

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 06-0412-14
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2017.05.001



多孔 SiC 陶瓷制备工艺研究进展

王 锋, 曾宇平

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050

摘 要: 多孔碳化硅 (SiC) 陶瓷由于具有优异的高温强度、化学稳定性、良好的抗热震和抗氧化性能等, 已经得到了广泛应用。研究表明: 材料的显微结构、气孔大小、形貌、气孔率等对多孔碳化硅陶瓷的性能有很大影响。本文详细综述了各种多孔碳化硅陶瓷的制备方法及其应用, 并结合目前的研究成果、兴趣和关注点给出了一些意见和建议。

关键词: SiC; 多孔陶瓷; 制备方法; 烧结

多孔 SiC 陶瓷具有优异的高温强度、高的化学稳定性、优良的抗热震性能和抗氧化性能^[1-4], 目前已经被广泛用于催化剂载体、熔融金属过滤、高温气体过滤和柴油机尾气净化等领域^[5-8]。为了满足不同领域的需求, 多孔 SiC 陶瓷的制备工艺需要进行严格的控制。一般来说, 多孔陶瓷的性能不仅取决于材料本身, 也取决于陶瓷的微观结构。而多孔陶瓷的孔结构诸如孔径、孔分布、孔的方向性等都可以通过制备工艺进行控制。因此, 制备工艺对多孔 SiC 陶瓷性能有很大影响。

制备多孔 SiC 陶瓷的方法很多, 根据不同的孔结构和形成机理, 一般可分为四种: 颗粒堆积法、模板复制法、牺牲模板法和直接发泡法, 如图 1 所示。通常, 多孔 SiC 陶瓷由混料、成型、烧结等工艺步骤组成, 任何步骤的工艺过程的变化都有可能引起多孔陶瓷性能的变化, 因此, 每种路径中所述的实验及其机理都有其特殊性。除制备工艺外, 烧结过程对材料的性能也有很大影响。

通常, 多孔碳化硅陶瓷的烧结方法有反应烧结^[9-13]、常压烧结 (固相烧结^[14-18]和液相烧结^[19-23])、重结晶烧结^[24-28]等。

本文着重介绍多孔 SiC 陶瓷的成型工艺, 探讨了不同工艺路径的特点以及不同的实验方法对多孔 SiC 陶瓷微观结构和力学性能的影响。

收稿日期: 2017-05-05

收到修改稿日期: 2017-08-21

第一作者: 王 锋 (1991 -), 男, 湖北荆门人, 研究实习员。E-mail: wangfeng@mail.sic.ac.cn。

通讯作者: 曾宇平 (1965 -), 男, 江西上饶人, 研究员。E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn。

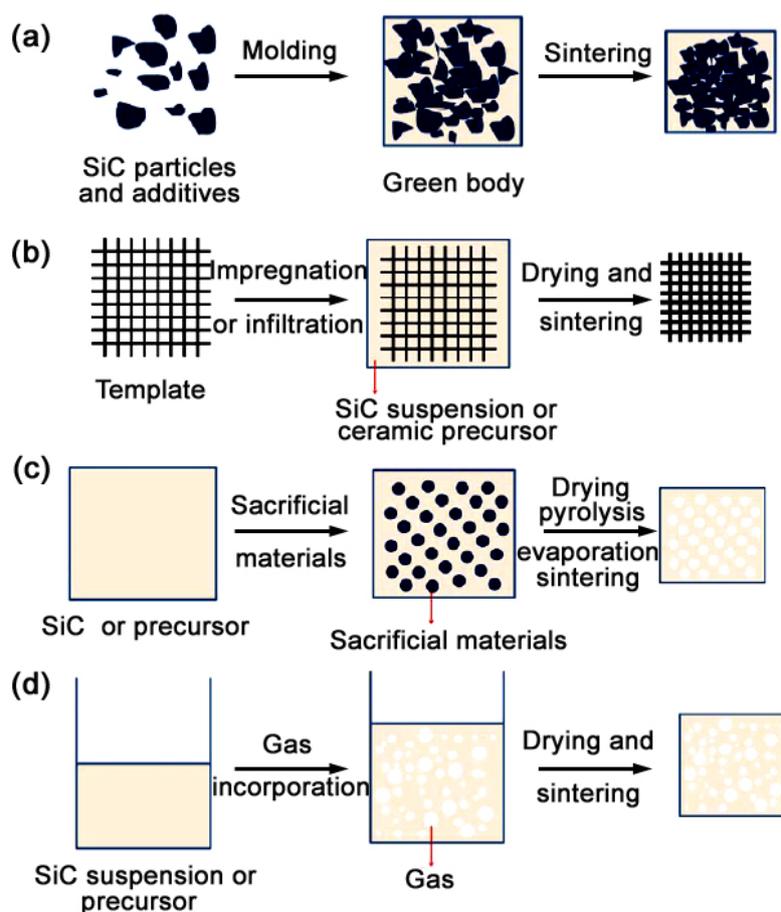


图 1 多孔 SiC 陶瓷的制备路径图解: (a) 颗粒堆积法; (b) 模板复制法; (c) 牺牲模板法; (d) 直接发泡法
Figure 1 Scheme of the routes used for the fabrication of porous SiC ceramics: (a) particle stacking method; (b) replica method; (c) sacrificial template method; (d) direct foaming method

1 颗粒堆积法

颗粒堆积法是多孔 SiC 陶瓷制备过程中构建孔结构最简单直接的方法之一。从图 1 (a) 可以看出, 在坯体成型过程中, SiC 颗粒和添加剂 (烧结助剂、粘结剂等) 的颗粒堆积在一起, 颗粒和颗粒之间由于空间位阻作用存在间隙。烧结后, 较小的间隙会通过体积收缩和晶粒扩散消除, 而一些大的未排除的间隙就构成了多孔陶瓷的孔结构。事实上, 颗粒堆积形成的孔结构几乎存在于所有的多孔 SiC 陶瓷中, 多孔陶瓷的孔壁往往并不致密。通常情况下, 直接烧结多孔 SiC 坯体而得到的多孔 SiC 陶瓷, 在未添加造孔剂的情况下得到的孔结构都是通过颗粒堆积形成的。

坯体形成可以采用干压成型工艺、凝胶浇注成型工艺、流延成型工艺等。

2.1 干压成型工艺

干压法是最为传统简单的多孔陶瓷制备工艺, 通过压制 SiC 和添加剂的混合粉体得到坯体, 经过烧结后得到多孔 SiC 陶瓷。

Liu 等人^[29]通过干压法结合原位反应烧结得到了多孔 SiC 陶瓷。以 α -SiC、 α -Al₂O₃、MgO 为原料, 在 70 MPa 压力下压制成坯体, 在空气气氛中经 1300°C ~ 1370°C 烧结后得到堇青石结合的 SiC 陶瓷。该方法利用 α -Al₂O₃、MgO 与 SiC 表面氧化产物 SiO₂ 反应生成堇青石, 实现 SiC 晶粒之间的结合, 得到多孔 SiC 陶瓷。该方法可以显著降低多孔 SiC 陶瓷的烧结温度, 得到的多孔 SiC 陶瓷抗

