

SiC 多孔陶瓷的仿生合成

蔡艳芝 尹洪峰

(西安建筑科技大学材料与矿资学院, 西安 710055)

文 摘 生物拟态 SiC 陶瓷以硅溶胶浸渍木材模板或其碳模板结合碳热还原法制备,模板不同的显微结构对 SiC 多孔陶瓷的仿生合成具有显著影响。结果表明:浸渍效果取决于模板的显气孔率、孔径大小及分布均匀性。松木的浸渍效果最好,经 1 次浸渍,松木模板及其碳模板的增重率分别为 66.5wt% 和 76.8wt%。经 3 次浸渍—煅烧循环,松木的增重率为 156.8%,累积 SiO₂ 吸收量远高于柚木和连香木。模板的显微结构、循环次数、煅烧温度影响陶瓷化程度,经 3 次浸渍—煅烧(1 600℃)循环,由松木生成的 C/SiC 模板中残碳率仅为 15wt%,低于由柚木或连香木生成 C/SiC 模板的 1/3。1 600℃煅烧 4 次循环后,由松木模板生成的 SiC 多孔陶瓷中残碳率接近零,碳细胞壁转变成 SiC 多孔陶瓷细胞壁,其孔隙率为 71vol%。

关键词 木材, SiC, 生物拟态陶瓷, 溶胶浸渍, 碳热还原

Biomimetic Synthesis of Porous SiC Ceramics

Cai Yanzhi Yin Hongfeng

(College of Materials and Mineral Resources, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract SiC ceramic materials with a woodlike microstructure had been fabricated by carbothermal reduction reactions of silica with wood or carbonized wood. The different microstructures of templates had a significant impact on the biomimetic synthesis of porous SiC ceramics. The infiltration efficiency is determined by the apparent porosity, pore size and its distribution uniformity. The infiltration efficiency for pine is best, and the weight gain percents for wood or carbonized wood template are respectively 66.5% and 76.8% after a one-shot infiltration. The weight gain percent for pine is 156.8%, and the cumulative amount of SiO₂ absorption for pine was much higher than for teak or katsura, after 3 cycles of infiltration-firing. The microstructures of templates, cycle numbers and fire temperatures influenced ceramization. The residual carbon ratio for C/SiC template from pine is only 15wt%, less than one third of that from teak or katsura through 3 cycles and under the firing temperature of 1 600℃. The residual carbon ratio in the biomorphic porous SiC ceramic with the porosity of 71vol% is close to zero and the carbon cell wall is transformed to SiC porous ceramic cell wall from pine template through 4 cycles and under the firing temperature of 1 600℃.

Key words Wood, SiC, Biomorphic ceramic, Sol infiltration, Carbothermal reduction

0 引言

多孔陶瓷是由众多的多面体在空间通过各种方式排列而组成,其结构包括两个层次:多孔结构本身,即孔的排列;孔的棱和面的结构^[1]。由于具有可控数量和分布的气孔,多孔陶瓷材料具有大的表面积和比强度、高的渗透性和热传导能力,从而吸引了学者

们的广泛兴趣^[2]。木材、竹子、草等都是天然的多孔复合材料,其展示了多孔的、各向异性的形貌,并具有在微观和宏观尺度上优异的比强度、高韧性、弹性和损伤容限性^[3]。利用这些材料及其技术加工产品作为结构模板,能够获得各种各样的显微结构设计陶瓷及其复合材料。木材特有的蜂窝状结构使之高

收稿日期:2012-11-19;修回日期:2013-01-22

基金项目:西安建筑科技大学人才科技基金(RC1039)、陕西省工业攻关项目(2012k07-07)

