

凝胶辅助发泡法制备三维互联多孔 SiC 陶瓷

赵菁¹, 徐瀚川¹, 茹红强², 袁志刚¹

(1. 沈阳理工大学, 辽宁 沈阳 110159)

(2. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 通过机械搅拌发泡结合冷冻-凝胶法制备了三维互联多孔 SiC 陶瓷材料, 所获得的多孔陶瓷材料孔径分布均匀、孔结构可调并具有双级孔结构。研究了 PVA 含量与搅拌速度对多孔陶瓷孔结构及性能的影响。结果表明, 随着 PVA 含量的增加, 孔结构均匀程度和联通性提高、一级孔孔径尺寸逐渐减小且孔壁变薄。当 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 质量比为 1.5 时, 样品孔径分布最均匀; 并且随着搅拌速度的增大, 孔隙率增加、联通性增强、一级孔孔径尺寸减小。当转速为 1600 r/min 时, SiC 多孔陶瓷的孔隙率和抗压强度分别为 88.42% 和 4.36 MPa。

关键词: 三维互联多孔 SiC; 搅拌发泡; 冷冻-凝胶; 孔隙率

中图分类号: TM285

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0618-05

SiC 多孔陶瓷由于具有气孔率高、密度低、渗透性好、比表面积大、高温强度高、抗氧化、耐磨损、抗热震、热导率较高及微波吸收能力强等特点^[1,2], 常作为过滤、分离、隔热、吸声、化工填料、传感器、催化载体和生物陶瓷等材料, 广泛地应用在航天、能源、化工、机械、冶金、环保和生物科学等领域^[3-6]。

多孔结构是多孔陶瓷最主要的特点, 如何使 SiC 多孔陶瓷具有高气孔率的同时又具有不同形态的孔结构以适应不同应用的需要是人们一直追求的目标。目前, 对于孔结构的需求已经不局限于单级孔结构, 具有二级或三级孔结构的多孔陶瓷以其优异的多功能性得到了广泛的关注, 这类材料可以同时完成多项任务, 被广泛地应用在催化载体、高温气体过滤、超级电容、多孔燃烧器等方面^[7-10]。

SiC 多孔陶瓷的制备方法主要有添加造孔剂法、发泡法、有机泡沫浸渍法、溶胶-凝胶法、冷冻-干燥法等^[11-16]。然而这些方法主要用于制备具有单级孔结构的多孔陶瓷, 很难用于具有多级孔结构多孔陶瓷的制备。本实验采用最简单的机械搅拌发泡法, 并结合 PVA 水溶液在低温条件下的凝胶反应, 制备出具有二级孔结构的三维互联多孔 SiC 陶瓷材料, 系统地研究了 PVA 含量与搅拌速度对材料孔结构和力学性能的影响。

1 实验

将原料 SiC ($d_{50}=0.45 \mu\text{m}$)、 B_4C ($d_{50}=1 \mu\text{m}$)、蔗糖、氨水 (25%, 质量分数)、去离子水按一定比例混合后球磨 4 h; 然后, 加入一定量的聚乙烯醇 (PVA) 水溶液和十二烷基硫酸钠 (SDS) 进行机械搅拌发泡; 随后, 将发泡浆料倒入模具中并置于 80 °C 的烘箱中烘干至表面固化后, 转至 -18 °C 的冰箱中冷冻 8 h。凝胶后, 将预制品置于无水乙醇中萃取其中的水以保证孔结构的完整性; 再经过干燥和烧结获得 SiC 多孔陶瓷材料, 其烧结温度为 2000 °C, 保温 0.5 h, 采用 Ar 气氛保护。

采用 JSM-6510A 型扫描电子显微镜 (SEM) 对 SiC 多孔陶瓷的形貌与显微结构进行分析, 并采用图像分析软件对形貌照片进行图像提取, 测量其平均孔径和孔径分布; 采用 X'Pert Pro NPP 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析; 采用排水法测量材料的孔隙率; 利用电子万能试验机测量材料的力学性能。