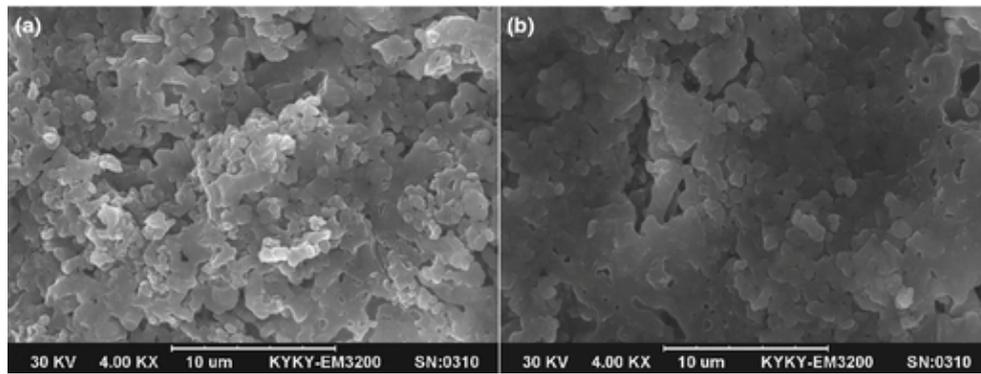
图 2 干压法结合反应烧结得到的多孔 SiC 陶瓷微观形貌^[29]

Figure 2 Microtopography of porous SiC ceramic fabricated through dry pressing and reaction-bonded^[29]

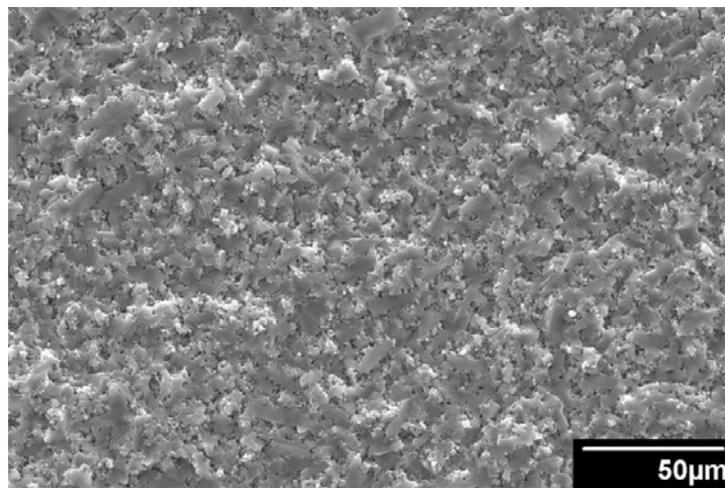
图 3 凝胶浇注结合固相烧结得到的多孔 SiC 陶瓷微观形貌^[33]

Figure 3 Microtopography of porous SiC ceramic fabricated through gelcasting and solid-state-sintering^[33]

弯强度介于 52.2 MPa ~ 88.3 MPa 之间, 开口气孔率介于 23.9% ~ 41.2% 之间。该方法得到的多孔 SiC 陶瓷结构如图 2 所示。

同样地, Li 等人^[9]以 SiC、Al(OH)₃、V₂O₅ 为原料, 在 30 MPa 压力下压制得到坯体, 空气气氛中经过 900°C ~ 1300°C 烧结后得到了多孔碳化硅陶瓷。

1.2 凝胶浇注成型工艺

凝胶浇注工艺自 1991 年由 Omatete 等人^[30,31]提出以来, 由于在制备微观结构均匀的高强度坯体方面具有独到的优势而逐渐被运用于各种陶瓷的制备。该工艺利用有机单体和引发剂的化学反应, 通过有机物的聚合使浆料凝固, 得到由颗粒堆积而成的高强度坯体, 最后烧成得到成品。

Wang 等人^[32]以叔丁醇作为溶剂, 丙烯酰胺作为有机单体, α -Al₂O₃ 作为烧结助剂, 制备出了 SiC 含量为 10 vol% 的浆料, 通过凝胶浇注得到了高强度的多孔陶瓷坯体, 在 1300°C ~ 1450°C 下烧结得到了高气孔率高强度的多孔碳化硅陶瓷, 1450°C 下烧结得到的多孔碳化硅陶瓷气孔率为 72.21%, 抗压强度为 12.14 MPa。

Wang 等人^[33]采用一种新型的无毒凝胶剂异丁烯和顺丁烯二酸酐的交联物 (商业名称 Isobam)。该凝胶剂可以同时作为分散剂, 且不需要引发剂, 能在室温下大气气氛中凝胶成型。通过该工艺结合固相烧结得到的多孔碳化硅陶瓷微观结构均匀, 力学性能优良。2100°C 烧结得到的多孔碳化硅陶

瓷气孔率为 19.92%，抗弯强度高达 305.7 MPa，力学性能极为优异，多孔陶瓷形貌如图 3 所示。

1.3 流延成型工艺

流延成型是一种制备片状陶瓷坯体较好的工艺。通过制备流动性、均匀性优异的陶瓷浆料，利用刮刀在基板上刮出合适厚度和形状的浆料，干燥后得到由陶瓷颗粒和添加剂堆积而成的流延膜。流延膜可以进行相应的切割、叠层等处理，得到特定的坯体，最后烧结得到多孔 SiC 陶瓷。

Badini 等人^[34]以 α -SiC 为原料、硼 (B) 和碳 (C) 作为烧结助剂、聚乙烯缩丁醛作为粘结剂，分别以乙醇、丁酮、四氯乙烯为溶剂，加入塑化剂后球磨得到均匀的浆料，经流延成型得到了厚度为 0.3 mm 的 SiC 坯体薄膜，通过叠加不同层数的坯体来控制产品的厚度。在 2180°C 氩气保护下，无压烧结得到了多孔碳化硅陶瓷。该多层 SiC 陶瓷在 1600°C 氧化处理 100 h 后，抗压强度和抗弯强度依然保持不变，表明该工艺得到的多孔 SiC 陶瓷具有较好的高温力学性能。

Passalacqua 等人^[35]以 SiC 粉为原料，水作为分散介质，聚乙二醇为塑化剂，甲基纤维素作为粘结剂，在 50°C 下搅拌 2 h 得到了混合均匀的浆料，通过流延成型得到了多孔 SiC 陶瓷膜，该 SiC 陶瓷膜的抗碱性强，多孔陶瓷膜的气孔率介于 39%~46% 之间。

1.4 小 结

颗粒堆积法制备多孔 SiC 陶瓷不需要添加额外的造孔剂，工艺简单，而且过程也比较容易控制。但是采用该方法制备的多孔陶瓷气孔率普遍较低，孔的形状、孔径以及气孔率的高低主要受原料颗粒的形状、粒径大小和分布、以及烧结程度决定。

2 模板复制法

模板复制法制备多孔陶瓷，是采用有机材料作为模板，利用特定的工艺将 SiC 陶瓷浆料或者 SiC 前驱体溶液浸渍或者涂覆到模板上，烧结后得到与模板多孔结构相似的多孔 SiC 陶瓷。许多合成的以及自然界的多孔材料都可以被用作模板制备多孔 SiC 陶瓷。该方法因为直接复制其他材料的多孔结构，因此可以精确控制多孔 SiC 陶瓷的孔结构、孔径大小及分布。多孔陶瓷的微观形貌主要由模板决定，同时也受到浸渍/涂覆工艺以及烧结工艺的影响。根据模板和陶瓷基体形成的差异，模板复制法包括有机泡沫浸渍、聚合物前驱体转化、仿生结构制备、化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI) 或者化学气相沉积 (Chemical Vapor deposition, CVD) 等工艺。

