

专题——表面织构技术研究

聚氨酯表层涂覆制备掺铍碳化硅泡沫的研究

许慎微^a, 蒋礼^a, 黄小忠^b, 杜作娟^b, 肖路军^b

(中南大学 a.物理与电子学院, b.航空航天大学, 长沙 410083)

摘要:目的 采用模板法通过先驱体涂覆裂解工艺获得性能优异的掺铍碳化硅泡沫陶瓷。方法 以掺铍聚碳硅烷(PBeCS)、二甲苯作为先驱体配制浆料, 采用聚氨酯泡沫为模板, 表层挂浆并烧结预制件后获得碳化硅泡沫陶瓷。运用 XRD、SEM、波导法、保护热板法等手段, 研究了浸渍液配比、烧结温度与 Be 元素对泡沫陶瓷结构、电磁性能、热导率的影响。结果 PBeCS 经过陶瓷裂解后转变为无定型 SiC, 组成泡沫陶瓷的骨架。泡沫的开孔率为 70%~90%, 网孔的孔径介于 0.5~1.2 mm 之间。随着温度、浸渍浓度的增加, 骨架的表面越平滑, 致密化提高。Be 元素的添加提高了陶瓷产率, 先驱体中 Be 含量过低及泡沫陶瓷孔隙率高, 导致了 Be 元素的低介电损耗、高热导率等性能没能在材料的整体复合性能中得到体现。结论 通过改变浸渍液配比、烧结温度可以获得所需结构性能的掺铍碳化硅泡沫陶瓷, Be 元素对材料性能提升的证明还需进一步研究。

关键词: 表层挂浆; 碳化硅; 含铍聚碳硅烷; 泡沫陶瓷; 结构性能

中图分类号: TG174.453 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)09-0140-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.09.022

Silicon Carbide Doped Beryllium Foam Ceramic Preparation by the Surface of Polyurethane Coating

XU Shen-wei^a, JIANG Li^a, HUANG Xiao-zhong^b, DU Zuo-juan^b, XIAO Lu-jun^b

(a.School of Physics & Electronics, b.School of Aeronautics & Astronautics, Central South University, Changsha 410083, China)

ABSTRACT: **Objective** To prepare silicon carbide ceramic with excellent properties by precursor infiltration pyrolysis. **Methods** Using polycarbosilane containing beryllium and xylene as the precursor mixed slurry, SiC foam ceramic was prepared through processes of sizing and sintering with the polyurethane foam as a template. The influence of the impregnation concentration, sintering temperature and Be elements on the structure, electromagnetic properties and thermal conductivity was studied by XRD, SEM, waveguide method and guarded hot plate method. **Results** The amorphous SiC foam ceramic was formed after pyrolysis of PbeCS with a porosity and pore size of 70%~90% and 0.5~1.2 mm respectively. With the increase of temperature and concentration of impregnation liquid, the surface smoothness and densification of SiC would increase. The Be elements improved the ceramic production. However, the lower content of Be in preceramic polymer and high porosity resulted in that per-

收稿日期: 2016-01-22; 修订日期: 2016-05-11

Received: 2016-01-22; Revised: 2016-05-11

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2015AA7024034, 2014AA7024034, 2014AA7060403)

Fund: Supported by National High-tech Research and Development Project of China(863), (2015aa7024034, 2014aa7024034, 2015aa7060403)

作者简介: 许慎微(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事陶瓷泡沫研究。

Biography: XU Shen-wei (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: ceramic foam.

通讯作者: 黄小忠(1958—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事涂层吸波材料的制备及性能研究。

Corresponding author: HUANG Xiao-zhong (1958—), Male, Ph. D., Professor, Master supervisor, Research focus: absorbing materials.

formances like low dielectric loss and high thermal conductivity were not reflected in the overall composite performance. **Conclusion** The SiC foam ceramic with required structure and property can be obtained by changing the impregnation liquid concentration and sintering temperature. The performance improvement by Be elements needs to be further studied.