作者简介:蔡艳芝,1974 年出生,博士,讲师,主要从事结构—功能一体化复合材料的研究。E-mail: yzcuxb@yahoo.com.cn

性能化和功能化,提高其附加值,并为开拓新材料和介孔材料提供了极大的空间^[4]。

木材陶瓷继承了木材原有的天然结构,具有一系列独特性能,但抗氧化性差和拉伸强度低,限制了其应用。从木材陶瓷的有机-无机转化和生物模板思想出发,如果能将构成木材的碳质细胞壁替换为强度更高抗氧化性更好的陶瓷材料,从而制备出具有木材结构的多孔仿生陶瓷,则可望获得良好的综合性能。SiC 陶瓷具有高温环境中良好的抗氧化性、抗腐蚀性和抗蠕变性,并具有高的硬度、熔点、拉伸强度和弹性模量,并被认为是具有潜力的热结构材料之一^[5]。目前应用仿生技术制备 SiC 陶瓷及其复合材料已受到相当关注^[6-10]。以液 Si 浸渍法将碳模板转化为 SiC 陶瓷材料,易形成致密的 Si/SiC 复相陶瓷^[6-7,9],而新型木材衍生陶瓷的研制要求尽可能在各个层次上保持木材的原始结构。

A. Herzog 等^[6]提出了以硅溶胶浸渍木材或其碳模板结合碳热还原法来获得多孔 SiC 陶瓷,并对其工艺参数进行了系统优化。这不仅能很好地保持最初模板的结构和形貌,且工艺简单、材料来源丰富、价格低廉。硅溶胶是粒径从几纳米到数十纳米的多聚硅酸分散体系,润湿性好,反应活性高,分散性、渗透性好^[11-12]。J. Qian 等^[10]采用此工艺研究了椴木的陶瓷化过程。本文着重研究模板不同的显微结构对溶胶浸渍结合碳热还原合成 SiC 多孔陶瓷的影响,并以松木模板为例,探讨不同的陶瓷化条件对于 SiC 多孔陶瓷的相组成、陶瓷化程度、显微结构的影响及合成机制。

1 实验

1.1 样品制备

松木、柚木和连香木沿横向(垂直于轴向)切片取样,样品尺寸为:10 mm×10 mm×20 mm,经清洗、干燥备用。多孔 SiC 陶瓷的制备流程如图 1 所示。

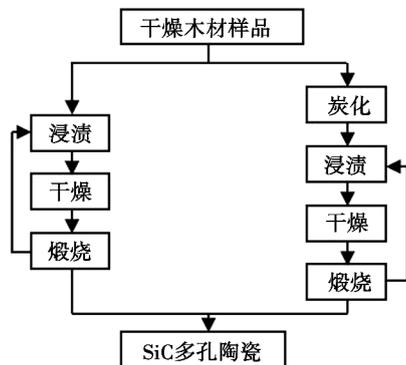


图 1 SiC 多孔陶瓷的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation process of porous SiC ceramic

木材经炭化获得生物碳模板,炭化在氩气气氛

(纯度为 99.995%) 管式炉中进行,先以 2℃/min 升温至 500℃,再以 10℃/min 升至 1 200℃,保温 3 h。所有模板采用循环浸渍工艺,即重复 3~4 个周期。一个周期的工艺为:采用真空浸渍工艺以 SiO₂ 溶胶浸渍木材模板或生物碳模板,浸渍 1 h,硅溶胶的浓度为 20wt%;然后,样品在 120℃ 下干燥 24 h,以使溶剂蒸发;最后,在氩气气氛(纯度为 99.999%,流速为 400 mL/min)不同温度条件下于管式炉中煅烧,在最高温度保温 4 h,转化为 SiC 多孔陶瓷。

