

淀粉造孔剂对多孔碳化硅木陶瓷 微观结构及性能影响

徐多, 阙荣君, 唐梦雪, 游茜, 陈瑶*, 高建民

(北京林业大学, 木质材料科学与应用教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要:为解决现有模板法制备多孔碳化硅木陶瓷材质呈各向异性、孔结构不可控的问题,实现多孔碳化硅木陶瓷的功能化利用,利用聚碳硅烷(PCS)将杨木木粉通过浸渍改性为木陶瓷粉体,采用粉末烧结法制备多孔碳化硅木陶瓷,并通过施加淀粉造孔剂对木陶瓷的孔结构进行调节。采用热重-红外联用手段(TG-FTIR)分析了木陶瓷粉体的裂解特性,采用X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和压汞仪(MIP)表征了木陶瓷的物相组成、微观形貌及孔径分布,利用阿基米德法和同轴环施力法测定了木陶瓷的开口孔隙率及抗弯强度,分析了不同种类淀粉造孔剂对其开口孔隙率及力学性能的影响规律。结果表明,淀粉造孔剂的加入基本不影响木陶瓷的烧结过程及物相组成。木陶瓷的成分主要是 β -SiC,材质呈各向同性。3种淀粉造孔剂的成孔趋势类似,当淀粉的添加量较低时(5%~10%),由分散的淀粉颗粒可形成直径10 μm 左右的形状较为规则的开孔。造孔剂添加量高于10%后,团聚的淀粉颗粒将形成直径达30~40 μm 的大孔。随着造孔剂添加量的增加,木陶瓷开口孔隙率由68%提高到80%,但抗弯强度逐渐降低,由5 MPa左右下降至3 MPa左右。从实用角度考虑,淀粉造孔剂应选为红薯淀粉,理想添加量应为10%~15%,此时,木陶瓷开口孔隙率为71%~77%,并且具有4.0~4.7 MPa的抗弯强度。

关键词:碳化硅木陶瓷;多孔陶瓷;淀粉造孔剂;微观结构;力学性能

中图分类号:S781.7;TQ174.75 文献标志码:A 开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号:2096-1359(2019)05-0107-08



Effect of starch pore former on microstructure and properties of porous SiC woodceramic

XU Duo, QUE Rongjun, TANG Mengxue, YOU Xi, CHEN Yao*, GAO Jianmin

(Beijing Forestry University, MOE Key Laboratory of Wooden Material Science and Application, Beijing 100083, China)

Abstract: Bio-templating is a traditional route to fabricate porous biomorphic SiC woodceramic. However, this approach has encountered challenges, such as anisotropic structure and uncontrollable pore properties. To address these challenges, in this study, wood flour was modified by polycarbosilane (PCS) to produce woodceramic powder, and the powder-sintering method was utilized to fabricate porous SiC woodceramic, in which starch was selected as the pore former to adjust the pores in woodceramic. The pyrolysis behavior of woodceramic powder was examined by the thermogravimetric analyzer coupled with the Fourier transform infrared technique. The X-ray diffraction, scanning electron microscope and mercury intrusion porosimetry were used to characterize the microstructure, phase composition and pore size distribution of the as-prepared porous SiC woodceramic. The porosity and flexural strength were also determined by the Archimedes method and the monotonic equibiaxial flexure testing. The results indicated that the addition of starch did not have side effect on the sintering process and ceramic composition. It was found that the main phase of the woodceramic was β -SiC and the ceramic texture was isotropous. The pore-forming trend of different kinds of starch was the same. At the low starch addition level (5wt%-10wt%), the dissipated starch pore former particles could form regular-shaped pores with diameters around 10 μm . While with the increasing addition level, starch pore former particles could aggregate, causing large pores with diameters around 30-40 μm . With the increasing starch content, the open porosity of the woodceramic increased from 68% to 80%, while the flexural strength decreased from 5 MPa to around 3 MPa. From a practical point of view, the optimum pore former choice should be sweet potato

收稿日期:2019-02-16

修回日期:2019-03-30

基金项目:国家自然科学基金(51572028);国家级大学生创新训练计划项目(201710022036)。

作者简介:徐多,女,研究方向为生物质资源综合利用。通信作者:陈瑶,女,副教授。E-mail: ychen@bjfu.edu.cn

starch and the addition level should be 10wt%–15wt%. Under this condition, the porosity could be around 71%–77% and the flexural strength could be around 4.0–4.7 MPa.

Keywords: SiC woodceramic; porous ceramics; starch pore former; microstructure; mechanical property

多孔陶瓷是先进陶瓷的一个重要研究方向。通过主动在陶瓷体内部营造相互连通的孔隙结构,可降低陶瓷体积密度,提高比表面积,并借助孔结构实现功能化应用。碳化硅是碳硅原子通过强共价键结合成的固相二元化合物,这种陶瓷材料的晶体结构与金刚石类似,因而具有强度大、耐腐蚀、抗热震等优异性能^[1-2]。目前,多孔碳化硅陶瓷在作为催化剂载体、高温过滤材料、热隔离设备等诸多方面已经实现了成功的应用^[3-5]。然而,纯碳化硅陶瓷的烧结温度高,机加工困难。因此,具有复杂构型的纯碳化硅多孔陶瓷的制备工艺较为繁琐,成本较高,限制了其进一步推广应用。