KEY WORDS: surface sizing; SiC; polycarbosilane containing beryllium; foam ceramic; structure property

泡沫陶瓷是一种具有三维立体网络结构的多孔陶瓷, 其气孔贯通, 因为这种特殊的骨架结构使其具有大的孔隙率(70%~90%)、比表面积及比强度, 同时具有良好的耐高温性和化学稳定性等特点^[1]。碳化硅陶瓷高温强度大, 抗氧化性强, 耐磨损性好, 热稳定性佳, 热膨胀系数小, 热导率大, 硬度高, 抗热震, 耐化学腐蚀, 广泛应用于航空航天、核能、国防等领域^[2-3]。开孔碳化硅泡沫陶瓷本身的导热系数远低于实体, 甚至接近于阻热材料, 但它却有望成为新型散热材料, 原因主要有两点: 泡沫陶瓷本身的骨架部分是实体, 碳化硅陶瓷本身具有良好的导热性能, 单晶分布的碳化硅在导热性能上可以媲美紫铜; 碳化硅泡沫是碳化硅实体部分和孔隙的复合体, 复合体内部孔隙结构将会产生巨大的内部面积, 即复合体的比表面积相当可观^[4-5]。PBeCS 作为第三代碳化硅纤维的先驱体, 具有陶瓷产率高、细化晶粒等优点, 而且由于引入了铍元素, 还将拥有高导热、低温透波等性能^[6-7]。目前, 国内外关于碳化硅泡沫陶瓷制备方法的文献已有较多介绍^[8-13], 而关于含铍碳化硅先驱体转化复合材料的文献相对不足。本文在以 PBeCS、二甲苯作为先驱体配制浆料, 通过在聚氨酯表面挂浆固化烧结, 考察了浸渍液黏度、烧结温度以及铍元素对最终烧成泡沫陶瓷的物相结构、微观形貌、电磁性能及导热性能的影响。

1 实验

1.1 掺铍碳化硅泡沫陶瓷的制备

将每英寸有 40~60 个孔洞的聚氨酯海绵裁剪成尺寸为 30 mm×30 mm×30 mm 的块体, 并用质量分数为 10% 的 NaOH 水溶液清洗, 烘干后将其浸渍于二甲苯与 PBeCS 配制的浸渍液中($m_{\text{PBeCS}}:m_{\text{二甲苯}}=1:1, 2:1, 3:1$), 并置于真空箱中(真空度、温度和时间分别为 0.09 MPa、60 °C 和 2 h)。取出干燥后放入管式炉中, 抽真空通入 N₂ (流量为 10 mL/min),

以 10 °C/min 的速率升温至 1400 °C, 保温 2 h, 最终得到含铍碳化硅泡沫陶瓷。

1.2 样品表征

利用 D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪分析陶瓷的物相组成及晶型结构。采用 Setsys Evolution 热重分析仪分析聚氨酯和 PBeCS 的热分解过程, 氩气作为保护气氛, 升温速率为 10 °C/min, 流量为 10 mL/min。采用 JSM-6490LV Neptune Texs HP 型扫描电子显微镜(SEM)进行样品形貌分析, 分析不同浆料黏度等对样品形貌演变的影响。采用电子能谱(EDS)和原子发射光谱仪(ICP-MS)分析样品中的元素含量。采用网络矢量分析仪测量样品的电磁性能, 尺寸为 22.78 mm×10.2 mm×5.0 mm, 频段为 8.2~12.4 GHz。采用 lasercomp HC-074-20 导热系数测试仪测试样品导热性能, 尺寸为 $\phi 12.5$ mm×2.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 烧成产物的物相分析

图 1 为 PBCS、PCS 和 PU 聚氨酯海绵的 TG-DSC 曲线。如图 1 所示, 掺杂 Be 元素后, 先驱体的陶瓷产率大大提高, 从 PCS 的 55% 提高到 71.5%, 且随着温度的升高, PBeCS 的质量损失速率相较于 PCS 的慢, 从而有利于气体的均匀排除, 以增加陶瓷表面光滑度。

图 2 为含铍碳化硅的 XRD 衍射图谱。从图 2 可知, 当加热温度为 600 °C 和 900 °C 时, 没有出现明显的结晶峰, 而随着温度的升高, 在 1250 °C 时, 可以看到明显的结晶峰, 但峰值不尖锐, 直到加热温度为 1400 °C 时, 才出现明显的尖锐峰值。由此可知, PBeCS 的裂解是一个有机到无机, 非晶到微晶再到晶粒长大的过程。从图 2 可以看出, 该陶瓷在 35.60°、59.95°、71.73° 表现出明显的衍射峰, 分别对应 β -SiC 的(111)、(220)和(311)晶面的衍射峰^[14-16]。