2.1 有机泡沫浸渍工艺

早在 1960 年，Schwartzwalder 和 Somers^[36]开始使用有机泡沫作为模板，制备出了孔径、孔隙率和化学组成不同的多孔陶瓷结构。此后，有机泡沫体浸渍工艺成为制备大孔陶瓷最为广泛的方法，工业上采用这种工艺制备熔融金属过滤用多孔陶瓷^[37]。该工艺是将陶瓷浆料浸涂到多孔的有机泡沫体上，待完全浸润后，通过辊压除去多余的浆料，这样就在原始骨架上留下了一层陶瓷层，再经过烧结就能得到多孔陶瓷。

Zhu 等人^[38]采用聚氨酯海绵作为模板、SiC 粉作为原料、 Al_2O_3 作为烧结助剂、羧甲基纤维素作为浆料稳定剂、硅溶胶作为粘结剂，采用泡沫体浸渍工艺制备了网眼多孔 SiC 陶瓷 (利用表面活性剂对聚氨酯海绵改性可增加浆料的涂覆量)，同时研究了浆料固含量、对辊间距对涂覆量与孔结构均匀性的影响，得出了涂覆量与网眼尺寸间的相互关系。该研究为网眼 SiC 陶瓷的制备工艺和性能优化提供了宝贵经验。Zhao 等人^[39]采用泡沫浸渍工艺，低温 (1100°C~1500°C) 烧结得到了网眼多

孔 SiC 陶瓷。该工艺采用硅溶胶作为分散剂和粘结剂、PVA 作为增稠剂, 制备了适合浸渍的 SiC 浆料, 利用 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 烧结助剂体系, 降低了烧结温度。

有机泡沫浸渍工艺特别适合于制备高气孔率的网眼多孔陶瓷, 但是其最小孔径一般局限在 200 μm 左右, 因为过小的孔径会导致浸渍过程中浆料难以渗透^[40]。泡沫浸渍工艺的另一不足是在有机泡沫热解的过程中容易引起网状结构的坍塌, 这样会导致最终网眼陶瓷的性能下降^[41]。总的来说, 有机泡沫体浸渍由于工艺方便、操作简单、制造成本低, 广泛应用于网眼多孔陶瓷的制备。

2.2 聚合物前驱体转化工艺

聚合物前驱体转化工艺是将具有可溶、可熔特性的有机硅前驱体通过加热在一定温度下裂解进而转化为陶瓷的一种方法。

Bao 等人^[42]合成了几种不同的聚硅烷作为前驱体, 并且通过热解这些前驱体以及它们的混合物制备了多孔 SiC 陶瓷。研究发现, 多孔 SiC 陶瓷的特征取决于前驱体的成分和结构。当聚合物的热解率介于 50 wt% ~ 60 wt% 之间时, 得到的 SiC 陶瓷的结构还原率及性能较好。同时, 当采用两种不同聚合物的混合物作为前驱体时, 通过控制不同组分的比例, 可以更加有效地控制最终的热解率、多孔 SiC 陶瓷的形状保留率以及多孔陶瓷的气孔率。Bao 等人^[43]采用聚合物前驱体溶液制备了 SiC 泡沫陶瓷, 该研究结合了有机泡沫体浸渍工艺, 通过将聚氨酯泡沫浸到聚硅烷前驱体溶液中得到泡沫前驱体, 之后在氮气气氛中加热到不同温度 (900°C ~ 1300°C), 最终得到了开孔结构的 SiC 泡沫陶瓷, 该 SiC 陶瓷具有良好的开孔结构以及无缺陷的致密孔壁, 其显微结构如图 4 所示。

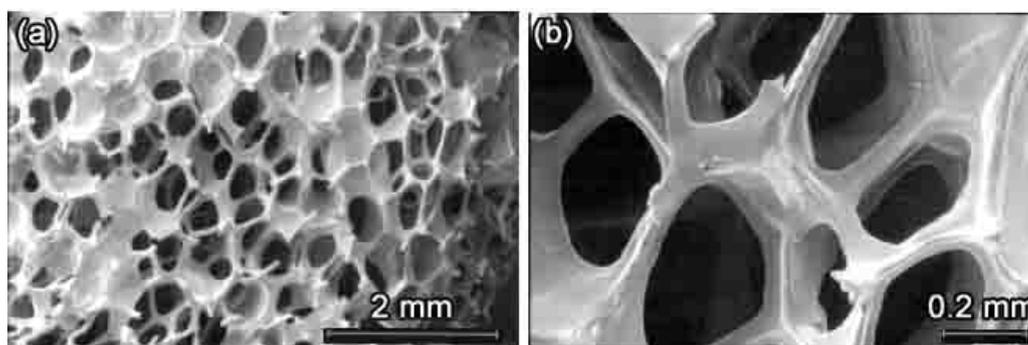


图 4 泡沫浸渍结合聚合物前驱体转化得到的多孔 SiC 陶瓷^[43]

Figure 4 Porous SiC ceramic fabricated through dipping of sponge with polymeric precursor solution^[43]

2.3 仿生结构制备工艺

利用自然界材料作为模板制备多孔陶瓷的方法近年来受到了研究者的广泛关注。该工艺一般是先将具有多孔结构的天然材料在高温下裂解, 得到与天然材料多孔结构几乎完全相同结构的多孔碳, 然后在高温下通过渗硅, 与多孔碳反应生成 SiC, 这样就能够得到完美复制天然材料的多孔 SiC 陶瓷。该工艺可以制备很多人工方法难以合成的具有特殊结构的多孔 SiC 陶瓷, 在某些方面具有独到的性能。

Greil 等人^[44, 45]研究了天然木材向多孔 SiC 陶瓷的转化, 选用孔隙率在 32% ~ 90% 之间的不同木材, 热解为多孔碳模板后于 1600°C 渗入液态硅, 反应得到多孔 SiC 陶瓷。Vogli 等人^[46]以平均孔径约 20 μm 的松木作为模板, 在 800°C 下热解得到多孔碳模板, 然后在氩气保护下 1600°C 使硅蒸汽渗透到多孔碳模板中, 通过硅与碳的反应生成 $\beta\text{-SiC}$, 并最终得到多孔 SiC 陶瓷。该多孔 SiC 陶瓷的气孔率为 71%, 孔径约为 20 μm , 很好地复制了松木生物形态的多孔结构, 其微观结构如图 5 所

