

文章编号: 1000-324X(2006)06-1397-07

# 原位反应结合碳化硅多孔陶瓷的制备与性能

丁书强<sup>1,2</sup>, 曾宇平<sup>1</sup>, 江东亮<sup>1</sup>

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所结构陶瓷工程中心, 上海 200050; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以碳化硅 (SiC) 和氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 为起始原料、石墨为造孔剂, 通过原位反应结合工艺制备 SiC 多孔陶瓷. XRD 分析表明多孔陶瓷的主相是 SiC, 结合相是莫来石与方石英; SEM 观察到多孔陶瓷具有相互连通的开孔结构. 坯体在烧结前后具有很小的尺寸变化, 线收缩率约在  $\pm 1.5\%$  内. 多孔陶瓷的开口孔隙率随烧结温度和成型压力的增大而减小, 随石墨加入量的增加而增大; 而体密度具有相反的变化趋势. 随着石墨粒径的增大, 多孔陶瓷的孔径分布呈现双峰分布. 抗弯强度随烧结温度和成型压力的增大而增大, 随石墨加入量的增大而减小. 于  $1450^\circ\text{C}$  保温 4h 烧成的样品在  $0\sim 800^\circ\text{C}$  的平均热膨胀系数为  $6.4\times 10^{-6}/\text{K}$ . 多孔陶瓷还表现出良好的透气性、抗高温氧化和耐酸性, 但耐碱性相对较差.

**关键词:** 碳化硅多孔陶瓷; 反应结合; 孔隙率; 强度

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

## 1 引言

碳化硅多孔陶瓷以其低热膨胀系数、良好的抗热冲击性、优异的机械性能和化学稳定性而日益广泛地用于熔融金属过滤、汽车尾气净化和催化剂载体等工业领域. 由于具有优良的过滤效果和可再生性, 碳化硅多孔陶瓷被认为是最具应用前景的汽车尾气净化材料之一<sup>[1~4]</sup>. 按成孔工艺的不同来划分, 多孔陶瓷的制备方法通常包括颗粒堆积法<sup>[5]</sup>、添加造孔剂法<sup>[6]</sup>、模板复制法<sup>[7,8]</sup>、发泡法<sup>[9]</sup>、溶胶-凝胶工艺<sup>[10]</sup>等. 根据 SiC 颗粒间结合的不同, SiC 多孔陶瓷的制备方法又可分为直接结合法和第二相结合法. 前者以 SiC 颗粒间的直接结合来实现烧结, 这种方法得到的 SiC 多孔陶瓷具有优异的机械性能, 但烧结温度高, 需要惰性气氛保护, 因而提升了 SiC 多孔陶瓷的制备成本; 后者以外加或反应生成的第二相结合 SiC 颗粒, 实现多孔陶瓷的烧结, 从而克服了 SiC 难以烧结的缺陷, 得到性能适中的 SiC 多孔陶瓷.

本文以 SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为起始原料、石墨为造孔剂, 通过原位反应结合工艺制备了 SiC 多孔陶瓷. 石墨是热固性材料, 在空气中氧化时不会液化, 且氧化温度高, 在 SiC 氧化之前不会被完全烧除, 从而使坯体保持完好. 在烧结过程中, 碳化硅首先被氧化为无定型的二氧化硅, 随着温度的升高, 无定型二氧化硅转化为方石英, 并逐渐与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应, 在 SiC 颗粒表

收稿日期: 2005-11-25, 收到修改稿日期: 2006-01-17

基金项目: 中国科学院百人计划资助项目

作者简介: 丁书强 (1978-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 曾宇平. E-mail: yping-zeng@mail.sic.ac.cn

面原位生成莫来石, 从而实现了 SiC 多孔陶瓷的原位反应结合. 使用这种方法制备 SiC 多孔陶瓷成本低, 产品性能适中, 可以实现大规模的工业化生产, 具有很大的现实意义.

