文章编号:1004-0609(2011)02-0430-06

烧结助剂对高气孔率 SiC 陶瓷结构和性能的影响

王少锋^{1,2}, 汪长安², 孙加林¹, 周立忠², 刘伟渊², 黄 勇²

(1. 北京科技大学 材料学院,北京 100083;2. 清华大学 材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室,北京 100084)

摘 要:由叔丁醇、丙烯酰胺和 SiC 粉及烧结助剂组成固相含量为 10%(体积分数)的陶瓷浆料,采用凝胶注模成 型和无压烧结工艺制备多孔 SiC 陶瓷,研究 Al₂O₃和 Al₂O₃+SiO₂这两种烧结助剂体系对多孔 SiC 陶瓷的气孔率、 显微结构和力学性能的影响。结果表明:Al₂O₃+SiO₂复合烧结助剂明显改善 SiC 陶瓷的烧结性能,与采用单一的 Al₂O₃烧结助剂相比,SiC 样品的烧结温度和莫来石的生成温度均降低 50 左右;两种不同的烧结助剂制成的试 样中的气孔均呈很窄的单峰分布,中位孔径为 2 μ m 左右;随烧结温度的升高压缩强度增大,而气孔率变化不大; 以 Al₂O₃+SiO₂为烧结助剂、在 1 400 烧结的试样的气孔率和强度分别达到 70.57%和 17.74 MPa。 关键词:多孔陶瓷;SiC;烧结助剂;烧结性能;凝胶注模;叔丁醇 中图分类号:TQ174 文献标志码:A

Effects of sintering additives on microstructure and properties of porous SiC ceramics with high porosity

WANG Shao-feng^{1, 2}, WANG Chang-an², SUN Jia-lin¹, ZHOU Li-zhong², LIU Wei-yuan², HUANG Yong²

 (1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The porous SiC ceramics were fabricated by gel-casting and pressureless sintering process in air atmosphere with a solid loading of 10% slurry constituting of tert-butyl alcohol, acrylamide, SiC powder and sintering additives. The effects of two kinds of sintering additives, Al_2O_3 and $Al_2O_3+SiO_2$, on the porosity, microstructure and mechanical properties of the porous SiC ceramics were studied. The results show that the sintering additive of $Al_2O_3+SiO_2$ obviously improves the sinterability of SiC ceramics, and compared with that only using Al_2O_3 as sintering additive, both sintering temperature of SiC specimen and formation temperature of mullite phase are decreased by about 50 . The median pore diameter of the porous SiC ceramics is about 2 μ m and presents single peak distribution. The compressive strength of the porous SiC ceramics with increasing the sintering temperature, whereas the porosity has little change. Using $Al_2O_3+SiO_2$ as sintering additive, the porosity and compressive strength of SiC porous ceramics sintered at 1 400 reach 70.57% and 17.74 MPa, respectively.

Key words: porous ceramics; SiC; sintering additive; sintering properties; gel-casting; tert-butyl alcohol

多孔 SiC 陶瓷具有低热膨胀系数、高热传导率、 良好的力学性能和化学稳定性,广泛应用于熔融金属 过滤器、高温气体过滤器、催化剂载体、热绝缘体等 领域^[1-3]。

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB605207-2);国家高技术研究发展计划资助项目(2007AA03Z435);国家自然科学基金重点 资助项目(90816019)

