

文章编号 :1000-2278(2011)04-0610-05

碳化硅泡沫陶瓷的制备工艺研究进展

陈璐¹ 黎阳¹ 刘卫^{1,2}

(1.贵州师范大学材料与建筑工程学院,贵州 贵阳 550014 2.贵州大学材料与冶金工程学院,贵州 贵阳 550025)

摘 要

本文概述了碳化硅泡沫陶瓷的主要应用领域,着重介绍了近年来碳化硅泡沫陶瓷的制备工艺,并评述了其优缺点,最后针对目前的不足提出了碳化硅泡沫陶瓷未来的发展方向。

关键词 碳化硅 泡沫陶瓷 制备工艺

中图分类号:TQ 174.75 文献标识码:A

0 引 言

泡沫陶瓷是一种形貌上象泡沫状的多孔陶瓷,它是继普通多孔陶瓷、蜂窝多孔陶瓷之后,最近发展起来的第三代多孔陶瓷产品。这种高技术陶瓷具有三维连通孔道^[1]。其特点是:具有很高的气孔率,比表面积大,流体通过时和流体的接触效率高,压力损失小,耐高温,化学性能稳定。

碳化硅泡沫陶瓷的发展始于 20 世纪 70 年代。作为一种内部结构中有很多孔隙的新型无机非金属过滤材料,碳化硅泡沫陶瓷具有重量轻、强度高、耐高温、耐腐蚀、再生简单、使用寿命长及良好的过滤吸附性等优点。在冶金、化工、环保、能源、生物等领域具有广泛的应用前景^[2-3]。目前碳化硅泡沫陶瓷主要用于熔融金属过滤,多孔介质燃烧器,高温烟气处理以及中高温固体氧化物燃料电池电解质。

传统的碳化硅泡沫陶瓷制备工艺复杂,其主要以碳化硅粉体与流变剂、粘结剂体系、烧结助剂等共混制成浆料,进而与有机泡沫模版浸渍,最后经干燥、排除有机物等工序烧成得到碳化硅泡沫陶瓷。由于碳化硅属于共价键很强的化合物,自扩散系数小,导致碳化硅泡沫陶瓷的烧结温度较高,即使在加入烧结助剂的情况下其烧成温度也高于 1600℃,而烧结助剂的

引入也不利于制备 Si/C 物质质量比相近的碳化硅泡沫陶瓷。过高的烧结温度会生成大量的方石英相,从而在以后的冷却过程中出现微裂纹,影响材料的强度。为了促进烧结,需要加入烧结助剂,常用的烧结助剂有氧化铝、莫来石、氮化硅、金属等,由于不同烧结助剂的加入,碳化硅泡沫陶瓷的应用范围更加广泛。

本文主要对碳化硅泡沫陶瓷的制备工艺进行综述,并针对目前的不足提出了今后的发展方向。

1 碳化硅泡沫陶瓷材料的制备工艺

近年来,人们开发了多种 SiC 泡沫陶瓷的制备工艺,主要包括添加造孔剂法、发泡法、有机泡沫浸渍法等。

1.1 有机泡沫浸渍法

有机泡沫浸渍法是 Schwartzwalder 和 Somers 在 1963 年发明的^[4],以有机泡沫为骨架,浸浆后干燥,然后高温烧成,在烧成过程中,有机物燃烧挥发,留下网络结构的陶瓷体。它的特殊的地方是它将制备好的浆料均匀地涂覆在具有开孔三维网状骨架结构的有机泡沫体上,这样干燥后烧掉有机泡沫,就能得到网眼型的孔隙。采用有机泡沫浸渍法制备碳化硅泡沫陶瓷是目前工业化生产使用最广泛的方法,水基浆料的使用对于降低成本和环保都发挥了积极的作用。该工艺具有工艺简单,制造成本低,工艺过程易控制,制品具