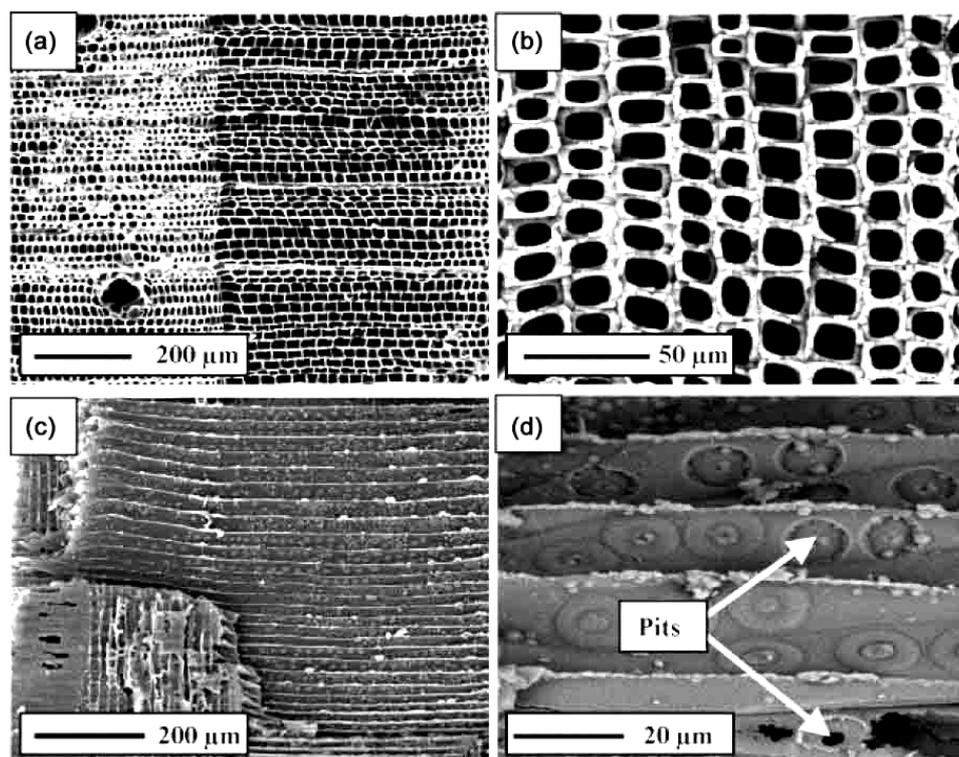


图 5 松木转化得到的多孔 β -SiC 陶瓷: (a, b) 轴向图; (c, d) 径向图^[46]
Figure 5 Porous β -SiC ceramic derived from pine in (a,b) axial and (c,d) tangential directions^[46]

示。

2.4 化学气相渗透工艺

CVI 是在 CVD 基础上发展起来的一种新的工艺, 一般是以编织好的碳纤维骨架或者有机泡沫体热解后形成的网眼多孔碳骨架为模板, 通过 CVI 或者 CVD 工艺在多孔骨架上反应或沉积得到多孔陶瓷材料。该工艺的优点是多孔陶瓷的孔结构非常容易控制, 能够得到微观结构均匀、高强度、低密度且形状复杂的多孔 SiC 陶瓷。但是, 该工艺在制备过程中容易残余碳夹心, 不利于性能的进一步提高, 而且生产周期长、成本高、环境污染大。

Streitwieser 等人^[47]采用 CVI 工艺, 以印刷纸作为基底模板材料制备出了高气孔率的 SiC 陶瓷。该研究首先将一定形状 of 纸置于 850°C 下碳化, 得到多孔碳骨架, 然后将样品置于化学气相沉积装置中, 在常压于 $850^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ 进行缓慢的渗 Si 反应; 最后试样在 $1250^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 范围内烧结, 得到具有生物多孔形态的 SiC 陶瓷。研究人员通过三步法得到了多孔 SiC 陶瓷, 并且系统研究了不同的渗透条件和烧结温度对最终制品微观结构和性能的影响。Streitwieser 等人^[48]还进一步对 CVI 工艺进行了优化, 在前期研究的基础上, 选取了合适的渗透工艺和烧结制度得到了多孔 SiC 陶瓷, 并且采用后续氧化方法 (750°C , 5 h) 除去残余的 C, 得到多孔 SiC 陶瓷, 他们的工作为 CVI 工艺制备其它多孔陶瓷提供借鉴。

3 牺牲模板法

牺牲模板法是一种常用的制备多孔陶瓷的方法, 通常包括由陶瓷颗粒或者前驱体组成的连续基质相以及均匀分散在连续相中的牺牲模板相, 该模板最终会被除去并形成多孔结构, 如图 1 (c) 所示。

这种工艺得到的多孔陶瓷的孔结构就是牺牲模板材料被除去后留下的, 孔形貌与牺牲模板的形貌相一致。两相混合物坯体的制备通常有如下方式: (1) 压制两种不同相混合的粉末得到坯体; (2) 制备两相混合的浆料, 并通过不同的工艺 (浇注、流延等) 得到坯体; (3) 将牺牲模板浸渍到陶瓷浆料或者陶瓷先驱体溶液中得到坯体。该工艺可以通过控制牺牲模板的形状、尺寸和添加量对多孔 SiC 陶瓷中的孔形貌、孔径、以及孔隙率进行调控。此外, 该工艺还可以制备具有复杂形状的多孔陶瓷产品。根据不同的造孔物质, 牺牲模板法又可以分为冷冻干燥工艺、乳液成孔工艺、直接添加造孔剂工艺等。

3.1 冷冻干燥工艺

冷冻干燥工艺是将 SiC 陶瓷浆料进行冷冻, 使溶剂从液相变成固相得到凝固的陶瓷坯体。在干燥过程中通过降低蒸汽压使固相冰直接升华成气相而让溶剂排除, 溶剂升华后留下气孔, 经烧结后可以得到多孔 SiC 陶瓷。在冷冻过程中, 冰的排列可由冷冻方式进行控制, 因此可以获得气孔定向排列的多孔结构。该方法通过升华作用将冰粒转化为孔隙, 能有效减缓干燥过程中坯体的收缩和龟裂, 使坯体保持稳定的多孔结构, 并实现坯体的近净尺寸成型。当采用水制备浆料时, 因为冰在升华过程中释放出来的水对环境无任何污染, 是一种环境友好的多孔陶瓷制备工艺。

