



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103274693 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 04

(21) 申请号 201310229375. 0

(22) 申请日 2013. 06. 06

(71) 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

(72) 发明人 叶枫 刘强 刘仕超 杨海霞
侯赵平

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩未洙

(51) Int. Cl.

C04B 35/565 (2006. 01)

C04B 38/00 (2006. 01)

C04B 35/622 (2006. 01)

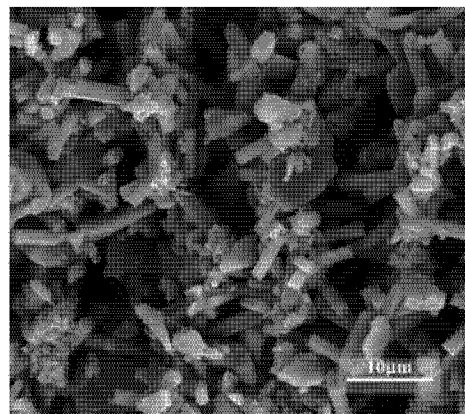
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷及其制备方法

(57) 摘要

一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷及其制备方法, 本发明涉及多孔碳化硅陶瓷及其制备方法。本发明要解决现有方法制备的多孔碳化硅陶瓷力学性能低、比表面积低的技术问题。该多孔碳化硅陶瓷由碳化硅粉体、烧结助剂、去离子水、分散剂、粘结剂和消泡剂制备; 方法: 一、制备浆料; 二、制备多孔碳化硅陶瓷生坯; 三、制备预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体; 四、制备钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷; 五、高温热处理。本发明制备的多孔陶瓷孔隙率可达 20vol%—82vol%, 孔径为 0. 1—300 μm ; 气孔率为 48vol% 时, 抗弯强度可达 63MPa; 孔壁中原位生长棒状碳化硅晶粒。本发明用于制备具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷。



1. 一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,其特征在于一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷以碳化硅粉体及烧结助剂为原料,采用冷冻浇注法成型,经干燥后烧结制备而成,在冷冻浇注的浆料中,按照体积百分比,碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体为 5 ~ 60%,去离子水为 95 ~ 40%;碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1: (0.001 ~ 0.03): (0.005 ~ 0.03): (0.001 ~ 0.01);碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体中烧结助剂的质量分数为 1 ~ 50%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,其特征在于所述的烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体质量的 1 ~ 5%;或者烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaCO_3 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaCO_3 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体质量的 1 ~ 5%;其中稀土氧化物为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Sm_2O_3 中的一种或几种按任意比例的组合。

3. 根据权利要求 1 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,其特征在于所述的分散剂为四甲基氢氧化铵或柠檬酸铵。

4. 根据权利要求 1 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,其特征在于所述的消泡剂为正丁醇或叔丁醇。

5. 根据权利要求 1 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,其特征在于所述的粘结剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛。

6. 制备权利要求 1 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的方法,其特征在于一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 ~ 25 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 5 ~ 60%,去离子水为 95 ~ 40%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1: (0.001 ~ 0.03): (0.005 ~ 0.03): (0.001 ~ 0.01);

步骤一中所述混合粉体中烧结助剂的质量分数为 1 ~ 50%;

步骤一中烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%;或者烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaCO_3 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaCO_3 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%;其中稀土氧化物为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Sm_2O_3 中的一种或几种按任意比例的组合;

步骤一中分散剂为四甲基氢氧化铵或柠檬酸铵;

步骤一中粘结剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛;

步骤一中消泡剂为正丁醇或叔丁醇;

二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 $-200^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 下凝固 3 ~ 60 分钟,再在温度为 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$,压强为 1 ~ 600Pa 的环境下冷冻干燥 1 ~ 4 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$,保温 10 ~ 360 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,

得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体；

四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中，充入惰性气体，控制升温速率为 $1 \sim 20^{\circ} \text{C/min}$ ，加热至 $1200 \sim 1500^{\circ} \text{C}$ ，保温 $0.5 \sim 4$ 小时，再随炉冷却，得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷；

五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中，充入压强为 $0.2 \sim 3 \text{MPa}$ 的高纯惰性气体，然后控制升温速率为 $1 \sim 20^{\circ} \text{C/min}$ ，升温至 $1700 \sim 1900^{\circ} \text{C}$ ，保温 $0.5 \sim 4$ 小时，再随炉冷却，得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷。