收稿日期:2011-07-11

基金项目:贵州省教育厅自然科学基金重点项目(编号:20090036),贵阳市科学技术计划项目 2009 第 1-055 号

通讯联系人:刘卫 E-mail:lblw_show@126.com

有高开孔孔隙度且气孔相互贯通等优点。

但该工艺的缺点也很突出,有机泡沫和水基浆料之间没有良好的兼容性,因此,若不进行一定的加工过程,挂浆陶瓷坯体后有很多的有机泡沫将出现孔筋裸露、涂盖不平等缺陷,直接影响制备出的碳化硅泡沫陶瓷的力学性能。为了改善这一问题,国内外学者做了很多研究工作。对于碳化硅泡沫陶瓷来说,进行液相渗硅、改进烧结工艺或者增加挂浆量都能够提高它的强度。目前应用得比较广泛的是增加挂浆量,也即是在陶瓷浆料中加入分散剂、粘结剂、浆料表面活性剂和流变剂等一些添加剂,以增加有机泡沫对浆料的粘附。如 Washbourne^[5]、Blome^[6]加入硅酸铝短纤维; Hargus^[7]等人在有机泡沫浸渍前对其表面喷涂有机纤维;刘岩等^[8]加入羧甲基纤维素(CMC)。还可以通过表面活化剂来活化有机泡沫表面,降低其表面能,从而增加有机泡沫粘附的浆料量。比如 Ravault 等^[9]采用高分子絮凝剂丙烯酰胺、聚乙亚胺,或有机单体乙醇胺涂覆在有机泡沫表面,在一定条件下聚合形成聚合物层来改善浆料与泡沫的相容性。还可以通过在泡沫陶瓷中渗入其它的物质以填补有机泡沫孔筋经过高温烧结而挥发后留下的孔洞。

1.2 发泡法

发泡法是通过向陶瓷组分中添加有机或无机化学物质作为发泡剂,通过化学反应形成挥发性气体,干燥后制得碳化硅泡沫陶瓷。Sundeman 和 J. Viedt^[10]用 CaC_2 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2O_2 作发泡剂,于 1973 年率先发明了发泡技术。该工艺首先在模具上放置经过预处理的粘土球形颗粒,然后在氧化气氛下加热,加热温度为 $900\sim 1000^\circ\text{C}$,在压力作用下粘土颗粒能够相互粘结,当粘土颗粒内部有足够的热量时,材料发泡就填充了整个模具,再冷却后就能制备出泡沫陶瓷材料。

但发泡法对原料的要求比较高,而且有工艺条件不易控制等缺点。在制备过程中,发泡剂选择非常关键。要控制制品的性能,必须调整陶瓷料浆中各成分的比例或者发泡剂的种类。对发泡的陶瓷悬浮体进行凝固如凝胶浇注^[11]、溶胶-凝胶^[12]等技术才能使泡沫结构稳定,并使泡沫有一定的使用寿命。决定发泡剂与坯料能否充分混合的重要因素之一是发泡剂的颗粒大小,发泡剂颗粒度越细,发泡剂在坯料中的分散

度就更能得到提高,就更能确保材料的均匀发泡。

利用发泡工艺可以得到高孔隙率 ($40\%\sim 90\%$)、高强度的碳化硅泡沫陶瓷材料。孔径尺寸在 $10\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 。采用该法更容易制得一定形状、组成和密度的泡沫陶瓷,而且还可以制备出小孔径的闭口气孔。任雪潭等^[13]将粒状树脂堆积起来,使陶瓷料浆流入粒状树脂所形成的空隙中,干燥成形,孔径可由粒状树脂的粒径来决定。

1.3 添加造孔剂法

添加造孔剂法是将造孔剂加入陶瓷配料中,在坯体孔隙中让造孔剂占据一定的空间,再经过烧结,然后造孔剂离开坯体,原来所占据的空间就变成了气孔,以此来制备碳化硅泡沫陶瓷^[14]。这个过程类似于普通陶瓷工艺技术。但和普通陶瓷工艺技术相比,碳化硅泡沫陶瓷的烧结过程不容易通过调整烧结温度和时间的方法来控制烧结产品的孔隙率和强度。烧结温度过高,孔隙率低;烧结温度太低,产品的强度低,这样就达不到既有高孔隙率,又有很好的强度的要求了。而采用添加造孔剂的方法就可以避免这种缺点,用这个方法制备的泡沫陶瓷孔隙率一般在 50% 以下。

