

成型温度对多孔 SiC 陶瓷性能的影响

Effects of Molding Temperature on Properties of Porous SiC Ceramics

杨 阳, 赵宏生, 刘中国, 张凯红, 李自强

(清华大学 核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

YANG Yang, ZHAO Hong-sheng, LIU Zhong-guo,

ZHANG Kai-hong, LI Zi-qiang

(Institute of Nuclear and New Energy Technology,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 以包混工艺合成了核壳结构的先驱体粉体, 并引入少量 Al_2O_3 、 SiO_2 和 Y_2O_3 作为复合添加剂, 通过模压成型、炭化和烧结工艺制备了多孔碳化硅陶瓷; 研究了成型温度对样品的孔隙率、密度、热膨胀系数、抗弯强度和热震性能的影响。结果表明: 成型温度对多孔碳化硅陶瓷的孔隙率、密度、抗弯强度及热震性能均产生了显著影响, 对热膨胀系数影响较小。在 80°C 成型的多孔碳化硅陶瓷综合性能较佳, 过低的成型温度使包覆在核壳结构先驱体粉体外层的钡酚醛树脂不能充分流动, 使最终多孔碳化硅陶瓷样品结构松散、强度降低; 而过高的成型温度使钡酚醛树脂过分流动, 对添加剂粉体形成包覆再经过炭化后阻碍了添加粉体的充分接触, 未能起到烧结助剂的作用。

关键词: 碳化硅; 多孔陶瓷; 成型温度; 包混工艺; 复合添加

中图分类号: T Q174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)05-0058-04

Abstract: The core-shell structure precursor powders were synthesized through coat mix process, and a small amount of Al_2O_3 , SiO_2 and Y_2O_3 composite additives was added. A series of porous silicon carbide ceramics were produced after molding, carbonization and sintering. The porosity, density, thermal expansion coefficient, bending strength and thermal shock resistance of porous silicon carbide ceramics were analyzed. The results show that the porous silicon carbide ceramic with molding temperature 80°C possesses best general performance. When the molding temperature is very low, the barium phenolic resin coated over the core-shell structure precursor powders can not flow adequately, leading a loose structure and lower strength for the final porous silicon carbide ceramic. While the phenolic resin flows too much with excessive high molding temperature, some of composite additives are coated by phenolic resin and can not touch each other adequately, thereby the effect of composite additive is weaken.

Key words: silicon carbide; porous ceramic; molding temperature; coat mix process; composite additive

多孔碳化硅陶瓷是一种新型功能材料, 因其具有通透性好、密度低、比表面积大及耐高温、耐磨损、化学性质稳定等优良性能, 兼具多孔陶瓷和碳化硅材料的优点, 可广泛应用于化工、能源、环保、生物、军工等多个领域。其中一个重要应用就是流体过滤, 尤其被认为是用作柴油机尾气过滤器的最佳候选材料之一^[1]。多孔碳化硅陶瓷的制备方法较多, 如氧化黏结法^[2]、燃烧合成法、聚碳硅烷转化法、碳热反应法、化学气相浸渍与反应法、溶胶凝胶/碳热还原法^[3,4]等。包混/复合添加工艺^[5,6]将包混工艺和添加复合烧结助剂相结

合, 具有包混工艺的工艺简单、节能、高效、工艺可控和环境相容性好等优点, 且通过添加 Al_2O_3 - SiO_2 - Y_2O_3 复合助剂促进了陶瓷中力学性能更好的莫来石相的产生, 并使碳化硅的晶粒细化、热震性能更高, 在实际应用方面有着很好的前景。

模压成型是包混/复合添加制备多孔碳化硅陶瓷工艺中的重要步骤之一, 而由于用于成型的先驱体粉体具有硅-酚醛核壳结构, 因此成型温度直接影响最终多孔碳化硅制品的性能。本工作研究了成型温度对包混/复合添加工艺制备多孔 SiC 陶瓷性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

