.02	24.12
1100	1.33 ± 0.70	0.50 ± 0.08	2.61	0.19 ± 0.03	29.93
1200	0.79 ± 0.06	0.46 ± 0.02	2.90	0.15 ± 0.01	32.33
1300	0.96 ± 0.08	0.48 ± 0.01	3.32	0.14 ± 0.01	42.48

存在,这些纳米线基本各自独立,造成孔筋中微观气孔率的上升.这和图 3 的结果相同.

由图 3 可以看出,随烧结温度的升高,网眼多孔体气孔率的增加主要是微观气孔率的增加.且随烧结温度的升高,微孔向孔径较小的方向移动,表明烧结作用的增强,这和表 1 中孔筋密度的变化一致.

2.2 保温时间

由表 2 可知,随保温时间的延长,网眼多孔体的体密度和相对密度均较为相近,孔筋气孔率却随保温时间的延长而稍有增加,这可能是由于随保温时间的延长,PCS 进一步反应造成的.同时,网眼多孔体的抗压强度却随保温时间的增加而增大.由于保温 2h 和保温 1h 的样品的强度和气孔率基本相同,考虑制备周期和性能选择保温时间为 1h.当在最佳固含量条件下,PCS 含量占总粉体含量的 10wt% 时,用 25PPI 有机模板制备的网眼多孔体孔筋直径、体密度、相对密度和抗压强度分别为 (0.41 ± 0.10) mm、 (0.67 ± 0.04) g/cm³、 (0.19 ± 0.01) 和 (2.19 ± 0.32) MPa,高于二次涂敷仍用预制体涂敷浆料涂敷的网眼碳化硅多孔陶瓷的性能^[14].

2.3 PCS 为烧结助剂制备的碳化硅网眼多孔陶瓷的结构

由图 4 可知,用含 15wt% PCS 固含量为 82wt% 浆料二次挂浆所制备的网眼多孔体的宏观结构均匀,基本无堵孔的存在,且制得的网眼多孔体的孔筋均

匀,无细的孔筋和孔筋裂纹存在.用 10PPI 和 25PPI 有机模板所制备的网眼多孔体的孔筋直径分别为 (0.66 ± 0.18) mm 和 (0.41 ± 0.10) mm,从孔筋直径的数据误差来看,孔筋的厚度相对来说较为均匀,且所制得的网眼多孔体的孔越小,孔筋的厚度越均匀;相对应制得的网眼多孔体的体密度分别为 (0.59 ± 0.06) g/cm³ 和 (0.50 ± 0.08) g/cm³ 时,网眼多孔体的抗压强度分别为 (1.08 ± 0.21) MPa 和 (1.33 ± 0.70) MPa,耐火度为 1690℃.由上述数据可知,网眼多孔体的强度随孔径尺寸的降低而增大,具有尺寸效应,但并不明显.

由图 5 可知,由 PCS 浆料二次挂浆制得的碳化硅网眼多孔体的孔筋断面和表面均存在较多的气孔.孔筋表面气孔较小;孔筋断面存在两种气孔:孔径在 100μm 左右的大孔和孔径在 10μm 以下的小孔.孔筋断面中直径在 100μm 的大孔主要位于孔筋的外部,说明这些孔主要是在二次挂浆过程中,浆料中含有大的气泡而引入的;孔筋断面中直径在 10μm 以下的小孔,一部分来源于二次挂浆过程中浆料中的气泡,另一部分由于烧结作用造成的.由图可以看出,孔筋断面没有明显的内外层分界线,说明二次挂浆层能很好地和网眼预制体烧结在一起.

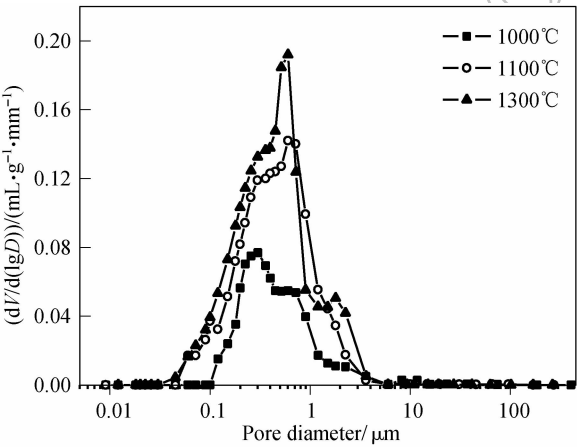


图 3 孔筋中气孔分布与烧结温度的关系
Fig.3 Pore sizes distribution in struts of RPCs sintered at different temperatures