2 结果与分析

2.1 三维互联多孔 SiC 陶瓷的物相分析

对 2000 °C 烧结后三维互联多孔 SiC 陶瓷进行 XRD 物相分析, 其结果如图 1 所示。由图可知: 烧结后的多孔 SiC 陶瓷由单一 SiC 相组成, 这说明烧结后坯体中的有机物已经完全分解。

2.2 PVA 含量对 SiC 多孔陶瓷显微结构和力学性能的影响

收稿日期: 2019-02-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51772048); 沈阳理工大学引进高层次人才科研支持计划 (105000100032)

作者简介: 赵菁, 女, 1984 年生, 博士, 讲师, 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159, 电话: 024-24680841, E-mail: zhaojing-84@163.com

不同 PVA 溶液与 SiC 浆料质量比($\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$)的 SiC 多孔陶瓷显微结构如图 2 所示。由图可知, 所获得的 SiC 多孔陶瓷材料具有 2 个不同级别的孔结构, 分别为孔径尺寸在 100~400 μm 之间的大孔结构和孔径约为 2 μm 的小孔结构。

这种二级孔结构的形成机理为, 首先经过机械搅拌引入大量空气进行发泡, 再经过低温时 PVA 水溶液在氢键作用下发生相互缔合, 形成聚合物网络而生成冷冻凝胶, 将气泡固定其中, 形成大孔结构^[17]; 同时, 经过冷冻处理后, 体系中部分水结冰, 但由于 PVA 凝胶网络的存在使冰的生长受到限制^[18], 不能产生定向结构, 仅存在于 SiC 颗粒和 PVA 网络的空隙中, 经过去除 SiC 颗粒间的 PVA 和水, 得到了小孔结构。

随着 PVA 含量的增加, 孔结构均匀程度提高、孔径尺寸逐渐减小、联通性增加且孔壁变薄。这是由于

随着 PVA 含量的增加, 浆料粘度增大 (如图 3 所示) 所致。在泡沫体系中, 液膜表面粘度影响液膜的排液

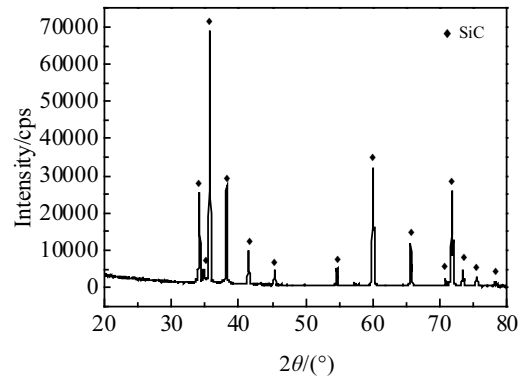


图 1 三维互联多孔 SiC 陶瓷的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of 3D interconnected SiC porous ceramics