将硅源工业级硅粉、碳源和黏结剂钡酚醛树脂^[7] (表 1) 以及溶剂化学纯乙醇混合, 经过热处理和老化后制备成核壳结构的先驱体粉体。添加剂分别为化学纯中性 Al₂O₃, 粒径 100~ 200 目; 化学纯 Y₂O₃; 分析纯 SiO₂。添加质量比为先驱体粉体: Al₂O₃: SiO₂: Y₂O₃= 100: 3: 1: 0. 71。将先驱体粉体和添加剂混合均匀后进行压力成型, 成型温度分别为 60, 80, 100, 120 ℃, 成型压力为 10MPa, 保温时间为 30min。然后在 600~ 1000 ℃下的氩气气氛中进行炭化, 升温速率为 0. 3~ 3 ℃/ min, 保温 1~ 4h。最后进行高温真空烧结, 升温速率为 5~ 10 ℃/ min, 烧结温度为 1650 ℃, 保温 2h。

表 1 钡酚醛树脂主要特征

Table 1 The main features of barium phenolic resin

Status	Mass fraction of solid/ %	Viscosity at 25 ℃/ (Pa · s)	Mass fraction of free phenol/ %
Dark reddish brown transparent viscous liquid	> 85	30~ 40	< 10

1.2 性能表征

多孔碳化硅陶瓷样品的表面形貌采用 S- 3000N 型扫描电镜进行观察。用 Autopore IV 9510 型压汞仪测定样品的孔隙率。用 DIL- 402C 型热膨胀仪测定样品的线膨胀系数, 并采用排水法测定多孔碳化硅陶瓷的密度^[8]。

用金刚石平面磨床将待测样品加工成 3mm × 4mm × 40mm 的样品, 利用 ZWICKZ005 万能材料试验机对样品进行三点弯曲抗弯强度测定, 跨距为 30mm。在空气中加热样品至 800 ℃后冷却至室温, 冷却介质为空气。重复热震 30 次, 并用热震后的抗弯强度损失率表征材料的热震性能^[9]:

$$\eta = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} \times 100\% \tag{1}$$

式中: η 为热震性能; σ_0 为热震前抗弯强度; σ_1 为热震后抗弯强度。

2 结果与讨论

核-壳结构先驱体粉体表面的钡酚醛树脂在 60 ℃以下是一层较为坚硬的包覆层, 几乎没有流动性; 60 ℃以上时树脂发生软化, 产生流动性, 成型温度越高, 钡

酚醛树脂的流动性也就越好, 利于低压成型, 得到的素坯有一定的强度。而钡酚醛树脂的流动对成型素坯的内部成分结构, 以及添加剂粉体在素坯中的状态造成影响, 最终影响了多孔碳化硅陶瓷的性能。

2.1 孔隙率的影响

图 1 为不同成型温度下多孔碳化硅陶瓷样品的孔隙率变化。可以看出, 随成型温度的提高多孔碳化硅陶瓷的孔隙率逐渐降低, 这是由于高温使钡酚醛树脂流动对孔隙的填补造成的。并且在 80 ℃之前, 孔隙率的降低不明显, 温度越高变化越明显。图 2 是不同成型温度下多孔碳化硅陶瓷样品的 SEM 照片, 从图 2 可明显看出 60 ℃和 80 ℃成型温度的样品表面孔洞多于 100, 120 ℃成型温度的样品, 而 100 ℃和 120 ℃成型温度的样品则较为致密。

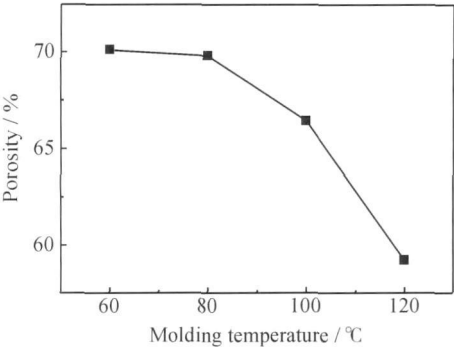


图 1 成型温度对样品孔隙率的影响

Fig. 1 Porosity of porous silicon carbide ceramics molded at different temperatures