收稿日期:2009-11-29;修订日期:2010-03-03

通信作者:汪长安,博士,教授;电话:010-62785488;E-mail:wangca@tsinghua.edu.cn

SiC 具有强的共价键^[4] ,其烧结机制为蒸发-凝聚, 没有液相产生,烧结温度高达 2 200 ^[5]。为了降低烧 结温度及在常压无保护气氛下对 SiC 进行烧结,通常 采用加入 Al₂O₃、MgO、Y₂O₃、稀土氧化物及堇青石 等作为烧结助剂^[6-8],目的是反应生成高温性能良好的 莫来石和玻璃相等,对 SiC 颗粒进行更好的烧结。制 备多孔 SiC 陶瓷的方法很多,如有机泡沫浸渍法^[9-10]、 加入造孔剂法^[11-12]及直接发泡法等,这些方法制备的 多孔 SiC 陶瓷的气孔尺寸较大,孔径分布不均匀,造 成材料强度低,影响其实际应用。近年来,凝胶注模 成型工艺也被用来制备多孔陶瓷,这种方法制备的多 孔陶瓷具有气孔率高、孔径分布均匀以及强度高等优 点^[13-14],可以较好地解决以上问题。

本文作者采用凝胶注模成型工艺和氧化粘结法制 备多孔 SiC 陶瓷,研究在不同的烧结温度下多孔 SiC 陶瓷的制备、总气孔率、开口气孔率、孔径尺寸及分 布、压缩强度等规律。

1 实验

1.1 原材料

本实验中所使用的原料如下:SiC 粉(潍坊精细粉 公司生产),平均粒径 D_{50} = 3.23 µm,纯度不低于 99.95%; α -Al₂O₃(CT-3000,青岛美铝公司)生产,平 均粒径 D_{50} = 0.80 µm,纯度不低于 99.89%;非晶 SiO₂ 粉(洛阳耐火材料研究院生产),平均粒径 D_{50} = 0.40 µm,纯度 95.66%。使用的试剂包括丙烯酰胺单体 (AM); N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)交联剂;叔 丁醇(tert-butyl alcohol,TBA),以上 3 种试剂均为分 析纯,北京化学试剂公司生产。

1.2 坯体的制备

在该成型工艺中,以叔丁醇为溶剂、丙烯酰胺为 单体。与传统的水基凝胶注模成型相比,由于叔丁醇 具有较高的冰点、较高的饱和蒸汽压及较小的表面张 力,可以制备高气孔率、特别是高开口气孔率、高强 度的多孔陶瓷^[15]。以 α-Al₂O₃ 粉和非晶 α-SiO₂ 粉作为 助烧剂 利用 SiC 颗粒表面氧化形成的 SiO₂ 与 α-Al₂O₃ 原位合成的莫来石进行粘结。实验采用两种配方:一 种是只加 α-Al₂O₃ 粉做助烧剂;另一种是同时添加 α-Al₂O₃ 和非晶 SiO₂ 微粉作为烧结助剂,具体配料组 成见表 1。

将 TBA、AM 和 MBAM 按一定的质量比配制成 预混夜,将 SiC 粉、 α -Al₂O₃粉和非晶的 SiO₂ 粉按表 1

中的配比与以上预混夜配成浆料,固相含量控制为 10%,放入以玛瑙球为球磨介质的球磨罐中,球磨4h。 然后依次在分散良好的 SiC 陶瓷浆料中加入适量的催 化剂 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)溶液和引发剂 过硫酸铵(APS)溶液,边加入边搅拌,混合均匀后立即 倒入模具中,放入 80 烘箱中干燥。随着叔丁醇的挥 发,丙烯酰胺在引发剂、交联剂和催化剂的作用下迅 速聚合成三维网络的聚丙烯酰胺,粉体颗粒被均匀地 结合在有机网络中,因而脱模的坯体具有很高的强度。

表1 试样 A 和 B 的配料组成

Table 1 Compositions of	f samples A and B
--------------------------------	-------------------

Sample -	Mass fraction/%			
	α-SiC	α -Al ₂ O ₃	SiO ₂	
А	80	20	_	
В	72	20	8	

1.3 性能表征

将烧结后的 SiC 陶瓷加工成 d 20 mm × 20 mm 的标准试样。采用阿基米德排水法测定样品密度和开气孔率。通过测定 SiC 在不同烧成温度下的氧化程度计算材料的相对密度,并得到材料的总气孔率。用WDW3020 万能试验机上测定材料的压缩强度。以上性能的每组试样测试 3~4 个样品为一组。用 AutoPore VI 9500 型全自动压汞仪测定样品孔径的大小及分布。采用岛津 Shinadzu SSX-550 型 SEM 扫描电镜观察样品的微观结构。物相采用岛津公司 XRD-7000, maxima-x 进行分析。