Xu 等人^[49]通过冷冻干燥结合原位反应烧结制备出了孔隙率在 50%~70%之间、具有整齐排列的

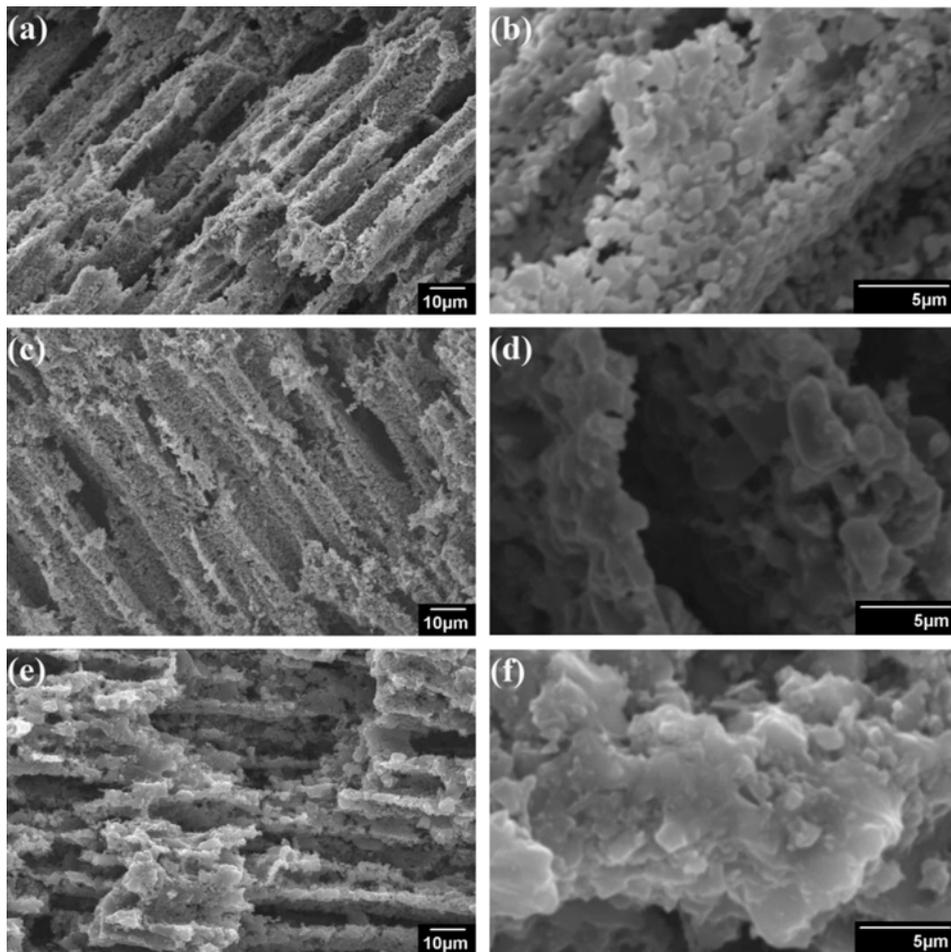


图 6 冷冻干燥结合固相烧结得到的多孔 SiC 陶瓷: (a, b) 2000°C; (c, d) 2050°C; (e, f) 2100°C^[15]

Figure 6 Porous SiC ceramics fabricated through freeze-drying and solid state sintering:
(a, b) 2000°C; (c, d) 2050°C; (e, f) 2100°C^[15]

层状孔道结构的多孔 SiC 陶瓷。Wang 等人^[15]以 α -SiC 作为原料、碳粉 (C) 和碳化硼粉 (B_4C) 作为烧结助剂、四甲基氢氧化铵 (TMAH) 作为分散剂、聚乙烯醇 (PVA) 作为粘结剂和孔形貌控制剂, 通过冷冻干燥工艺制备了 SiC 坯体, 在 $2000^\circ\text{C} \sim 2100^\circ\text{C}$ 下氩气气氛中烧结得到了多孔 SiC 陶瓷, 重点研究了 PVA 对多孔陶瓷微观结构的影响, 证实了 PVA 的加入可以抑制冷冻过程中冰晶的生长, 进而导致由冰晶形成的孔形貌的变化。该工艺得到的多孔 SiC 陶瓷的孔结构呈现多级孔径分布, 分别有 PVA 除去后留下的孔、SiC 颗粒堆积产生的孔、小冰晶和大冰晶升华后留下的孔。冷冻干燥结合固相烧结制备的多孔 SiC 陶瓷微观形貌如图 6 所示。

除了采用水作为溶剂, 叔丁醇和苡烯等也常常用作溶剂制备不同于水基冷冻结构的多孔 SiC 陶瓷^[50–52]。

尽管冷冻干燥工艺有一系列的优点, 而且成为近年来广为关注的多孔陶瓷制备工艺, 但是由于陶瓷浆料组成的复杂性, 冰晶生长过程难以精确控制, 冷冻干燥工艺还需要进一步的发展, 以更好地控制其产品的稳定性。

3.2 乳液成孔工艺

乳液成孔工艺是以乳液作为模板在浆料固化的过程中占据一定的体积, 再通过烧结除去乳液模板得到多孔陶瓷的一类制备工艺。通常过程是: 首先制备合适的乳液, 然后再固定乳液的连续相, 这里的连续相即为 SiC 陶瓷浆料或者前驱体溶液, 除去乳液模板后得到多孔陶瓷坯体, 再经过烧结得到多孔 SiC 陶瓷。该方法可以通过改变乳化剂以及乳液的用量来调控多孔陶瓷的孔及孔隙率大小。但是该工艺针对性强, 工艺相对复杂。

Ge 等人^[53]通过乳液成孔法制备得到了多孔 SiC 陶瓷。以 α -SiC 为原料, 与胶凝剂、分散剂一起加入到去离子水中, 制备了 SiC 固含量为 65 wt% 的浆料。以十二烷基苯磺酸钠作为乳化剂, 将环己烷分散在水中, 制备了乳液。然后将乳液与浆料混合, 加入引发剂和催化剂, 通过浇注得到了 SiC 陶瓷坯体, 700°C 下除去乳液模板和其它有机物, 再经过 2100°C 无压烧结得到多孔 SiC 陶瓷。结果表明, 不同乳化剂用量以及不同环己烷用量对最终多孔陶瓷结构和性能有很大影响。在气孔率为 62.17% 时, 能够得到抗压强度为 60.69 MPa 的多孔 SiC 陶瓷。乳液成孔工艺得到的多孔 SiC 陶瓷的典型结构如图 7 所示。

3.3 直接添加造孔剂工艺

直接添加造孔剂工艺的基本原理是在陶瓷浆料或者前驱体溶液中加入可以通过烧除、溶解等除去并具有一定形状的物质作为造孔剂; 造孔剂在坯体中占有一定的体积。经烧结除去造孔剂后形成

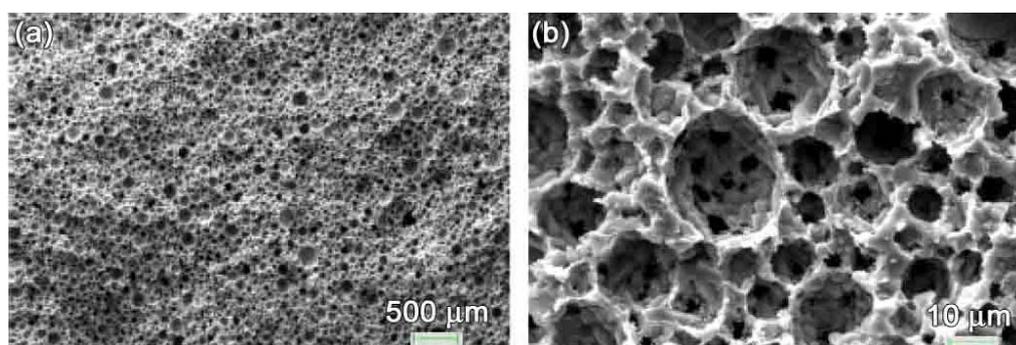


图 7 乳液成孔法得到的多孔 SiC 陶瓷^[53]

Figure 7 Porous SiC ceramic fabricated through emulsion as pore-forming agent^[53]

气孔从而得到多孔陶瓷。直接添加造孔剂意味着可以通过造孔剂的形貌、大小和含量控制多孔 SiC 陶瓷的孔形貌、大小和孔隙率。但是过多的造孔剂并不能导致高度孔隙率的产品, 因为烧结过程中的收缩有可能导致制品开裂和坍塌, 所以该工艺很难得到高孔隙率的制品。直接添加造孔剂工艺中, 造孔剂所采用材料的类型可以分为有机物、无机物两类。