## 2 实验

### 2.1 原料

SiC(潍坊凯华碳化硅微粉有限公司, 山东潍坊), 纯度 99.4%,  $d_{50}=20.0\mu\text{m}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (吴淞化肥厂, 上海),  $\alpha$  相含量 >95.0%,  $d_{50}=0.6\mu\text{m}$ ; 石墨(青岛华泰润滑密封科技有限责任公司, 山东青岛), 纯度 99.9%, 选用  $d_{50}$  为 5.0、10.0 和  $20.0\mu\text{m}$  的石墨作为造孔剂. 除考察石墨粒径影响的实验外, 其他所有实验均采用粒径为  $10.0\mu\text{m}$  的石墨作为造孔剂.

### 2.2 试样制备

SiC、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和石墨按 5:3:2 的质量配比混合, 并加入适量的酚醛树脂作为粘结剂, 然后以酒精为分散介质, 采用碳化硅研磨球, 粉料: 研磨球 = 1:2(质量比), 在塑料瓶中球磨 24h. 浆料烘干、研磨后, 通过 120 目的筛网, 然后干压成长方体试条. 试条在日本 Motoyama 公司制造的快速升温炉中以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率升至烧结温度  $1400\sim 1550^\circ\text{C}$ , 保温 4h, 然后以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率冷却至常温. 本文中, 如果没有特殊说明, 样品采用的成型压力均为 30MPa, 烧结温度为  $1450^\circ\text{C}$ .

### 2.3 样品表征

采用德国 Netzsch 公司的 STA 449C 热重分析仪对 SiC 和石墨颗粒进行热重分析, 日本 Rigaku 公司的 Model RAX-10 X 射线衍射分析仪对多孔陶瓷的相组成进行表征, 日本 JEOL 公司的 JSM-5600LV 扫描电子显微镜观测样品的断口形貌. 样品的开口孔隙率和体密度由排水法测量, 孔径大小及分布用美国 Micromeritics 公司的 PoreSizer 9320 压汞仪测定. 抗弯强度测试在日本 Shimadzu 公司的 AUTOGRAPH AG-I 万能材料试验机上进行, 加载速率为  $0.5\text{mm}/\text{min}$ , 跨距 30.0mm, 试样尺寸为  $3.0\text{mm}\times 4.0\text{mm}\times 36.0\text{mm}$ . 使用瑞士 Netzsch 公司的 DIL 402C 热膨胀仪测试样品的热膨胀系数. 用本实验室自制的装置测试管状 SiC 多孔陶瓷样品的氮气通量.

## 3 结果和讨论

### 3.1 微结构与形貌

图 1 是 SiC 多孔陶瓷的断口 SEM 照片. 从图中可以看出, 多孔陶瓷具有很高的孔隙率, 而且孔间相互贯通. 主要有两种类型的孔隙, 稍大的孔是石墨烧除后残留下来的空隙, 而较小的孔则是由碳化硅颗粒堆积形成. 图 2 是多孔陶瓷中连接相邻孔隙的孔筋的 SEM 形貌. 可以看出, SiC 颗粒间通过大量的氧化和莫来石化的产物进行结合, 从而保证了 SiC 多孔陶瓷具有较高的强度.

### 3.2 原位反应结合行为

在烧结过程中, 石墨的氧化引起坯体失重, 而碳化硅的氧化导致坯体的增重. 热重-差热分析表明, 石墨的氧化从  $600^\circ\text{C}$  左右开始, 直到  $800^\circ\text{C}$  完成, 而 SiC 颗粒的氧化发生在  $750^\circ\text{C}$  以上. 因而, 在  $800^\circ\text{C}$  之前, 坯体可由没有完全烧除的石墨颗粒来支撑,  $800^\circ\text{C}$  之后 SiC 颗粒表面氧化得到的  $\text{SiO}_2$  可以建立起支撑坯体的骨架, 因而在整个烧结过程中坯体都

能保持完好. 当温度升高到  $1100^{\circ}\text{C}$  时, 无定型的  $\text{SiO}_2$  会晶化为方石英, 这大大增加了多孔体的结合强度<sup>[6]</sup>. 随着温度的继续升高,  $\text{SiC}$  氧化生成的  $\text{SiO}_2$  会与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应生成莫来石, 莫来石具有很好的常温和高温强度, 从而大大提高多孔陶瓷的机械性能.