7. 根据权利要求 6 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法，其特征在于步骤一中碳化硅粉体的平均粒径为 $0.4 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求 6 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法，其特征在于步骤二中凝固方式采用均匀凝固或定向凝固方式。

9. 根据权利要求 6 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法，其特征在于步骤四中惰性气体为氮气或者氯气。

10. 根据权利要求 6 所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法，其特征在于步骤五中高纯惰性气体为高纯氮气或者高纯氦气。

一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多孔碳化硅陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] 多孔碳化硅陶瓷由于具有低密度、透过性好、比表面积大、耐高温、耐腐蚀、化学稳定性好以及抗氧化、抗热震性能好等优良性能,使其在分离装置、各种过滤器、催化剂载体、多孔电极、热交换器等诸多方面具有广泛的应用前景,并逐渐应用与冶金、化工、能源、环保及生物等领域。因此,关于多孔碳化硅陶瓷的制备成为目前多孔陶瓷领域研究的热点之一。

[0003] 目前,多孔碳化硅陶瓷的研究主要集中在制备方法的改进上,以实现是对孔隙率及孔隙结构的控制。目前已开发的方法主要有:粉末冶金法、添加造孔剂法、发泡剂法、以木材等生物模板经高温碳化后反应烧结法、有机泡沫塑料作为模板法,先驱体裂解法等。现有的多孔碳化硅陶瓷制备方法中,粉末冶金法工艺较为简单,但难以实现对孔隙率及孔径大小的设计,制备的多孔 SiC 陶瓷孔隙率一般为 20 ~ 50vol%; 添加造孔剂法是在制备过程中排除造孔剂以形成孔隙结构,虽然孔隙率及孔径在一定范围内可控,但同样难以制备高孔隙率的多孔碳化硅陶瓷,孔隙率一般在 50vol% 以下,此外,造孔剂的排除对环境不友好; 而发泡剂法中由于孔隙的形成依赖于发泡剂产生的气泡,不能实现对孔隙尺寸及形貌的有效控制; 采用生物模板法制备的多孔碳化硅陶,其孔隙结构由生物模板的结构控制,因此,难以获得重复性良好的多孔碳化硅产品; 有机泡沫塑料作为模板法制备的多孔碳化硅具有较大的孔径尺寸,不能满足多种场合的使用要求。利用聚碳硅烷作为前驱体能够在较低温度下制备多孔碳化硅陶瓷,但制备成本很高,产量低。因此,开发新的制备方法,更好地实现对多孔碳化硅陶瓷孔隙率及孔结构的有效控制尤为必要。

[0004] 碳化硅的烧结性能差,所制备的多孔碳化硅陶瓷的力学性能较低,严重限制了多孔碳化硅陶瓷的应用。孔壁结构对多孔碳化硅陶瓷的多方面性能具有较大的影响: 提高孔壁的致密度有利于增加其力学性能; 而合理改变孔壁结构可以获得具有不同比表面积的多孔碳化硅陶瓷,从而影响多孔碳化硅陶瓷的过滤效果及催化剂载体上催化剂的着附点。然而,对于多孔碳化硅的中孔壁结构的控制还缺乏研究。鉴于此,开发具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷,具有重要研究意义。

[0005] 近年来,冷冻浇注工艺做为制备多孔材料的新方法得到了极大的关注,该工艺可以实现对多孔材料的孔隙率及孔隙结构的有效控制。然而,采用此方法制备的多孔碳化硅陶瓷依然存在性能较低的缺点,其孔壁结构较为单一,一般是通过碳化硅颗粒的堆积及烧结来实现,因此难以达到致密化; 此外,由于碳化硅的高稳定性,在致密孔壁中原位生长出长棒状碳化硅晶粒,从而具有高比表面积的多孔碳化硅还未见文献报道,若这种结构的多孔碳化硅应用在过滤器及分离装置中,有望提高过滤和分离的效果,应用在催化剂载体上,增加了催化剂的着附点,提高催化效果,因此具有广阔的应用前景。