2 结果与分析

式炉中进行。

2.1 多孔 SiC 陶瓷的烧成

SiC 坯体的 TG-DSC 曲线如图 1 所示。由图 1 可 知,在 360 和 600 处有 2 个明显的放热峰。360 的放热峰对应结合力较弱的交联点及主链末梢部分的 分解。600 放热峰为聚丙烯酰胺主链的分解。根据 这个热分析结果,将坯体的烧成划分为两个阶段:低 于 800 为低温阶段,高于 800 为高温阶段。在低 温阶段升温速率为 1 /min,在 360 和 600 各保 温 2h,主要是去除有机物。在高温阶段升温速率为 5 /min,烧成温度分别为 1 300、1 350、1 400、1 450 和 1 500 ,保温 1 h。烧成是在无压无保护气氛的箱



图 1 SiC 坯体的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG–DSC curves of SiC green body

2.2 多孔 SiC 陶瓷的氧化程度和物相组成

从图 1 所示的 DSC-TG 曲线可以看出 SiC 在 750 左右与空气中的氧发生氧化反应,生成 SiO₂及 CO 和 CO₂, 1 mol SiC 氧化为 SiO₂,试样质量增加 20 g。 通过称量不同烧结温度下试样(排胶以后的试样)氧化 前后的质量,可以算出 SiC 的氧化程度,如图 2 所示。 由图 2 可看出,随着烧结温度的增加,SiC 的氧化程 度是加速的,试样 A 的氧化程度略高于试样 B 的,这 可能是由于试样 A 中单位体积 SiC 颗粒接触空气表面 积大的缘故。试样 A 在 1 500 下 SiC 的氧化程度为 21.08%。



图 2 试样 A 和 B 的氧化程度

Fig.2 Oxidation degree of samples A and B after being sintered at different temperatures

试样 A 和 B 的相组成如图 3 所示。由图 3 可看出, 随着烧结温度的增加,试样 A 和 B 中 SiC 相和刚玉相 逐渐减少,方石英相逐渐增多。试样 A 在 1 500 、 试样 B 在 1 400 均可见莫来石的衍射峰。SiC 先氧



图 3 试样 A 和 B 在不同的烧结温度的 XRD 谱 Fig.3 XRD patterns of samples A and B after being sintered at different temperatures

化为无定形的 SiO_2 , 大约在 1 100 转变为方石英。 方石英与 α -Al₂O₃ 反应生成莫来石与温度有直接的关 系,理论上在1300 可以生成莫来石,但这时生成 的莫来石晶粒非常细小, XRD 谱中显示不出来。试样 可见莫来石的衍射峰,说明生成较多的 B在1400 ,莫来石的衍射峰非常明显。主 莫来石,在1450 要原因是加入纯度为 95.66%的非晶 SiO2 带来了较多 的杂质,在高温下,这些杂质呈现为液态的玻璃相, 有利于 Al³⁺和 Si⁴⁺的相互扩散,促进莫来石的生长, 符合莫来石生长的溶解-沉析机制^[16]。所以,从 XRD 谱上可以看出试样 B 生成莫来石的温度比试样 A 的低 近 100 。另外, 非晶 SiO_2 表面缺陷多, 表面积大, 反应活性高,能够降低生成莫来石的活化能。

2.3 多孔 SiC 陶瓷孔径尺寸分布和气孔率 2.3.1 孔径尺寸分布

图 4 和 5 所示分别为不同烧结温度下试样 A 和 B 的气孔尺寸分布曲线以及中间孔径。从图 4 和 5 可看出:试样 A 和 B 的中间孔径基本上是随着烧结温度的升高而增大;在1300,试样 A 的中间孔径为 1.75