将植源生物质材料作为碳源或者生物模板引入碳化硅陶瓷制备过程中,通过反应烧结^[6-9]或前驱体裂解^[10-11]方法可以获得新型生物质基碳化硅复合材料——碳化硅木陶瓷。这种材料融合了碳化硅陶瓷优异的物理力学性能和植源生物质材料来源广、可再生的优点,降低了碳化硅陶瓷制备的成本并赋予陶瓷结构一定的可设计性,吸引了人们的广泛关注。在现有的研究中,制备多孔碳化硅木陶瓷采取的主要是模板法,即利用木材天然多孔的特性将其作为仿生模板^[12-15],通过有机-无机转变复制木材形貌获得多孔木陶瓷。多孔碳化硅木陶瓷以其较为简单的工艺及低廉的成本,目前已经可以在一些领域实现对部分纯碳化硅陶瓷器件的取代^[16],如国外已有将多孔碳化硅木陶瓷开发为实用化高温烟气过滤材料的报道^[17-18]。

然而,以实体木材为仿生模板制备的多孔碳化硅木陶瓷面临木材微观结构变异性大、存在各向异性等问题,成品形状简单、尺寸偏小,不利于进一步开发利用。多孔陶瓷材料的诸多特性依赖可设计的孔结构,因此要深入研究多孔碳化硅木陶瓷材料,必须实现材质各向同性与孔结构的可靠控制,简单地以实体木材作为起始物必然不能满足这一要求。粉末烧结法(以下简称粉体法)是制备多孔陶瓷材料的常用工艺,将可烧结的陶瓷颗粒原料与造孔剂等辅料混合后通过坯体成型,高温烧结可以得到各向同性的多孔陶瓷。造孔剂一般选用高温下可挥发或者可燃的材料(如淀粉、石蜡等)。烧结前,造孔剂在体系中起到“占位”的作用;烧结过程中,造孔剂被高温除去,形成孔结构。因此,造孔

剂的种类和用量是调节孔结构的关键。若将先进陶瓷的粉末烧结加工工艺引入多孔碳化硅木陶瓷制备过程中,将木粉改性为可烧结的木陶瓷粉体,并通过施加造孔剂对孔结构进行调节,有望获得各向同性、孔结构可控的多孔碳化硅木陶瓷,以改善现有模板法工艺受木材微观结构影响较大的不足,为多孔碳化硅木陶瓷的功能化应用奠定基础。

笔者以杨木木粉为起始物,通过浸渍碳化硅陶瓷前驱体——聚碳硅烷(PCS),将其改性为可烧结的木陶瓷粉体;选取不同粒径、不同添加量的淀粉作为造孔剂与木陶瓷粉体共混;采取干压成型、无压烧结工艺制备各向同性、孔结构可控的多孔碳化硅木陶瓷。通过对木陶瓷相关性能的分析比较,探讨了造孔剂种类及添加量对材料性能的影响规律,为孔结构可控的多孔碳化硅木陶瓷的制备及相关研究提供依据。

1 材料与方法

1.1 试验原料

杨木木粉,粒径 150 μm (100 目),购于石家庄煜成矿产品加工有限公司。聚碳硅烷,氧质量分数 0.53%,购于宁波众兴新材料科技有限公司。二甲苯,分析纯,购于北京化工厂。土豆淀粉、红薯淀粉和玉米淀粉均为市售食用淀粉,平均粒径分别为 19.209, 14.097 和 14.223 μm 。

1.2 试样制备

用电子天平分别称取 20 g PCS 与 30 g 二甲苯置于封口烧杯中,80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴加热,磁力搅拌 30 min 促进溶解,配制成质量分数为 40% 的溶液。取与 PCS 质量相同的木粉放入该溶液中,在真空条件下浸渍 1 h。浸渍结束后的木粉经 70 $^{\circ}\text{C}$ 通风加热除去二甲苯溶剂后,粉碎至粒径 75 μm (200 目),得到碳化硅木陶瓷粉体(以下简称木陶瓷粉体)。分别采用红薯淀粉、玉米淀粉、土豆淀粉造孔剂对木陶瓷孔结构进行调节,造孔剂的添加量为以木陶瓷粉体质量为基准的 5%, 10%, 15% 及 20%,并通过低速球磨将造孔剂与木陶瓷粉体混匀(以下简称混合粉体)。用自制不锈钢模具将混合粉体在 6 MPa 压力下压制成直径 17 mm、厚度 3 mm、密度 0.88 g/cm^3 的圆片状预制体。将预制体置于石墨坩锅中,用多功能烧结炉(HI-MULTI-5 型,日本富

士电波公司)烧结。烧结制度:首先以 20 °C/min 升温速度升温至 1 200 °C,然后以 10 °C/min 升温速度升温至 1 500 °C,保温 1 h 后随炉自然冷却。全过程通流动氩气保护,得到圆片状多孔碳化硅木陶瓷。

1.3 分析测试

热裂解过程分析。使用德国 NETZSCH 公司 STA 449F3 型同步热分析仪对纯 PCS、木陶瓷粉体及混合粉体进行热重分析(TG)。每次试验取样约 30 mg,氮气保护,升温速度 20 °C/min,升至 1 200 °C。其中,混合粉体裂解所得气相产物通过保温软管导入德国 Bruker 公司 Vertex 70V 型傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR)进行分析,光谱范围为 650~4 000 cm⁻¹,分辨率 2 cm⁻¹。