1.2 性能检测

为比较不同的木材类型及其碳模板对浸渍效果的影响,浸渍样测试吸收 SiO₂ 其增重率以浸渍样干燥后增重与最初的模板(包括木材模板和生物碳模板)质量分数表示。为比较不同类型的模板的陶瓷转化率及陶瓷化条件对陶瓷转化率的影响,需确定残碳率。将陶瓷化样品在空气中,1 000℃ 煅烧 1 h,记录其质量变化^[8],忽略因 SiC 氧化导致的增重。因此,在任一陶瓷化步骤后,在氧化过程中的质量损失仅源于自由碳的消失,剩下的为 SiC。用扫描电镜(SEM, Joel JMS 6300F, Tokyo, Japan)观察多孔 SiC 陶瓷制备过程的显微结构演变特征,以 XRD(Rigaku D/max-2400, Japan)分析相组成。采用压汞测孔仪(Poremaster33, Quantachrome instruments corporation, florida, USA)测试 SiC 多孔陶瓷的孔隙率。

2 结果与讨论

2.1 模板类型对溶胶浸渍的影响

选择 3 种木材及其炭化模板,以 20wt% 的硅溶胶浸渍 1 次(表 1)。炭化模板的浸渍效果好于木材模板。松木的增重率均远高于柚木和连香木。连香木的浸渍效果最差,但其炭化模板浸渍效果显著提高。

表 1 模板类型对 SiO₂ 吸收量的影响

Tab. 1 Effect of the type of template on the SiO₂ intake %

木材	密度/g·cm ⁻³	增重率/wt%	
		木材模板	碳模板
松木	0.337	66.5	76.8
柚木	0.567	30.3	41.7
连香木	0.500	23.6	43.4

SiO₂ 溶胶吸收效果与模板的显微结构(图 2)密切相关。由木材的表观体积密度可间接反映其显气孔率。松木的密度最小,因此其显气孔率和浸渍增重率均最高。柚木的密度稍高于连香木,因此二者的显气孔率接近。其次,孔径分布均匀性对浸渍效果有重

要影响。松木和柚木的孔隙均为方形孔,且分布均匀,松木典型的孔面积为 $30\ \mu\text{m}\times(20\sim30)\ \mu\text{m}$,柚木的孔隙壁相对较厚孔径略大。连香木的孔径分布极不均匀,大孔孔径达 $600\ \mu\text{m}$,但大部分为小孔,孔径仅 $10\ \mu\text{m}$ 左右。小孔隙不便于液体流入,但在大气孔区域液体往往易流入也易流出,无法较多地保留。因此,在显气孔率接近的情况下,柚木由于孔径分布较为均匀故浸渍效果略好于连香木。

炭化将导致木材点阵结构的变化,这是源于热解过程中,发生取决于木材取向的各向异性的自 20%

$\sim 40\%$ 的宏观收缩^[6]。热解过程中的聚合物成分破坏和分解,小分子化合物如 H_2O 、 CO_2 及复杂的脂肪酸、羰基官能团、醇等,从最初的晶格点阵中挥发出来。尽管炭化后木材宏观结构得以保持,但微观结构发生改变,孔单元壁厚发生收缩,导致孔径增大。如图 3 所示,与木材状态的连香木比,炭化模板孔单元尺寸增大。因此碳模板的浸渍效果好于对应的木材模板。对比三种木材类型,显然炭化对连香木的浸渍效果影响最为显著。