μm,到1450 其中间孔径增大到2.49 μm,到1500 稍有降低,中间孔径为2.21 μm;在1300 时,试 样 B 的中间孔径为1.75 μm,到1450 时中间孔径增 大到2.28 μm;两种试样孔径都呈单峰分布,且分布 在一个较窄的范围。这说明试样随着烧结温度的增加, 由于 SiC 颗粒的氧化,氧化的 SiO₂ 及莫来石化产生较 大的体积膨胀,弥补颗粒烧结而产生的收缩,试样中 小的气孔随着烧结温度的增加逐渐合并成大的气孔, 总的趋势表现为颗粒间中间孔径是增大的。

2.3.2 总气孔率和开口气孔率

图 6 和表 2 所示分别为不同烧结温度下试样 A 和 B 的气孔率以及陶瓷性能。由图 6 可知,对于试样 A, 随着烧结温度的增加,从1 300 升高到 1 450 时, 开口气孔率和总气孔率变化不大,从1 450 升高到 1 500 时,气孔率明显降低,总口气孔率从 71.21%





表 2 不同烧结温度下试样 A 和 B 陶瓷的性能

 Table 2
 Properties of samples A and B after being sintered at different temperatures



图 5 不同的烧结温度下试样 A 和 B 的中间孔径

Fig.5 Medium pore diameter of samples A and B after being sintered at different temperature



图 6 不同烧结温度下试样 A 和 B 的气孔率

Fig.6 Porosity of samples A and B after being sintered at different temperatures

Table 2 Troperties of samples <i>X</i> and <i>B</i> after being sintered at different temperatures							
Sample	Sintering temperature/	Bulk density/ (g·cm ⁻³)	Total porosity/ %	Open porosity/ %	Compressive strength/ MPa		
А	1 300	0.88	73.10±0.8	70.23±1.6	3.45±1.5		
А	1 350	0.87	72.52±1.3	69.96±1.2	4.76±1.2		
А	1 400	0.87	71.93±1.5	69.55±1.5	7.39±2.1		
А	1 450	0.89	71.21±1.5	69.35±2.1	12.14±1.3		
А	1 500	0.92	68.90±0.9	67.58±1.4	8.14±1.3		
В	1 300	0.85	72.95±1.2	68.24±2.1	10.28±2.3		
В	1 350	0.88	71.34±1.5	68.30±1.6	14.32±1.8		
В	1 400	0.91	70.57±0.8	68.10±1.3	17.74±0.8		
В	1 450	0.97	68.50±0.7	64.20±2.5	14.98±1.6		

降低到 68.90%。对于试样 B,当烧结温度从 1 300 升高到 1 400 时,开口气孔率变化不大,总气孔率 略有降低,从 1 400 升高到 1 450 时,开口气孔率 和总气孔率明显降低,开口气孔率从 68.10%降低到 64.20%,体密度略微增加。

试样 A 和 B 总的气孔率变化不大的主要原因如下:SiC 的氧化及氧化生成的熔融石英方石英化产生大的体积膨胀,理论计算体积膨胀约为 108.2%,另外,SiC 氧化的 SiO₂与 Al₂O₃生成莫来石,也会产生较大的体积膨胀,这些体积膨胀弥补了坯体随着烧结温度的提高颗粒烧结而带来的体积收缩。与试样 A 相比,试样 B 的开口气孔率较低,主要原因是因为引入了纯度为 96.66%的非晶 SiO₂,带入 3.33%的杂质,高温时生成了较多的玻璃相,堵塞了部分气孔。

2.4 对多孔 SiC 陶瓷性能的影响

从表 2 可看出,随着烧结温度从 1 300 升高到 1 450 ,试样 A 的开口气孔率和总气孔率变化不大, 压缩强度增加从 3.45 MPa 增加到 12.14 MPa;烧结温 度大于 1 450 时,气孔率和压缩强度明显降低。烧 结温度从 1 300 升高到 1 400 时,试样 B 的开口 气孔率变化不大,总气孔率略有降低,压缩强度从 10.28 MPa 增加 17.74 MPa 烧结温度高于 1 400 时, 气孔率和压缩强度都降低。