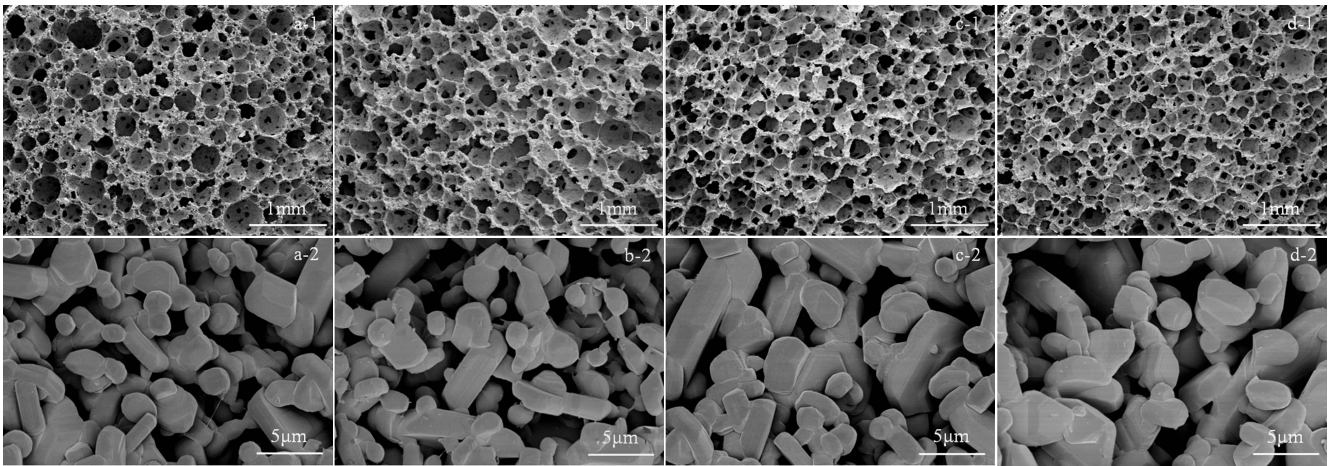


图 2 不同 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 的具有 2 个级别孔结构 SiC 多孔陶瓷的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of SiC porous ceramics with varying $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, and (d) 2.0

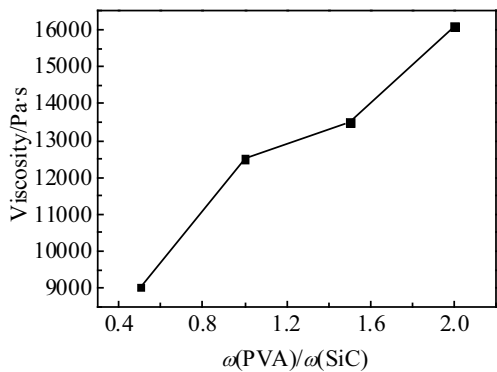


图 3 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对混合浆料粘度的影响
Fig.3 Effects of $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ on viscosity of mixed slurry

速率和透气性, 进而影响泡沫的稳定性。由于气体在液膜之间会发生渗透扩散以及排水, 使得液膜变薄导致了气泡的合并和破灭。当液膜的表面粘度增大时, 液膜之间的排水速率降低, 透气性也减小, 因此表面粘度的升高有利于泡沫的稳定。另外, 提高泡沫体系的粘度抑制了气泡上升和气泡壁变薄, 进一步地降低了气泡增大的可能性, 使气泡稳定性提高^[18-20]。图 4 为 PVA 含量对 SiC 多孔陶瓷平均孔径的影响。从图 4 中也可以看出, 平均孔径随着 PVA 含量的增加而逐渐减小。

图 5 为 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对 SiC 多孔陶瓷孔径分布的影响。如图所示, 随着 PVA 含量的增加, 孔径分布均匀程度提高。当 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})=1.5$ 时, 达到最高,

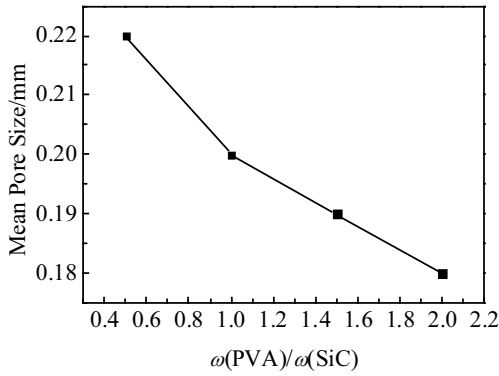


图 4 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对 SiC 多孔陶瓷平均孔径的影响

Fig.4 Mean pore size of SiC porous ceramics with varying $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$

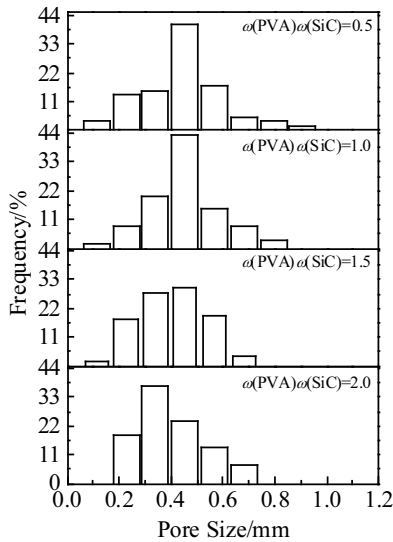


图 5 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对 SiC 多孔陶瓷孔径分布的影响

Fig.5 Pore size distribution of SiC porous ceramics with varying $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$