该工艺的缺点是难以制取高气孔率制品,气孔分布均匀性较差,对造孔剂的分散性要求比较高。使用该工艺关键在于造孔剂种类和用量的选择,以及在基料中的均匀分布性。造孔剂加入的目的在于增加孔隙度,它必须满足以下要求:在加热过程中或烧结后易于排除,并且排除后在基体中无有害残留物,且不与基体反应。造孔剂可分为无机和有机二类。无机造孔剂主要有 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 NH_4HCO_3 、 NH_4Cl 等高温可分解盐类,其成形方法主要有挤压、模压、粉料浇注和注射等。用该工艺可以制备形状复杂的泡沫陶瓷制品可分解化合物,比如 coal fines、 Si_3N_4 等。有机造孔剂主要指高分子聚合物、天然纤维和有机酸,如 Polystyrene、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_n$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ 、 C_{10}H_8 等。造孔剂颗粒的大小和形状决定了气孔的大小和形状,一般在低于基体陶瓷烧结的温度下,造孔剂就会分解或挥发,所以在较低温度下形成的微孔会在高温烧结时封闭,导致渗透性能降低。

采用熔点较高而又可溶于水、酸或碱溶液的各种盐或化合物做为造孔剂可以克服这些缺点,这类化合物特别适用于制备玻璃质较多的泡沫陶瓷,因为它们

在烧结温度下不熔化、不分解、不烧结、不与基体反应。利用添加造孔剂法可以制备形状复杂的泡沫陶瓷制品,但制品气孔分布的均匀性较差。王海^[15]利用单分散的 PMMA 为造孔剂,利用高分子悬浮技术来制备,孔径尺寸通过改变造孔剂尺寸来控制,孔隙率通过改变造孔剂和陶瓷颗粒的比例来控制。

1.4 液相渗硅法

液相 / 气相渗硅法是在高温下将含有 Si 的液相或气相先驱体,如熔融 Si、SiO₂ 溶胶、Si 蒸气和气相 SiO 渗入到木炭模板中,经高温反应形成 SiC 泡沫陶瓷。气相渗硅反应法需要较高的温度和较长的反应时间,而溶胶浸渍 / 碳热还原法制备的材料强度较低。与这些制备方法相比,液相渗硅法是一种低成本、快速制备生物形态 SiC 泡沫陶瓷的方法。其优点是可获得低密度的 SiC 复合材料,力学性能较好,可实现净尺寸成型。罗民^[16]等人以榉木木炭为生物碳模板,经高温液相渗硅反应,通过控制不同的排硅时间,得到了孔隙率在 16%~32% 的 SiC 生态陶瓷。Amirthan^[17]等人以棉纤维为模板,通过液相渗硅工艺制备了纤维状 Si/SiC 复相陶瓷,研究了材料的显微硬度、断裂韧性和弯曲强度。

1.5 反应烧结法

近几年采用无压烧结方法制备碳化硅泡沫陶瓷,该方法需要很高的烧结温度(2000℃ 以上)还需添加助烧剂,因而影响了材料的高温性能,限制了泡沫陶瓷材料的应用。为解决这些问题,王丽珍^[18]研究了反应烧结法制备 SiC 泡沫陶瓷。将经过预处理,孔筋间的隔膜已经去除后的聚氨酯泡沫做为母体,把 SiC 粉与高聚物树脂按 7:3 的比例配合制得浆料,用浆料浸渍聚氨酯泡沫,再经固化、热解,得到 C/SiC 泡沫陶瓷预制件,然后与熔融硅反应,制备出三维网状骨架的 SiC 泡沫陶瓷。该方法制得的碳化硅泡沫陶瓷比表面大,气孔率高(可达 80~90%)和流体的接触效率高,耐腐蚀性和抗热震性好,强度高,无需任何添加剂和助烧剂。高温性能不退化,具有优异的耐热、冲击性和抗热震性,且生产工艺简单,成本低。但反应温度还是比较高,在 1600℃ 左右。

