

生物质结构 SiC 陶瓷材料的研究现状及发展趋势

张 建¹, 陈志林², 周建斌¹, 傅 峰²

(1. 南京林业大学化学工程学院, 江苏南京 210037; 2. 中国林科院木材工业研究所;
国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

摘要: 生物质结构 SiC 陶瓷,作为一种新型环境材料,以其高硬度、高热稳定性、耐腐蚀、耐氧化和化学惰性优异特性,得到了越来越广泛的应用研究。笔者简要阐述了生物质结构 SiC 陶瓷材料的制备方法和原理,并介绍了国内外利用生物质材料制造 SiC 陶瓷的研究现状,现存问题及该领域的发展趋势。

关键词: 生物质结构 SiC 陶瓷; 制备; 研究现状; 发展趋势

中图分类号: 树 S781.7; TQ 174.75 文献标识码: A 文章编号: 1001-8654(2009)02-0031-03

Review of the Development of Biomorphic SiC Ceramic Composites

ZHANG Jian¹, CHEN Zhi-lin², ZHOU Jian-bin¹, FU Feng²

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, Jiangsu, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry;

Key Lab of Wood Science and Technology of State Forestry Administration, Beijing 100091, China)

Abstract: Biomorphic SiC ceramics, a new environmentally friendly type of composite, have been drawing a considerable amount of attention by researchers in recent years. Because of their excellent properties, such as high mechanical strength, high thermal stability, resistance toward oxidation and corrosion, and chemical inertness at high temperatures, SiC ceramic composites have shown great potential in the building construction market. This paper summarized the fabricating methods and mechanisms of the biomorphic SiC ceramics produced from abundant biobased materials such as wood, bamboo, and rice straw. Based on the review of the current research status and obstacles facing these new composites, the authors discussed the future research direction in this area.

Key words: biomorphic SiC ceramic; process; research status; developing trends

生物质结构 SiC 陶瓷材料,是一种以天然可再生资源(如椰壳、秸秆、木材、竹材)为原料,通过有机-无机转变,获得具有生物结构和独特性能的新型陶瓷材料。自 1974 年美国科学家通过无压烧结工艺,获得了致密的碳化硅陶瓷之后,世界各国迅速发展碳化硅陶瓷的生产线,目前已经形成了陶瓷领域的一个新兴

产业。SiC 陶瓷材料由于在力学、热学、电磁学和摩擦学等方面具有优异的特性,是 21 世纪某些不可再生材料的理想替代品,具有广阔的应用前景。

1 生物质结构 SiC 陶瓷材料的制备原理及工艺

1.1 制备原理

1) 高温渗 Si 法 将干燥后的木材置入高温、真空环境中炭化,得到具有网状多孔结构的碳模板,再将其转入 1 600 ℃熔融的无机硅炉子里,使熔融 Si、气相 Si 和 SiO 等与碳模板发生反应,获得以木材组

收稿日期: 2008-05-12; 修改日期: 2009-01-12

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAD19B0603)。

作者简介: 张建(1982—),男,南京林业大学化学工程学院硕士研究生。

通讯作者: 陈志林,男,中国林科院木材工业研究所副研究员,博士。

织为骨架的多孔碳化硅材料,或 Si/SiC 复相材料。

2) 溶胶-凝胶法 取材质均匀的木材,制成一定形状的规格尺寸,经清洗、干燥和吸湿处理,以正硅酸乙酯为陶瓷前驱体浸渍剂的主要成分,在专用设备中,将陶瓷前驱体浸渍液加压浸注到木材中,经在设定的温度下养护一定时间,使注入木材细胞壁中的陶瓷前驱体发生水解、缩合反应,形成 SiO_2 凝胶^[1]。溶胶通过纹孔渗入到木材内部,再经过干燥、煅烧,使 SiO_2 凝胶与碳反应,最后制得 SiC 陶瓷材料。

1.2 制备方法

SiC 陶瓷材料可以分为:重结晶碳化硅陶瓷、反应烧结碳化硅陶瓷、无压烧结碳化硅陶瓷、热压烧结碳化硅陶瓷、高温热解等静压烧结碳化硅陶瓷、以及化学气相沉积碳化硅陶瓷^[2]。木材细胞腔一般在几微米到几十微米范围,从木材陶瓷的有机-无机转化和生物模板思路出发,经炭化处理后,细胞腔之间形成网络状,使得熔融 Si 对这种无定形碳具有良好的浸润性,能够形成致密的 Si/SiC 复相陶瓷材料。

目前较成熟的 Si/SiC 陶瓷制备方法主要有:

1) 一步法 以木粉、硅粉和酚醛树脂等原料,按比率混合均匀,经干燥后压制成形,固化后在氩气保护下高温烧结。经高温渗 Si 后,随炉冷却,最后获得具有类似木粉结构的均匀多孔 Si/SiC 陶瓷材料^[3]。