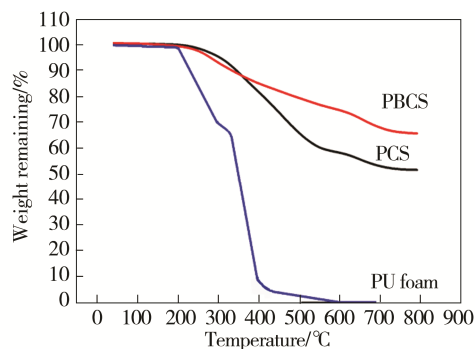


图 1 PBeCS、PCS、聚氨酯海绵 TG 曲线
Fig.1 TG curves of PBeCS, PCS and PU

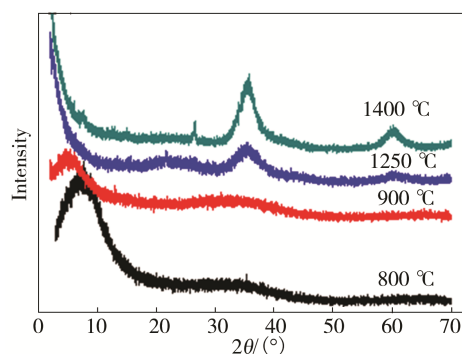
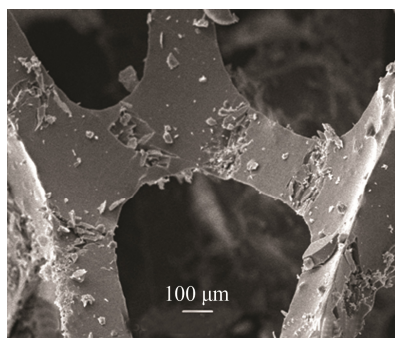


图 2 不同温度下 PBeCS 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of PBeCS sintered at different temperatures

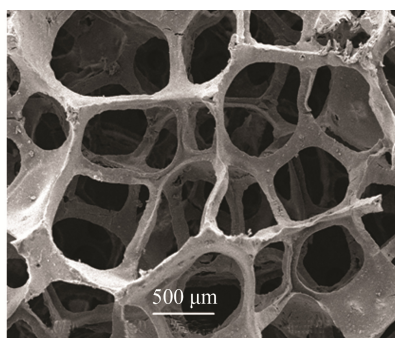
2.3 烧成泡沫陶瓷的微观形貌

图 3 为含铍碳化硅泡沫陶瓷烧结前后的微观结构。由图 3a 可知, PBeCS 均匀涂覆在聚氨酯骨架上, 由于在浸渍过程中, 反复挤压海绵, 从而在骨架的节点处会出现凹痕。由图 3b 可知, PBeCS 经高温烧结裂解后, 得到的含铍碳化硅呈网状开孔结构, 孔径大小和浸渍模板聚氨酯的孔径大小相同, 且骨架表面致密度高。

