

凝胶浇注结合固相烧结制备具有多级孔结构的碳化硅陶瓷

王 锋^{1,3}, 高兆芬², 徐甲强¹, 曾宇平³

(1. 上海大学 化学系, 上海 200444; 2. 上饶师范学院 化学系, 上饶 334000, 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 以 Isobam 作为胶凝剂, 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为泡沫稳定剂和造孔剂, 结合固相烧结制备出具有多级孔结构的碳化硅陶瓷, 并研究了 PMMA 添加量、球磨机转速以及烧结温度对多孔陶瓷结构及性能的影响。结果表明: 当球磨机转速为 220 r/min、烧结温度为 2100℃时, 随着 PMMA 添加量由 5wt%增加到 20wt%, 发泡过程受到抑制, 但是泡沫的稳定性增强, 所得多孔陶瓷的气孔率在 51.5%~72.8%之间, 压缩强度介于 7.9~48.2 MPa 之间; 当 PMMA 加入量为 20wt%时, 随着球磨机转速由 220 r/min 增大到 280 r/min, 加剧了浆料的发泡过程, 2100℃烧结所得多孔陶瓷的气孔率逐步增大, 气孔孔径变大; 当球磨机转速为 220 r/min, PMMA 加入量为 20wt%时, 随着烧结温度的升高, 气孔率逐渐降低, 力学性能有所提高。

关 键 词: 固相烧结; 碳化硅; 凝胶浇注; Isobam; PMMA; 发泡

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Porous SiC Ceramics with Multiple Pore Structure Fabricated via Gelcasting and Solid State Sintering

WANG Feng^{1,3}, GAO Zhao-Fen², XU Jia-Qiang¹, ZENG Yu-Ping³

(1. Department of Chemistry, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Department of Chemistry, Shangrao Normal University, Shangrao 334000, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Porous SiC ceramics with multiple pore structures were fabricated via gelcasting and solid state sintering. A novel gelling agent of Isobam was applied and PMMA was used as both foam stabilizer and pore forming agent. The mechanical properties of porous SiC ceramics were investigated as functions of PMMA content, rotating speed of ball mill, and sintering temperature. With PMMA content increasing from 5wt% to 20wt%, the foaming effect was inhibited while the stability of bubbles increased. When the rotating speed was 220 r/min, the open porosities of the as-prepared SiC ceramics sintered at 2100℃ varied from 51.5% to 72.8%, and compressive strength varied from 7.9 to 48.2 MPa. With the rotating speed increasing from 220 to 280 r/min, the foaming effect was aggravated and the porosities of SiC ceramics sintered at 2100℃ increased. While the sintering temperature increasing from 2050 to 2150℃, the SiC ceramics prepared with PMMA content of 20wt% at rotating speed of 220 r/min decreased in the open porosities while increased in compressive strength.

Key words: solid state sintering; silicon carbide; gelcasting; Isobam; PMMA; foaming

多孔碳化硅陶瓷兼具多孔陶瓷的低密度、高比表面积、高渗透率以及碳化硅材料的高强度、低热

膨胀系数、优异的化学稳定性和良好的抗冲击性^[1-2], 近年来在催化剂载体、高温气体过滤、熔融金属过滤和柴油机尾气净化等领域获得广泛应用^[3-5]。而这些领域对材料的孔结构的要求较高: 一方面, 为了反应物和产物的快速传输, 要求具有足够的大孔作为传输通道; 另一方面, 为了具有足够大的比表面积, 还要具有丰富的微孔和介孔。因此, 具有多级孔结构的碳化硅陶瓷具有非常重要的应用价值^[6-8]。