2.2 密度的影响

成型温度对多孔碳化硅陶瓷样品的密度影响如图 3 所示。曲线显示密度随成型温度的提高而增大, 这与 2.1 中孔隙率的变化相对应。但样品的密度变化趋势与孔隙率变化趋势有所不同, 在较低成型温度下样品的密度增加相对较快, 而较高成型温度下样品的密度增加则有所变缓。

2.3 抗弯强度与热震性能的影响

不同成型温度下多孔碳化硅陶瓷样品的热震前后三点抗弯强度如表 2 所示。从表 2 数据可以看出, 成型温度为 60 ℃的多孔碳化硅陶瓷样品抗弯强度最低, 这可以归因于其较高的孔隙率和较低的密度, 表明该样品的结构较为松散。进一步分析表明, 较低的成型温度使钡酚醛树脂流动不充分, 在同样的成型压力下先驱体粉体之间未能紧密黏结。当成型温度高于 80 ℃时, 过分流动的钡酚醛树脂可能包覆了作为烧结助剂加入的 Al₂O₃, SiO₂ 和 Y₂O₃ 粉体, 再经过炭化后使得添加剂颗粒不能充分接触和反应, 反而成为了陶

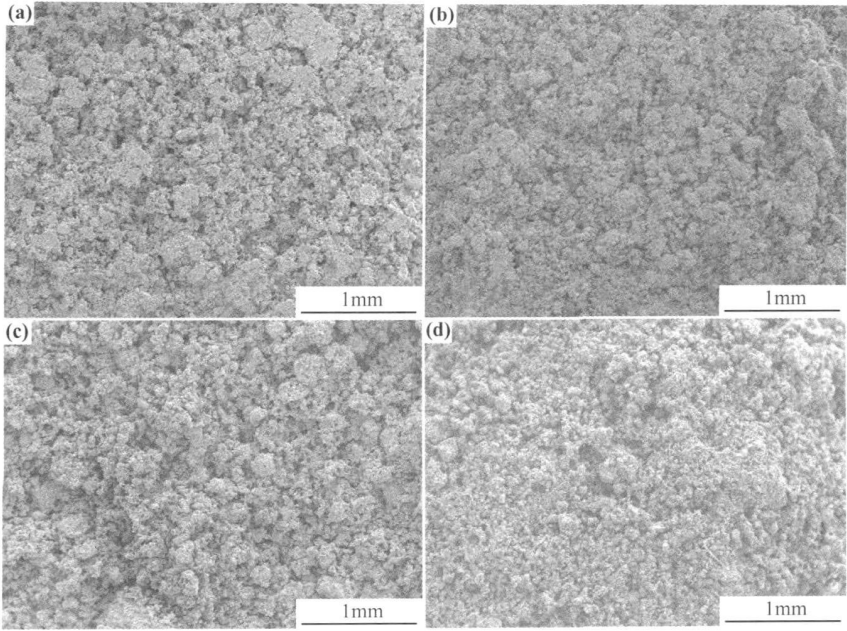


图 2 不同成型温度样品的SEM 照片

(a) 60 °C; (b) 80 °C; (c) 100 °C; (d) 120 °C

Fig. 2 SEM images of porous silicon carbide ceramics molded at different temperatures

(a) 60 °C; (b) 80 °C; (c) 100 °C; (d) 120 °C

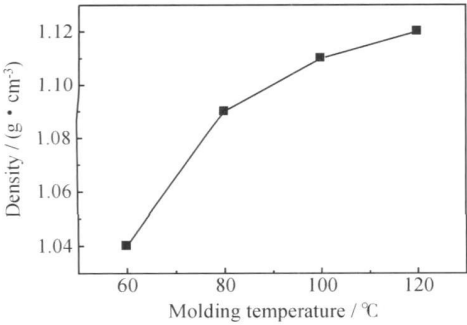


图 3 成型温度对样品密度的影响

Fig. 3 Density of porous silicon carbide ceramics molded at different temperatures