2) 二步法 a. 碳模板的制备:将木材或竹材直接高温炭化成碳模板,或将木粉等材料浸渍酚醛树脂后干燥、预固化、制粒,压制成形后进一步固化,再经高温炭化,制得碳模板^[4]。b. SiC 陶瓷的制备:通过熔融 Si 或气相 Si 或 SiO 反应性渗入,形成 Si/SiC 陶瓷材料;或将正硅酸乙酯利用真空加压渗入碳模板,通过溶胶-凝胶反应形成 SiO_2 凝胶,在高温下和惰性气氛中,使 SiO_2 与碳反应形成 Si/SiC 陶瓷材料。

2 生物结构 SiC 陶瓷材料的研究现状

生物结构 SiC 陶瓷材料,首先由日本学者将木材在热固性树脂中浸渍,再经高温真空炭化而制成新型多孔碳素材料,为碳化硅陶瓷材料奠定了基础。

2.1 国外研究情况

Greil^[5]利用木材或竹材,通过高温渗 Si 等手段,制备具有生物结构和独特性能的新型 SiC 陶瓷。通过向木材热解后的碳骨架中渗入熔融 Si,制备了致密的 Si/SiC 复合材料,使其力学性能得到了显著提高。Mallick 等^[6]利用芒果树木材,通过液体渗硅技术,在高温 1 600 °C 的真空条件下制备 Si/SiC 陶瓷材

料。研究表明,该陶瓷材料具有 2.66 g/cm^3 的密度和很小的气孔率,并且在内部结构中,除了气孔和碳元素外,还含有 SiC 和游离的 Si。

德国学者^[7]把木材置于 1 800 °C 高温真空炭化,得到网状结构的碳化物模板,再转入 1 600 °C 熔融状态的无机硅炉中,生成碳化硅陶瓷,使材料具有较高的机械性能、高熔点和接近金属的导电性能。

Furuno 等^[8]应用粉末混合烧结技术,将木炭粉和固体 SiO_2 按一定比率混合,在 1 400~1 800 °C 高温下进行烧结,增加炭化陶瓷在烧结产物中的比例。结果表明:烧结后的木炭表面,形成 $1.0 \mu\text{m}$ 的致密 $\beta\text{-SiC}$ 薄层,且厚度和导热性随烧结温度和 SiO_2 加入量的增加而增大,电阻率随烧结温度的升高而降低。经烧结后的 SiC 粉末,能耐 1 800 °C 的高温,具有较好的耐磨性能,可用于耐磨涂层。

美国航空和航天管理局格伦研究中心和德国 Erlangen-nurnberg 大学,利用木材或木屑在真空高温炉中高温热解,经渗入熔融无机硅,生成了耐高温的高强度碳化硅陶瓷材料,不仅具有烧结温度低、时间短等工艺特点,同时还具有优异的耐高温、耐腐蚀、耐磨损、抗热冲击等性能。正是这些优异特点,使得反应烧结碳化硅陶瓷在化工、冶金、环保、航空航天等领域得到了广泛应用。

2.2 国内研究情况

蔡宁等^[9]通过松木炭化后渗硅处理,得到 Si/SiC 复相木材陶瓷,该材料具有木材的显微组织特征,但材料的最终组织取决于渗硅处理温度,较低温度下形成多孔碳化硅材料,在较高温度下可获得致密的 Si/SiC 复相材料。

钱军民等^[10]以榉木木粉、酚醛树脂和 Si 粉为原料,采用低温炭化和高温原位反应烧结,而后排出游离 Si 的工艺,制成具有榉木微观结构的多孔 SiC 陶瓷。结果显示:炭化温度的升高和酚醛树脂用量增加,木陶瓷的显气孔率和抗弯强度随之增大,体积电阻率下降。

马荣等^[11]以松木、桦木、竹子和中密度纤维板为原料,在 900 °C 下炭化得到木材陶瓷碳素材料,然后将其置于直径为 1~5 mm 的硅粉中,在 1 600 °C 的真空炉内加热,形成碳化硅复合材料。其中包含 SiC 和自由硅 2 种形态,弯曲强度可达到 100~300 MPa,具有良好的机械性能和耐高温、耐腐蚀性。

张东升^[12]利用竹材为原料,在氮气气氛下高温炭化制得竹炭模板,并采用高温渗硅的方法制备出竹

基SiC陶瓷,对其材料的相组成、结晶构造、样品断面的微观结构形貌和元素组成进行测试和表征。结果表明,竹炭的导管部分被单质Si填充,薄壁组织部位为SiC陶瓷成分,在维管束导管的外围存在没有反应的残炭,是一种由自由Si、C、6H-SiC陶瓷和3C-SiC陶瓷构成的多相复合材料。

王西成等^[1]选取均匀的软质木材,利用溶胶-凝胶法,将正硅酸乙酯作为陶瓷先驱体浸渍剂注入木材,经水解、缩合反应,处理后得到的材料,相对硬度提高20%以上,吸湿率显著下降。