液相烧结和反应烧结制备的多孔碳化硅陶瓷^[2, 9-12], 使用了低熔点的烧结助剂(氧化铝和氧化钇等), 或者生成了堇青石、莫来石等第二相, 这虽然降低了烧结温度, 但是晶界相处存在低温液相会大大降低多孔碳化硅的使用温度, 因此多孔碳化硅陶瓷通常不适合在较高温度(>1500℃)下应用。与液相烧结相比较, 固相烧结碳化硅除了少量 C 残余外, 不存在第二相或者晶界相, 晶界干净, 高温性能非常好。由于不存在第二相, 碳化硅的化学稳定性得到充分体现, 使其能耐各种强酸强碱的腐蚀, 在较高温度和较恶劣条件下的使用^[13]。

自 Omatete 等^[14-15]提出凝胶浇注法以来, 其一直被用于各种陶瓷的制备。最近, Yang 等^[16]提出了一种新型的水溶性胶凝剂异丁烯和顺丁烯二酸酐的共聚物(商业名称 Isobam), 可以在室温下空气中凝胶。相对于其它常用的凝胶浇注工艺, 不需要加入单体、引发剂和催化剂等一系列有机物, Isobam 可以通过自身的不同官能团之间的交联发生凝胶。Isobam 已经被成功用于制备氧化钇(Y_2O_3)^[17]、钇铝石榴石(YAG)^[18]、氧氮化铝(AlON)^[19]和氮化硅^[20]等陶瓷的制备, 但是利用 Isobam 制备多孔碳化硅陶瓷的研究报导还不多。

本工作采用 Isobam 凝胶浇注结合固相烧结制备碳化硅陶瓷, 利用 PMMA 作为泡沫稳定剂和造孔剂, 制备具有多级孔结构的多孔碳化硅陶瓷。并研究了 PMMA 添加量、球磨机转速和烧结温度对多孔碳化硅陶瓷微观结构及力学性能的影响。

1 实验方法

1.1 多孔碳化硅陶瓷的制备

实验选用的粉体为 α -SiC(FCP15C, Sika Tech., Lillesand, Norway), 平均粒径为 0.5 μm , 烧结助剂碳化硼平均粒径为 1 μm , 添加量为 0.5wt%(占粉体总量); 烧结助剂炭黑平均粒径为 0.3 μm , 添加量为 2.5wt%(占粉体总量)。采用 Isobam 104#(Kuraray Co., Ltd., Osaka, Japan)作为胶凝剂, 添加量为 0.2wt%

(占粉体总量), 四甲基氢氧化铵作为分散剂, 添加量为 0.2wt%(占粉体总量)。同时, 为了促进碳粉在浆料中的分散性, 加入 5wt%的聚乙烯醇水溶液, 添加量为 2wt%(占粉体总量)。

将上述原料及添加剂按比例加入到去离子水中, 固含量控制为 50wt%, 以 300 r/min 的转速在行星式球磨机上球磨 2 h。然后加入 Tween-80 和平均粒径为 1.8 μm 的 PMMA, 添加量分别为 0.6wt%和 5wt%~20wt% (占粉体总量), 继续球磨 1 h, 球磨机转速为 220~280 r/min, 图 1 为所用 PMMA 的 SEM 照片。将所得浆料倒入塑料模具中, 在室温下凝胶固化, 脱模后再置于 60℃烘箱中干燥 24 h 得到碳化硅坯体。坯体经 600℃真空脱粘后, 在高温烧结炉中氩气保护下经 2050~2150℃保温 2 h, 得到多孔碳化硅陶瓷。

1.2 测试方法

采用阿基米德排水法测定多孔陶瓷的气孔率, 使用去离子水作为浸泡介质。将烧结后的陶瓷样品加工成 $\phi 20 mm \times 20 mm$ 的圆柱体, 在万能材料试验机上(型号为 5566, Instron, 美国)测其抗压强度, 加载速度为 0.2 mm/min。用扫描电子显微镜(SEM, 型号 JSM-5690, 岛津, 日本)观察样品的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 PMMA 添加量对多孔碳化硅陶瓷微观结构及力学性能的影响

图 2 是球磨机转速为 220 r/min 时, 经 2100℃固相烧结得到的不同 PMMA 添加量的多孔碳化硅陶瓷的断面 SEM 图片。由图 2 可以看出, 多孔碳化硅陶瓷具有多级孔结构, 分别是浆料发泡得到的孔, PMMA 作为造孔剂被除去后留下的孔, SiC 颗粒之