表 2 保温时间对网眼多孔体性能的影响(25PPI, 1100℃)
Table 2 Effect of holding time on the properties of RPCs

Holding time/h	Compressive strength/MPa	Bulk density $\rho_b/(g \cdot cm^{-3})$	Strut porosity/%	Relative density, (ρ_b/ρ_s)
0	1.10 ± 0.31	0.50 ± 0.04	24.66	0.20 ± 0.03
0.5	1.25 ± 0.27	0.49 ± 0.03	28.24	0.18 ± 0.02
1	1.33 ± 0.70	0.50 ± 0.08	29.93	0.19 ± 0.03
2	1.37 ± 0.30	0.51 ± 0.02	29.33	0.20 ± 0.01

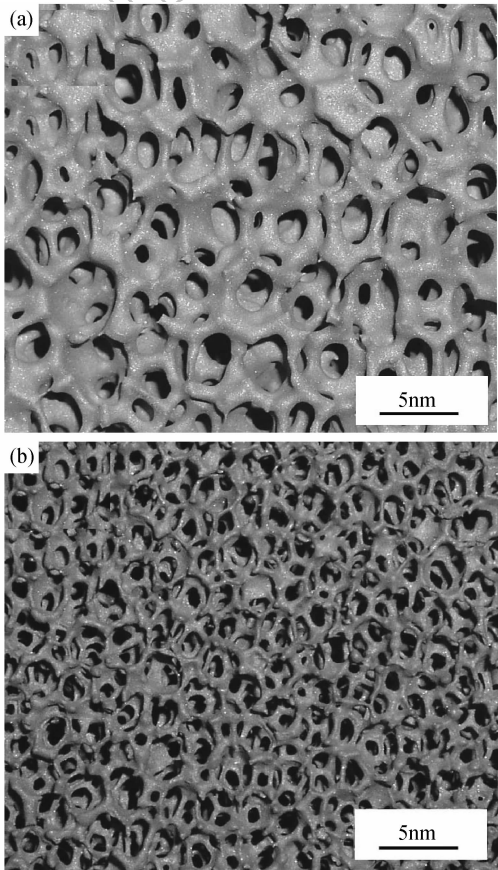


图 4 网眼多孔体的形貌
Fig.4 Macrostructures of RPCs
(a) 10PPI; (b) 25PPI

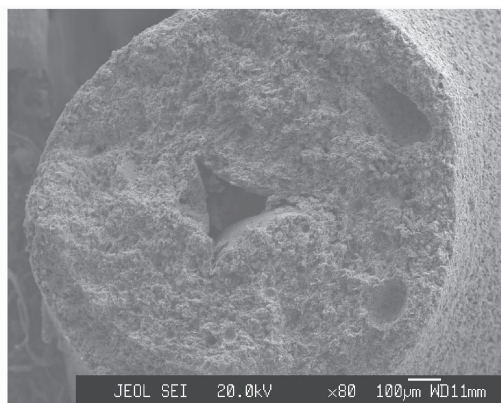


图 5 网眼多孔体的孔筋形貌照片

Fig. 5 Photograph of the strut of RPCs

2.4 抗热震性能

碳化硅网眼陶瓷最重要的一个用途就是过滤熔融金属,特别是熔点较高的金属,当熔点较高的金属液浇进网眼多孔陶瓷时,立即使材料的温度急剧升高甚至达到与金属液相同的温度,这就要求材料具有较好的抗热震稳定性。

用含 PCS 的浆料进行二次挂浆制得的碳化硅网眼陶瓷的抗热震性能如图 6 所示。由图可以看出,在整个测试温差内,当淬水温度介于 $0 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 范围内, D_{ts} 值变化很小,表明在该温差内,材料的热震损伤较小,但当淬水温度超过 600°C 以后, D_{ts} 值增幅较大,也表明材料的强度下降,这说明材料的热震临界淬冷温度大约为 600°C 。但当淬冷温度大约为 1400°C , 25PPI 海绵制备的网眼多孔陶瓷, D_{ts} 值为 0.36, 表明材料还具有一半以上的强度,这也说明所制备的碳化硅网眼多孔陶瓷具有良好的抗热震性能,优于二次涂敷仍用预制体涂敷浆料涂敷的网眼碳化硅多孔陶瓷的抗热震性能^[14]。