$\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC}) > 1.5$ 时, 出现一定程度的降低。这是由于粘度过高使液膜的“自愈合”能力降低, 导致其孔径分布不均匀^[21]。

图 6 为 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对 SiC 多孔陶瓷孔隙率和抗压强度的影响。由图可知, 随着 PVA 含量的增加, SiC 多孔陶瓷孔隙率逐渐增大, 抗压强度随之降低。这是由于随 PVA 的增加, 使浆料的粘度增加, 表面张力增大, 从而阻碍了气泡的上升和消失, 增加了气泡的稳定性, 使孔隙率增大, 当 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})=2.0$ 时达到最大, 为 90.16%, 此时, 抗压强度最低, 为 0.57 MPa。而当 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})=0.5$ 时, 可获得最高抗压强度为 5.8 MPa, 此时孔隙率仍可达到 79.45%。

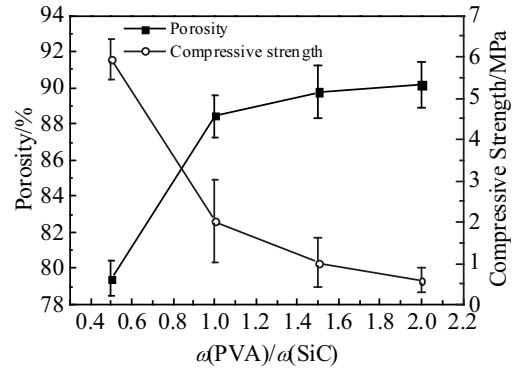


图 6 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 对 SiC 多孔陶瓷孔隙率和抗压强度的影响

Fig.6 Effects of $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ on porosity and compressive strength of SiC porous ceramics

2.3 搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷显微结构和力学性能的影响

图 7 为不同搅拌速度下 SiC 多孔陶瓷的 SEM 照片。由图可知, 随着搅拌速度的增大, SiC 多孔陶瓷孔径分布均匀程度提高, 孔之间的联通性增加, 孔径减小, 孔壁变薄。这是由于随着搅拌速度的增大, 浆料中卷入的空气量增多, 有利于气泡的形成。但当搅拌速度过大时 (图 7d), 导致产生的气泡过多, 使气泡的破碎程度增大, 气泡之间相互合并, 导致了坯体中的孔径尺寸不均匀。

图 8 显示了搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷平均孔径的影响。从图 8 中可以看出, 随着搅拌速度的增大, 平均孔径逐渐减小。图 9 为搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷的

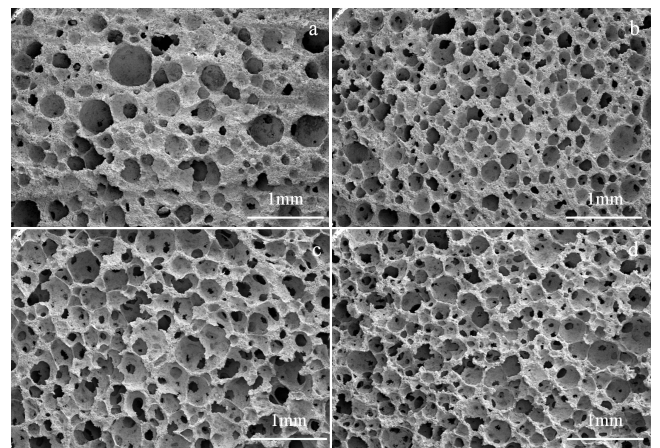


图 7 不同搅拌速度下 SiC 多孔陶瓷的 SEM 照片

Fig.7 SEM images of SiC porous ceramics prepared at varying stirring speeds: (a) 400 r/min, (b) 800 r/min, (c) 1200 r/min, and (d) 1600 r/min