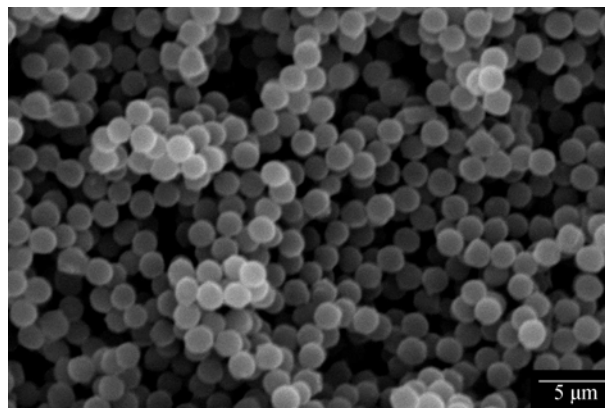


图 1 PMMA 的 SEM 照片
Fig. 1 SEM image of PMMA

间堆积产生的孔。在加入 PMMA 之前, 碳化硅浆料中不存在明显的气泡, 这说明初始浆料中产生的气泡在表面张力下会迅速失稳直至破灭。当 PMMA 加入到浆料中后, 疏水性的 PMMA 颗粒很容易吸附到泡沫表面, 降低泡沫的表面张力, 从而促进泡沫的产生并起到稳定泡沫的作用, 但是依然很难在长时间内保证泡沫的稳定性。因此, 在浆料中再加入 Tween-80, 通过表面活性剂与颗粒的协同稳定作用形成超稳定的泡沫体系, 能够保证在凝胶化的过程中具有稳定的泡沫结构^[21-23]。

由图 2 可以看出, 随着 PMMA 添加量的变化, 多孔碳化硅的微观形貌会发生较明显的变化。当 PMMA 添加量由 5wt% 增大到 10wt% 时, 由浆料发泡产生的孔尺寸减小, 均匀性有一定程度改善, 但是, 当 PMMA 添加量增大到 15wt% 以上, 由发泡产生的气孔数量很明显的下降。另外, 随着 PMMA 含量的提高, PMMA 作为造孔剂被除去后留下的孔逐渐增多。

在转速一定的情况下, PMMA 主要从两个方面对浆料发泡产生影响: 一是降低了浆料流动性, 从

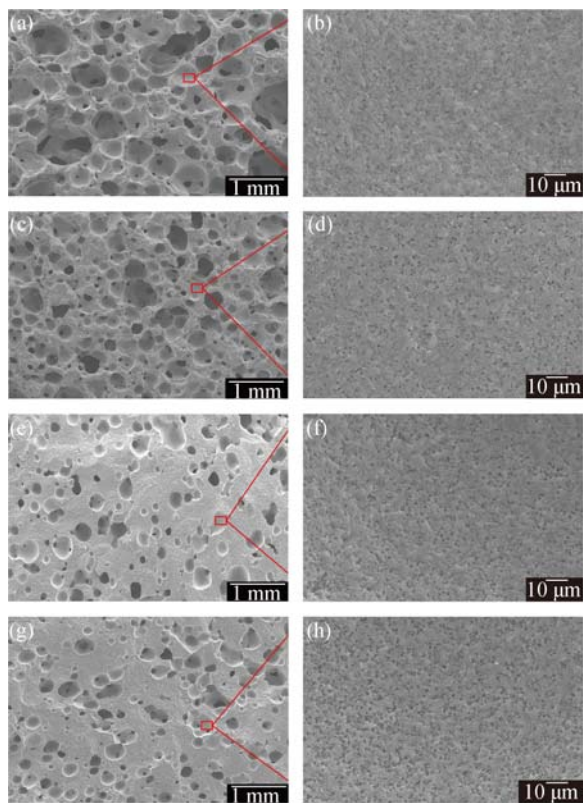


图 2 球磨机转速为 220 r/min, 烧结温度为 2100℃ 时, 不同 PMMA 加入量的多孔碳化硅陶瓷断面形貌

Fig. 2 Fracture surface microstructures of porous SiC ceramics with different PMMA contents, fabricated at rotation speed of 220 r/min and sintered at 2100℃

