



原位合成莫来石晶须增强碳化硅泡沫陶瓷

吉晓莉, 徐 飞, 力国民, 万伟伟

(武汉理工大学 硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:以碳化硅粉、氧化铝、高岭土为主要原料,采用有机泡沫浸渍法制备出碳化硅泡沫陶瓷坯体,经原位合成反应法在碳化硅泡沫陶瓷内生成莫来石晶须,研究反应温度对莫来石晶须合成的影响,以及莫来石的理论设计含量对泡沫陶瓷的抗压强度和抗热震性能的影响。结果表明:在 1 450 ℃下形成的莫来石晶须直径约为 0.5~1.8 μm,长径比约为 8~30。当莫来石理论设计质量分数为 25%时,泡沫陶瓷的抗压强度为 1.76 MPa,抗热震性能为 15 次。

关键词:碳化硅泡沫陶瓷;莫来石晶须;原位合成

中图分类号:TB383

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2011)03-0033-04

SiC Based Foam Ceramics Reinforced With Mullite Whiskers by In-situ Synthesis

Ji Xiaoli, Xu Fei, Li Guomin, Wan Weiwei

(Key Laboratory of Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: SiC foam ceramics was prepared with silicon carbide, alumina and kaolin by organic foam immersion method. The mullite whiskers were generated in SiC foam ceramics by in-situ reaction synthesis method. The influence of reaction temperature on the yield of mullite whiskers was studied. The influence of mullite content of theoretical design on the compressive strength and thermal shock resistance of foam ceramics was researched. The results showed that the diameter of mullite whiskers was about 0.5~1.8 μm, when the synthesis temperature was 1 450 ℃, and the length-diameter ratio was about 8~30. When the theoretical mass fraction of mullite was 25%, the compressive strength of foam ceramics was 1.76 MPa, and the thermal shock resistance was 15 times.

Key words: silicon carbide foam ceramics; mullite whiskers; in-situ synthesis

碳化硅泡沫陶瓷具有高温机械强度高、良好的高温抗氧化性能和耐化学腐蚀性能等,被广泛应用于熔融金属过滤领域^[1-3]。但是,碳化硅泡沫陶瓷制品由于普遍存在强度低、脆性及很强的缺陷敏感性,难以满

足苛刻工况条件的要求,因而改善其脆性、增大其强度、提高其在实际应用中的可靠性成为此类材料能否广泛应用的关键。

陶瓷中加入晶须能显著提高其韧性,被认为是材料增强的有效途径之一,其中莫来石的热膨胀系数可与碳化硅热膨胀系数匹配^[4],两者具有良好的物理相容性。此外,两者均具有很好高温稳定性,在高温下不会发生化学反应,将其作为碳化硅陶瓷的补强剂,既可以保持碳化硅基体的性能,又能通过莫来石晶须增强使基体的性能得到改善,从而使两者的优越性和缺点互补。本文中采用氧化铝、高岭土及碳化硅微粉等为原料,通过原位反应合成法制备莫来石晶须结合碳化硅泡沫陶瓷复合材料,研究不同莫来石相含量对复合材料的显微结构、气孔率、抗压强度与抗热震性的影响。

1 试验部分

1.1 试验原料

碳化硅微粉, $d_{50}=3.5 \mu\text{m}$;氧化铝, $d_{50}=1.2 \mu\text{m}$;高岭土, $d_{50}=3.2 \mu\text{m}$;氟化铝,化学纯;五氧化二钒,化学纯;聚氨酯泡沫,孔密度为 4~6 个/cm³。

1.2 试样制备

以莫来石的理论化学组成设计配方组成,外加质量分数分别为 3.5%的 AlF_3 和 4.5%的 V_2O_5 ,将按一定比例混合的原料干压,制成 3 mm×4 mm×40 mm 的条状试样,确定莫来石晶须的合成条件。

将碳化硅和莫来石配方按一定比例分别称取混合调制成触变性良好的水基浆料,将聚氨酯泡沫塑料浸泡在陶瓷浆料中,制成泡沫陶瓷素坯。将素坯先在室温下自然干燥 24 h,然后在 60 ℃干燥 3 h。

将上述试样分别在大气气氛中,以 3 ℃/min 的平均升温速率由室温升至 600 ℃,保温 1 h;接着以相同平均升温速率升温至 950 ℃,保温 1 h;之后以一定的平均升温速率升至设定温度,保温 2 h;烧结过程完成后随炉冷却。