物相组成分析。使用德国 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)表征碳化硅木陶瓷的物相组成(2θ=10°~80°,扫描速度 2°/min)。

孔结构形貌分析。木陶瓷断口的微观形貌使用日本 Hitachi 公司 S-3400N II 型扫描电子显微镜(SEM)进行观察。

孔径分布分析。使用美国 Micromeritics 公司 AutoPore IV 9500 型压汞仪(MIP),参照 GB/T 21650.1—2008《压汞法和气体吸附法测定固体材料孔径分布和孔隙度 第1部分:压汞法》对分别加入 0%,10%及 20%玉米淀粉造孔剂的木陶瓷样品进行孔径分布分析。每次试验取样约 200 mg,测定孔径范围为 0.001~360 μm。

陶瓷产率的计算。陶瓷产率 $W = G_2/G_1 \times 100\%$,式中: G_1 为试样烧结前的质量; G_2 为试样烧结后的质量。

陶瓷孔隙率的测定。采用阿基米德排水法,参照 GB/T 1966—1996《多孔陶瓷显气孔率、容重试验方法》测定木陶瓷显气孔率。孔隙率 $P = (M_2 -$

$M_1)/(M_2 - M_3) \times 100\%$,式中: M_1 为干燥试样在空气中的质量; M_2 为饱和试样在空气中的质量; M_3 为饱和试样在水中的质量。

陶瓷抗弯强度的测定:使用济南耐而试验机有限公司的 MMW-5 微机控制万能力学试验机,根据 ASTM C1499-15,以同轴环施力方式(图 1)分别测定不含造孔剂的碳化硅木陶瓷样品(空白样品)以及 3 种不同淀粉造孔剂(红薯淀粉、玉米淀粉、土豆淀粉)在 4 种造孔剂添加量条件下制得的多孔碳化硅木陶瓷共计 13 组试样的断裂载荷(F),每组测 5 个重复样,取平均值。根据式(1)计算材料的抗弯强度(σ_f)。

$$\sigma_f = \frac{3F}{2\pi h^2} \left[(1 - \nu) \frac{(D_s^2 - D_L^2)}{2D^2} + (1 + \nu) \ln \frac{D_s}{D_L} \right] \quad (1)$$

式中: h 为试样厚度,mm; D_L 为施力环直径,mm; D 为样品直径,mm; ν 为泊松比(按纯碳化硅材料取值, $\nu=0.25$); D_s 为支撑环直径,mm。

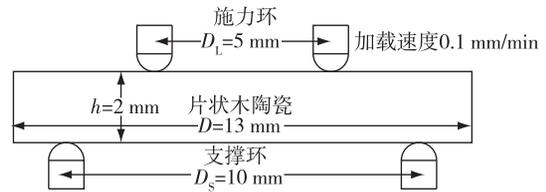


图 1 力学测试示意图

Fig. 1 Mechanical test method diagrammatic sketch

2 结果与分析

2.1 热裂解过程分析

纯 PCS、木陶瓷粉体及加入 20%玉米淀粉的混合粉体的裂解过程见图 2a,并针对混合粉体裂解的气相产物进行了热重-红外联用分析,其红外光谱如图 2b 所示。试验中所使用的 PCS 软化点在 185 °C 左右。由图 2a 可知,质量损失从 200 °C 左右开始,在 500 °C 附近达到最大失重速率,质量损

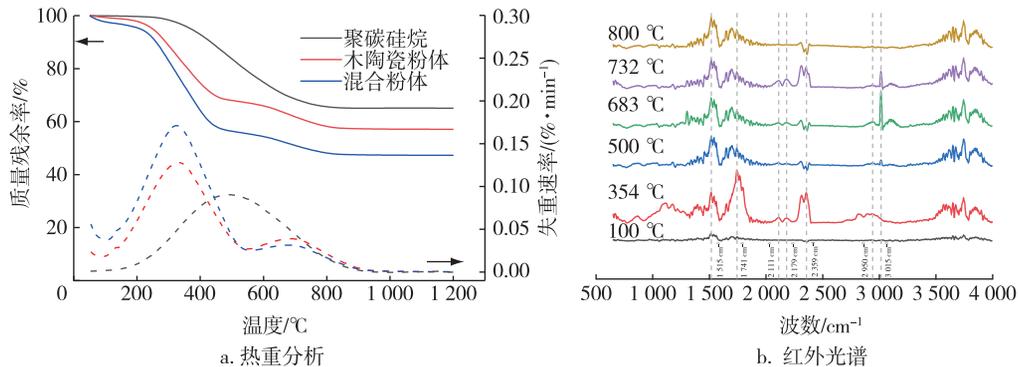


图 2 陶瓷粉体裂解过程的热重分析及所释放气相产物的红外光谱分析

Fig. 2 Thermogravimetric analysis of the pyrolysis process of woodceramic powder and FT-IR spectra of the gaseous product at different temperatures

失在 900 °C 左右结束,整个陶瓷化过程 PCS 失重约 35%。失重的主要原因是聚合物前驱体 (PCS) 裂解过程中会挥发分子碎片,随着温度的进一步升高,侧链上的 Si—H、C—H 键发生断裂,释放小分子气体,并伴随聚合物分子发生重排,材料实现有机-无机转变^[19]。