(a, b) 5wt%; (c, d) 10wt%; (e, f) 15wt%; (g, h) 20wt%

而抑制气泡的产生; 二是吸附到泡沫表面促进气泡的稳定。当 PMMA 由 5wt% 增大到 20wt% 时, 浆料的固含量上升, 提高了浆料粘度, 降低了浆料的流动性, 最终导致发泡过程中引入的空气不足以产生大量的气泡, 气泡数量减少。当 PMMA 加入量达到 15wt% 之上, 浆料的粘度达到较高水平, 从而极大地抑制了气泡的生成, 因此在 PMMA 加入量为 15wt% 和 20wt% 的多孔陶瓷中, 发泡产生的气孔数量较少。并且, 随着 PMMA 加入量的增加, 更多的 PMMA 颗粒吸附到气泡的表面, 大大提高了气泡的稳定性。在图 2(a) 中存在很多小气泡聚集长大形成的较大的气孔, 但是随着 PMMA 含量的增多, 气泡稳定性的提高, 更多的小气泡被保留了下来, 当 PMMA 含量达到 10wt% 以上, 图 2(a) 中出现的直径较大的气孔基本不存在了。

图 3 为不同 PMMA 添加量对多孔碳化硅陶瓷的开口孔隙率与力学性能的影响。PMMA 同时作为泡沫稳定剂和造孔剂, 可以通过对多孔碳化硅陶瓷孔结构的控制, 影响多孔陶瓷的力学性能。当 PMMA 加入量低于 15wt% 时, 多孔陶瓷的力学性能主要受发泡产生气孔的影响; 而当 PMMA 加入量高于 15wt% 时, 则主要受 PMMA 作为造孔剂被除去后留下气孔的影响。当 PMMA 加入量由 5wt% 提高到 10wt% 时, 虽然开口气孔率变化不大, 由 72.8% 降低到 68.6%, 但是, 由于发泡产生的气孔均匀性的提高以及孔径的下降, 力学性能有了较大的提升, 压缩强度由 7.9 MPa 提高到 17.2 MPa。PMMA 进一步提高到 15wt% 时, 由于发泡所产生的气孔大大减少, 开口气孔率也降低到 51.5%, 因此压缩强度达到最大值 48.2 MPa。当 PMMA 增加到 20wt% 时, 发

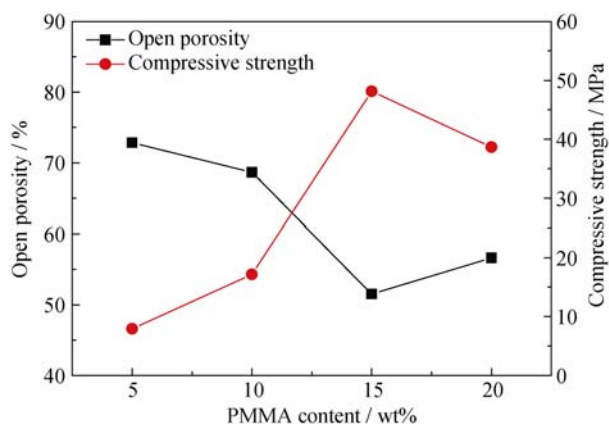


图 3 球磨机转速 220 r/min, 烧结温度 2100℃ 时, 不同 PMMA 加入量对多孔碳化硅陶瓷气孔率和力学性能的影响

Fig. 3 Porosities and mechanical properties of porous SiC ceramics with different PMMA contents, fabricated at rotation speed of 220 r/min and sintered at 2100℃