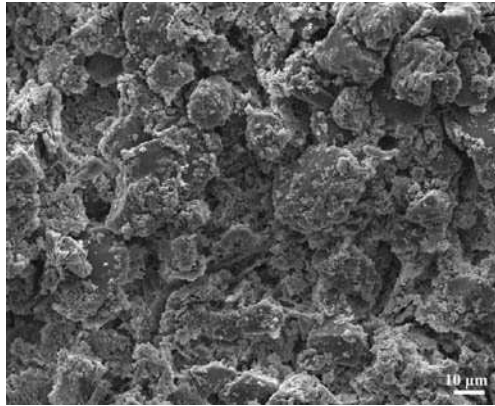


图 1 原位反应结合碳化硅多孔陶瓷的断口 SEM 照片

Fig. 1 SEM micrograph of fractured reaction-bonded porous SiC ceramics

图 3 是不同烧结温度下烧结的碳化硅多孔陶瓷的 XRD 图谱. 在  $1400^{\circ}\text{C}$ , 莫来石相开始生成, 但含量很低, 且伴随有大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  残余, 同时也存在方石英的衍射峰; 随着烧结温度的升高, 莫来石的相对含量逐渐升高,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的残余量逐渐减少, 但方石英衍射峰的强度也相对增加; 当烧结温度达到  $1550^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰几乎完全消失, 多孔陶瓷中主要存在的相是  $\text{SiC}$ , 莫来石和方石英.

### 3.3 烧结过程中样品的收缩

图 4 是烧结温度、成型压力和石墨含量对样品烧结线收缩率的影响. 可以看出, 烧结线收缩率随烧结温度的升高先降低后增加, 随成型压力的增大而减少, 随石墨含量的增加而减少; 总体来说, 原位反应结合  $\text{SiC}$  多孔陶瓷在烧结过程中具有很小的尺寸变化, 一般在  $\pm 1.5\%$  内, 因而用这种工艺制备多孔陶瓷具有近尺寸烧结的优点. 随着烧结温度的升高,  $\text{SiC}$  氧化生成的方石英和反应生成的莫来石的含量都增加, 根据理论计算  $\text{SiC}$  氧化成方石英伴随有  $108.2\%$  的体积膨胀, 而从碳化硅与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  到氧化、莫来石化生成莫来石的体积膨胀是  $37.3\%$ . 由于反应引起的体积膨胀被烧结造成的坯体收缩所减缓, 样品在烧结前后没有太大的尺寸变化. 随着烧结温度的升高, 方石英和莫来石的生成量均增多, 从而导致样品的膨胀有少量增加, 然而当温度高于  $1500^{\circ}\text{C}$  后,  $\text{SiC}$  氧化生成的二氧化硅发生粘滞流动, 加剧了颗粒向多孔体内的孔隙收缩, 从而引起烧结线收缩率的增大. 成型压力的增加减少了坯体内的颗粒间距, 使得氧化和莫来石化造

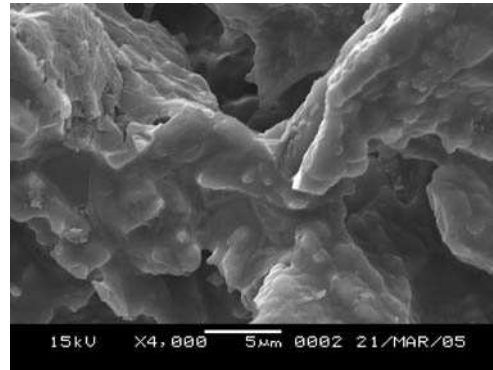


图 2 碳化硅多孔陶瓷中孔筋的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrograph of the struts in porous SiC ceramics