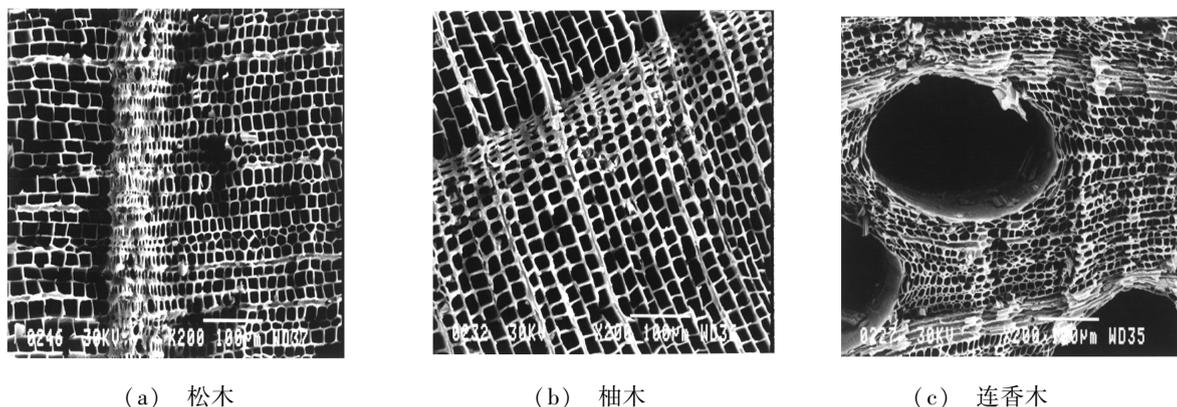


图 2 不同类型碳模板的形貌

Fig. 2 Morphology of different carbon template

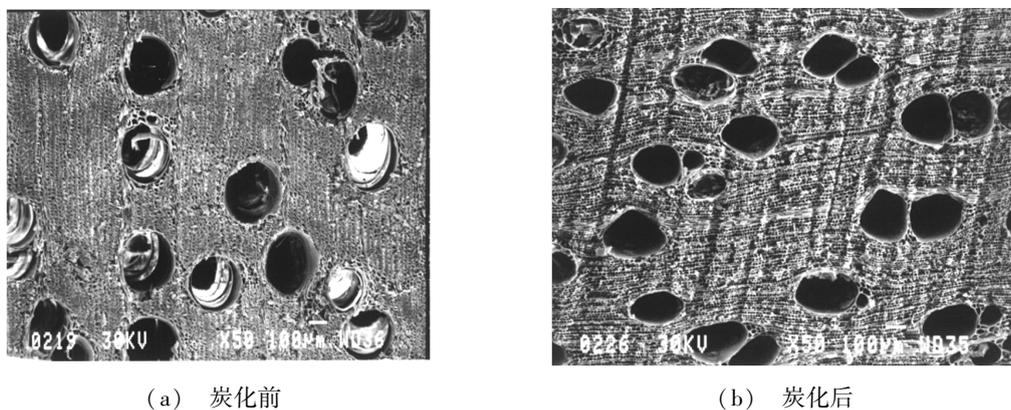


图 3 连香木模板炭化前后形貌的变化

Fig. 3 Morphology changes before and after pyrolysis for katsura template

2.2 陶瓷化程度的影响因素

2.2.1 木材类型

SiO_2 与碳之间的直接接触有利于碳热还原反应,本文中以溶胶浸渍模板结构保证了 SiO_2 与碳间的直接接触。显然每一浸渍步骤后模板的显气孔率减小,据文献[6,13]报道,在每一陶瓷化步骤后显气孔率又恢复到接近浸渍前的水平,这使木材模板和对应碳模板的差别减小,因二者都被加热到陶瓷化温度且由于 SiC 生成改变了模板表面。因此,采用循环浸渍过

程,即在每一浸渍步骤后经历陶瓷化使 SiO_2 完全转化为 SiC ,保证了后续浸渍效果,模板中累积 SiO_2 吸收量较一次浸渍吸收量显著增多。但模板类型同样影响累积 SiO_2 吸收量,表 2 列出了不同类型的木材模板的累积 SiO_2 吸收量。松木的累积吸收量最高,且远高于其他两种模板类型,这与松木低的表观密度和均匀的孔径分布有关。连香木的累积吸收量高于柚木,这与炭化对二者浸渍效果的影响相一致。

模板经浸渍硅溶胶后于高温下氩气气氛中陶瓷化,碳热还原反应如式(1)所示。



从表 2 看出,松木的残碳率明显低于其他两种木材模板。尽管连香木模板中累积 SiO_2 吸收量高于柚木,但其残碳率仍略高于柚木,这与其不均匀的孔径分布导致 SiO_2 分布不均有关。