Wang 等人^[17]用球形淀粉作为造孔剂, 以 α -SiC 为原料、碳粉和碳化硼粉作为烧结助剂、Isobam 作为凝胶剂, 制备得到了混合均匀的 SiC 浆料, 浇注得到陶瓷坯体, 600°C 下除去淀粉后原位留下球形孔结构, 结合固相烧结制备了多孔 SiC 陶瓷。作者研究了不同淀粉添加量对 SiC 陶瓷浆料流变性的影响, 同时也研究了淀粉添加量对多孔 SiC 陶瓷微观结构、气孔率和力学性能的影响。随着淀粉含量的提高, SiC 浆料粘度增加, 得到的多孔 SiC 陶瓷断面上球形孔增多、气孔率提高、抗弯强度下降。值得注意的是, 通过该工艺在 2100°C 烧结得到的多孔 SiC 陶瓷具有优良的抗热震性能, 将该多孔 SiC 置于 1500°C 下热处理 30 min 然后淬水处理后, 样品的抗弯强度由 86.7 MPa 提高到 95.8 MPa。这主要是因为该多孔 SiC 陶瓷表面在热处理的过程中形成了致密氧化层, 从而在阻止裂纹扩展方面起到了较为正面的影响。

除了淀粉, 作为造孔剂用于制备多孔 SiC 陶瓷的有机物还有: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[54]、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB)^[55]、共聚多酰胺^[56]、罂粟籽^[57]等。

Bai 等人^[58]以 α -SiC 为原料、 Fe_2O_3 作为造孔剂, 于 2250°C 烧结得到了具有定向孔结构的多孔 SiC 陶瓷, 孔结构如图 8 所示。 Fe_2O_3 与 SiC 反应生成气体从而留下孔结构, 该多孔结构具有很好的方向性。烧结后得到纯净的 α -SiC 多孔陶瓷, 并没有 Fe_2O_3 残留。烧结的质量损失、抗弯强度、平均孔径都随着造孔剂含量的增加而增加。

除了 Fe_2O_3 , 作为造孔剂用来制备多孔 SiC 陶瓷的无机物还有碳/石墨^[59, 60]、氯化钾^[61]、碳酸氢铵^[62]等。

4 直接发泡法

直接发泡法的基本原理是通过物理或者化学的方法使陶瓷浆料或者先驱体溶液产生气泡, 并使气泡稳定在浆料中, 然后使浆料固化得到多孔坯体, 再经过烧结得到多孔 SiC 陶瓷。利用该方法可以获得气孔率范围很宽 (40% ~ 90%) 的多孔陶瓷, 且制品的形状和密度容易控制, 但是该工艺对原料要求较高, 且工艺条件不易控制。该方法得到的多孔 SiC 陶瓷的气孔率直接取决于发泡过程, 发泡阶段引入并包裹到陶瓷浆料或者先驱体中的气泡越多, 孔隙率越高, 而气孔大小则取决于坯体固化成型前气泡的稳定性。由于湿坯中的气泡属于热力学不稳定系统, 为了降低整体气泡的自由能, 小气泡会持续自发地发生范德瓦尔斯熟化以及合并过程, 最终导致多孔陶瓷中的大气孔增多。因此, 直接发泡工艺中的关键点在于如何稳定初始浆料的气泡并防止气泡合

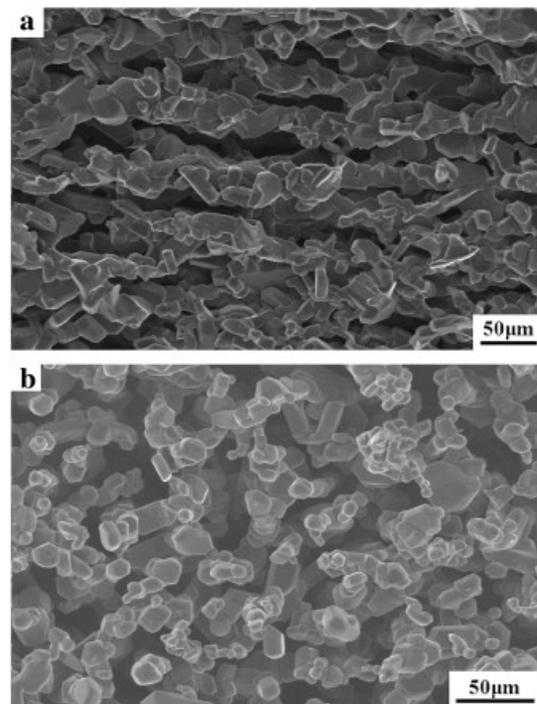


图 8 Fe_2O_3 作为造孔剂得到的多孔 SiC 陶瓷^[58]
Figure 8 Porous SiC ceramics fabricated using Fe_2O_3 as pore-forming agent^[58]

并。

根据不同的气泡稳定方式，直接发泡的方法可以分为表面活性剂稳定发泡工艺、颗粒稳定发泡工艺或者两者的结合。

4.1 表面活性剂稳定发泡工艺

表面活性剂分子包括亲油性的碳氢链基团以及亲水性的极性基团，这样的结构使得表面活性剂在水溶液中具有两亲性。发泡的过程中，加入表面活性剂后，一方面能够降低水溶液的表面张力，从而显著提高浆料的起泡能力；另一方面，表面活性剂吸附到气泡的表面，降低了气泡的表面张力同时增强了液膜的稳定性，从而有利于泡沫的稳定。

Jana 等人^[63]采用表面活性剂稳定发泡法结合固相烧结制备得到了多孔 SiC 陶瓷。该研究采用甲基丙烯酰胺 (MAM) 和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM) 作为有机单体，与 SiC 粉体在水中混合，加入过硫酸铵作为引发剂，四甲基乙二胺 (TEMED) 作为催化剂，四甲基氢氧化铵 (TMAH) 作为分散剂，得到混合均匀的陶瓷浆料。然后加入十六烷基三甲基溴化铵 (CTMBA) 作为表面活性剂，采用直接发泡法制备得到了发泡的 SiC 浆料，结合凝胶浇注工艺得到多孔 SiC 坯体，最终通过烧结得到多孔 SiC 陶瓷。该多孔 SiC 陶瓷气孔率介于 56%~88% 之间，抗压强度介于 1.7 MPa~38.2 MPa 之间。研究指出表面活性剂添加量、固含量、浆料粘度、发泡时间均会对多孔泡沫 SiC 的气孔率产生影响。

4.2 颗粒稳定发泡工艺

颗粒稳定发泡工艺不同于采用表面活性剂稳定气泡的方式。在溶液体系中，两性颗粒由于具有两亲性，也可以吸附到气泡的气液界面上帮助稳定泡沫，两性颗粒是通过吸附在界面上减少表面积来降低表面能的。相对于表面活性剂稳定泡沫的方式，颗粒在气液界面的吸附是不可逆的，吸附能高，泡沫的稳定性更好。同时需要注意的是，固体颗粒的大小、浓度和表面性质均会对颗粒稳定泡沫产生影响。