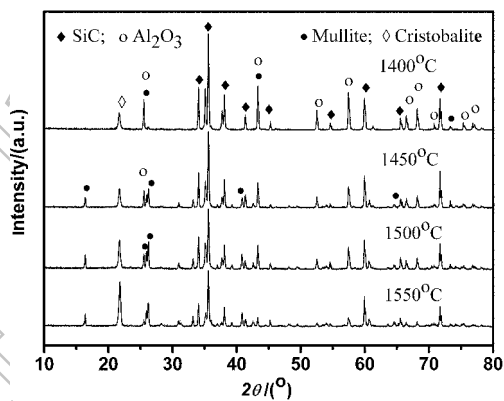


图 3 不同烧结温度下碳化硅多孔陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the specimens sintered at different temperatures for 4h

成的体积膨胀进入孔隙的量减少, 因而造成烧结线收缩率的减少. 而石墨含量的增加引起多孔陶瓷体内的孔隙增多, 从而使体积膨胀部分更多地填充于疏松的颗粒间隙内, 使样品整体的线收缩率减小.

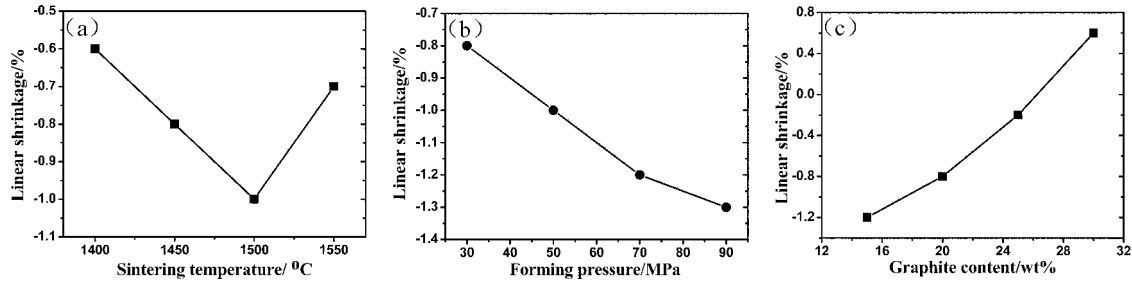


图 4 (a) 烧结温度、(b) 成型压力和 (c) 石墨含量对样品烧结线收缩率的影响

Fig. 4 Sintering linear change versus (a) sintering temperature, (b) forming pressure and (c) graphite content

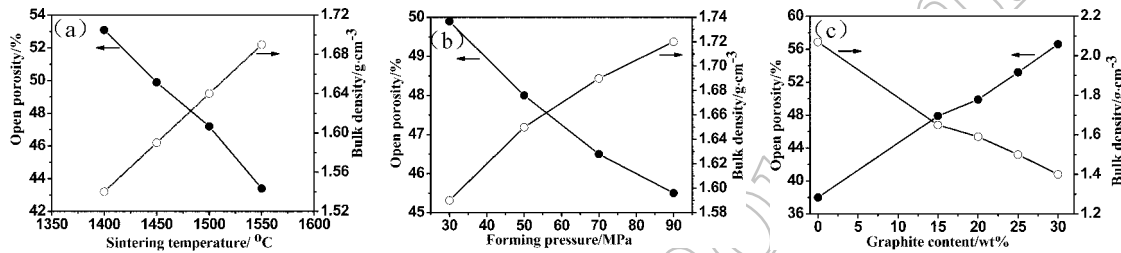


图 5 (a) 烧结温度、(b) 成型压力和 (c) 石墨含量对 SiC 多孔陶瓷的开口孔隙率和体密度的影响

Fig. 5 Open porosity and bulk density versus (a) sintering temperature, (b) forming pressure and (c) graphite content