在高气孔率的条件下,试样 A 和 B 均具有较高的 强度,这主要是生成较多的连接 SiC 颗粒的熔融方石 英玻璃、莫来石及反应剩余长大的致密方石英颗粒^[17] $\pi \alpha$ -Al₂O₃颗粒,这均加强了制品的强度。试样 B 的 显微照片如图 7(a),(b),(c),(d)所示,随着温度的提 高,被熔融方石英玻璃和莫来石连接的 SiC 颗粒变得 致密, SiC 颗粒的棱角变得圆滑, 颗粒之间的气孔呈 球形。当烧结温度高于1400 时,玻璃相逐渐增多, 玻璃相脆性强,强度低。另外,SiC随着温度的升高, 氧化生成大量的方石英,而方石英非常大的热膨胀系 数(在 20~700 , 方石英的热膨胀系数为 17.5 × 10⁻⁶ K^{-1} , 而 SiC 的热膨胀系数为 4.7 × 10⁻⁶ K^{-1})对样品的 高温性能是有害的,加热和冷却过程中容易产生微裂 纹。所以,当烧结温度为1450 时,虽然试样 B 的 气孔率降低,压缩强度并没有增加,而是下降;对于 试样 A, 当烧结温度大于 1450 时, 其压缩强度也



下降。

在 1 400 时,试样 B 与试样 A 相比,总气孔率 差不多,压缩强度从 7.39 MPa 升高到 17.74 MPa,开 口气孔率由 69.55%下降到 68.10%。

由于试样 B 中加入了 8%的非晶 SiO2, 带来了部 分杂质,且非晶的 SiO2 反应活性高,所以,与试样 A 相比,可以在较低的温度烧结,如图7(b)所示,对于 1400 烧成的 B 试样,由于生成了较多的玻璃相,SiC 颗粒较小 边角圆滑 结合非常紧密 小颗粒的 α -Al₂O₃ 粉和 SiO₂相互反应生成了较多的莫来石。在试样 B 的 XRD 谱(见图 3)上,在1400 可见莫来石的衍射峰, 说明生成较多的莫来石。 与试样 B 相比, 试样 A(见图 7(e))颗粒之间的结合明显疏松, SiC 颗粒棱角分明, 产 生的玻璃相非常少。由图 3 试样 A 的 XRD 谱上可知, 在1400 ,看不见莫来石的衍射峰,说明 α -Al₂O₃ 与方石英生成的莫来石的量非常少,且 α -Al₂O₃颗粒 之间的烧结也不明显,所以,在1400 ,试样 B 的 压缩强度高,开口气孔率略有下降。加入非晶 SiO₂ 助烧剂的试样 B 明显改善了其烧结性能,与试样 A 相 比 烧结温度和生成莫来石的温度均降低了 50 左右。

3 结论

 1)采用凝胶注模工艺,以叔丁醇为溶剂,加入 Al₂O₃和Al₂O₃+SiO₂这两种助烧剂可以制备高气孔率、 高强度的多孔 SiC 陶瓷。

2) 以 Al₂O₃ 为助烧剂,在1450 下烧结的 SiC 陶瓷的总气孔率为71.21%,压缩强度为12.14 MPa。 以 Al₂O₃+SiO₂ 为助烧剂的试样在1400 气孔率和压 缩强度分别为70.57%(开口气孔率占总气孔率的90% 以上)和17.74 MPa,与单纯采用 Al₂O₃ 为助烧剂相比, 陶瓷的总气孔率差不多,但其压缩强度却高出10.35 MPa。由于非晶 SiO₂ 助烧剂的加入,明显地改善了 SiC 陶瓷的烧结性能,烧结温度和生成莫来石的温度比单 纯采用 Al₂O₃ 为助烧剂的样品均降低50 左右。