瓷基体中的无用杂质, 未能形成低温熔融环境使碳化硅晶粒细化, 因此晶界比例较低, 断裂强度较小。

表 2 不同成型温度样品的抗弯强度(单位: MPa)

Table 2 Bending strength of porous silicon carbide ceramics with different molding temperatures (unit: MPa)

Molding temperature/ °C	60	80	100	120
Before thermal shock test	3. 3	13. 8	8. 3	4. 1
After thermal shock test	3. 0	12. 9	5. 9	2. 5

图 4 是不同成型温度样品的热震性能变化曲线。可见两个较低的成型温度下, 多孔碳化硅陶瓷样品的

热震性能明显优于其他两个较高成型温度的样品。这可能是添加助剂充分接触形成了较低的共熔点^[10, 11], 且生成了力学性能更好的莫来石相($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)的结果。从图 2 还可以看出, 成型温度为 60 °C 的多孔碳化硅陶瓷样品的气孔大小不均, 这也间接导致了其热震性能较 80 °C 样品稍差。

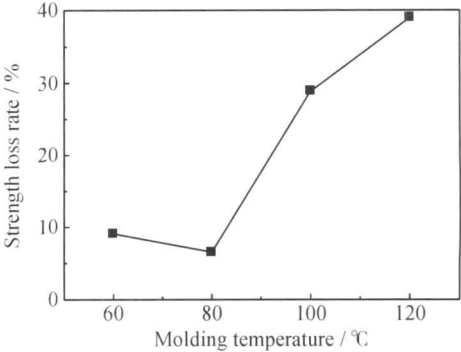


图 4 不同成型温度样品的热震性能

Fig. 4 Thermal shock resistance of porous silicon carbide ceramics with different molding temperatures

2. 4 膨胀系数的影响

不同成型温度的多孔碳化硅陶瓷样品在不同测试温度下的线膨胀系数见表 3。

从表 3 可以看出成型温度为 80 °C 的样品线膨胀系数不论在哪个测试温度下均为最低, 这和其热震性

表 3 不同成型温度样品的线膨胀系数(单位: $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
Table 3 Thermal expansion coefficient of porous silicon carbide ceramics with different molding temperatures (unit: $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)

Test temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Molding temperature/ $^{\circ}\text{C}$			
	60	80	100	120
50	4.91	4.89	4.92	4.94
200	4.51	4.45	4.48	4.53
400	4.55	4.53	4.56	4.57
600	4.58	4.54	4.57	4.60
800	4.73	4.66	4.77	4.79

能最佳相符。总的来说成型温度对多孔碳化硅陶瓷的热膨胀系数影响不大。

3 结论

(1) 模压成型温度是包混/复合添加制备多孔碳化硅陶瓷工艺中的重要参数之一。成型温度对多孔碳化硅陶瓷的孔隙率、密度、抗弯强度、热震性能和热膨胀系数产生不同程度的影响。

(2) 过高和过低的成型温度分别造成了钕酚醛树脂的流动性过于充分和不够充分,进而减弱了复合添加剂的作用,成型温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 时获得的多孔碳化硅陶瓷综合性能较佳。

参考文献

[1] 魏雄武,杜传进. 柴油机微粒捕集器关键技术发展现状与分析[J]. 柴油机设计与制造, 2005, 14(4): 172– 175.

[2] SHE J H, YANG J F, NAKI K, et al. High strength porous silicon carbide ceramics by an oxidation bonding technique[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(11): 2852– 2854.

(上接第 57 页)

[7] 张华,钱余海,齐慧滨,等. 汽车热轧钢板的锈蚀行为及预防措施[J]. 腐蚀与防护, 2008, 29(6): 316– 318.