1.6 复合法

复合法是将各种成型技术相结合而开发出的新工艺,是目前 SiC 泡沫陶瓷研究的热点。

Zhu^[19]等人采用有机先驱物涂覆在有机泡沫体表面的方法制备泡沫陶瓷,或是用溶胶-凝胶代替陶瓷浆料浸渍有机泡沫,将溶胶涂覆于有机泡沫体所制备的产品。

况敏^[20]等人在以 SiC 为主要成分的料浆中加入 ZrO₂ 和硼酸铝晶须,采用有机泡沫浸渍法,在 1200℃ 烧结制备出 SiC 泡沫陶瓷。并测定出不同 ZrO₂ 和硼酸铝晶须含量样品的抗弯强度、热震次数。实验结果表明, SiC 泡沫陶瓷的抗弯强度及抗热震性能随 ZrO₂ 和硼酸铝晶须的加入量的增加呈先上升后下降的趋势。在 ZrO₂ 的加入量为 16.4%,硼酸铝晶须的加入量为 5% 时, SiC 泡沫陶瓷的抗弯强度和热震性能都最佳,其抗弯强度高达 1.97MPa,热震循环次数可达 8 次。

2 新型制备工艺展望

传统的碳化硅泡沫陶瓷制备工艺复杂、周期长、烧结温度高、引入杂质多、性能不稳定等缺陷给其广泛应用带来了局限性。新型的碳化硅泡沫陶瓷制备工艺具有工艺简单、性能稳定等优点,但烧结温度普遍过高(均在 1600℃ 以上)。目前,迫切需要开展低温快速烧结技术的研究。

近年来,国内外学者采用有机先驱物涂覆在有机泡沫体的表面的方法制备碳化硅泡沫陶瓷。1975 年, Yajima^[21]等人使用聚碳硅烷成功地制备出了碳化硅陶瓷纤维,开辟了一个新的领域,也即是有机聚合物先驱体向无机陶瓷的转化。从那时起,利用聚合物先驱体转化来制备陶瓷材料的方法如雨后春笋般发展,在制备陶瓷涂层、陶瓷基复合材料、陶瓷纤维、纳米复相陶瓷等方面都已经取得了不俗的成绩。Bao^[22]等人将聚氨酯泡沫浸入有机硅聚合物溶液中,然后在氮气气氛下热解,烧结后得到碳化硅泡沫陶瓷。Colombo^[23]等人采用聚碳硅烷汽油溶液与碳化硅陶瓷粉体混合浆料,对坯体进行二次挂浆,制备硅化硅泡沫陶瓷。研究表明,用含聚碳硅烷的浆料制备的碳化硅泡沫陶瓷抗热震性能较好。

采用陶瓷先驱体制备陶瓷材料的工艺与常用的几种方法如添加造孔剂法、发泡法和有机泡沫浸渍法相比,无论是在原材料的选取和制备,还是在陶瓷转化过程及条件、陶瓷产物的耐高温及力学性能等方面

都具有自身优势。陶瓷先驱体一般在 800℃ 以下就完全陶瓷化,所以此种方法的烧结温度比较低,而一般情况下,陶瓷的烧结温度多在 1000℃ 以上。有机聚合物陶瓷先驱体热解制备陶瓷的方法与粉末烧结法相比具有明显优势,因为有机聚合物陶瓷先驱体是可溶可熔的,可采用有机高分子化学工业中惯用的方法成型,然后经不熔化处理及高温热解,即可转变成相应形状的陶瓷材料,特别适合用于制备复杂形状(如薄膜、纤维、异形体等)的陶瓷材料。先驱体转化法通过变化成形压力、升温速度、裂解温度等工艺条件和原料组成较易控制孔结构,所得制品的孔隙率可在较大范围内变化,孔径大小也易于调整,孔径也分布在较窄的范围内。但是由于此种方法的烧结温度较低,而且坯体体积较大的收缩,控制不当,容易在材料内部产生大的裂纹,因此所制得的某些泡沫陶瓷材料的强度不够高。

PCS 用于制备碳化硅纤维和碳化硅陶瓷的研究较少,取得了部分进展。姚秀敏^[24]等人通过有机模板复制法,以聚碳硅烷(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。但 PCS 用于制备碳化硅泡沫陶瓷的研究很少,可以以聚碳硅烷(PCS)作为制备碳化硅泡沫陶瓷材料的先驱体来开展低温快速烧结技术的研究。