木陶瓷粉体的裂解过程主要分为 3 个阶段: 150 °C 以下的轻微失重源于木粉中水分的脱除; 150~560 °C 范围内发生的较大失重源于木材组分以及 PCS 的裂解^[20],这一阶段失重速率峰值在 330 °C 附近,纤维素、半纤维素、木质素及 PCS 的初期裂解在 DTG 曲线上可以观察到一个高而宽的失重峰; 560 °C 开始材料的失重速率有轻微的回升,至 700 °C 以后材料的热分解行为基本与纯 PCS 一致。整个过程中,材料的失重率约 43%,相比理想情况下 (PCS 与木粉质量比 1:1) 的失重率减少 10%,表明材料中 PCS 的实际含量略高于理论含量。

混合粉体中加入了 20% 玉米淀粉造孔剂,由于淀粉裂解温度较低,表现为混合粉体在 300 °C 前失重更快,裂解结束后总失重为 53%,基本相当于玉米淀粉在理想情况下全部发生裂解。说明淀粉造孔剂在裂解过程中可以完全排除,对 PCS 的主要裂解与陶瓷化过程没有不良影响。

结合图 2b 不同温度下裂解气相产物的红外光谱图,可以具体分析混合粉体的裂解行为。在温度较低的初始阶段 (100 °C 时) 可以观察到在 1 300~1 800 和 3 500~4 000 cm^{-1} 范围内有 2 组水蒸气的微弱特征峰。随着温度的提高,这 2 组峰的强度变强,并在全温度范围内都可以检测到,说明整个裂解过程中都有 H_2O 的产生。在较低温度时, H_2O 的产生与木材及淀粉中的自由水脱除有关;而在高温区段, H_2O 主要源于纤维素及淀粉的裂解。继续加热到 354 °C 时,材料发生急剧失重,气相产物的成分变得较为复杂。2 111 和 2 179 cm^{-1} 位置的双峰及 2 359 cm^{-1} 处的特征峰对应淀粉及木材裂解产生的 CO 及 CO_2 。1 515 cm^{-1} 处的木质素苯环上的 C=C 振动峰、1 741 cm^{-1} 处的 C=O 伸缩振动峰及 2 811~2 900 cm^{-1} 处的脂肪族 C—H 伸缩振动峰,说明木材裂解可能产生了羧酸、醛类、酮类、酚类等物质^[21-22]。当温度升高到 500 °C 时,除 H_2O 峰以外,上述各峰大幅减弱或消失,表明木材及淀粉的裂解接近结束。2 950 cm^{-1} 处开始出现来自 PCS 裂解产生的小分子烷烃 C—H 特征峰,说明 PCS 的裂解开始成为失重的主要原因。随着温度

的进一步升高,在 683 °C 条件下 3 015 cm^{-1} 处出现一个明显的新特征峰,对应 PCS 发生去氢缩合反应产生的 C=C—H,表明在这一温度条件下发生的主要反应是 PCS 的有机-无机转变。732 °C 时,上述新峰减弱,而对应 CO_2 及 CO 的若干特征峰重新出现,这时释放出的碳氧化物主要来自 PCS 的裂解。继续提高温度,气相产物中除 H_2O 外,其他特征峰均减弱。结合热重分析可知,此时材料的失重过程基本结束,有机-无机转变基本完成。继续升温的目的是促使无定形态 SiC 结晶程度不断提高,获得高度结晶化的碳化硅木陶瓷。

木陶瓷粉体和混合粉体的裂解速率在 330~560 °C 范围内持续下降,二者的 DTG 曲线在 700 °C 附近又出现 1 个小峰,这与纯 PCS 的裂解行为表现不一致,并且在混合粉体裂解失重初期的气相产物中也没有检测到文献 [19] 记载的含 Si 分子碎片。这可能是由于淀粉与纤维素具有相似的分子结构,裂解行为相似,因此,在 330 °C 附近发生的失重主要源于木粉和淀粉的裂解。木粉和淀粉的先一步裂解导致 PCS 的裂解后移至 700 °C 附近,加之 2 种粉体中所含的 PCS 质量分数相对较低。因此,2 种粉体的裂解行为与纯 PCS 样品不同。

2.2 造孔剂对木陶瓷性能的影响

2.2.1 物相组成分析

采用 XRD 进一步分析所烧结木陶瓷的物相组成。1 500 °C 条件下烧结的未添加造孔剂的碳化硅木陶瓷、加入 5% 土豆淀粉造孔剂的木陶瓷及 3C-SiC 标准卡片 (JSPDS#29-1129) 的 XRD 图谱见图 3。由图 3 可知,2 种木陶瓷在 35°, 60° 和 71.5° 附近都出现强烈的衍射峰,分别对应 β -SiC 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面。2 种木陶瓷在 26° 附近都能观察到非常微弱的宽化衍射峰,对应木粉及 PCS 裂解后剩余的少量无定型碳。对比加入淀粉前后的图谱可知,淀粉造孔剂的加入对木陶瓷物相组成没有明显影响。因此,经过 1 500 °C 烧结后,