泡所产生的气孔没有太大变化,但是PMMA被除去后留下的气孔增多,所以气孔率有了一定的上升,力学性能随之下降。

2.2 球磨机转速对多孔碳化硅陶瓷微观结构及力学性能的影响

图 2(g)以及图 4 是 PMMA 添加量为 20wt%时,在不同球磨机转速下得到的坯体经 2100℃固相烧结得到的多孔碳化硅陶瓷的断面 SEM 照片,可以看到,当球磨机转速由 220 r/min 上升到 280 r/min 时,由发泡所产生的气孔孔径逐渐变大。当转速较低时,由于浆料本身的性质影响了气泡的产生,所以图 2(g)中的气孔数量较少。随着转速的提高,由

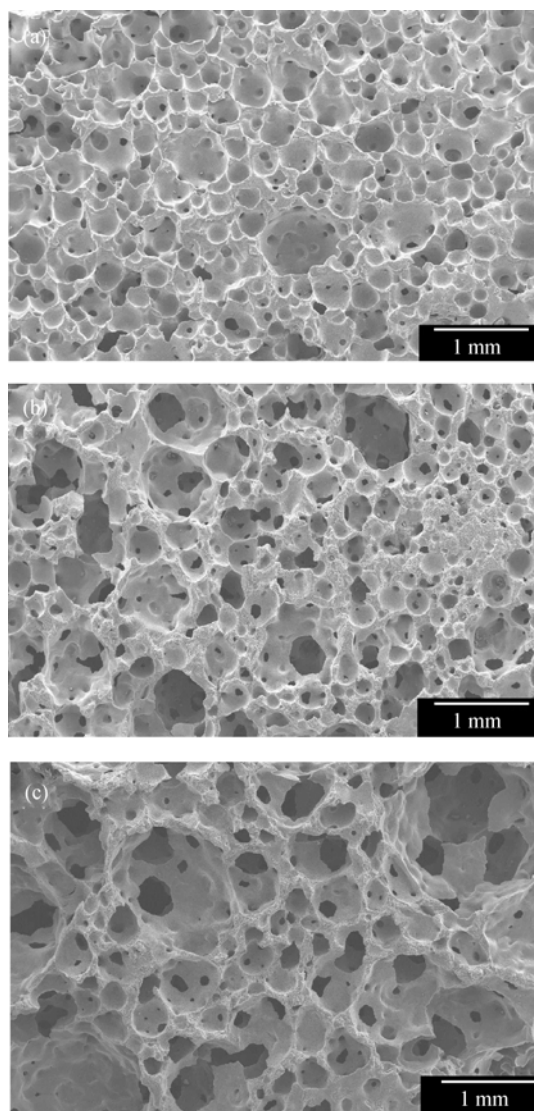


图 4 PMMA 添加量为 20wt%, 烧结温度为 2100℃时,不同转速下多孔碳化硅陶瓷断面形貌

Fig. 4 Fracture surface microstructure of porous SiC ceramics with 20wt% PMMA fabricated at different rotation speeds and sintered at 2100℃

(a) 240 r/min; (b) 260 r/min; (c) 280 r/min

于外力作用加大,加剧了浆料的发泡过程,因此当转速提高到 240 r/min 以上时,发泡产生的气孔数量增多,气孔的连通性较好。另外,发泡过程加剧的同时,浆料的体积会发生相应的膨胀,这样吸附在单个泡沫上的 PMMA 颗粒相对会减少,导致泡沫的稳定性下降,较小的泡沫就会在表面张力的作用下聚集变大,最终导致多孔陶瓷具有较大的气孔。因此,在提高转速的条件下,发泡产生的气孔数量会增多,气孔孔径会变大。