图 4 为不同浸渍液配比烧结后的含铍碳化硅泡沫陶瓷微观结构。从图 4 可以看出, 碳化硅泡沫



a 浸渍后聚氨酯

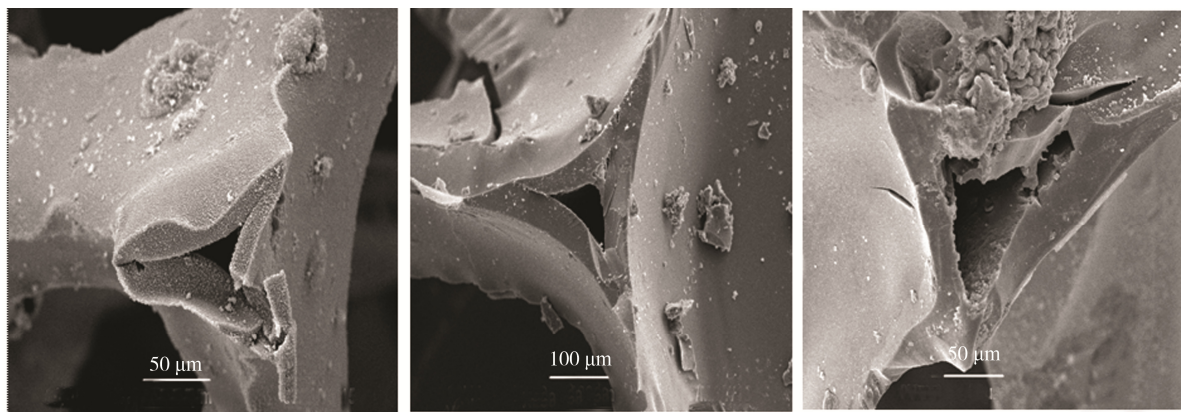


b 烧结后泡沫

图 3 SiC 泡沫陶瓷烧结前后的 SEM 图

Fig.3 SEM photos of SiC foam ceramic: a) before sintering, b) after sintering

陶瓷的骨架是空心的, 聚氨酯与 PBeCS 形成的是“皮芯”结构, 随着聚氨酯的热解, PBeCS 并没有填充进去, 因而在内部形成空洞。当浸渍液黏度较低时 (如图 4a), 由于 PBeCS 的粘附性较强, 会有大量先驱体覆盖在聚氨酯表面上, 最终获得结构稳定的泡沫陶瓷, 但由于浸渍液中的先驱体 (即 PBeCS) 含量较少, 使得泡沫陶瓷骨架的致密度较低。如图 4b 和图 4c 所示, 随着黏度的增加, 骨架的表面致密度增大, 但由于在聚氨酯的热解过程中, 小分子会分解产生气体, 导致骨架中有孔洞。



a 1:1

b 2:1

c 3:1

图 4 不同浸渍浓度的泡沫陶瓷 SEM 图

Fig.4 SEM photos of foam ceramic coated at different viscosity

图 5 为在不同温度下烧结后的含铍碳化硅泡沫陶瓷的微观结构。由图 5a 可知，温度为 900 ℃ 时，骨架表面呈现出颗粒堆积状，随着烧结温度的升高，其表面趋于平滑密实（如图 5b 所示），由于

先驱体在高温烧结下发生裂解，使其表面存在凸起，当温度到达 1400 ℃ 时，SiC 分布密实，表面基本平整，如图 4c 所示。

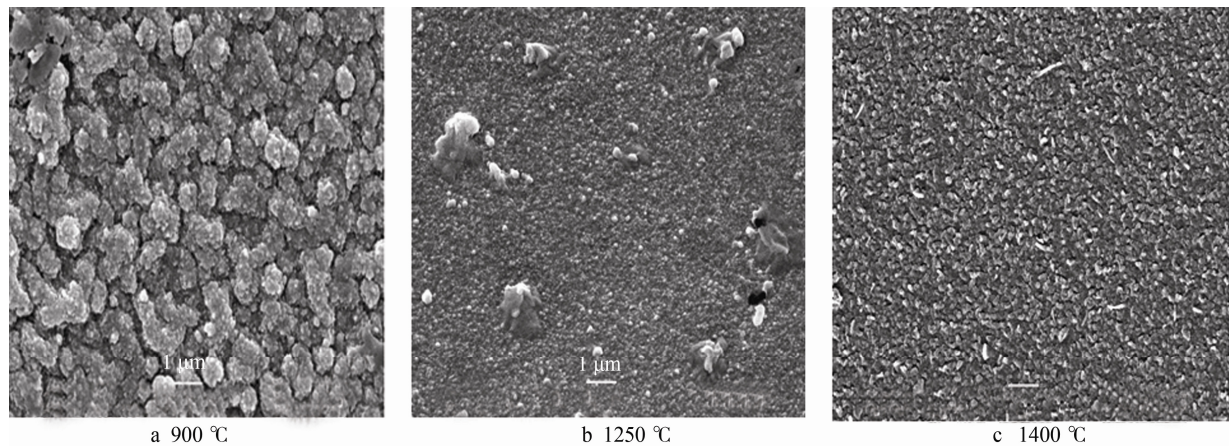


图 5 不同烧结温度的泡沫陶瓷 SEM 图
Fig.5 SEM photos of foam ceramic sintered at different temperatures

2.4 收缩率

表 1 为聚氨酯孔径和浸渍液配比对 SiC 泡沫陶瓷收缩率的影响。由表 1 可知，随着浸渍液配比的增加，孔径大小为 40 ppi 和 60 ppi 的含铍碳化硅泡沫陶瓷的线收缩率分别从 48.7%减小到 29.3%和从 34.2%减少到 26.2%，其孔径大小分别为 1~1.2 mm 和 0.5~0.8 mm，孔隙率为 70%~90%，密度为 0.25~0.5 g/cm³。同时，由于 PBeCS 本身的裂解收缩，使得含铍碳化硅泡沫陶瓷有较大的收缩率。因此通过选择孔径大小合适的聚氨酯和调节浸渍液配比可以得到所需的含铍碳化硅泡沫陶瓷。