表 2 木材模板类型对残碳率的影响¹⁾

Tab.2 Effect of type of wood template on residual carbon ratio

木材模板	残碳率/wt%	累积 SiO_2 吸收量/wt%
松木	15.0	156.8
柚木	48.3	97.1
连香木	50.5	118.4

注:1) 样品经 3 次浸渍-煅烧循环且煅烧温度为 1 600℃。

2.2.2 煅烧温度和循环次数

以 20wt% 硅溶胶浸渍松木一次,于不同温度煅烧后获得 C/SiC 模板的 XRD 谱见图 4。在 1 200℃ 时仅有痕量 SiC 生成,且 SiO_2 凝胶结晶度较低;在 1 450℃ 时碳热还原反应已进行到一定程度, SiO_2 凝胶的结晶度亦显著提高;在 1 500℃ 时已完成碳热还原反应, SiO_2 完全转化为 SiC;随温度进一步提高,SiC 衍射峰继续增高。图 4 还表明合成的 SiC 由大量的 β -SiC 和痕量的 α -SiC 组成。图 5 显示了陶瓷化温度和循环次数对残碳率的影响。

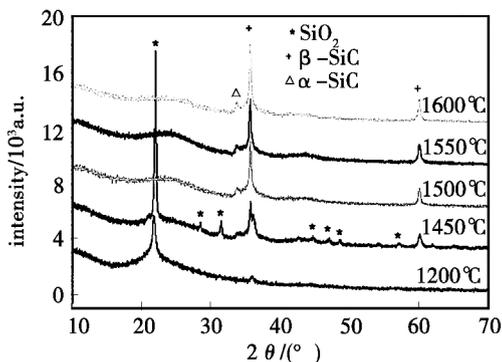
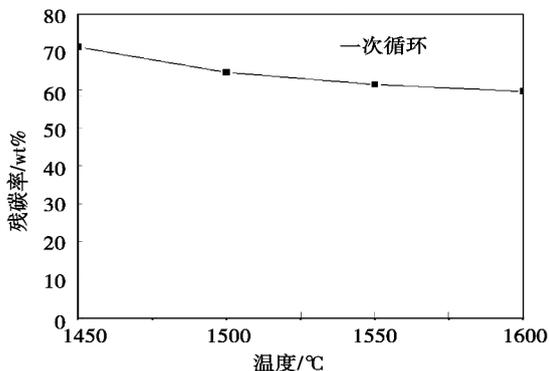
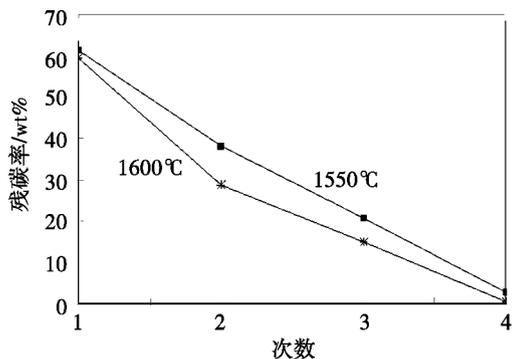


图 4 不同温度煅烧后 C/SiC 模板的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of C/SiC template by firing at different temperatures



(a) 煅烧温度的影响



(b) 循环次数的影响

图 5 陶瓷化条件对残碳率的影响

Fig. 5 Effects of ceramic conditions on residual carbon ratio

1 450℃ 煅烧所得 SiC 陶瓷中残碳率高于其他温度,自 1 500 ~ 1 600℃,残碳率继续下降[图 5(a)]。1 550 和 1 600℃ 煅烧温度下浸渍-陶瓷化次数对残碳率的影响如图 5(b) 所示,显然循环次数增多使陶瓷化程度显著提高。4 次循环后,1 550℃ 煅烧时残碳率为 2.8wt%,1 600℃ 煅烧时残碳率仅为 0.5wt%,自由碳趋向消失。