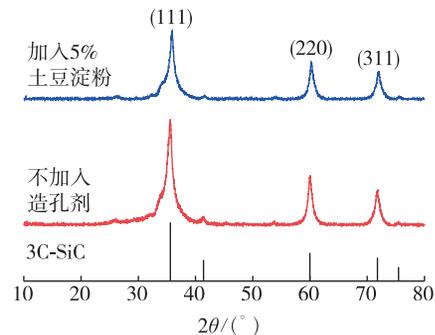


图 3 碳化硅木陶瓷的 XRD 图谱

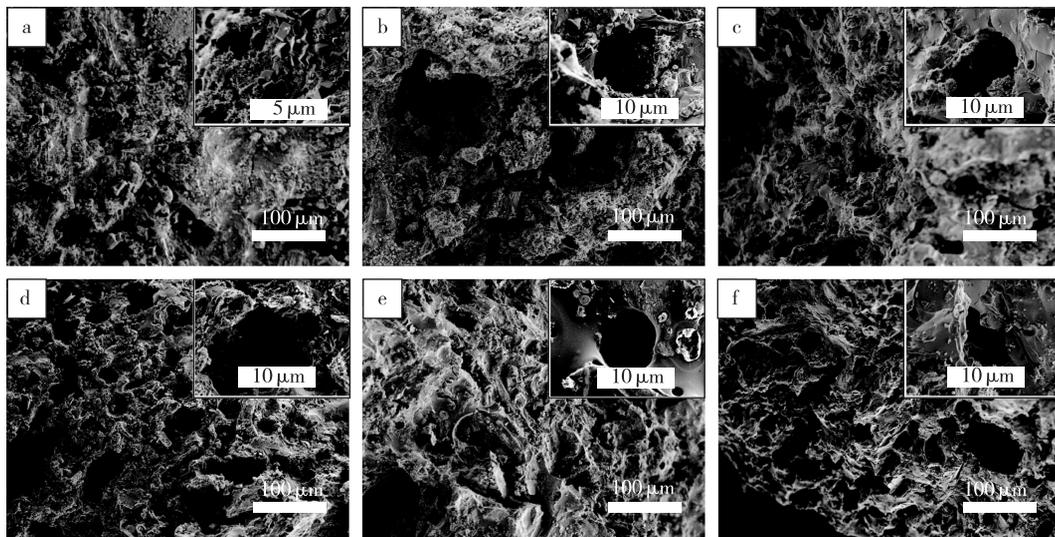
Fig. 3 XRD patterns of SiC woodceramics

木陶瓷粉体实现了有机-无机转变,得到的木陶瓷材料主要物相组成是高度结晶化的 3C-SiC,材料内同时存在少量的无定型碳。

2.2.2 孔的形貌与孔径分布分析

为探明碳化硅木陶瓷孔结构的微观形貌,采用扫描电镜对木陶瓷断口进行了观察,如图4所示。图4a是未加造孔剂制备的多孔碳化硅木陶瓷(空白样品)断口放大250倍及3500倍(局部)的照片。在低倍电镜下可见,与文献[10]中报道的模板法多孔碳化硅木陶瓷相比,采取粉体法制备的多孔碳化硅木陶瓷内部基本看不到有取向性的木材导管、木纤维等木材天然构造,说明将粉体法引入木陶瓷的制备过程中大大改善了由于传统的生物

模板法导致木陶瓷继承模板的各向异性问题。如前所述,在烧结过程中由于PCS及木粉在高温下裂解会释放低分子量气体并从木陶瓷内部逸出,因此即使不加造孔剂,空白样品中也能观察到一定数量的孔结构。然而这些孔结构的分布没有规律,从尺寸上可以将其归为两类:少量微小孔隙结构及若干较大的裂纹或缺陷。从高倍电镜下可见,这些孔结构的边缘粗糙,形状不规则。此外,在某些位置还能观察到碳化硅的结晶体。因此,在未加造孔剂的碳化硅木陶瓷中,孔结构的形成是不可控的。为实现多孔碳化硅木陶瓷功能化应用的目标,需要在木陶瓷粉体内施加造孔剂以实现对其孔结构的可控调节。



a 为空白样品;b~d 为分别加入 10%、15% 及 20% 质量分数的红薯淀粉制备的多孔碳化硅木陶瓷;
e~f 为分别加入 15% 质量分数的土豆淀粉及玉米淀粉制备的多孔碳化硅木陶瓷

图4 加入不同含量造孔剂的木陶瓷微观形貌

Fig. 4 Micromorphology of woodceramics with different contents of pore former

图4b~d 分别是加入 10%、15% 及 20% 质量分数的红薯淀粉造孔剂制备的多孔碳化硅木陶瓷试样断口放大 250 倍及 1500 倍(局部)的照片。由图4b~d 可知,淀粉造孔剂的加入可以在木陶瓷内部产生一定数量形状规则的开孔气孔。随着造孔剂添加量的提高,木陶瓷内部源于淀粉造孔剂的气孔数量明显提高。从放大图上可以看出,红薯淀粉形成的气孔直径约 10 μm ,形状近似圆形或椭圆形。孔结构的边缘相对光滑,整体形貌相比 PCS 及木粉形成的气孔更清晰、规则。值得注意的是,当加入 20% 的淀粉造孔剂时,在 SEM 图片中可以观察到一些形状较为规则,但直径高达 30~40 μm 的大孔。初步推断这些大孔是由于淀粉添加量较高而发生团聚,由淀粉团聚体所形成的。然而在淀粉造孔剂添加量较少(5%~10%)的情况下,造孔

剂又容易分布不均,此时,在断面上能观察到造孔剂形成的孔数量较少。因此,通过简单的低速球磨方法不能特别有效地将淀粉造孔剂均匀分散到木陶瓷粉体中,更有效的造孔剂分散方法需进一步研究。