Wang 等人^[16]采用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 颗粒作为泡沫稳定剂和造孔剂，结合固相烧结制备了具有多级孔结构的 SiC 陶瓷。该研究采用一种新型的水溶性异丁烯和顺丁烯二酸酐的共聚物 Isobam 作为凝胶剂，以 α -SiC 为原料，碳粉和碳化硼粉作为烧结助剂，四甲基氢氧化铵作为分散剂，混合得到了均匀的 SiC 浆料。然后加入 Tween-80 和平均粒径为 1.8 μm 的球形 PMMA 颗粒，采用直接发泡法制备得到了发泡浆料，通过凝胶浇注得到了多孔 SiC 坯体，经过固相烧结得到了多孔 SiC 陶瓷。该过程采用了表面活性剂结合颗粒双重稳定泡沫，能够得到稳定性很好的湿坯。该多孔 SiC 陶瓷具有三级孔径分布：发泡产生的孔，PMMA 被除去后留下的孔，SiC 颗粒间堆积形成的孔。研究人员深入研究了 PMMA 的添加量、机械发泡时的转速以及烧结温度对多孔 SiC 微观结构和力学性能的影响。其典型的多孔结构如图 9 所示。

5 结束语

多孔碳化硅 (SiC) 陶瓷由于兼具多孔陶瓷的低密度、高比表面积、高渗透率以及碳化硅材料的高强度、低热膨胀系数、优异的化学稳定性和良好的抗冲击性，近年来广泛应用于工业领域。随着科技的进步，为了满足不同领域的需求，必然会对多孔 SiC 的结构产生许多特异性的要求。然而单纯的某种制备工艺很难满足大范围的应用。有必要对多孔 SiC 的制备工艺进行优化与探索，从而针对不同的应用选择合适的工艺，得到具有特殊微观结构、力学特性以及功能特性的多孔 SiC 陶瓷。

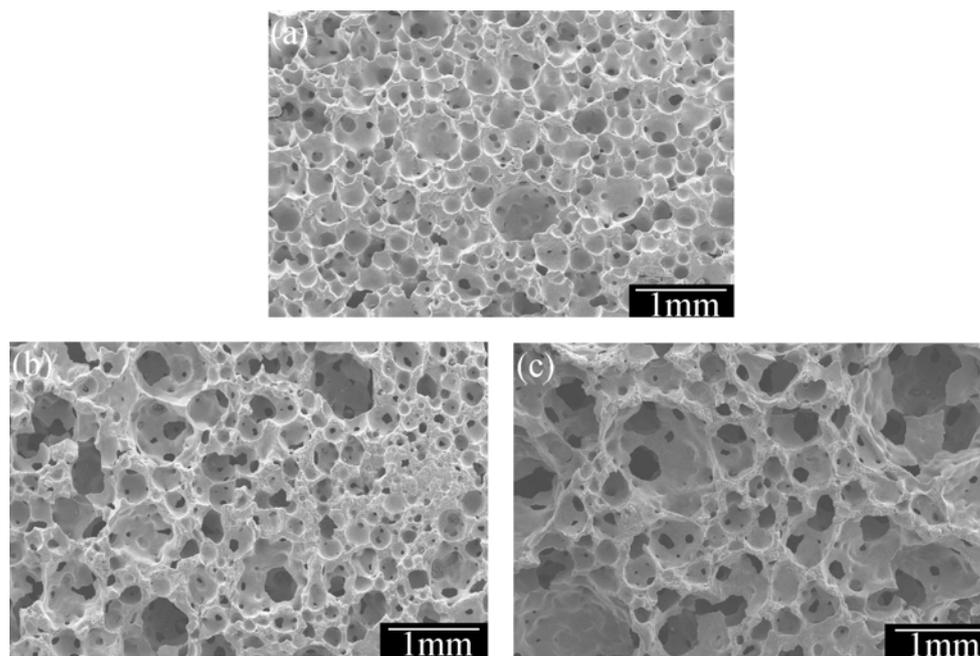


图 9 直接发泡法得到的多孔 SiC 陶瓷^[16]
Figure 9 Porous SiC ceramic fabricated through direct foaming^[16]

本文系统总结了多孔 SiC 陶瓷的成型工艺, 分析了各种成型方法的优缺点, 并探讨了各种制备工艺对多孔 SiC 陶瓷的性能和显微结构的影响。

多孔 SiC 陶瓷的制备将朝显微结构精细化, 气孔率、气孔形貌及力学性能可控方向发展, 以满足不同领域对多孔 SiC 陶瓷的需求。

参考文献

- [1] KIM YW, CHUN YS, NISHIMURA T, et al. High-temperature strength of silicon carbide ceramics sintered with rare-earth oxide and aluminum nitride [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55: 727–736.
- [2] DING S, ZENG YP, JIANG D. Thermal shock resistance of in situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 425: 326–329.
- [3] ATANU D, NIJHUMA K, OMPRAKASH C, et al. Investigations on material and mechanical properties, air-permeation behavior and filtration performance of mullite-bonded porous SiC ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, 11: 804–816.
- [4] PASSALACQUA E, FRENI S, BARONE F. Alkali resistance of tape-cast SiC porous ceramic membranes [J]. *Materials Letters*, 1998, 34: 257–262.
- [5] PHAM-HUU C, BOUCHY C, DINTZER T, et al. High surface area silicon carbide doped with zirconium for use as catalyst support: preparation, characterization and catalytic application [J]. *Applied Catalysis A*, 1999, 180: 385–397.
- [6] NASLAIN R. SiC-matrix composites: nonbrittle ceramics for thermo-structural application [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2005, 2: 75–84.
- [7] NETTLESHIP I. Applications of porous ceramics [J]. *Key Engineering Materials*, 1996, 122–124: 305–324.
- [8] ALVIN MA. Impact of char and ash fines on porous ceramic filter life [J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 1998, 56: 143–168.
- [9] LI Y, BAI CY, DENG XY, et al. Effect of V₂O₅ addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 16581–16587.
- [10] LIU Q, YE F, GAO Y, et al. Development of elongated 6H-SiC grains in reaction-bonded porous SiC

- ceramics [J]. *Scripta Materialia*, 2014, 71: 13–16.
- [11] EBRAHIMPOUR O, DOBOIS C, CHAOUKI J. Manufacturing process for in situ reaction-bonded porous SiC ceramics using a combination of graft polymerization and sol-gel approaches [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 2307–2318.
- [12] EBRAHIMPOUR O, DOBOIS C, CHAOUKI J. Fabrication of mullite-bonded porous SiC ceramics via a sol-gel assisted in situ reaction bonding [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 237–247.
- [13] BAI CY, DENG XY, LI JB, et al. Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide [J]. *Materials Characterization*, 2014, 90: 81–87.
- [14] WU H, LI Y, YAN Y, et al. Processing, microstructures and mechanical properties of aqueous gelcasted and solid-state-sintered porous SiC ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34: 3469–3478.
- [15] WANG F, YAO D, XIA Y, et al. Porous SiC ceramics prepared via freeze-casting and solid state sintering [J]. *Ceramics International*, 2015, 42: 4526–4531.
- [16] 王锋, 高兆芬, 徐甲强, 等. 凝胶浇注结合固相烧结制备具有多级孔结构的碳化硅陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2016, 31: 305–310.
- [17] WANG F, YIN J, YAO D, et al. Fabrication of porous SiC ceramics through a modified gelcasting and solid state sintering [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2015, 654: 292–297.
- [18] GUO W, XIAO H, YAO X, et al. Tuning pore structure of corrosion resistant solid-state-sintered SiC porous ceramics by particle size distribution and phase transformation [J]. *Materials & Design*, 2016, 100: 1–7.
- [19] XU H, BHATIA T, DESHPANDE SA, et al. Microstructural evolution in liquid-phase-sintered SiC: I, effect of starting powder [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84: 1578–1584.
- [20] IHLE J, HERMANN M, ADLER J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: II, interaction between Y_2O_3 and SiC [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 987–995.
- [21] IHLE J, HERMANN M, ADLER J. Phase formation in porous liquid phase sintered silicon carbide: III: interaction between Al_2O_3 - Y_2O_3 and SiC [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1005–1013.
- [22] MAEDA H, HIRATA Y, SAMESHIMA S, et al. Analysis of gas permeability for liquid phase-sintered porous SiC compact [J]. *Journal of Porous Media*, 2014, 17: 705–713.
- [23] ZAWRAH MF, SHAW L. Liquid-phase sintering of SiC in presence of CaO [J]. *Ceramics International*, 2004, 30: 721–725.
- [24] KIM Y, MIN K, SHIM J, et al. Formation of porous SiC ceramics via recrystallization [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, 32: 3611–3615.
- [25] LIU R, LIU G, YANG J, et al. Effect of removal of silicon on preparation of porous SiC ceramics following reaction bonding and recrystallization [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 552: 9–14.
- [26] LIU RZ, WANG B, CHENG JK, et al. A novel method for the preparation of porous SiC [J]. *Materials Science Forum*, 2009, 620–622: 773–776.
- [27] LIU G, DAI P, WANG Y, et al. Fabrication of gradient porous SiC ceramics with directional pores without templates [J]. *Advanced Manufacturing Processes*, 2011, 26: 886–889.
- [28] DUBEY M, SINGH G. Recrystallization of SiC thin films [J]. *Journal of Physics D*, 1974, 7: 1482–1484.
- [29] LIU S, ZENG YP, JIANG D. Fabrication and characterization of near-net-shape in situ reaction-bonded porous cordierite/SiC ceramics [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, 11: 839–844.
- [30] YOUNG AC, OMATETE OO, JANNEY MA, et al. Gelcasting of alumina [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74: 612–618.
- [31] OMATETE OO, JANNEY MA, SUNN SD. Gelcasting: from laboratory development toward industrial production [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17: 407–413.
- [32] WANG SF, WANG CA, SUN JL, et al. Fabrication, structure and properties of porous SiC ceramics with high porosity and high strength [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 105–106: 608–611.
- [33] WANG F, YIN JW, ZUO KH, et al. Effect of organic additives on mechanical properties of SiC ceramics prepared by a modified gelcasting method [J]. *Processing and Application of Ceramics*, 2016, 10: 227–233.

- [34] BADINI C, FINO P, ORTONA A, et al. High temperature oxidation of multilayered SiC processed by tape casting and sintering [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 2071–2079.
- [35] PASSALACQUA E, FRENI S, BARONE F. Alkali resistance of tap-cast SiC porous ceramic membranes [J]. *Materials Letters*, 1998, 34: 257–262.
- [36] KARL S, SOMERS AV. Method of making porous ceramic articles; 美国, US9061961A [P]. 1963–05–21.
- [37] GAUCKLER LJ, WAEBER MM, CONTI C, et al. Ceramic foam for molten metal filtration [J]. *Journal of Metals*, 1985, 37: 47–50.
- [38] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 网眼多孔陶瓷浸渍成型工艺的研究[J]. *无机材料学报*, 2001, 16: 1144–1150.
- [39] ZHAO J, RU HQ, WANG W, et al. Low-temperature sintering of SiC reticulated porous ceramics using $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ as sintering aids [J]. *Key Engineering Materials*, 2014, 602–603: 216–220.
- [40] LANGE FF, MILLER KT. Open-cell, low-density ceramics fabricated from reticulated polymer substrates [J]. *Advanced Ceramic Materials*, 1987, 2 (4): 827–831.
- [41] SEPULVEDA P. Gelcasting foams for porous ceramics [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1997, 76: 61–65.
- [42] BAO X, NANGREJO MR, EDIRISINGHE MJ. Synthesis of silicon carbide foams from polymeric precursors and their blends [J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 2495–2505.
- [43] BAO X, NANGREJO MR, EDIRISINGHE MJ. Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 4365–4372.
- [44] GREIL P, LIFKA T, KAINDL A. Biomorphous cellular silicon carbide ceramics from wood: I. processing and microstructure [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 1961–1973.
- [45] GREIL P, LIFKA T, KAINDL A. Biomorphous cellular silicon carbide ceramics from wood: II. mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 1975–1983.
- [46] VOGLI E, SIEBER H, GREIL P. Biomorphous SiC-ceramic prepared by Si-vapor phaseinfiltration of wood [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22: 2663–2668.
- [47] STREITWIESER DA, POPOVSKA N, GERHARD H, et al. Application of the chemical vapor infiltration and reaction (CVI-R) technique for the preparation of highly porous biomorphous SiC ceramics derived from paper [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 817–828.
- [48] STREITWIESER DA, POPOVSKA N, GERHARD H. Optimization of the ceramization process for the production of three-dimensional biomorphous porous SiC ceramics by chemical vapor infiltration (CVI) [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 2381–2387.
- [49] 徐照芸, 罗民, 王怀昌, 等. 水基冷冻干燥工艺制备层状结构多孔 SiC 陶瓷[J]. *硅酸盐通报*, 2011, 30 (3): 736–740.
- [50] 王少锋, 汪长安, 孙加林, 等. PVB 对梯度通孔结构 SiC 陶瓷显微结构和性能的影响[J]. *机械工程材料*, 2011, 35: 6–9.
- [51] DU J, ZHANG X, HONG C, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ porous ceramic by camphene-based freeze casting [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 953–957.
- [52] YOON BH, LEE EJ, KIM HE, et al. Highly aligned porous silicon carbide ceramics by freezing polycarbosilane/camphene solution [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90: 1753–1759.
- [53] GE H, WANG G, YUAN B, et al. Fabrication and microstructure of porous SiC ceramics using suspension emulsions as pore-forming agents [J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 11705–11711.
- [54] WU Q, YANG C, ZHANG H, et al. Fabrication and characterization of reaction-bonded silicon carbide with poly(methyl methacrylate) as pore-forming agent [J]. *Ceramics International*, 2013, 39: 5295–5302.
- [55] 王少锋, 汪长安, 孙加林. 原位反应锆英石结合的多孔 SiC 陶瓷的制备[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39: 502–506.
- [56] RISTHAUS M, WONICKER HJ. Copolyamide powder as pore-forming agent in regenerating ceramic particles filters; 欧洲, EP20090154279 [P]. 2013–11–12.
- [57] PIA G, CASNEDI L, IONTA M, et al. On the elastic deformation properties of porous ceramic materials obtained by pore-forming agent method [J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 11097–11105.
- [58] BAI J, YANG X, SHI Y, et al. Fabrication of directional SiC porous ceramics using Fe_2O_3 as pore-forming agent [J]. *Materials Letters*, 2012, 78: 192–194.