图 5 是球磨机不同转速对多孔碳化硅陶瓷气孔率和力学性能的影响。在 PMMA 添加量以及烧结温度一定的情况下,多孔陶瓷的力学性能主要受发泡的影响,发泡过程得到的孔结构决定了其力学性能。当转速由 220 r/min 上升到 240 r/min 时,由于发泡过程的加剧,导致发泡得到的孔的数量增多,开口孔隙率由 56.6%提高到 66.0%,压缩强度也随之由 38.7 MPa 降低到 20.7 MPa。当转速提高到 260 r/min 之上,孔径较大的气孔明显增多,气孔的均匀性下降,但是连通性提高。转速为 280 r/min 条件下得到的多孔碳化硅陶瓷开口孔隙率达到 81.3%左右,总气孔率为 82.5%,相应的,多孔碳化硅的强度也降低到 3.1 MPa。

2.3 烧结温度对多孔碳化硅陶瓷微观结构及力学性能的影响

图 6 是在 PMMA 添加量为 20wt%,球磨机转速为 220 r/min 条件下得到的坯体,经不同温度烧结得到的多孔碳化硅陶瓷断面的晶粒形貌。从图 6 可以看到,PMMA 作为造孔剂被除去之后留下的气孔依然存在,随着烧结温度的升高,晶粒的尺寸逐渐变大。在 2050℃烧结得到的多孔陶瓷中,由于烧结温

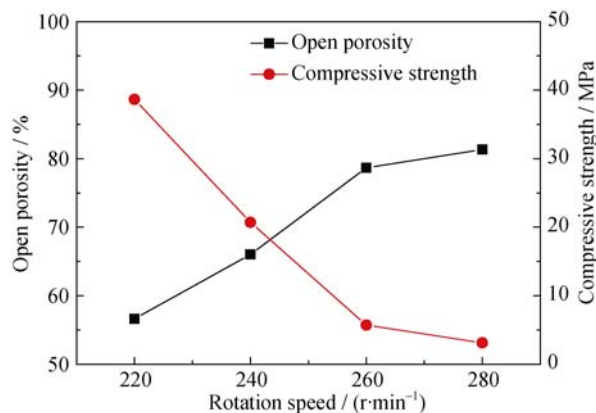


图 5 PMMA 添加量为 20wt%, 烧结温度为 2100℃时,不同转速对多孔碳化硅陶瓷气孔率和力学性能的影响

Fig. 5 Porosities and mechanical properties of porous SiC ceramics with 20wt% PMMA fabricated at different rotation speeds and sintered at 2100℃

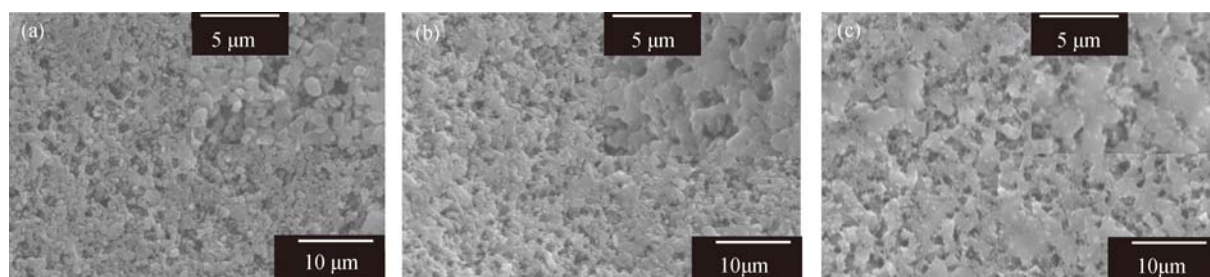


图6 球磨机转速为 220 r/min, PMMA 添加量为 20wt%时, 不同烧结温度下多孔碳化硅陶瓷断面形貌

Fig. 6 Fracture surface microstructures of porous SiC ceramics with 20wt% PMMA sintered at different temperatures, fabricated at rotation speed of 220 r/min
(a) 2050°C; (b) 2100°C; (c) 2150°C