图4e~f 分别是加入 15% 质量分数的土豆淀粉及玉米淀粉造孔剂制备的多孔碳化硅木陶瓷试样断口放大 250 倍及 1500 倍(局部)的照片。与加入等量红薯淀粉造孔剂的试样相比,3 种不同淀粉造孔剂在木陶瓷中的成孔趋势相似,但孔径大小略有不同。土豆淀粉的平均粒径稍大于另外 2 种淀粉,其所形成的孔也更大。但由于木陶瓷烧结过程中,陶瓷体发生了一定程度的收缩,因此,造孔剂成孔的孔径小于造孔剂粒径。

为进一步量化确定淀粉造孔剂的加入对多孔

碳化硅木陶瓷孔径分布的影响,采用压汞仪对分别加入 0%、10%及 20%玉米淀粉造孔剂的木陶瓷样品进行孔径分布分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,多孔碳化硅木陶瓷具有大孔 (macropores) 结构。在加入淀粉造孔剂前,木陶瓷中的孔隙结构可以分为两类:一类是 50 μm 以上的孔,这些孔是由木粉及 PCS 裂解产生的气体逸出形成的;另一类是 2 μm 左右的孔隙,对应烧结过程中陶瓷体内部因为热应力产生的微裂纹。随着淀粉添加量的提高,当加入 10%淀粉时,可以明显看到 9 μm 处出现了新峰,代表淀粉造孔剂裂解产生孔结构。由于烧结过程中木陶瓷会产生收缩,所以这些孔的孔径比所用淀粉的粒径小。此外,由于造孔剂的加入,陶瓷体内部的微裂纹也会增多(对应 3 μm 处的矮峰)。当加入大量造孔剂时(加入 20%淀粉),从孔径分布图中可见,由淀粉裂解产生的孔的总体积不再增加,而加入造孔剂引发的裂纹却继续增多,甚至出现更小的微裂纹。与 SEM 观察结果一致,在等效孔径 36 μm 处出现了总体积极大的孔隙结构,推测是由于低速球磨法不能有效分散大量的淀粉,淀粉在体系内形成直径较大的团聚体造成的。

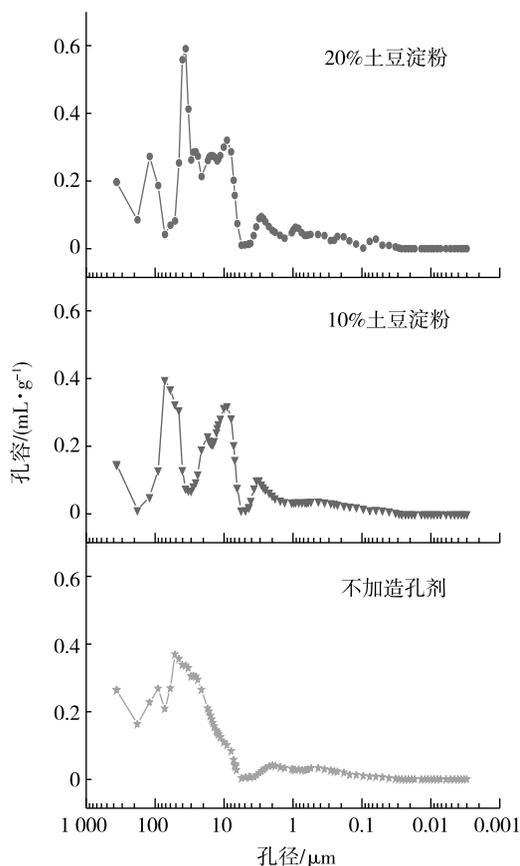


图 5 木陶瓷的孔径分布与造孔剂添加量的关系

Fig. 5 The relationship between pore size distribution of wood ceramic and pore former addition contents

2.2.3 陶瓷产率分析

如前所述,木陶瓷在烧结过程中的失重来自 PCS、木粉以及淀粉造孔剂的热裂解,对添加不同造孔剂含量的木陶瓷产率而言,淀粉造孔剂添加量的影响至关重要。由图 6 可知,碳化硅木陶瓷产率与造孔剂含量呈负相关关系。在不加入造孔剂的条件下,陶瓷产率可达 47%,随着造孔剂含量的增加,陶瓷产率不断下降,最低可至 39.5%。依据对粉体进行热重分析所得数据计算,木陶瓷预制体在烧结过程中,淀粉可以充分裂解(按理论残重 5% 计算),陶瓷终产率与热重分析结果基本对应。