1.2 性能表征

采用 Archimedes 方法测定试样气孔率;采用 AG-I250KN 型精密万能实验机对样品进行抗压强度

收稿日期:2011-01-25。

第一作者简介:吉晓莉(1963-),女,硕士,副教授,从事高温结构陶瓷、粉体的制备与表面改性研究。E-mail:jxl@whut.edu.cn。

测试；抗热震性的测试方法是将陶瓷试样在马弗炉中加热至 1 100 ℃,保温 10 min,再投入到 20 ℃的流动的水中,以出现宏观裂纹时的循环次数来评价；用 D/Max- A 型 X 射线衍射仪,对试样进行物相分析；采用 JSM-5610LV 型扫描电镜观察陶瓷断面形貌特征。

2 结果与讨论

2.1 温度对莫来石晶须合成的影响

图 1 为不同温度下合成莫来石晶须的扫描电镜图像。由图可见,在不同烧成温度下形成的莫来石晶须直径和长径比不同。在 1 400 ℃烧成时,试样主要由颗粒组成,颗粒之间夹杂有许多细小的晶须,其长径比只有 3 左右；温度达到 1 450 ℃时,试样形成的晶须生长比较完全,晶须晶形粗细均匀,其直径约为 0.5~1.8 μm,长径比约为 8~30；到了 1 500 ℃时,试样形

成的晶须在径向明显生长,晶须晶形粗细不均匀,直径约为 0.7~3 μm,此外,晶须的长度增加并不明显,但长径比变小,约为 8~20。

图 2 为不同温度下合成莫来石晶须的 X 射线衍射谱图。可以看出:在温度为 1 400、1 450、1 500 ℃时试样均生成莫来石相,并以莫来石为主晶相,其中 1 400 ℃合成的试样仍存有少量的氧化铝与二氧化硅；经 1 450 ℃烧结后的试样基本无其它杂质相存在。

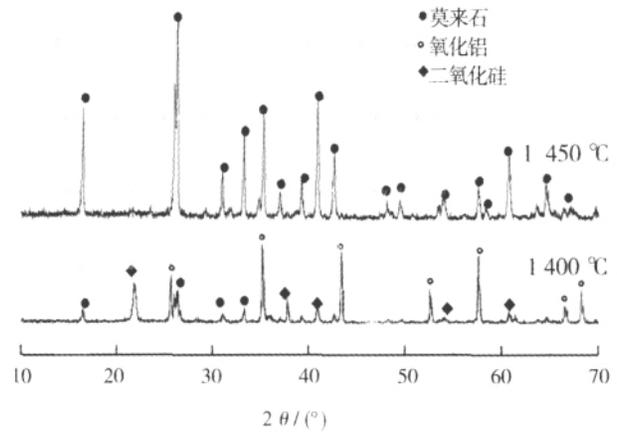
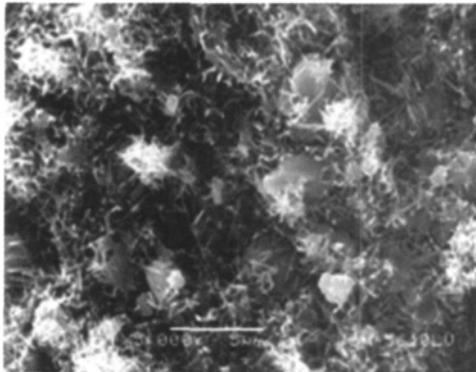
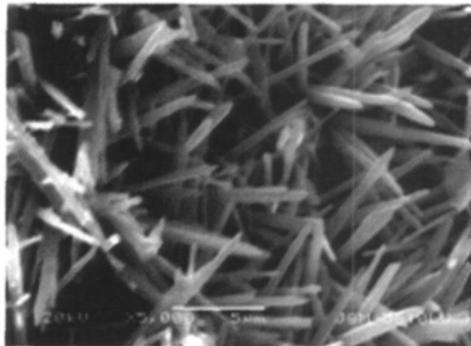


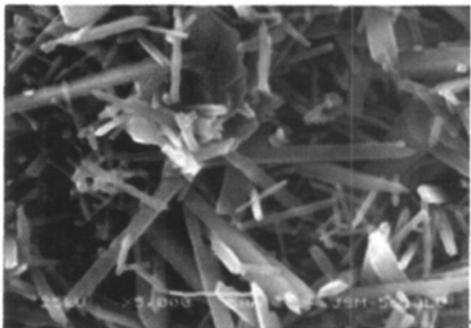
图 2 不同温度下合成莫来石晶须的 X 射线衍射谱图
Fig.2 XRD patterns of mullite whiskers sintered at different temperatures