邢素丽等^[13]采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯和酚醛树脂为原料,在草酸的催化作用下,制备均相碳化硅先驱体,并烧结为陶瓷材料。检测结果表明:预水解温度在40℃,时间24h,草酸与正硅酸乙酯的量比为0.01时,制备效果最佳;另外硝酸镍的加入,对先驱体烧结过程中 β -SiC的生成起到促进作用。

国内也有学者^[14]以柞木为原料,将干燥木材慢慢加热到600℃,再在1200℃下进行炭化,得到木材陶瓷碳素材料模板。采用溶胶-凝胶技术,通过真空加压,将熔融状态的SiO₂渗透到木炭的空隙中,再在1400~1600℃高温下,烧结制成一种多孔碳化硅复合材料。分析表明,复合材料中包含有 α -SiC、 β -SiC和自由硅,其弯曲强度是木材陶瓷的10倍。

3 生物质结构SiC陶瓷材料的发展趋势

开发如竹炭为基础的SiC陶瓷新产品;降低SiC陶瓷材料的烧结温度和寻找新的廉价生产工艺,开发高孔隙度微孔级,特别是纳米级和埃级多孔SiC陶瓷材料,尤其是应用于环保、节能、化学提纯和化工等领域的微孔级材料,是今后的主攻目标,并且无破裂多孔材料改质处理技术,将成为SiC陶瓷材料制造技术的主攻关键;研究与不同金属混合,采用不同复合工艺制成的材料组织,与结构特性、功能特性之间的关系;开发可应用在声、光、电、热、磁、气、味、湿度等方面的功能型产品,拓展应用领域和发展空间;研究其阻燃性能,充分挖掘结构功能特性,为实用化、结构功能一体化的新型SiC陶瓷材料的制造技术开发,提供可靠的理论依据和实践基础。

1) 木材炭化过程中会引起各向异性收缩,造成裂纹和翘曲。解决此问题的主要方法,是加入能与纤维素羟基发生交联作用的偶联剂以强化细胞壁,以及控制工艺参数。

2) SiC陶瓷的性能开发研究,目前主要集中在力

学性能、电磁屏蔽性能、磨擦性能等方面,对其性能与结构的认识有待深入。

3) 对SiC陶瓷的机理研究较少,其热解过程及其分子结构变化尚未解决。需先对木材单一组分进行研究,然后再综合研究。

4) 当陶瓷先驱液浸注时会出现渗透不均匀现象,通过加压-减压系统处理生物质原料,提高先驱液的渗透深度和渗透量,以保证渗透的均匀性。

生物质结构SiC陶瓷是一种环保与功能性相结合的新型碳材料,研究和利用对于我国材料产业的发展,具有重要的科学意义和经济效益,必须予以充分地重视并加大投入,以促进我国经济的发展。

参考文献:

- [1] 王西成,田杰. 陶瓷化木材的复合机理[J]. 材料研究学报, 1996,8(10):435-440.
- [2] 吕振林,高积强,金志浩. 碳化硅陶瓷材料及其制备[J]. 机械工程材料,1999,6(23):1-3.
- [3] 吴庆定,向仕龙. 木基陶瓷材料制造技术的研究进展[J]. 中南林学院学报,2006,8(26):132-140.
- [4] 钱军民,金志浩. 木材陶瓷制备多孔SiC的研究[J]. 西安交通大学学报,2004,38(1):93-96.
- [5] Peter Greil. Biomorphous ceramics from lignocellulosics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001,21(2):105-118.
- [6] Mallick D, Chakrabarti O P, Maiti H S, et al. Si/SiC ceramics from wood of Indian dicotyledonous mango tree[J]. Ceramics International, 2007,33(7):1217-1222.
- [7] Rambo C R, Cao J, Rusina O, et al. Manufacturing of biomorphic (Si Ti Zr)-carbide ceramics by sol-gel processing[J]. Carbon, 2005,43(6):1174-1183.
- [8] Furuno T, Fujisawa M. Carbonization of wood-silica composites and formation of silicon carbide in the cellwall[J]. Wood and Fiber Science, 2004,36(2):269-277.
- [9] 蔡宁,马荣,乔冠军,等. 木材陶瓷化反应机理的研究[J]. 无机材料学报,2001,16(4):763-768.
- [10] 钱军民,金志浩,王继平. 酚醛树脂-木粉复合材料制备木材陶瓷结构变化过程研究[J]. 复合材料学报,2004,21(4):18-23.
- [11] 马荣,乔冠军,金志浩. 木材陶瓷的制备与性能研究[J]. 西安交通大学学报,1998,32(8):57-61.
- [12] 张东升. 竹炭及SiC陶瓷材料的结构及性能研究[D]. 中国林业科学研究院博士论文,2005.
- [13] 邢素丽,王军,曾竟成,等. 溶胶凝胶法制备碳化硅陶瓷及其影响因素[J]. 长沙电力学院学报(自然科学版),2002,2(17):82-84.
- [14] Qian J M, Wang J P, Jin Z H. Preparation of biomorphic SiC ceramic by carbothermal reduction of oak wood charcoal[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004,371(1-2):229-235.

(责任编辑 鲍加芬)