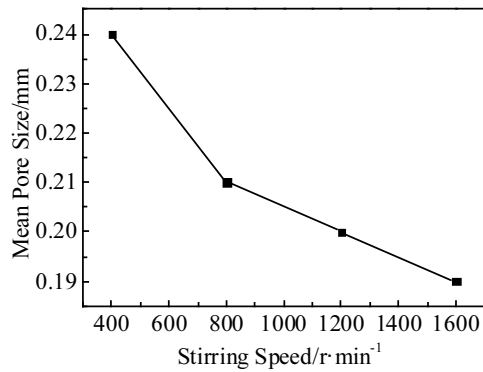


图8 搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷平均孔径的影响

Fig.8 Mean pore size of SiC porous ceramics with varying stirring speeds

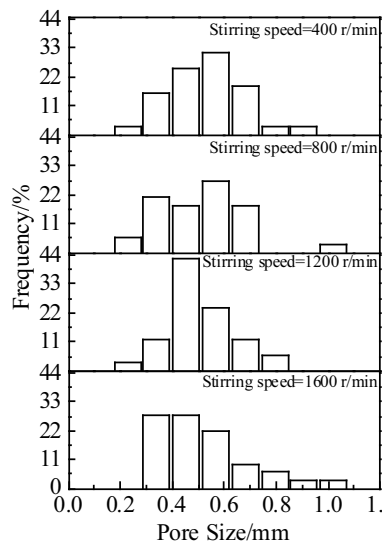


图9 搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷孔径分布的影响

Fig.9 Pore size distribution of SiC porous ceramics with varying stirring speeds

孔径分布的影响。由图可知,随着搅拌速度增大,孔径分布左移,孔径逐渐减小,孔径分布变窄,当搅拌速度为 1200 r/min 时达到最窄,而当搅拌速度进一步增大时,孔径分布范围变宽。造成这种现象的原因可能是随着搅拌速度增加,基体中所含气泡过多,出现气泡上升,小气泡与大气泡合并的现象,当表面张力达到临界值时,气泡破裂,从而导致坯体中的孔径尺寸不均匀。

搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷孔隙率和抗压强度的影响如图 10 所示。由图可知,随着搅拌速度的增大, SiC 多孔陶瓷的孔隙率升高,当搅拌速度为 1600 r/min 时,其孔隙率可达到 88.42%; 并且随着搅拌速度的增大,

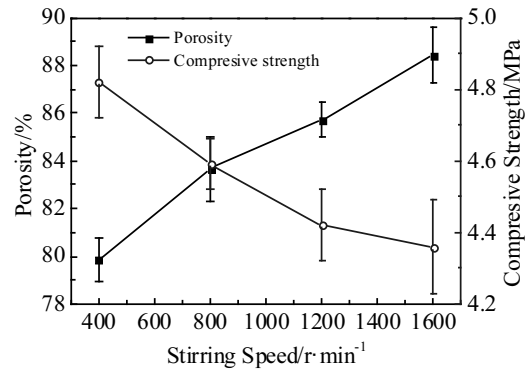


图10 搅拌速度对 SiC 多孔陶瓷孔隙率和抗压强度的影响

Fig.10 Effects of stirring speed on porosity and compressive strength of SiC porous ceramics

SiC 多孔陶瓷的抗压强度减小。这是由于随着搅拌速度的增大, SiC 多孔陶瓷材料的孔隙率升高,因而导致其抗压强度的降低。当搅拌速度为 1600 r/min 时,抗压强度为 4.36 MPa。

3 结论

1) 采用机械搅拌发泡结合冷冻-凝胶法可以制备孔径分布均匀、孔结构可调、具有双级孔结构、孔隙率较高且强度较大的三维互联多孔 SiC 陶瓷,并且该 SiC 多孔陶瓷由单一的 SiC 相组成。

2) 随着浆料中 PVA 含量的增加,基体内泡沫稳定性提高,孔隙率增大,孔结构均匀程度提高,孔径逐渐减小,孔的联通性增加,孔壁变薄。当 $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$ 为 1.5 时,样品孔径分布均匀程度最高。获得 SiC 多孔陶瓷的孔隙率在 79.45%~90.16% 之间,抗压强度在 0.57~5.8 MPa 之间。