(a)1 400 ℃



(b)1 450 ℃



(c)1 500 ℃

图 1 不同温度下合成莫来石晶须的扫描电镜图像
Fig.1 SEM images of mullite whiskers sintered at different temperatures

在莫来石晶须的合成过程中, V_2O_5 作为矿化剂加入,一方面可以降低莫来石的合成温度,另一方面可以增加生成莫来石的含量,本身并不参与反应。 AlF_3 作为催化剂起促进莫来石成核和生长的作用。由莫来石晶须的形貌可知:其形成机制为气-固(V-S)机制。莫来石晶须的生长主要包括 2 个过程:一是较低的温度下(950~1 200 ℃)形成莫来石晶核;二是晶须的稳定生长(高于 1 200 ℃)。当温度低于 950 ℃时, $Al_2O_3-SiO_2$ 体系中主要发生脱水、收缩等物理反应及 Al—O、Al—Si—O、Si—O 键的键合,当温度大于 950 ℃时,有大量中间相尖晶石转变为莫来石晶核,同时体系中一定量 AlF_3 促进莫来石成核和生长的作用。继续升温,反应进一步进行,在莫来石晶核表面的气相达到一定比例和浓度时,便发生气-固反应形成晶体,给予其充足的保温时间让晶体长成晶须^[5]。当烧结温度较低(1 400 ℃)时,由于莫来石晶核逐步定向长大过程中温度不够,莫来石易形成晶体,在此温度下,有催化作用的 AlF_3 气化进入反应体系的量比较少,导致晶须生长不完全;当温度升至 1 450 ℃时,烧结温度可以满足莫来石核化和生长所需要的条件,此时晶须的形貌最理想。随着温度进一步上升至 1 500 ℃时,已形成的莫来石晶须会出现二次生长,产物中莫来石晶须的含量将不再继续增加,而且莫来石晶须的长径比反而会逐步变小^[6-7]。因此合适的烧成温度可以为晶须快速定向生长提供热力学供给,温度过低时,晶须没有足够的

热力学供给,晶须生长不完全。根据实验结果,以氧化铝制备莫来石晶须时的烧成温度选取为 1 450 ℃。

2.2 莫来石含量对泡沫陶瓷性能的影响

图 3 为泡沫陶瓷试样的气孔率与抗压强度随莫来石相含量变化的曲线。从图中可知:试样的气孔率随莫来石相含量的增加先逐渐减小,随后缓慢增加。而抗压强度则随莫来石相含量的增加先逐渐增加减小,随后缓慢减小,这与图 1 中显微结构的变化相一致。当莫来石相含量较低时,试样中能够生成莫来石的原料有限,无法对碳化硅颗粒进行有效地连结,只能在碳化硅颗粒的缝隙处形成少量的莫来石晶须,因此复合材料的致密度较低;当莫来石相的含量进一步增加时,一部分莫来石填充于碳化硅颗粒间隙,将碳化硅颗粒润湿并包裹,从而使颗粒之间形成连结,另一部分莫来石相则形成莫来石晶须穿插于体系中,使试样的气孔率减小,而当莫来石相含量继续增加时,试样中却出现大量的气孔,这可能是由于莫来石相含量过高导致莫来石相与碳化硅性能差异增大,导致体系热失配,进而增加复合材料的气孔率。

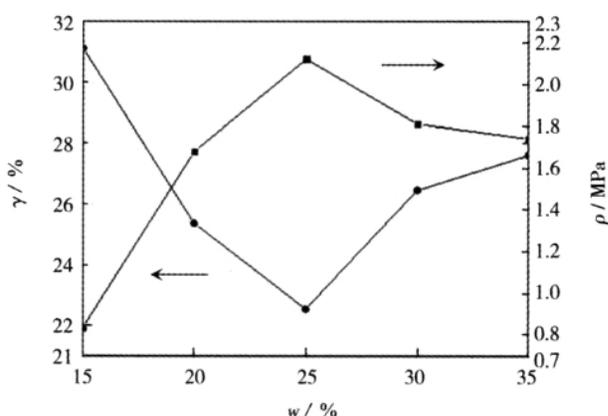


图 3 泡沫陶瓷抗压强度与气孔率随莫来石相含量变化的曲线
Fig.3 Effect of mullite content on compressive strength and porosity of foam ceramics

2.3 抗热震性

抗热震性指材料承受温度急剧变化而抵抗破坏的能力,泡沫陶瓷在热冲击的循环作用下,材料表面开裂、剥落,并不断发展,以致最终碎裂或变质而损坏,对此类破坏的抵抗称为抗热震损伤性。