3 结论

1) 用含 PCS 的浆料进行二次挂浆制备网眼多孔

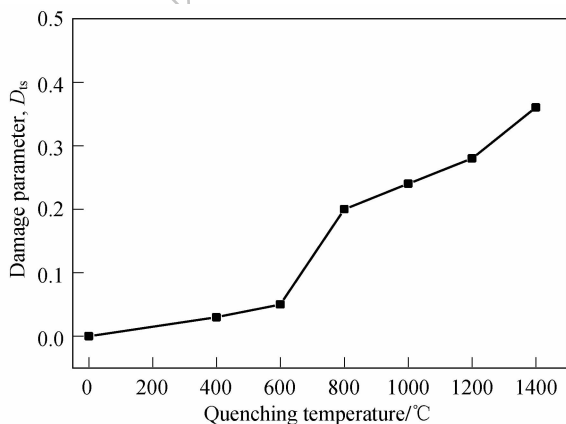


图 6 网眼多孔陶瓷的抗热震性能影响(25PPI)

Fig. 6 Thermal shock resistance of RPCs

体,最佳烧结温度为 1100°C ,合适的保温时间为 1h。用 10PPI 和 25PPI 有机模板制得的网眼多孔体抗压强度分别为 (1.08 ± 0.21) 和 (2.19 ± 0.32) MPa,耐火度为 1690°C 。

2) 用含 PCS 的浆料二次挂浆制得的网眼多孔体的孔筋较粗,厚度均匀,并且孔筋断面没有明显的内外层分界线,说明二次挂浆层能很好地和网眼预制体烧结在一起。

3) 用含 PCS 的浆料二次挂浆制得的网眼多孔体具有良好的抗热震性能,当淬冷温度大约为 1400°C ,用 25PPI 有机模板制备的网眼多孔陶瓷还具有约 65% 的残余强度。

参考文献:

- [1] 余继红,江亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用. 陶瓷工程, 1998, **32**(3): 3-11.
- [2] Shinozaki S S, Williams R M, Juterbock B N, et al. Microstructural developments in pressureless-sintered beta-sic materials with Al-additions, B-additions, and C-additions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, **64**(10): 1389-1393.
- [3] Tajima Y, Kingery W D. Solid solubility of aluminum and boron in silicon-carbide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(2): C27-C30.
- [4] 陈朝辉,张长瑞,周新贵,等. 先驱体结构陶瓷. 长沙:国防科技大学出版社, 2003.
- [5] Ha J S, Lim C S, Kim C S, et al. A new process for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ nanocomposites by polycarbosilane infiltration. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **75**(2): 241-245.
- [6] Zheng G B, Sano H, Suzuki K, et al. A TEM study of microstructure of carbon fiber/polycarbosilane-derived SiC composites. *Carbon*, 1999, **37**(12): 2057-2062.
- [7] Matthews S, Edirisinghe M J, Folkes M J. Effect of pre-pyrolysis heat treatment on the preparation of silicon carbide from a polycarbosilane precursor. *Ceram. Inter.*, 1999, **25**(1): 49-60.
- [8] Yajima S, Okamura K, Shishido T, et al. Joining of SiC to SiC using polyborosiloxane. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1981, **60**(2): 253-255.
- [9] Lipowitz J. Polymer-derived ceramic fibers. *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, **70**(12): 1888-1894.
- [10] West R, David L D, Djurovich P, et al. Polysilastyrene-phenylmethylsilane- dimethylsilane co-polymers as precursors to silicon-carbide. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983, **62**(8): 899-903.
- [11] Schilling C L, Wesson J P, Williams T C. Polycarbosilane precursors for silicon-carbide. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1983, **62**(8): 912-915.
- [12] Ziegler G, Richter I, Suttro D. Fiber-reinforced composites with polymer-derived matrix: processing, matrix formation and properties. *Composites Part-A*, 1999, **30**(4): 411-417.
- [13] Bao X, Nangrejo M R, Edirisinghe M J. Synthesis of silicon carbide foams from polymeric precursors and their blends. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(11): 2495-2505.
- [14] Yao X M, Tan S H, Huang Z R, et al. Effect of recoating slurry viscosity on the properties of reticulated porous silicon carbide ceramics. *Ceram. Int.*, 2006, **32**(2): 137-142.
- [15] Hasegawa Y, Okamura K. Synthesis of continuous silicon-carbide fiber. *J. Mater. Sci.*, 1983, **18**(12): 3633-3644.