度较低, 烧结驱动力不足, 晶粒的生长并不充分, 晶粒尺寸较为细小, 晶粒与晶粒之间能够看到明显的晶界, 颗粒之间堆积产生的气孔依然存在。当烧结温度升高到 2100°C 之后, 晶粒尺寸增长, 且相邻的晶粒之间形成了较为牢固的颈部连接。晶粒之间的小气孔大部分已经消失。在 2150°C 烧结之后, 由于烧结驱动力的增加, 晶粒生长的速度加快, 得到了一些尺寸很大的碳化硅晶粒, 晶粒与晶粒之间堆积产生的小气孔已经完全消除, 只留下一些较大的气孔, 晶粒与晶粒之间的连接更为紧密。多孔碳化硅陶瓷的气孔率随着烧结温度的上升逐渐由 62.2% 降低到 52.8% (如图 7 所示), 这是由于烧结收缩及晶粒生长引起的。与此同时, 由于陶瓷颗粒之间的连接更为紧密, 抗压强度随之由 17.4 MPa 升高到 43.5 MPa。

3 结论

采用 Isobam 作为胶凝剂, PMMA 作为泡沫稳定

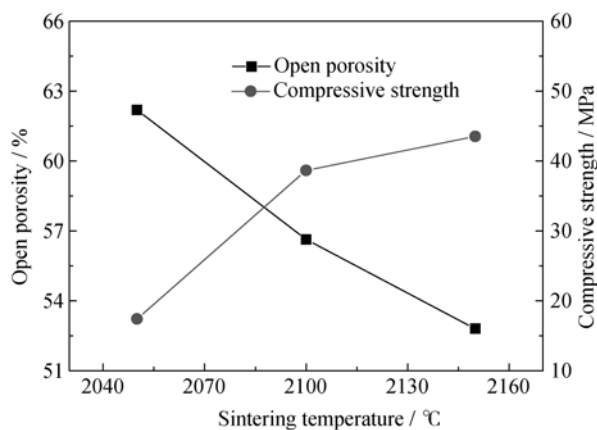


图7 球磨机转速为 220 r/min, PMMA 添加量为 20wt%时, 不同烧结温度对多孔碳化硅陶瓷气孔率和力学性能的影响
Fig. 7 Porosities and mechanical properties of porous SiC ceramics with 20wt% PMMA sintered at different temperatures, fabricated at rotation speed of 220 r/min

剂和造孔剂, 结合固相烧结制备出具有三级孔径分布的多孔碳化硅陶瓷, 气孔率在 51.5%~81.3% 之间, 压缩强度介于 3.1~48.2 MPa 之间。

随着 PMMA 含量的增加, 一方面由于浆料的流动性降低, 抑制了发泡过程, 所得到的多孔碳化硅中发泡产生的气孔减少; 另一方面, PMMA 作为造孔剂被除去后留下的气孔增多。而球磨机转速的提高, 加剧了浆料的发泡过程, 但是同时也降低了泡沫的稳定性, 多孔陶瓷的气孔率及连通性提高, 但是气孔的尺寸也变大。通过合理调节 PMMA 添加量以及球磨机转速控制浆料的发泡过程, 可以对多孔碳化硅陶瓷的孔隙率及孔结构进行相应的调节。而烧结温度的升高则可以促进碳化硅晶粒的生长, 对多孔陶瓷的微观结构产生一定的影响, 并最终改善多孔陶瓷的力学性能。

参考文献:

- [1] KIM YOUNG-WOOK, Y S C, TOSHIYUKI NISHIMURA, *et al.* High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride. *Acta Materialia*, 2007, 55(2): 727-736.
- [2] DING SHUQIANG, ZENG YUPING, JIANG DONGLIANG. Thermal shock resistance of *in situ* reaction bonded porous silicon carbide ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 425(1/2): 326-329.
- [3] ALVIN M. Impact of char and ash fines on porous ceramic filter life. *Fuel Processing Technology*, 1998, 56(1/2): 143-168.
- [4] KELLER N, PHAM-HUU C, ROY S, *et al.* Influence of the preparation conditions on the synthesis of high surface area SiC for use as a heterogeneous catalyst support. *Journal of Materials Science*. 1999, 34(13): 3189-3202.
- [5] PIRJO PASTILA, VESA HELANTI, ANTTI-PEKKA NIKKILÄ, *et al.* Environmental effects on microstructure and strength of SiC-based hot gas filters. *Journal of European Ceramic Society*, 2001, 21(9): 1261-1268.