2.3 SiC 的形貌及其合成机制

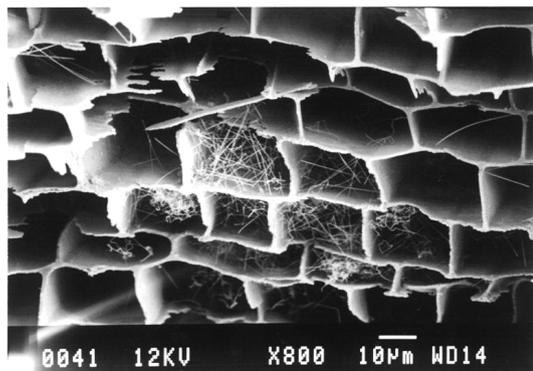
图 6 是以松木为模板 4 次循环 1 600℃ 煅烧获得的多孔 SiC 陶瓷的微观形貌。经碳热还原反应,热解碳细胞壁转变成了 SiC 陶瓷细胞壁,形成了生物形态的 SiC 多孔陶瓷,其孔隙率为 71vol%,保持了木材模板的多孔结构和形貌。图 6(a) 为 SiC 陶瓷的整体形貌,SiC 陶瓷排列成窗格状结构,在个别气孔中可见纤维状的 SiC 缠绕成蜂窝状结构。将气孔壁放大,部分气孔壁中部可见狭长的和线形的裂纹[图 6(b)]。将气孔壁进一步放大,可见陶瓷气孔壁亦为多孔结构,且颗粒与颗粒之间的孔隙相互连通,A. Herzog 等^[6] 报道经碳热还原过程,细胞壁会由此前的微孔和闭孔的结构转化成介孔和开孔的结构,这与本文中的结果一致。SiC 呈接近球形的粒状,典型的晶粒尺寸为 200 ~ 300 nm,壁厚约为 1 ~ 2 μm [图 6(c)]。在个别气孔中可见纤维状的 SiC 相互缠绕成蜂窝状结构[图 6(a)],将纤维状 SiC 放大,可见 SiC 纤维长度大于 10 μm ,直径约为 100 nm[图 6(d)]。

生成的不同形貌的 SiC 应具有不同的合成机制。碳热还原反应的速率取决于一系列环境因素,如 SiO 和 CO 的偏压、温度、杂质和颗粒尺寸等。A. Herzog 等^[6] 报道生成 SiC 的过程中同时发生一些基元反应,因此陶瓷化过程实际上要比式(1)复杂得多。如式(2)所示,生成的 CO 将限制 SiO 的生成,而足够的 SiO 量是经式(3)进一步转化为 SiC 的必要条件。因

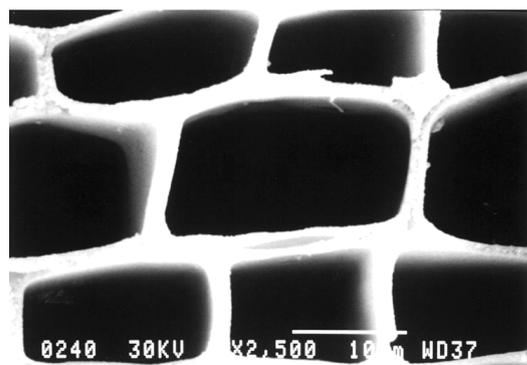
此,为防止反应效率降低,应在陶瓷化过程中去掉CO。Vix-Gurtel等^[14]报道当CO偏压低于0.1 kPa时有利于有效的碳热还原反应。本文借助氩气的流动可保证CO极低的偏压,从而充分利用吸收的SiO₂与模板结构中的碳发生陶瓷化反应。



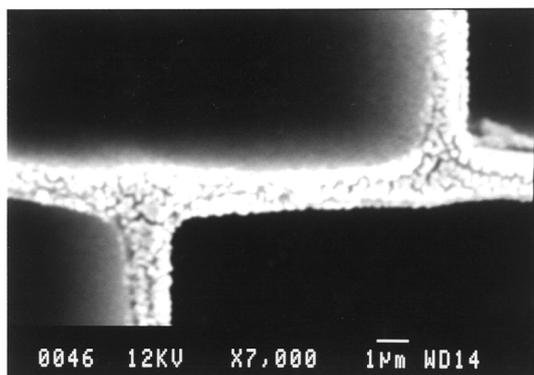
除环境因素外,碳源对于此反应起着决定性的作用。根据W. Seo等^[15]的报道,CO与SiO₂不可能进一步反应成SiC。因此,只有模板中的碳作为碳源转化成SiC。而SiO₂被分隔在各个孔单元中,孔单元壁即碳热还原反应的碳源。生成的SiC的结构形貌取决于碳源,这使得由木材模板或其碳模板制得的SiC陶瓷保留了木材的显微结构。



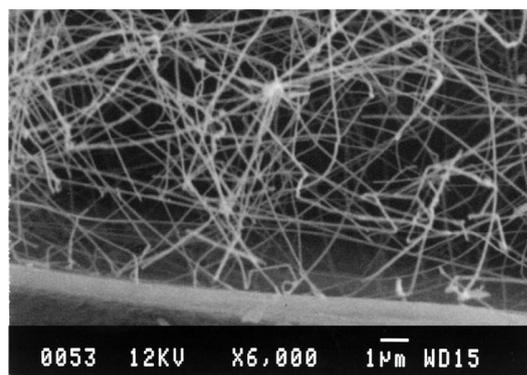
(a) SiC 整体形貌



(b) 气孔壁上的裂纹



(c) SiC 晶粒

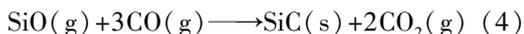


(d) SiC 纤维

图6 SiC陶瓷结构的扫描显微照片

Fig.6 SEM micrograph of woodlike SiC ceramics structures

当气孔中的SiO₂在陶瓷化过程中被消耗殆尽时,气孔中的两种气态产物将发生如方程(4)的化学反应,在个别气孔中可观察到SiC纤维。而气孔中的SiO气体也可与模板中的碳继续反应生成SiC,故尽管在1500℃煅烧时SiO₂已消失,而煅烧温度自1500℃升高至1600℃时,残碳率仍略有下降。



此外,碳热还原反应中生成的SiC晶粒尺寸直接取决于碳颗粒的尺寸和反应温度^[6]。当反应温度自1500℃升高至1600℃时, SiC晶粒尺寸将增加,因此,在SiC多孔陶瓷的XRD谱中SiC衍射峰变得越来越尖锐。木材或碳模板转化成SiC陶瓷的反应首先在气孔壁和气孔中吸收的硅溶胶的界面发生。图

7为经一次浸渍—煅烧循环生成的SiC陶瓷,显然气孔壁上生成一圈呈管状的SiC层,未反应的碳模板在气孔壁的更深层,夹在两层SiC层之间。

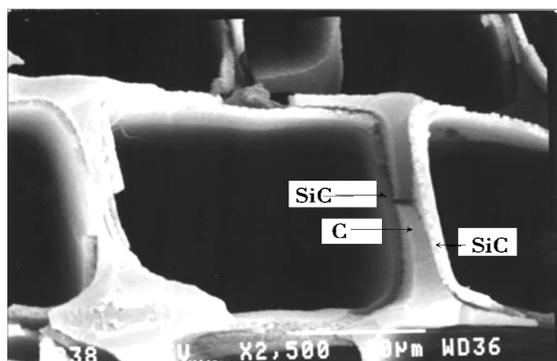


图7 管状SiC陶瓷层的生成

Fig.7 Formation of a tubular SiC layer

正是由于 SiC 晶粒的合成反应是从气孔壁的两边逐步往中心进行,故易在最终的 SiC 多孔陶瓷中气孔壁的中部形成线形裂纹。随着生成的 SiC 层变厚,陶瓷化反应迅速减慢,这是因为此反应的速控步骤为 SiO 气体通过 SiC 生成层的扩散^[8]。故对于孔径分布不均匀的连香木模板,一些大孔隙处此扩散路径更长,更易导致残留碳。