3) 随着搅拌速度的增大,孔隙率增大、孔的联通性提高、孔径减小。当转速为 1600 r/min 时,其孔隙率接近 90%,孔径分布均匀,此时 SiC 多孔陶瓷的孔隙率、抗压强度分别为: 88.42% 和 4.36 MPa。

参考文献 References

- [1] Lee J S, Lee S H, Choi S C. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 467(1-2): 543
- [2] Bechelany Mikhael, Brioude Arnaud, Stadelmann Pierre *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2010, 17(16): 3251
- [3] Wang Feng, Yin Jinwei, Yao Dongxu *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 654: 292
- [4] Zuo Kaihui, Zeng Yuping, Jiang Dongliang. *Advanced Engineering Materials*[J], 2013, 15(6): 491

- [5] Xue Fengdan, Zhou Kechao, Wu Ning *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(6): 6293
- [6] Baitalik Sanchita, Kayal Nijhuma. *Ceramics International*[J], 2017, 43(17): 14 683
- [7] Xu Chaonan, Xu Chong, Han Feng *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(15): 17 792
- [8] Chang Binbin, Guo Yanzen, Li Yanchun *et al.* *RCS Advances* [J], 2015, 5(88): 72 019
- [9] Wang Jiacheng, Oschatz Martin, Biemelt Tim *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(45): 23 893
- [10] Vogt U F, Gyorfy L, Herzog A *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2007, 68(5-6): 1234
- [11] Fukushima Manabu, Colombo Paolo. *Journal of European Ceramic Society*[J], 2012, 32(2): 503
- [12] Wu Linghao(武令豪), Li Cuiwei(李翠伟), Tian Xue(田雪) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 147
- [13] Yao Xiamin, Yang Yong, Liu Xuejian *et al.* *Journal of European Ceramic Society*[J], 2013, 33(15-16): 2909
- [14] Ebrahimpour Omid, Dubois Charles, Chaouki Jamal. *Journal of European Ceramic Society*[J], 2014, 34(2): 237
- [15] Naglieri Valentina, Bale Hrishikesh A, Gludovatz Bernd *et al.* *Acta Materialia*[J], 2013, 61(18): 6948
- [16] Noriaki Arai, Faber Katherine T. *Scripta Materialia*[J], 2019, 162: 72
- [17] Lozinsky Vladimir I. *Russian Chemical Reviews*[J], 1998, 67(7): 573
- [18] Colombo Paolo. *Key Engineering Materials*[J], 2002, 17(3): 206
- [19] Ren Linlin, Zeng Yuping, Jiang Dongliang. *Ceramics International*[J], 2009, 35(3): 1267
- [20] Studart Andre R, Gonzenbach Urs T, Tervoort Elena *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(6): 1771
- [21] Dhara Santanu, Bhargava Parag. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2003, 86(10): 1645

Fabrication of 3D Interconnected Porous SiC by Gel-Assisted Foaming Method

Zhao Jing¹, Xu Hanchuan¹, Ru Hongqiang², Yuan Zhigang¹

(1. Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

(2. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education (ATM),
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Three dimensional interconnected porous SiC ceramics were prepared via combining stirring-foaming and freeze-gelcasting methods. The obtained porous ceramics have tunable porous structure, uniform pore size distribution and multiply porous structure. The effect of PVA and stirring speed on porous structure and properties of SiC porous ceramics was investigated. The results show that the uniformity of porous structure can be tuned by varying $\omega(\text{PVA})/\omega(\text{SiC})$, which is optimum when the value is 1.5. The porosity increases, and 1st mode pore size and pore wall thickness decrease with increasing the PVA content. The porous structure can be improved by increasing stirring speed. When stirring speed is 1600 r/min, the porosity and compressive strength are 88.42% and 4.36 MPa, respectively.

Key words: 3D interconnected porous SiC; stirring-foaming; freeze-gelcasting; porosity

Corresponding author: Ru Hongqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education (ATM), Northeastern University, Shenyang 110819, P.R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn