

先驱体聚合物粘结法制备 SiC 纳米多孔陶瓷

刘 坚^{1,2} 许云书^{*1} 熊亮萍¹ 徐光亮²

(¹ 中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

(² 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 621010)

摘要: 采用 SiC 纳米粉体与聚碳硅烷(PCS)为原料低压成型低温烧结制备 SiC 纳米多孔陶瓷,研究了 PCS 含量对烧成纳米多孔陶瓷性能的影响。SEM 和 AFM 微观形貌分析表明,PCS 裂解产物将 SiC 纳米颗粒粘结起来,烧成陶瓷内部有大量的纳米孔存在。烧成 SiC 纳米多孔陶瓷孔径分布呈单峰分布、孔径分布范围窄,随着 PCS 含量的增大烧成多孔陶瓷强度增大,但孔隙率降低、烧结过程中坯体尺寸收缩率增大。PCS 含量为 20wt%时三点弯折强度为 36.8MPa,孔隙率为 39.5%,平均孔径为 49.3 nm。

关键词: 碳化硅; 纳米多孔陶瓷; 先驱体聚合物

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0823-05

Preparation of Nanoporous SiC Ceramics by Preceramic Polymer Bonding Method

LIU Jian^{1,2} XU Yun-Shu^{*1} XIONG Liang-Ping¹ XU Guang-Liang²

(¹Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academic of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900)

(²School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

Abstract: SiC nanopowders and polycarbosilane(PCS) were mixed, molded at low pressure and then sintered at low temperature to obtain nanoporous SiC ceramics. Effect of PCS content on properties of nanoporous ceramics was studied. Micrographs of SEM and AFM show that the SiC nanoparticles are bonded by PCS pyrolysis products, and there are many nanopores in the nanoporous SiC ceramics. The pore size distribution of nanoporous SiC ceramics takes on a unimodal and narrow distribution. With the increase of the PCS content the flexural strength of the porous SiC ceramics increases, but the porosity decreases and the shrinkage of bodies during the sintering process increases. When PCS content is 20wt%, the flexural strength, porosity and average pore diameter of nanoporous SiC ceramic are 36.8 MPa, 39.5% and 49.3nm respectively.

Key words: SiC; nanoporous ceramics; precursor polymer

纳米多孔(Nanoporous)材料是多孔材料的重要组成部分,它是指孔径介于 1~100 nm、具有高孔隙率和比表面积的多孔固体材料,包括部分微孔材料和全部介孔材料,用作催化、分离、吸附、绝热等材料广泛应用于医疗、化工、环保等领域^[1]。目前研究的纳米多孔材料主要有氧化物陶瓷^[2-4]、碳^[5-7]和有机聚合物^[8,9]等,但这些多孔材料都存在不足之处,如氧化物陶瓷抗腐蚀性能低、碳抗氧化性能差、有机聚合

物热稳定性差等,都一定程度上限制了其应用范围^[1]。SiC 陶瓷具有优良的耐高温、抗氧化和耐腐蚀等性能,因此用 SiC 制备纳米多孔材料将极大地提高其性能并扩大其应用领域。但是,目前国内外有关 SiC 纳米多孔陶瓷的研究和报道较少^[10],而对 SiC 大孔陶瓷研究较多。近年来陶瓷先驱体聚合物用于制备 SiC 多孔陶瓷方面的研究报道较多,但同样也仅限于制备大孔陶瓷的研究^[11-13],其在制备纳米多孔

收稿日期:2009-01-05。收修改稿日期:2009-03-05。

中国工程物理研究院科学技术基金重大项目(No.2004Z0502)资助。

*通讯联系人。E-mail: xuyunshu@caep.ac.cn

第一作者:刘 坚,男,27 岁,硕士生;研究方向:纳米多孔材料。

陶瓷方面的研究则很少见报道。本文采用聚碳硅烷陶瓷先驱体聚合物高温裂解后粘结纳米 SiC 的方法制备 SiC 纳米多孔陶瓷,并对所得纳米多孔陶瓷性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原材料

β -SiC 纳米粉,99.30%,30 nm,潍坊凯华碳化硅微粉有限公司;聚碳硅烷(PCS)先驱体软化点 $\sim 190^\circ\text{C}$,数均分子量为 890,重均分子量为 2250,分布系数为 2.51,本课题组自制;二甲苯(Xylene),分析纯,成都市联合化工试剂研究所。

1.2 制备方法

先将 SiC 纳米粉与 PCS 的二甲苯溶液混合制成陶瓷浆料并采用大功率超声波分散 15 min,其中 PCS 含量(原料中 PCS 质量占 PCS 与 SiC 粉体质量之和的百分比)在 0 至 40%之间,然后将浆料边加热边搅拌去除溶剂(溶剂经冷凝回流后回收),接着 80°C 真空干燥 48 h 后碾碎过筛($149\ \mu\text{m}$),最后在 6 MPa 压力下压制成型并在石英管式炉流动性 N_2 中 1100°C 下保温 2 h 进行裂解烧结,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

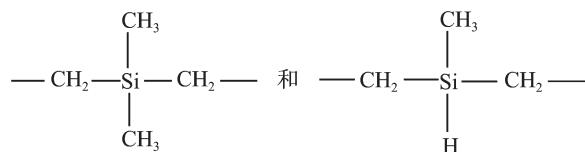
1.3 分析表征

利用热重分析仪(WRT-1 型)和 X 射线衍射仪(D/Max-rA 型,日本理学)分析 PCS 热解过程和产物结构;SEM(S440 型,德国 Leica Cambridge LTD 公司)和 AFM(SPI3800N 型,日本精工)观察试样微观形貌;压汞仪(AutoPore IV 9500,美国麦克仪器公司)测试样品孔径大小、孔隙率和孔径分布;三点弯曲法测试抗折强度(AG-10TA 型电子式万能试验机,日本岛津公司),试样尺寸 $4\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}\times 30\ \text{mm}$,跨距 20 mm,加载速率 $0.5\ \text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$;线收缩率 S 定义为陶瓷素坯尺寸 L_1 与烧成陶瓷体尺寸 L_2 之差与素坯尺寸 L_1 之比:

$$S = (L_1 - L_2) / L_1$$

2 结果与讨论

PCS 是一种主链上由 Si 原子和 C 原子相间成键的有机硅聚合物,主要由 SiC_4 和 SiC_3H 结构单元组成:



PCS 在惰性气氛中经裂解后可转化为 SiC,主要用于制备 SiC 陶瓷纤维、SiC 陶瓷基复合材料和 SiC 陶瓷粉体等材料。图 1 为在氮气保护、升温速率 $15^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下 PCS 裂解的 TG-DSC 图。从图中可以看出 DSC 曲线在 200°C 、 500°C 和 900°C 处出现放热峰,在 350°C 和 715°C 处出现吸热峰,因此裂解过程可大致分为 4 个阶段^[14,15]:第一阶段发生在室温至 200°C 之间,这一阶段试样吸热,试样失重小,失重的原因是水分的挥发;第二阶段发生在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,聚合物的结构变化不明显,侧链的有机官能团断裂不显著,其最大的变化是低分子量聚合物的气体逸出很多,导致这一阶段试样失重较大, 500°C 时失重达 12%;第三阶段发生在 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 之间,这一阶段 PCS 从有机物向无机物转化,大多数的 Si-H、C-H 键断裂, Si 的四面体结构及聚合物的 Si-C 骨架依然存在,由分子断链和重排产生的逸出气体主要为氢气和碳氢化合物等,因此这一阶段失重速度最快, 800°C 时失重达 32.8%,同时 PCS 的体积发生收缩;第四阶段发生在 800°C 以上,这一阶段 PCS 热分解反应基本完成,试样的失重速度明显放缓,并且在该阶段 DSC 曲线有明显的放热峰,该放热峰对应于无定形 SiC 向 SiC 晶相转变的过程。

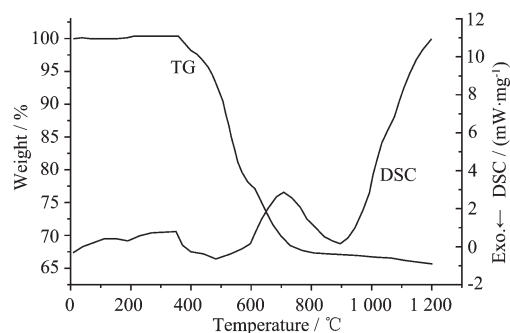


图 1 PCS 的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of PCS

图 2 为 PCS 经 1100°C 裂解烧结 2 h 后生成的裂解产物的 XRD 图。在 2θ 角分别为 35.7° 、 60.1° 和 71.7° 时出现的 3 个较宽的衍射峰是对应于 β -SiC 的 (111)、(220) 和 (311) 晶面的衍射峰,而在 2θ 角为 26.5° 和 44.7° 处出现的 2 个尖锐衍射峰则是由无定形碳引起的。XRD 分析表明,PCS 裂解产物中形成了 β -SiC 的微晶结构。

纳米粉体的分散效果对纳米制件的性能极其重要,纳米粉体在 PCS 二甲苯溶液中分散的研究已有报道,研究表明采用超声波分散可达到理想的分散

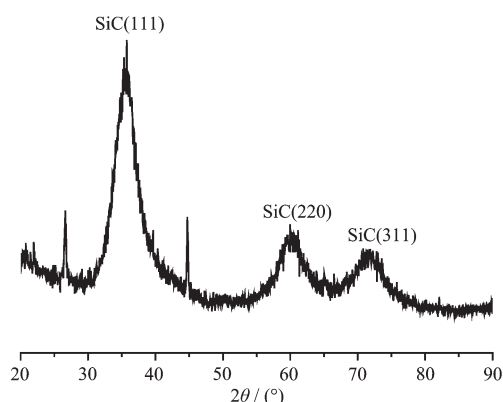


图2 PCS裂解产物的XRD图

Fig.2 XRD pattern of PCS pyrolysis products

效果^[16]。本文对不同 PCS 含量(0~40%)陶瓷原料进行压制成型实验,结果不加 PCS 的 SiC 粉体无法成型,PCS 含量达 10%才可成型,但强度很小,PCS 含量大于 15%时成型坯体强度较大,因此 PCS 在成型过程中起到了有效的粘结作用。

PCS 裂解过程中伴随有气体逸出,因此 PCS 含量过高时坯体烧结过程中可能出现开裂现象。对样品进行烧结实验,发现 PCS 含量超过 35%时坯体开裂,因此仅对原料中 PCS 含量为 15%、20%、25%和 30%的样品进行烧结实验,研究 PCS 含量对烧成纳米多孔陶瓷性能的影响。

图3 为 PCS 含量为 20%时烧成纳米多孔陶瓷孔隙孔径分布,从图中可以看出烧成陶瓷孔径呈单峰分布,最可几孔径为 50 nm,孔径分布窄(主要分布在 26~120 nm 之间),陶瓷内部无异常大孔径孔隙存在。

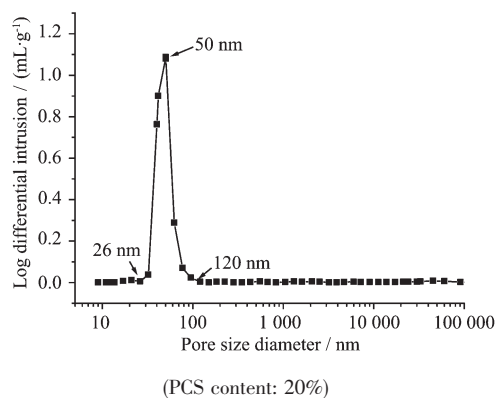


图3 SiC 纳米多孔陶瓷孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of nanoporous SiC ceramics

图4 为 PCS 含量为 20%时烧成 SiC 纳米多孔陶瓷表面和断面的 AFM 图片,从图中可以看出陶瓷断面(图 4b)孔隙孔径基本上在 100 nm 以内,而陶瓷

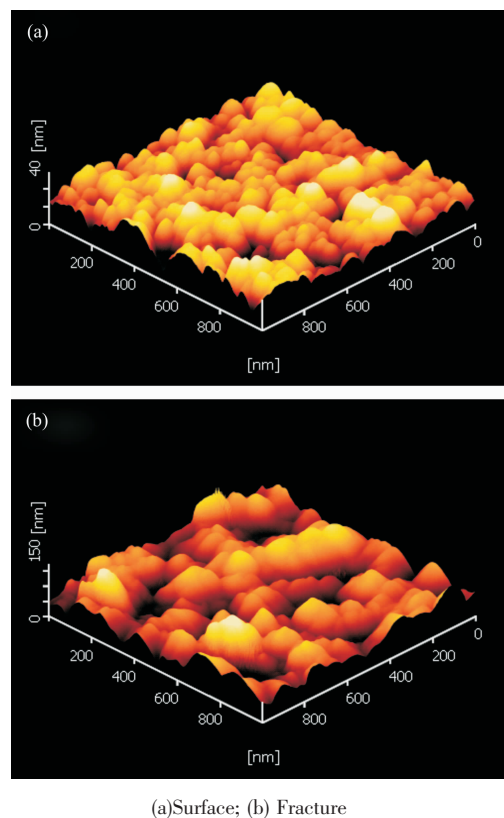
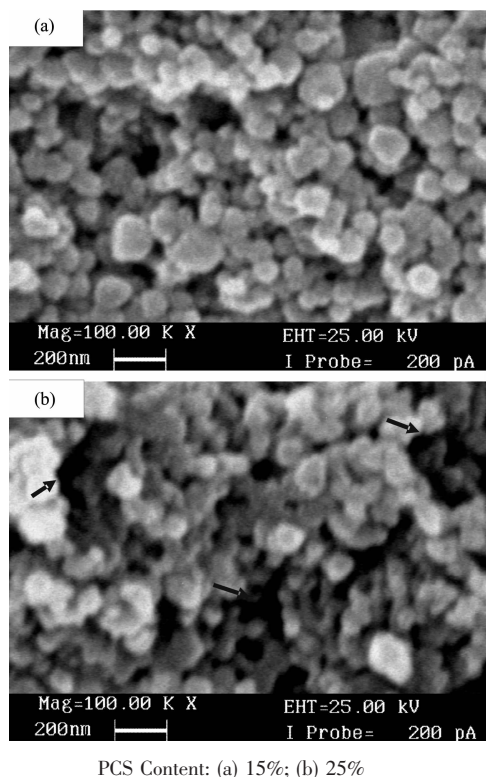


图4 SiC 纳米多孔陶瓷 AFM 图片

Fig.4 AFM graphs of nanoporous SiC ceramics

表面(图 4a)孔隙孔径则达 300 nm,陶瓷断面孔隙孔径比表面孔隙孔径大得多,但图 3 陶瓷孔隙孔径分布图中孔径主要分布在 26~120 nm 之间,因此断面大孔应该是陶瓷断裂时块状陶瓷拔出所形成的。

图5 为烧成 SiC 纳米多孔陶瓷断面扫描电镜图片,从图中可以看出陶瓷内部有大量的纳米孔存在,并且随着原料中 PCS 含量的增大孔隙形状逐渐平滑规整。从 SiC 单个颗粒形貌来看,图 5(a)中单个的 SiC 颗粒明显可见, SiC 颗粒间粘结少,而图 5(b)中单个的 SiC 颗粒很少, SiC 颗粒之间可看到有粘结物质存在, SiC 颗粒被粘结在一起。该法制备的纳米多孔陶瓷仅由 SiC 和 PCS 裂解产物组成,原料中 PCS 含量越高裂解产物越多,因此图 5(b)中增加的粘结物质是 PCS 的裂解产物。从断面平整度来看,图 5(a)较图 5(b)平整,图 5(b)中可看到有凹坑(箭头标示,图 4b 中的大孔)存在,这些凹坑是陶瓷断裂时块状陶瓷拔出所形成的,因为图 5(b)中含有大量的粘结物质,这些粘结物质增强了 SiC 颗粒之间的粘结作用,使得陶瓷内部形成部分颗粒粘结紧密的陶瓷块,陶瓷断裂时这些块状陶瓷便会整体拔出而在断面上留下凹坑。



PCS Content: (a) 15%; (b) 25%

图 5 SiC 纳米多孔陶瓷断面扫描电镜照片

Fig.5 Fracture SEM graphs of nanoporous SiC ceramics

图 6 为 SiC 纳米多孔陶瓷的孔隙率和三点弯折强度,从图中可以看出随着 PCS 含量的提高烧成 SiC 纳米多孔陶瓷的孔隙率逐渐降低,强度逐渐增大。PCS 含量从 15% 上升到 30% 时多孔陶瓷孔隙率从 42.8% 降低到 25.8%,而强度从 20.6 MPa 提高到 45.3 MPa。孔隙率是影响陶瓷材料强度的主要因素之一,材料的强度与孔隙率存在以下关系式^[17,18]:

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

式中 σ 、 σ_0 分别为孔隙率为 p 和 0 时(致密)的强度, b 为常数, p 代表材料的孔隙率。从上式可以得

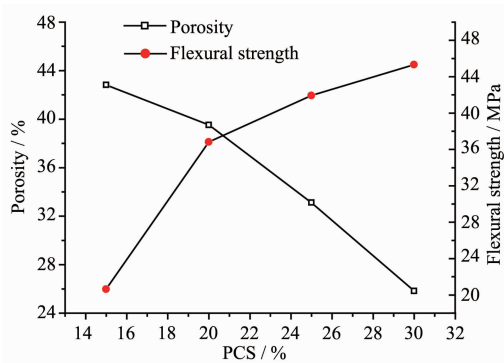


图 6 SiC 纳米多孔陶瓷的孔隙率和抗弯折强度

Fig.6 Porosity and flexural strength of nanoporous SiC ceramics

出,孔隙率降低陶瓷强度增大。PCS 经烧结后转化为裂解产物,随着原料中 PCS 含量的增大,烧结后填充到坯体孔隙中的裂解产物相应增多,因此导致孔隙率降低,并使强度提高。