参考文献

- 1 金基明. 21 世纪的新材料 -- 泡沫陶瓷. 福建轻纺, 2003(3): 22~24
- 2 许顺红, 查振林. 泡沫陶瓷在环境污染治理中的应用. 中国环保产业, 2008, (3): 54~59
- 3 黄金发, 张小珍, 何月明. 泡沫陶瓷材料在工业设计中的应用. 中国陶瓷, 2008, 44(3): 15~18
- 4 SCHWARTSWALDER K, SOMERS A V. Method of making porous ceramic articles. US, 3090094. 1963, (5): 21
- 5 WASHBOURNE C. Catalyst carriers. US, 3972834. 1976, (8): 03
- 6 BLOME J. Molten Metal Filter. US, 4265659. 1981, (5): 05
- 7 HARGUS P, MULA J, REDDEN M. Process for forming a ceramic foam. US, 4866011. 1989, (9): 12
- 8 刘岩, 黄政仁, 姚秀敏等. 碳化硅泡沫陶瓷烧结温度和烧结机理的研究. 陶瓷科学与艺术, 2003, (5): 28~30
- 9 RAVAUULT F. Producing of porous ceramic materials. US, 4004933. 1977, (1): 25
- 10 SUNDERMAN E, VIEDT J. Method of manufacturing ceramic foam bodies. US, 3754201. 1973, (7): 10
- 11 SEPULVEDA P, ORTEGA F S, INNOCENTINI M D M, et al. Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams. Am. Ceram. Soc., 2000, 83 (12): 3021~3024
- 12 WU M, FUJII T, MESSING G L. Synthesis of cellular inorganic materials by foaming sol-gels. J. Noncryst. Solids, 1990(121): 407~412
- 13 任雪潭, 曾令可, 王慧. 泡沫陶瓷制备工艺的探讨[J]. 材料科学与工程, 2001, 19(1): 102~108
- 14 周向阳, 王辉, 刘宏专等. 碳化硅多孔陶瓷制备技术研究进展. 材料导报, 2007, 21(5): 398~400
- 15 王海. 二氧化锆多孔陶瓷的制备. 中国陶瓷工业, 2006, 13(3): 7~9
- 16 罗民, 李燕, 侯广亚. 液相渗硅法制备多孔 Si/SiC 生物形态陶瓷. 应用化学, 2009, 26(12): 1399~1403
- 17 AMIRTHAN G, UDAYAKUMAR A, BHANU PRASAD V, et al. Synthesis and characterization of Si/SiC ceramics prepared using cotton fabric. Ceramics International, 2009, 35: 967~973
- 18 王丽珍. 反应烧结碳化硅泡沫陶瓷的制备技术. 中国科技纵横, 2010, 22: 25
- 19 ZHU X W, JIANG D L. The polymeric sponge impregnation process: a type of economic and suitable process for preparing porous ceramics. Bull. Chin. Ceram. Soc., 2006, 26(12): 179
- 20 况敏, 赵海全, 赵丹, 姜雨婷. 冶金用高性能碳化硅泡沫陶瓷制备研究. 2011, 13(1): 134~137
- 21 YAJIMA S, HAYASHI J, OMORI M, et al. Nature, 1976, 261: 683~685
- 22 Bao X, Nangrejo M R, Edirisinghe M J. Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions. J. Mater. Sci., 2000, 35(17): 4365
- 23 COLOMBO P, MODESTI M. Silicon oxycarbide foams from a silicone preceramic polymer and polyurethane. J. Sol-Gel Sci. Techn., 1999, 14(1): 103
- 24 姚秀敏, 黄政仁, 谭寿洪. 聚碳硅烷低温烧结碳化硅网眼多孔陶瓷的研制. 无机材料学报, 2010, 25(2): 168~172

Research Status and Developing Trend of Silicon Carbide foam Ceramic

CHEN Lu¹ LI Yang¹ LIU Wei^{1,2}

(1.School of Materials and Architectural Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang Guizhou 550014, China; 2.The Materials and Metallurgical College, Guizhou University, Guiyang Guizhou 550025,China)

Abstract

This article has described the main applications of silicon carbide foam ceramics. The traditional and new preparation methods of silicon carbide foam ceramics are introduced. The prospects for silicon carbide foam ceramics are explored.

Key words silicon carbide; foam ceramic; preparation methods