表 1 聚氨酯孔径和浸渍液比对 SiC 泡沫陶瓷收缩率的影响
Tab.1 The influence on shrinkage of SiC foam ceramics with different impregnation concentration and Polyurethane diameter

聚氨酯 孔径	浸渍液配比 (<i>m</i> 二甲苯: <i>m</i> 先驱体)	体积 收缩率 /%	孔径大 小/mm	开孔率 /%	密度/ (g·cm ⁻³)
40	4:1	86.5	1~1.2	90	0.25
40	2:1	79.4	1~1.2	88	0.42
40	1:1	66.4	1~1.2	87	0.6
60	2:1	73.2	0.5~0.8	73	0.4
60	1:1	60.7	0.5~0.8	70	0.48

2.5 电磁性能

表 2 和表 3 分别为泡沫陶瓷去碳前后的元素含

量和 8~12 GHz 频率段的介电常数和介电损耗。由表 2 和表 3 可以看出，泡沫陶瓷经去碳处理后，C 的质量分数由 51.24%降低至 33.13%，而介电损耗由 0.52~0.82 降低至 2.20×10⁻³~4.80×10⁻³，表明自由碳的存在会影响泡沫陶瓷的透波性能，因此可以通过在空气中加热对泡沫陶瓷进行去碳处理，可以提高其透波性能。

表 2 泡沫陶瓷元素含量
Tab.2 Element content of foam ceramic %

Element	去碳前		去碳后	
	质量分数	原子数分数	质量分数	原子数分数
C K	51.24	70.97	33.13	51.01
Si K	48.71	28.92	63.18	44.42
Be	0.05	0.11	0.06	0.13
O	—	—	3.63	4.44

表 3 泡沫陶瓷的介电性能
Tab.3 The dielectric properties of foam ceramics

频段 /GHz	介电常数实部		介电损耗	
	未去碳	去碳	未去碳	去碳
8.2	3.84	3.82	0.72	4.80×10 ⁻³
9.5	5.62	3.80	0.82	4.20×10 ⁻³
10.3	5.62	3.82	0.82	3.00×10 ⁻³
11.7	5.62	3.83	0.82	2.20×10 ⁻³
12.2	5.62	3.82	0.52	3.00×10 ⁻³

2.6 导热性能

表 4 为含铍碳化硅陶瓷的热导率。由表 4 可知，

所制备的含铍碳化硅泡沫陶瓷热导率为 0.1~0.2 W/(m·K)。为了获得 PBeCS 转化的含铍碳化硅本身的导热性能,将含铍碳化硅泡沫陶瓷研磨细化后,压模成密度为 2.2 g/cm³、面积为 50 mm² 的小圆片,测得其导热率为 13~15 W/(m·K),低于工业 SiC 的热导率(45 W/(m·K))。由表 1 和表 2 及 XRD 孔检测结果可知,含铍碳化硅泡沫陶瓷结晶率较低,隙率高,且其铍含量比较低,从而导致该陶瓷的导热率较低^[17]。

表 4 碳化硅陶瓷的热导率

Tab.4 The thermal conductivity of silicon carbide ceramics

材料	密度/ (g·cm ⁻³)	热导率 (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	面积 /mm ²	测试 温度/℃
泡沫陶瓷	0.3	0.1~0.2	100	20
实心陶瓷	2.2	13~15	50	25

3 结论

1) 以 PBeCS 为先驱体,通过浸渍—涂覆—高温裂解可获得掺铍 SiC 泡沫陶瓷,开孔率为 70%~90%,密度为 0.25~0.6 g/cm³,热导率为 0.1~0.2 W/(m·K)。

2) 随着烧结温度的提高,泡沫陶瓷的结晶度提高。而随着浸渍浓度的增加,泡沫陶瓷的致密化程度增加。

3) 通过去碳处理,可以有效降低含铍碳化硅泡沫陶瓷的介电常数和介电损耗。

4) 在含铍碳化硅泡沫陶瓷中,Be 元素目前的作用主要体现在提高陶瓷产率。但由于泡沫陶瓷孔隙率较高,结晶率较低,且铍含量比较低,所以含铍碳化硅泡沫陶瓷的导热率较低。