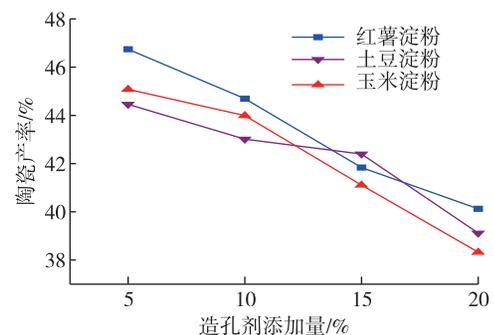


图 6 陶瓷产率与造孔剂添加量的关系

Fig. 6 The relationship between ceramic yield and pore former addition contents

2.2.4 孔隙率与抗弯强度分析

多孔材料的力学性能与其孔隙率密切相关,本试验分别采用阿基米德法和同轴环施力法表征多孔碳化硅木陶瓷的开口孔隙率及抗弯强度,如图 7 所示。随着造孔剂含量的增加,木陶瓷的开口孔隙率单调增加,孔隙率由 68% 提高到 80%。3 种造孔剂对木陶瓷孔隙率的影响规律较为相似。样品抗弯强度与孔隙率呈负相关,随着造孔剂质量分数的提高,抗弯强度逐渐下降,但下降过程存在波动,尤其是土豆淀粉样品。碳化硅是脆性材料,承载后内部产生的应力会引起陶瓷体内本身存在的微裂纹发生扩展,并在裂纹尖端产生集中应力,进而导致材料破坏。大量造孔剂的添加在陶瓷体形成较多开口气孔的同时,也增加了体系内微裂纹的数量,从而使材料对外部力量更为敏感,力学性能变差。就本试验而言,添加了红薯淀粉的试样在相同造孔剂添加量条件下,相比各对照组试样可以维持相对较高的抗弯强度。结合 SEM 微观形貌分析结果推测,可能是由于红薯淀粉的粒径大小适中,且可以在陶瓷粉体内相对均匀地分散,烧结后不易引起缺陷,避免了加载过程中发生的应力集中,从而维持了一定的力学强度。由于前述简单的球磨分散并不能足够有效地将淀粉造孔剂与陶瓷粉体充分地

混合,因此,气孔的不均匀分布可使陶瓷内部某一位置在较小的压力下迅速发生应力集中,导致材料提前发生断裂。因而,粉体法制备的多孔碳化硅木陶瓷的强度目前只可满足催化剂载体等非承力用

途使用。本试验测定孔隙率的方法为阿基米德排水法,由于烧结后的片状木陶瓷表面容易出现较薄的空心层,因而排水法所测得的孔隙率相比图像法或压汞法测得的孔隙率结果偏高。

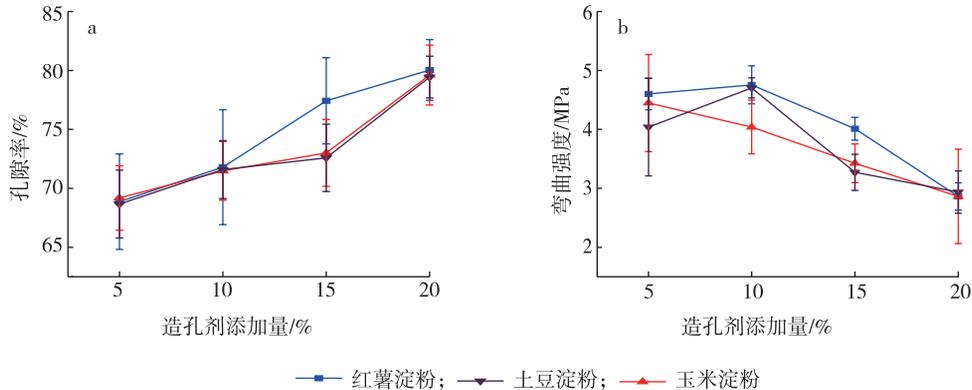


图7 添加不同含量造孔剂的木陶瓷孔隙率与抗弯强度

Fig. 7 The porosity and flexural strength of the woodceramic with different pore former contents

3 结论

本研究以淀粉作为造孔剂,采用粉体法制备了多孔碳化硅木陶瓷,结果表明:

1) 粉体法可应用于制备多孔碳化硅木陶瓷,木粉可以通过浸渍有机前驱体聚碳硅烷改性为可烧结的碳化硅木陶瓷粉体,淀粉造孔剂在烧结过程中可以被排除,造孔剂的加入对木陶瓷的烧结过程及物相组成没有不良影响,木陶瓷材质呈现各向同性。

2) 不加入造孔剂时,粉体法制备的碳化硅木陶瓷本身即存在一定的孔结构,但这些孔的孔径分布及孔隙率不可控。加入淀粉造孔剂可在木陶瓷内部形成形状规则的开孔,3种不同淀粉造孔剂的成孔趋势相似。孔径大小与造孔剂粒径及添加量相关,造孔剂添加量较低时(5%~10%),主要是分散的单个淀粉颗粒成孔,孔径比淀粉粒径略小,约10 μm左右;造孔剂添加量高于10%后,主要是团聚的淀粉颗粒成孔,孔径达30~40 μm。

3) 随着造孔剂添加量的提高,开口孔隙率线性增大,抗弯强度随之下降。3种不同淀粉造孔剂对木陶瓷孔隙率及力学性能的影响趋势相似,从实用角度出发,淀粉造孔剂应选用红薯淀粉,理想添加量应为10%~15%,此时木陶瓷的开口孔隙率为71%~77%,同时具有4.0~4.7 MPa的抗弯强度。

4) 造孔剂的分散方法对孔结构的形成有重要影响,通过简单的球磨分散方法不能有效地将淀粉造孔剂充分分散到木陶瓷粉体中,因此需要更进一步研究造孔剂在木陶瓷粉体内的分散方法。

参考文献(References):