图 4 为莫来石相含量对泡沫陶瓷的抗热震性能的影响。可以看出:试样的抗热震性随着莫来石相含量的增加均呈现先上升后逐渐下降的过程,当莫来石相含量为 25% 时,试样的抗热震性最高达到 15 次。

图 5 为莫来石含量 25% 时泡沫陶瓷热震破坏断面的扫描电镜图像。可以看出:在碳化硅颗粒之间有大量莫来石晶须桥连,部分莫来石晶须断裂与拔出。在热震实验中,当材料在受到急冷急热的作用时首先会导致材料的薄弱处产生微裂纹,裂纹扩展首先要破

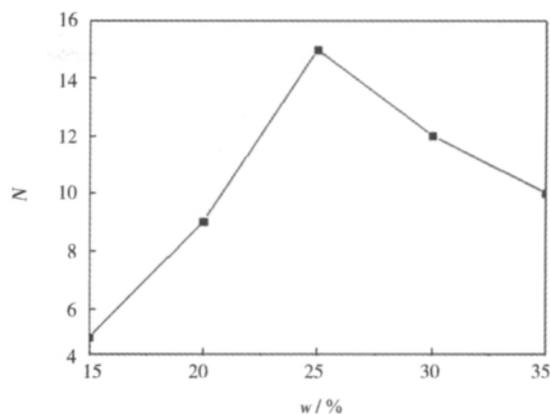


图 4 莫来石相含量对泡沫陶瓷抗热震性能的影响
Fig.4 Effect of mullite content on thermal shock resistance of foam ceramics

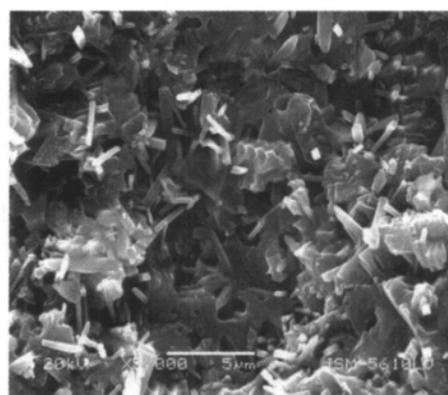


图 5 泡沫陶瓷热震破坏断面的扫描电镜图像

Fig.5 SEM image of section of damaged foam ceramics

坏莫来石相与碳化硅颗粒的结合,当裂纹扩展至莫来石晶须与碳化硅基体界面时,晶须桥连对裂纹扩展产生一定的阻碍作用,当裂纹进一步扩展导致莫来石晶须从基体中发生脱粘、拔出等时会消耗其能量,使裂纹钝化、分散,上述作用对裂纹扩展产生一定的阻碍作用,并且使微裂纹控制在一定的尺寸,而适当尺寸的微裂纹利于提高材料的抗热震性^[8]。

图 6 为经 1 450 ℃ 烧结的泡沫陶瓷的 X 射线衍

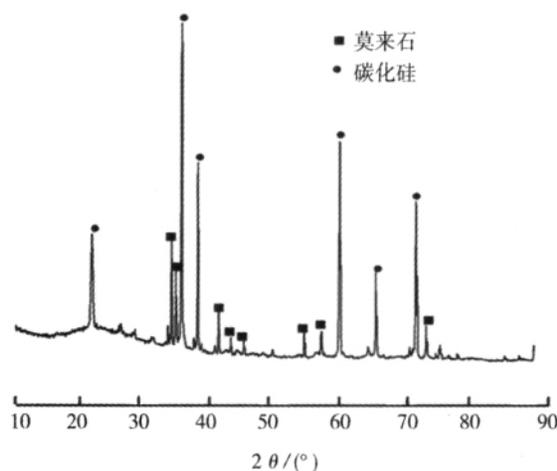


图 6 经 1 450 ℃ 烧结泡沫陶瓷的 X 射线衍射谱图
Fig.6 XRD patterns of foam ceramics sintered at 1 425 ℃

射谱图。可以看出:试样主要由莫来石与碳化硅组成,基本无其他杂质相,说明原料已基本转化为莫来石,莫来石相的存在可以有效地防止碳化硅材料的氧化。

3 结论

1) 以氧化铝、高岭土、碳化硅为原料,在烧成温度为 1 450 ℃时,莫来石相含量对泡沫陶瓷的显微结构有明显的影响;