[8] 赵迪,姜育男. 浅析热轧带钢氧化铁皮表面缺陷的产生及对策[J]. 本钢技术, 2008, (1): 20– 22.

[9] CHATTOPADHYAY A, BANDYOPADHYAY N, DAS A K, et al. Oxide scale characterization of hot rolled coils by Raman spectroscopy technique[J]. Scr Mater, 2005, 52(3): 211– 215.

[10] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.

[11] 薛会斌. 热轧带钢氧化皮组成与结构对其腐蚀行为的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2008.

[12] LUCIA S, YVAN H, XAVIER V E, et al. High temperature deformation of oxide scale[J]. Corros Sci, 2008, 51(2): 309– 315.

[13] 何爱花,孟洁,王佳,等. 表面氧化膜对 B510L 热轧钢板腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 197– 200.

[14] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[15] 赵旭辉,左禹,赵景茂. 几种封闭方法处理后铝阳极氧化膜的耐腐蚀性比较[J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 400– 403.

[3] 章林,曲选辉. SiC 多孔陶瓷的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(2): 139– 144.

[4] WANG C, WANG J, PARK C B, et al. Cross linking behavior of a polysiloxane in preceramic foam processing[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(15): 4913– 4915.

[5] SHI L M, ZHAO H S, YAN Y H, et al. Fabrication of high purity porous SiC ceramics using coat mix process[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 460– 461: 645– 647.

[6] 杨阳,赵宏生,刘中国,等. 一种高抗热震性多孔碳化硅陶瓷的制备方法[P]. 中国专利: 2010101525494, 2010-04-19.

[7] 时利民. 基于包混工艺的多孔碳化硅陶瓷的制备与性能研究[D]. 北京: 清华大学, 2007.

[8] 刘培生,马晓明. 多孔陶瓷检测方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[9] 贾德昌,宋桂明. 无机非金属材料性能[M]. 北京: 科学出版社, 2008.

[10] DING S Q, ZENG Y P, JIANG D L. Thermal shock behaviour of mullite bonded porous silicon carbide ceramics with yttria addition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40(7): 2138– 2142.

[11] 杨海涛,徐润泽,黄培云,等. MgO-CeO₂ 烧结助剂对常压烧结氮化硅陶瓷致密化和性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(3): 91– 95.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50802052)
收稿日期: 2010-05-17; 修订日期: 2011-03-21
作者简介: 杨阳(1986—),男,硕士研究生,从事多孔碳化硅陶瓷材料方面研究工作,联系地址: 北京市清华大学核能与新能源技术研究院新材料研究室(100084), E-mail: yangyang04@mails.tsinghua.edu.cn
通讯作者: 赵宏生,副教授,联系地址: 北京市清华大学核能与新能源技术研究院新材料研究室(100084), E-mail: hshzhao@tsinghua.edu.cn

[16] HAMADOU L, KADRIA, BENBRAHIM N. Characterization of passive films formed on low carbon steel in borate buffer solution (pH 9.2) by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Appl Surf Sci, 2005, 252(5): 1510– 1519.

[17] GLASS G K, HASSANEIN A M, BUENFELD N R. Obtaining impedance information on the steel concrete interface[J]. Corrosion, 1998, 54(11): 887– 897.

[18] 梁平,李晓刚,杜翠薇,等. 溶解氧对 X80 管线钢在 NS4 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 20– 23.

[19] 李金波,左剑恶. 温度和硫离子对 N80 钢 CO₂ 腐蚀电化学行为的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 44– 47.

基金项目: 国家自然科学基金(50871051); 教育部无损检测重点实验室基金(ZD200729003); 江西省教育厅重点实验室基金(DB200901399)
收稿日期: 2010-07-05; 修订日期: 2011-03-07
作者简介: 叶志国(1979—),男,博士,讲师,主要从事材料的腐蚀与防护,联系地址: 江西省南昌市丰和南大道 696 号南昌航空大学材料科学与工程学院(330063), E-mail: zmii2009@163.com