- [6] DONG A, WANG Y, TANG Y, *et al.* Zeolitic tissue through wood cell templating. *Advanced Materials*, 2002, **14**(12): 926–929.
- [7] SHIN YONGSOON, LIU JUN, WANG LI-QIONG, *et al.* Ordered hierarchical porous materials: towards tunable size- and shape-selective microcavities in nanoporous channels. *Angewandte Chemie*, 2000, **112**(15): 2814–2819.
- [8] DESHPANDE A S, BURGERT I, PARIS O. Hierarchically structured ceramics by high-precision nanoparticle casting of wood. *Small*, 2006, **2**(8/9): 994–998.
- [9] LIU SHIFENG, ZENG YUPING, DONGLIANG JIANG. Fabrication and characterization of cordierite-bonded porous SiC ceramics. *Ceramics International*, 2009, **35**(2): 597–602.
- [10] BAUD S, THÉVENOT F, PISCH A, *et al.* High temperature sintering of SiC with oxide additives: I. Analysis in the SiC-Al₂O₃ and SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(1): 1–8.
- [11] BAUD S, THÉVENOT F, CHATILLON C. High temperature sintering of SiC with oxide additives II. Vaporization processes in powder beds and gas. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(1): 9–18.
- [12] BAUD S, THÉVENOT F, CHATILLON C. High temperature sintering of SiC with oxide additives III. Quantitative vaporization of SiC-Al₂O₃ powder beds. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(1): 19–27.
- [13] DARIN A, RAY S K, RAYMOND A CUTLER, *et al.* Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91**(4): 1135–1140.
- [14] YOUNG ALBERT C, OMATETE OGBEMI O, JANNEY MARK A, *et al.* Gelcasting of alumina. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, **74**(3): 612–618.
- [15] OGBEMI O OMATETE, MARK A JANNEY, STEPHEN D NUNN. Gelcasting: from laboratory development toward industrial production. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**(2/3): 407–413.
- [16] YANG YAN, WANG SHI-WEI. Room temperature gelcasting of alumina with a water-soluble copolymer. *Journal of Materials Research*, 2013, **28**(11): 1512–1516.
- [17] SUN YI, SHIMAI SHUNZO, PENG XIANG, *et al.* Fabrication of transparent Y₂O₃ ceramics via aqueous gelcasting. *Ceramics International*, 2014, **40**(6): 8841–8845.
- [18] QIN XIAN-PENG, ZHOU GUO-HONG, YANG YAN, *et al.* Gelcasting of transparent YAG ceramics by a new gelling system. *Ceramics International*, 2014, **40**(8): 12745–12750.
- [19] WANG JUN, ZHANG FANG, CHEN FENG, *et al.* Fabrication of aluminum oxynitride (γ -AlON) transparent ceramics with modified gelcasting. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, **97**(5): 1353–1355.
- [20] WAN TAO, YAO DONGXU, HU HAILONG, *et al.* Fabrication of porous Si₃N₄ ceramics through a novel gelcasting method. *Materials Letters*, 2014, **133**(10): 190–192.
- [21] URS T GONZENBACH, ANDRÉ R STUDART, ELENA TERVOORT, *et al.* Tailoring the microstructure of particle-stabilized wet foams. *Langmuir*, 2007, **23**(3): 1025–1032.
- [22] CHRISTOPHE SCHMITT, CLAUDINE BOVAY, MARTINE ROUVET. Bulk self-aggregation drives foam stabilization properties of whey protein microgels. *Food Hydrocolloids*, 2014, **42**(1): 139–148.
- [23] LESOV I, TCHOLAKOVA S, DENKOV N. Factors controlling the formation and stability of foams used as precursors of porous materials, *Journal of Colloid & Interface Science*, 2014, **426**(27): 9–21.