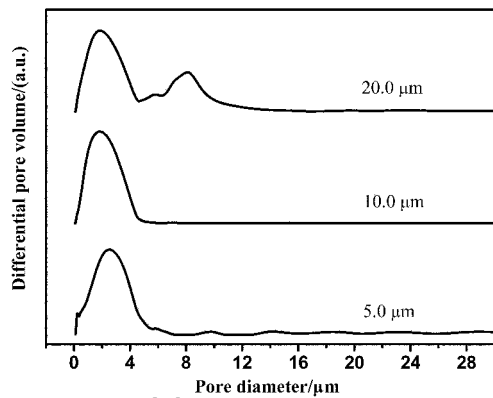


图 6 不同粒径的石墨对 SiC 多孔陶瓷孔径分布的影响

Fig. 6 Pore size distribution of porous SiC ceramics with the addition of 5.0, 10.0 and 20.0 μm graphite particles

在孔径 2.0 μm 左右总有一个峰出现, 在双峰分布的曲线中, 后一个峰对应的孔径大小约为 8.0 μm. 如前文所述, 多孔陶瓷中孔的形成主要有两种: 颗粒堆积成孔和造孔剂成孔. 在石

### 3.4 体密度与开口孔隙率

图 5 表明, SiC 多孔陶瓷的开口孔隙率随烧结温度和成型压力的增大而减小, 随石墨加入量的增加而增大; 而体密度具有相反的变化规律. 烧结温度和成型压力的增大都会促进多孔陶瓷的烧结, 加速颗粒间颈部的长大, 从而减少孔径尺寸, 使开口孔隙率降低; 石墨含量的增加, 提高了石墨烧除后残留孔隙的含量, 增大了开口孔隙率. 同一材料的开口孔隙率与体密度成反比例关系, 因而体密度表现出与开口孔隙率相反的变化规律.

### 3.5 孔径大小及分布

图 6 是以不同粒径的石墨作为造孔剂时 SiC 多孔陶瓷的孔径分布曲线. 可以看出, 随着造孔剂粒径从 5.0 μm 增加到 20.0 μm, SiC 多孔陶瓷的孔径逐渐从单峰变化为双峰分布, 而且

墨粒径 (5.0 或 10.0 $\mu\text{m}$ ) 较小的情况下, 颗粒堆积所形成的孔隙与石墨烧除后所形成的孔隙大小相当, 因此孔径分布曲线呈现单峰分布; 当石墨粒径增大到 20.0 $\mu\text{m}$  时, 石墨成孔的孔径就远大于 SiC 颗粒堆积所形成的孔的大小, 因而呈现出了双峰分布的曲线. 显然, 在多孔陶瓷中, 由 SiC 颗粒堆积形成的孔的孔径约 2.0 $\mu\text{m}$ , 当造孔剂粒径为 20.0 $\mu\text{m}$  时, 造孔剂形成孔的孔径约为 8.0 $\mu\text{m}$ .

### 3.6 抗弯强度

图 7 表明, SiC 多孔陶瓷的抗弯强度随烧结温度和成型压力的增大而增加, 随石墨含量的增加而减少. 随着烧结温度的升高, 碳化硅颗粒表面氧化生成的玻璃相和方石英增多, 它

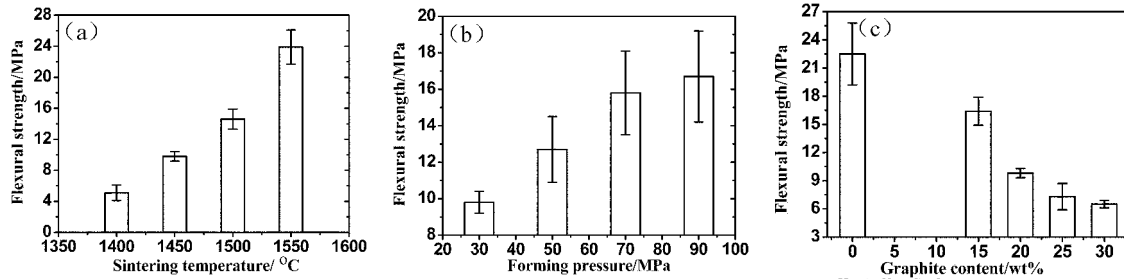


图 7 (a) 烧结温度、(b) 成型压力和 (c) 石墨含量对 SiC 多孔陶瓷抗弯强度的影响

Fig. 7 Flexural strength versus (a) sintering temperature, (b) forming pressure and (c) graphite content