(3) 实验中制备的多孔 SiC 陶瓷的中间孔径基本 上是随着烧结温度的增加而增大,且呈单峰分布,平 均中间孔径 2 μm。

REFERENCES

- SUWANMETHANOND V, GOO E, LIU P K T, JOHNSTON G, SAHIMI M, TSOTSIS T. Porous silicon carbide sintered substrates for high-temperature membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 3264–3271.
- [2] KITAOKA S, MATSUSHIMA Y, CHEN C, AWAJI H. Thermal

cyclic fatigue behavior of porous ceramics for gas cleaning[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(5): 906–913.

- [3] FUKUSHIMA M, ZHOU Y, MIYAZAKI H, YOSHIZAWA Y, HIRAO K. Microstructural characterization of porous silicon carbide membrane support with and without alumina additive[J]. J Am Ceram Soc, 2006, 89(5): 1523–1529.
- [4] RIEDEL R, PASSING G, SCHONFELDER H, BROOK J R. Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures[J]. Nature, 1992, 355(6362): 714–717.
- [5] JIHLE J, HERRMANN M, ADLER J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: Part : Interaction between Al₂O₃ and SiC[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(7): 987–995.
- [6] DING Shu-qiang, ZHU Su-min, ZENG Yu-ping, JIANG Dong-liang. Effect of Y₂O₃ addition on the properties of reaction-boned porous SiC ceramics[J]. Ceramics International, 2006, 32(4): 461–466.
- [7] ZHU Su-min, DING Shu-qiang, XI Hong-an, LI Qin, WANG Ruo-ding. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics[J]. Ceramics International, 2007, 33(1): 115–118,
- [8] DING Shu-qiang, ZENG Yu-ping, JIANG Dong-liang. In-situ reaction bonding of porous SiC ceramics[J]. Materials Characterization, 2008, 59(2): 140–143.
- [9] PU Xi-peng, LIU Xue-jian, QIU Fa-gui, HUANG Li-ping. Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramic[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(7): 1392–1394.
- [10] ZHU Xin-wen, JIANG Dong-liang, TAN Shou-hong, ZHANG Zhao-quan. Improvement in the strut thickness of reticulated porous ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(7): 1654–1656.
- [11] KIM Y W, KIM S H, SONG I H, KIM H D. Fabrication of open-cell, microcellular silicon carbide ceramics by carbothermal reduction[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(10): 2949–2951.
- [12] WANG Hao, SUNG In-kyung, LI Xiao-dong, KIM Dong-pyo. Fabrication of porous SiC ceramics with special morphologies by sacrificing template method[J]. J Porous Mater, 2004, 11(4): 265–271.
- [13] MENG Guang-yao, WANG Huan-ting, ZHENG Wen-jun, LIU Xing-qin. Preparation of porous ceramics by geleasting approach[J]. Mater Lett, 2000, 45(5): 224–227.
- [14] MECHNICH P, SCHNEIDER H, SCHMÜCKER M, SARUHAN B. Accelerated reaction bonding of mullite[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(7): 1931–1937.
- [15] CHEN Rui-feng, HUANG Yong, WANG Chang-an, QI Jian-qiang. Ceramics with ultra-low density fabricated by gelcasting: An unconventional view[J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(11): 3424–3429.
- [16] SARUHAN B, ALBERS W, SCHNEIDER H. Reaction and sintering mechanisms of mullite in the systems cristobalite/ α-Al₂O₃ and amorphous SiO₂/α-Al₂O₃[J]. J Eur Ceram Soc, 1996, 16(10): 1075–1081.
- [17] DAS D, FARJAS J, ROURA P. Passive-oxidation kinetics of SiC microparticles[J]. J Am Ceram Soc, 2004, 87(7): 1301–1313. (编辑 龙怀中)