参考文献

- [1] 靳洪允. 泡沫陶瓷材料的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2005(3): 33—36.
JIN Hong-yun. Development of Porous Ceramics[J]. Advanced Ceramics, 2005(3): 33—36.
- [2] 秦成娟, 王新生, 周文孝. 碳化硅陶瓷的研究进展[J]. 山东陶瓷, 2006(4): 17—19.
QIN Cheng-juan, WANG Xin-sheng, ZHOU Wen-xiao. Development of Silicon Carbide Ceramics[J]. Shandong Ceramics, 2006(4): 17—19.
- [3] 刘霞, 李洪, 高鑫, 等. 泡沫碳化硅陶瓷材料的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 11: 2520—2525.
LIU Xia, LI Hong, GAO Xin, et al. Research Progress of Foam SiC Ceramic Materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 11: 2520—2525.
- [4] 闫长海, 孟松鹤, 陈贵清, 等. 开孔金属泡沫的传热分析[J]. 功能材料, 2006(8): 1292—1294.
YAN Chang-hai, MENG Song-he, CHEN Gui-qing, et al. Heat Transfer Analysis for Open Cell Metallic Foams[J]. Journal of Functional Materials, 2006(8): 1292—1294.
- [5] 程聪, 张铎. 开孔泡沫金属换热性能的研究进展[J]. 化工机械, 2012(2): 131—134.
CHENG Cong, ZHANG Yi-fen. Tudy Progress in Porous Foam Metal Heat Transfer Performance[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2012(2): 131—134.
- [6] 段曦东, 李文芳, 周珊, 等. 含铍碳化硅陶瓷先驱体聚铍碳硅烷的合成[J]. 功能材料, 2012, 43(12): 1647—1650.
DUAN Xi-dong, LI Wen-fang, ZHOU Shan, et al. Synthesis of Precursor of SiC Ceramic Containig Beryllium[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(12): 1647—1650.
- [7] HUANG X Z, ZHOU S, CHENG Y. Synthesis and Ceramization of Polycarbosilane Containing Beryllium[J]. Journal of Central South University, 2014(1): 71—75.
- [8] SHE J H, DENG Z Y, DANIEL-DONI J, et al. Oxidation Bonding of Porous Silicon Carbide Ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(17): 3615—3622.
- [9] 朱新文, 江东亮, 谭寿洪. 碳化硅网眼多孔陶瓷的制备[J]. 无机材料学报, 2000, 15(6): 1055—1060.
ZHU Xing-wen, JIANG Dong-liang, TAN Shou-hong. Preparation of Silicon Carbide Reticulated Ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(6): 1055—1060.
- [10] 刘岩, 姚秀敏, 黄政仁, 等. 金属过滤器用高性能碳化硅泡沫陶瓷的制备[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(2): 107—112.
LIU Yan, YAO Xiu-min, HUANG Zheng-ren, et al. Preparation of High Performance Silicon Carbide Foam Ceramics for Filter of Molten Metal[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(2): 107—112.
- [11] LIU G, DAI P, WANG Y, et al. Fabrication of Wood-like Porous Silicon Carbide Ceramics Without Templates[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31(5): 847—854.
- [12] ZHU Xing-wen, JIANG Dong-liang, TAN Shou-hong. Preparation of Silicon Carbide Reticulated Porous Ceramics[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 323(1): 232—238.
- [13] MA Y, MA Q S, SUO J, et al. Low-temperature Fabrication and Characterization of Porous SiC Ceramics Using Silicone Resin as Binder[J]. Ceramics International, 2008, 34(2): 253—255.
- [14] CAO Liu-xu, CHEN Jian-xun, LIU Chun-xuan, et al. Ceramization Mechanism of Polycarbosilane Treated with High Temperature[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 01: 52—57.
- [15] 陆雪川, 陈立富, 李思维, 等. Fe 掺杂和热处理对 SiC 纤维微结构与电性能影响规律的研究[J]. 功能材料, 2014(7): 7125—7129.
LU Xue-chuan, CHEN Li-fu, LI Si-wei, et al. Effect of Iron Doping and Heat Treating on Specific Resistivity of SiC Fiber[J]. Journal of Functional Materials, 2014(7): 7125—7129.
- [16] 郭英奎. 聚碳硅烷热分解的 X 射线衍射分析[J]. 哈尔滨理工大学学报, 1999(5): 95—97.
GUO Ying-kui. An X-ray Investigation on Heat-decomposition of Polycarbosilane[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 1999(5): 95—97.
- [17] 刘春山, 朱明华. 高导热基片材料研究概况[J]. 陶瓷, 1989(5): 9—12.
LIU Chun-shan, ZHU Ming-hua. The Study on High Thermal Conductive Substrate Material[J]. Ceramics, 1989(5): 9—12.