们与临近的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒反应生成的莫来石的量相应增加, 使颗粒间颈部尺寸增大<sup>[11]</sup>, 从而增强了 SiC 颗粒间的结合, 提高了材料的强度. 成型压力的增大缩短了颗粒间距, 减少了莫来石化时的扩散距离, 加速了莫来石的生成, 使 SiC 颗粒之间的结合加强, 从而增大了多孔陶瓷的强度. 如上述讨论, 石墨含量的增大会增加多孔陶瓷的开口孔隙率, 根据强度 - 孔隙率的经验公式<sup>[12]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (1)$$

$\sigma$  是多孔陶瓷的抗弯强度,  $\sigma_0$  是致密陶瓷的抗弯强度,  $p$  是多孔陶瓷的孔隙率,  $b$  是常数. 多孔陶瓷的抗弯强度随孔隙率的增大呈指数关系的下降, 因而 SiC 多孔陶瓷的抗弯强度随石墨含量的增加而急剧地降低.

### 3.7 热膨胀系数

选用在 1450 $^{\circ}\text{C}$  保温 4h 烧结的试样, 测得在 0~800 $^{\circ}\text{C}$  的平均热膨胀系数为  $6.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ . 这个数值比 SiC 和莫来石的热膨胀系数 (分别为  $4.7 \times 10^{-6}/\text{K}$  和  $5.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ ) 都要大, 这应归因于多孔材料内含有一定量的高热膨胀系数的方石英 ( $14.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ )<sup>[13]</sup>.

### 3.8 透气性

图 8 是在 1500 和 1550 $^{\circ}\text{C}$  烧成样品的氮气通量同压差的关系曲线. 可以看出, 随着多孔陶瓷管的内外表面压差的增大, 单位时间内通过单位面积上的  $\text{N}_2$  气流量呈线性的增加; 而且随着烧结温度从 1500 $^{\circ}\text{C}$  增加到 1550 $^{\circ}\text{C}$ , 直线的斜率减小. 这是因为烧结温度的升高

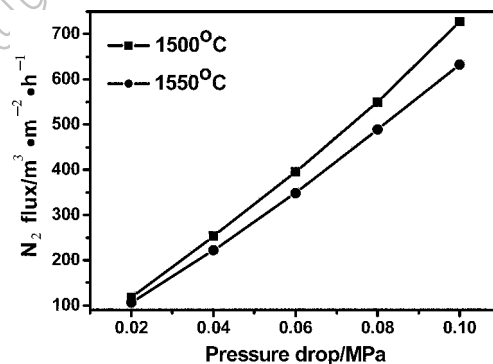


图 8 不同温度下烧成样品的氮气通量同压差的关系

Fig. 8  $\text{N}_2$  gas flux as a function of pressure for the samples at different temperatures

引起多孔陶瓷的孔隙率降低,从而使透气性能减弱.

### 3.9 抗氧化与耐酸碱腐蚀性能

在实际应用中,多孔陶瓷需要在高温或严酷的酸碱环境下使用,因而有必要对相关的性能进行表征. 选用在 1450°C 保温 4h 烧结的样品进行相关的实验. 抗氧化性能测试:把 SiC 多孔陶瓷置于快速升温炉内,以 10°C/min 升至 1200°C,保温 10h,然后自然冷却至常温,测量样品的增重和强度变化;结果表明,样品的增重仅为 0.2%,抗弯强度降低 6.1%. 耐酸腐蚀实验:样品置于煮沸的 20wt% 的硫酸溶液中,保持 1h,然后水洗、烘干,测样品失重与强度变化;结果表明,样品失重为 1.3%,抗弯强度降低 13.3%. 耐碱腐蚀实验:样品置于煮沸的 1wt% 的  $\text{NaOH}$  溶液中,保持 1h,然后水洗、烘干,测样品失重与强度变化;结果表明,样品失重为 5.5%,抗弯强度降低 53.6%. 因而,原位反应结合 SiC 多孔陶瓷表现出优异的抗高温氧化性能和良好的耐酸腐蚀性,但耐碱腐蚀性相对较差.