PCS 在裂解过程中伴随有收缩,因此多孔陶瓷素坯在烧结过程中也必然存在一定的收缩现象,并且这种收缩现象将随着 PCS 含量的提高而更加明显。图 7 为 SiC 纳米多孔陶瓷烧结过程中的线收缩率和烧成陶瓷密度,从图中可以看出,随着 PCS 含量的提高,线收缩率逐渐增大,烧成 SiC 陶瓷的密度逐渐增大,PCS 含量为 30% 时密度达 $1.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,线收缩率达 4.17%。经分析,密度增大的原因有 2 个方面,一方面是坯体的收缩导致体积减小密度增大,另一方面是原料中 PCS 含量增大导致孔隙率降低(图 6)密度增大。

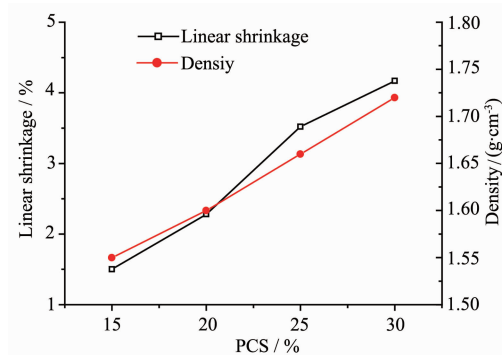


图 7 SiC 纳米多孔陶瓷的密度及线收缩率

Fig.7 Density and linear shrinkage of nanoporous SiC ceramics

3 结 论

采用 SiC 纳米粉体与 PCS 为原料低压成型低温烧结出孔隙率较高、强度较大、孔隙分布均匀的 SiC 纳米多孔陶瓷,PCS 在成型和烧结过程中均起到了重要作用。PCS 经裂解烧结后生成裂解产物将纳米 SiC 粘结在一起,随着原料中 PCS 含量的提高,陶瓷孔隙率降低,强度增大。PCS 含量为 20% 时三点弯折强度为 36.8 MPa,孔隙率为 39.5%,平均孔径为 49.3 nm。烧结过程中坯体尺寸存在一定的收缩,烧成陶瓷密度随 PCS 含量的增大有较大的提高。

参考文献:

- [1] Lu G Q, Zhao X S. *Nanoporous Materials Science and Engineering*. England: Imperial College Press, 2005.3~4

- [2] LI Jian-Sheng(李健生), ZHANG Yan(张 彦), ZHAO Jiang-Yan(赵江艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(9):1480~1484
- [3] Jiao K, Zhang B, Yue B, et al. *Chem. Commu.*, **2005**,**45**: 5618~5620
- [4] Tian B, Liu X, Solovyov L A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**(3):865~875
- [5] Jun S N, Joo S H, Ryoo R, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, **122**(43):10712~10713
- [6] Ryoo R, Joo S H, Jun S J. *J. Phys. Chem. B*, **1999**,**103**(37): 7743~7746
- [7] Lee J W, Han S J, Hyeon T. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:478~486
- [8] Bartlett P N, Birkin P R, Ghanem M A, et al. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**(3):849~853
- [9] Yi D K, Kim D Y. *Nano Lett.*, **2003**,**3**(2):207~211
- [10] Yan J, Wang A J, Kim D P. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110** (11):5429~5433
- [11] Eom J H, Kim Y W, Song I H, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2008**,**28**(5):1029~1035
- [12] Ma Y, Ma Q S, Suo J, et al. *Ceram. Int.*, **2008**,**34**:253~255
- [13] Zhu S M, Ding S Q, Xi H A, et al. *Mater. Lett.*, **2005**,**59**: 595~597
- [14] Umesakim N, Guy C, Kamijon N, et al. *J. Non-Cryst. Solids.*, **1994**,**177**(19):147~153
- [15] LI Fan(李 钊). *Thesis for the Master of National University of Defense Technology*(国防科技大学硕士论文). **2005**.
- [16] Narisawa M, Kado H, Mori R, et al. *Mater. Sci. Eng. B*, **2008**,**148**(1~3):187~191
- [17] Rice R W. *J. Mater. Sci.*, **1993**,**28**:2187~2190
- [18] Rice R W. *J. Mater. Sci.*, **1996**,**31**:102~118