3 结论

(1)模板的显气孔率、孔径大小及分布均匀性是影响浸渍效果的重要因素。松木的浸渍效果最好,经 1 次浸渍,松木模板及其碳模板的增重率分别为 66.5% 和 76.8%。连香木的浸渍效果最差,但其碳模板浸渍效果提高显著。经 3 次浸渍—煅烧循环,松木的增重率为 156.8%,累积 SiO₂ 吸收量由高到低依次为松木、连香木和柚木。

(2)在 1 200℃ 时仅有痕量 SiC 生成,碳热还原反应在 1 450℃ 时已进行到一定程度,于 1 500℃ 完成。经碳热还原反应,碳转变成 SiC 陶瓷, SiC 晶粒主要呈接近球形的粒状,少数为纤维状。

(3)模板的显微结构、循环次数、煅烧温度等影响陶瓷化程度和 SiC 晶粒大小。经三次浸渍—煅烧循环且煅烧温度为 1 600℃,由松木生成的 C/SiC 模板中残碳率仅为 15wt%,低于由柚木或连香木生成 C/SiC 模板的 1/3,后二者中残碳率接近。1 600℃ 煅烧 4 次循环后,由松木模板生成的 SiC 多孔陶瓷中残碳率接近零,碳细胞壁转变成 SiC 多孔陶瓷细胞壁,其孔隙率为 71vol%。

参考文献

[1] 斯温 M V, 编, 郭景坤, 译. 陶瓷的结构与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 406

[2] Bartuli C, Bemporad E, Tulliani J M, et al. Mechanical properties of cellular ceramics obtained by gel casting: characterization and modeling [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2009, 29(14): 2979–2989

[3] Lee D J, Jang J J, Park H S, et al. Fabrication of bio-morphic SiC composites using wood performs with different struc-

tures [J]. Ceram. Int., 2012, 38: 3089–3095

[4] 卢灿辉, 陈晓. 利用木材介孔结构制备新型复合材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 32–36

[5] Kim J I, Kim W J, Choi D J, et al. Design of a C/SiC functionally graded coating for the oxidation protection of C/C composites [J]. Carbon, 2005, 43: 1749–1757

[6] Herzog A, Klingner R, Vogt U, et al. Wood-derived porous SiC ceramics by sol infiltration and carbothermal reduction [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2004, 87(5): 784–793

[7] Qiao G, Ma R, Cai N, et al. Microstructure transmissibility in preparing SiC ceramics from natural wood [J]. J. Mater. Process Tech., 2002, 120: 107–110

[8] Herzog A, Vogt U. Porous SiC ceramics derived from tailored wood-based fiberboards [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2006, 89(5): 1499–1503

[9] Qiao G, Ma R, Cai N, et al. Mechanical properties and microstructure of Si/SiC materials derived from native wood [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2002, 323: 301–305

[10] Qian J, Wang J, Qiao G, et al. Preparation of porous SiC ceramic with a woodlike microstructure by sol-gel and carbothermal reduction processing [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2004, 24: 3251–3259

[11] 黄福明, 袁莽龙, 胡春圃, 等. 纳米二氧化硅水分散体的制备及复配[J]. 华东理工大学学报, 2003, 29(6): 583–586

[12] Im S H, Herricks T. Synthesis and characterization of monodisperse silica colloids loaded with super paramagnetic iron oxide nanoparticles [J]. Chem. Phys. Lett., 2005, 401: 19–23

[13] Sieber H. Biomimetic synthesis of ceramics and ceramic composites [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 412: 43–47

[14] Vix Guterl C, McEnaney B, Ehrburger P. SiC material produced by carbothermal reduction of freeze gel silica-carbon artefact [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19: 427–32

[15] Seo W, Koumoto K, Aria S. Morphology and stacking faults of β -SiC whisker synthesized by carbothermal reduction [J]. J. Am. Ceram. Soc., 2000, 83(10): 2584–92

(编辑 吴坚)