- [1] PONRAJ J S, DHANABALAN S C, ATTOLINI G, et al. SiC nanostructures toward biomedical applications and its future challenges [J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2016, 41 (5): 430-446. DOI: 10.1080/10408436.2016.1150806.
- [2] WEI W, ZHANG W Q, JIANG Q, et al. Preparation of non-oxide SiC membrane for gas purification by spray coating [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 540: 381-390. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.076.
- [3] LI J F, LIN H, LI J B. Factors that influence the flexural strength of SiC-based porous ceramics used for hot gas filter support [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31 (5): 825-831. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.033.
- [4] WANG H, SCHMACK R, PAUL B, et al. Porous silicon carbide as a support for Mn/Na/W/SiC catalyst in the oxidative coupling of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 537: 33-39. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.02.018.
- [5] LIANG C Y, WANG Z F, WU L N, et al. Light and strong hierarchical porous SiC foam for efficient electromagnetic interference shielding and thermal insulation at elevated temperatures [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (35): 29950-29957. DOI: 10.1021/acsami.7b07735.
- [6] ZOLLFRANK C, SIEBER H. Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24 (2): 495-506. DOI: 10.1016/s0955-2219(03)00200-0.
- [7] GHANEM H, ALKHATEEB E, GERHARD H, et al. Oxidation behavior of silicon carbide based biomorphic ceramics prepared by chemical vapor infiltration and reaction technique [J]. *Ceramics International*, 2009, 35 (7): 2767-2774. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.03.025.
- [8] HERZOG A, KLINGNER R, VOGT U, et al. Wood-derived porous SiC ceramics by sol infiltration and carbothermal reduction [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, 87 (5): 784-793. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2004.00784.x.

- [9] 高建民, 孟令萱, 齐景坤, 等. 木纤维基碳化硅木质陶瓷制备工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(S1): 223-226.
GAO J M, MENG L X, QI J K, et al. Research on silicon carbide woodceramics from poplar fiber[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S1): 223-226.
- [10] 陈璐, 黎阳. 聚碳硅烷低温制备杉木结构 SiC 陶瓷[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(2): 67-72. DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2016.02.013.
CHEN L, LI Y. Preparation of SiC ceramics with a microstructure of fir using polycarbosilane at low-temperature[J]. China Ceramics, 2016, 52(2): 67-72.
- [11] WANG M J, LIU F, CHEN Y, et al. Fabrication of macroporous biomorphic SiC from cellulose nanofibers aerogel[J]. Materials, 2018, 11(12): 2430. DOI: 10.3390/ma11122430.
- [12] 周峰, 程晓农, 严学华, 等. 原位反应烧结法制备 SiC 多孔木材陶瓷[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 26(5): 757-760. DOI: 10.14136/j.cnki.issn.1673-2812.2008.05.029.
ZHOU F, CHENG X N, YAN X H, et al. Preparation of macroporous SiC woodceramics from via in situ reaction-sintering process[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 26(5): 757-760.
- [13] ISTOMINA E I, ISTOMIN P V, NADUTKIN A V. Preparation of biomorphic SiC[J]. Inorganic Materials, 2013, 49(10): 984-987. DOI: 10.1134/s0020168513090070.
- [14] 陈璐. 生物模板法低温制备 SiC 多孔陶瓷[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(12): 28-30, 35. DOI: 10.16521/j.cnki.issn.1001-9642.2014.12.016.
CHEN L. Preparation of porous SiC ceramics at low-temperature by biological templates method[J]. China Ceramics, 2014, 50(12): 28-30, 35.
- [15] 钱军民, 王继平, 金志浩. 木材陶瓷和 Si 粉原位反应烧结制备多孔 SiC 的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(7): 635-640. DOI: 10.3321/j.issn.0454-5648.2003.07.003.
QIAN J M, WANG J P, JIN Z H. Preparation of macroporous SiC from woodceramics and silicon powder by in situ reaction-sintering process[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(7): 635-640.
- [16] RAMÍREZ-RICO J, MARTÍNEZ-FERNANDEZ J, SINGH M. Biomorphic ceramics from wood-derived precursors [J]. International Materials Reviews, 2017, 62(8): 465-485. DOI: 10.1080/09506608.2017.1354429.
- [17] ALONSO-FARIÑAS B, LUPION M, RODRIGUEZ-GALAN M, et al. New candle prototype for hot gas filtration industrial applications[J]. Fuel, 2013, 114: 120-127. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.12.054.
- [18] GÓMEZ-MARTÍN A, ORIHUELA M P, BECERRA J A, et al. Permeability and mechanical integrity of porous biomorphic SiC ceramics for application as hot-gas filters [J]. Materials & Design, 2016, 107: 450-460. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.06.060.
- [19] 曹柳絮, 陈建勋, 刘春轩, 等. 聚碳硅烷的高温陶瓷化机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(1): 52-57.
CAO L X, CHEN J X, LIU C X, et al. Ceramization mechanism of polycarbosilane treated with high temperature [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(1): 52-57.
- [20] 王振宇, 邱墅, 何正斌, 等. 基于 TG-FTIR 的圆柏心、边材热解研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(4): 1090-1094. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)04-1090-05.
WANG Z N, QIU S, HE Z B, et al. Study of sabina chinensis heartwood and sapwood pyrolysis with TG-FTIR analysis [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(4): 1090-1094.
- [21] SLOPIECKA K, BARTOCCI P, FANTOZZI F. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis [J]. Applied Energy, 2012, 97: 491-497. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.12.056.
- [22] 任学勇, 杜洪双, 王文亮, 等. 基于 TG-FTIR 的落叶松木材热失重与热解气相演变规律研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(4): 944-948. DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-0944-05.
REN X Y, DU H S, WANG W L, et al. Analysis of pyrolysis process and gas evolution rule of larch wood by TG-FTIR [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(4): 944-948.

(责任编辑 莫弦丰)