2) 莫来石晶须对碳化硅泡沫陶瓷有显著的增韧补强作用,当莫来石相的质量分数为 25%时,碳化硅泡沫陶瓷抗压强度为 2.12 MPa。

3) 莫来石晶须可明显提高碳化硅泡沫陶瓷的抗热震性能,当莫来石的质量分数为 25%时,碳化硅泡沫陶瓷抗热震次数达到 15 次。

参考文献 (References):

[1] ZHU X W, JIANG D L, TAN S H. Improvement in the mechanical

properties of reticulated porous ceramics by vacuum degassing[J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(5): 889-895

[2] DING Shuqiang, ZENG Yuping, JIANG Dongliang, et al. Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 425(1-2): 326-329

[3] ZHU Sumin, DING Shuqiang, XI Hong'an, et al. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding[J]. Materials Letters, 2005, 59(5): 595-597

[4] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 127

[5] 徐晓虹, 郭子瑜, 孙钱平, 等. 原位生成莫来石晶须机理的研究[J]. 武汉理工大学学报: 自然科学版, 2005, 27(12): 18-21

[6] 罗驹华, 侯贵华, 张少明. 莫来石晶须的制备[J]. 中国陶瓷工业, 2003, 2(10): 51-54

[7] De SOUZA M F, REGIANI I, De SOUZA D P F. Mullite whiskers from rare earth oxide doped alumina silicate glasses[J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19(5): 421-423

[8] 隋万美, 黄勇. 微裂纹复相陶瓷材料的抗热震机制[J]. 材料导报, 2002, 14(2): 34-35

《中国粉体技术》2011 年第 4 期要目

◆ 流态化研究

董瑞倩,等(中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室):高温高压旋风分离器流场模拟及性能试验
 裴未迟,等(河北联合大学 机械工程学院):散装水泥运输罐车流化床改进方案的研究及仿真
 施阳和,等(华东交通大学 机电工程学院):螺旋送粉器内流场的三维数值模拟
 杨 丹,等(西北核技术研究所):开放式立管吸嘴风速分布的模拟与实验

◆ 气溶胶研究

孙振海,等(军事医学科学院 科技部):北京冬季气溶胶分级化学成分及来源分析
 孙 霞,等(南京信息工程大学 中国气象局大气物理与大气环境重点实验室):衡水湖地区气溶胶分布特征的航测研究

◆ 粉体纳米技术

侯 宁,等(北京化工大学 纳米材料先进制备技术与应用科学教育部重点实验室):Ni-Pd 纳米涂层整体式催化剂加氢性能研究
 储 刚,等(辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院):溶胶-凝胶燃烧法制备 La₂O₃ 和 La(OH)₃ 纳米晶的研究

◆ 粉体加工与处理

张丽丽,等(山东轻工业学院 机械工程学院):液滴干燥过程的模拟研究
 林红娇,等(太原理工大学新材料界面科学与工程教育部重点实验室):硅烷偶联剂对金属氢氧化物粉体的机械球磨改性
 杜玉成,等(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室):导电硅藻土粉体制备及性能
 段 好,等(华南理工大学 材料科学与工程学院):采用混合改性剂改性超细碳酸钙塑料填料
 林龙沅,等(西南科技大学 固体废物处理与资源化教育部重点实验室):废旧电路板剪切式粉碎的实验研究
 吉晓莉,等(武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室):Cr₂O₃ 对 CaO 陶瓷烧结过程的影响

◆ 颗粒制备

燕文清,等(西南科技大学非金属复合与功能材料四川省重点实验室):紫外发射荧光粉 SrCO₃:Ce³⁺ 的制备及其发光性质
 刘树信,等(绵阳师范学院 化学与化学工程学院):原位合成 La₂Zr₂O₇/YSZ 复合材料及高温热稳定性

◆ 生物粉体

黄晓东,等(华东理工大学 机械与动力工程学院):中药黄连超细粉碎工艺研究

◆ 颗粒测试与表征

郑敏侠,等(中国工程物理研究院 化工材料研究所):超细 HNS-IV 炸药比表面积测试条件优化
 姜迅东,等(东北大学 理学院):氢原子的量子谐振理论

◆ 工程技术

蔺雷亭,等(圣戈班陶瓷材料(牡丹江)有限公司):Insitec 在线切割用碳化硅粉生产中的应用
 杜善国,等(中国铝业山东分公司):碳化法制备超细氢氧化铝微粉晶种
 胡继生(桂林恒达矿山机械有限公司):悬摆和立式纵摆磨粉机的研制

(如有变动,以当期刊登为准)