## 4 结论

1. 以 SiC 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主要原料、石墨为造孔剂,通过原位反应结合工艺制备了 SiC 多孔陶瓷;多孔陶瓷的主相是 SiC,结合相是莫来石与方石英,多孔陶瓷具有相互连通的开孔结构.

2. SiC 多孔陶瓷在烧结过程中具有很小的尺寸变化,线收缩率约在  $\pm 1.5\%$  内;开口孔隙率随烧结温度和成型压力的增大而减小,随石墨加入量的增大而增大;而体密度具有相反的变化趋势. 随着石墨粒径的增大,多孔陶瓷的孔径分布呈现双峰分布,这是由 SiC 颗粒堆积和造孔剂所形成的孔径大小不同所造成. 抗弯强度随烧结温度和成型压力的增大而增大,随石墨加入量的增大而减小.

3. 于 1450°C 保温 4h 制备的 SiC 多孔陶瓷在 0~800°C 的平均热膨胀系数为  $6.4 \times 10^{-6}/\text{K}$ .

4. 原位反应结合 SiC 多孔陶瓷还表现出良好的透气性、抗高温氧化性和耐酸腐蚀性,但耐碱腐蚀性相对较差.

## 参考文献

- [1] Green D J, Colombo P. *MRS Bull.*, 2003, **28** (4): 296-300.
- [2] Greil P. *Adv. Mater.*, 2002, **14** (10): 709-716.
- [3] She J H, Deng Z Y. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37** (17): 3615-3622.
- [4] Miwa S, Abe F, Hamanaka T, et al. SAE Paper, No. 2001-01-0192.
- [5] Montanaro L, Jorand Y, Fantozzi G, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998, **18**: 1339-1350.
- [6] Ding S, Zhu S, Zeng Y, et al. *Ceram.* 2006, **32** (4): 461-466.
- [7] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪, 等 (ZHU Xin-Wen, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (1): 79-85.
- [8] 刘岩, 黄政仁, 董绍明, 等 (LIU Yan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (2): 305-309.
- [9] Sepulveda P, Binner J G P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 2059-2066.
- [10] Meng G Y, Wang H T, Zheng W J. *Mater. Lett.*, 2000, **45** (9): 224-227.
- [11] 余继红, 林庆玲, 江东亮. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Materials and Engineering), 2003, **32**: 95-98.
- [12] Rice R W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, **64** (6): 345-350.

[13] Sweeney W T. *J. Amer. Dental Assoc.*, 1933, **20**: 108–119.

## Preparation and Properties of *In Situ* Reaction Bonded Porous SiC Ceramics

DING Shu-Qiang<sup>1,2</sup>, ZENG Yu-Ping<sup>1</sup>, JIANG Dong-Liang<sup>1</sup>

(1. Structural Ceramics Engineering Center of Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** An *in situ* reaction-bonding technique was developed to fabricate porous silicon carbide (SiC) ceramics in air from SiC and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, using graphite as the pore former. The main phase is SiC and the bonded phases are mullite and cristobalite in porous SiC ceramics. The reaction-bonded SiC ceramics possess connected open pores. The linear shrinkage of the specimens before and after sintering is between -1.5% and +1.5%. Open porosity decreases with the sintering temperature and forming pressure, but increases with the graphite content. Bulk density and mechanical strength increase with sintering temperature and forming pressure, but decrease with the graphite content. The pore size distribution takes on a bimodal distribution when the graphite particle size is 20.0 μm. In addition, as-fabricated porous SiC ceramics exhibit low coefficient of thermal expansion, high N<sub>2</sub> permeability, excellent high temperature-oxidation resistance, good acid endurance and relatively bad alkaline endurance.

**Key words** porous SiC ceramics; reaction bonding; porosity; strength

Journal of Inorganic Materials  
Materials