发明内容

[0006] 本发明要解决现有方法制备的多孔碳化硅陶瓷力学性能低、比表面积低的技术问题,而提供一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷及其制备方法。

[0007] 一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷以碳化硅粉体及烧结助剂为原料,采用冷冻浇注法成型,经干燥后烧结制备而成,在冷冻浇注的浆料中,按照体积百分比,碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体为 5 ~ 60%,去离子水为 95 ~ 40%;碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:(0.001 ~ 0.03):(0.005 ~ 0.03):(0.001 ~ 0.01);碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体中烧结助剂的质量分数为 1 ~ 50%。

[0008] 制备上述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的方法,其特征在于一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0009] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 ~ 25 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 5 ~ 60%,去离子水为 95 ~ 40%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:(0.001 ~ 0.03):(0.005 ~ 0.03):(0.001 ~ 0.01);

[0010] 步骤一中所述混合粉体中烧结助剂的质量分数为 1 ~ 50%;

[0011] 步骤一中烧结助剂为 Al_2O_3 、BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%;或者烧结助剂为 Al_2O_3 、 $BaCO_3$ 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 $BaCO_3$ 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%;其中稀土氧化物为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Sm_2O_3 中的一种或几种按任意比例的组合;

[0012] 步骤一中分散剂为四甲基氢氧化铵或柠檬酸铵;

[0013] 步骤一中粘结剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛;

[0014] 步骤一中消泡剂为正丁醇或叔丁醇;

[0015] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 $-200^{\circ}C \sim -10^{\circ}C$ 下凝固 3 ~ 60 分钟,再在温度为 $-10 \sim 40^{\circ}C$,压强为 1 ~ 600Pa 的环境下冷冻干燥 1 ~ 4 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0016] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $1 \sim 20^{\circ}C/min$,加热至 $800 \sim 1300^{\circ}C$,保温 10 ~ 360 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0017] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性气体,控制升温速率为 $1 \sim 20^{\circ}C/min$,加热至 $1200 \sim 1500^{\circ}C$,保温 0.5 ~ 4 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;

[0018] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.2 ~ 3MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $1 \sim 20^{\circ}C/min$,升温至 $1700 \sim 1900^{\circ}C$,保温 0.5 ~ 4 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷。

[0019] 步骤五中得到的多孔碳化硅陶瓷具有新型孔壁结构,孔壁中原位生长出长棒状碳化硅晶粒,其直径为 $1 \sim 5\mu m$,长径比为 2 ~ 5;多孔碳化硅陶瓷孔隙率可达 20vol% ~ 82vol%,孔径为 $0.1 \sim 300\mu m$;气孔率为 48vol% 时,抗弯强度可达 63MPa。

[0020] 本发明的有益效果是：

[0021] (1) 可以实现对多孔陶瓷孔隙率及孔径结构的有效控制,采用水基浆料制备多孔陶瓷,制备过程中无有害物质的产生,对环境友好。

[0022] (2) 本方法通过对多孔陶瓷坯体预氧化处理,然后在低温下 ($< 1500^{\circ}\text{C}$) 获得钡长石原位结合的多孔碳化硅材料,由于钡长石具有高熔点 (1780°C),使得多孔陶瓷能够满足高温使用要求。

[0023] (3) 本发明方法可以实现孔壁致密的多孔碳化硅陶瓷,实现了材料力学性能的提高;并且首次实现了长棒状碳化硅单晶在孔壁中的原位生长,形成新的多孔碳化硅孔壁结构,与由无规则形状的碳化硅颗粒组成的孔壁结构相比,提高了多孔碳化硅的比表面积。应用在过滤器及分离装置中,有望提高过滤和分离的效果;应用在催化剂载体上,增加了催化剂的着附点,提高催化效果,具有广阔的应用前景。

[0024] (4) 本发明中由于采用胶态成型工艺、无压或气压烧结,可以制备出复杂形状的多孔碳化硅产品,适合于批量生产。

[0025] 本发明制备的多孔碳化硅陶瓷可以通过调节冷冻浇注过程中的固相含量来控制材料气孔率的变化,提高浆料的固相含量,多孔碳化硅陶瓷的气孔率下降。通过调节冷冻温度及冷冻方式,可以控制多孔碳化硅陶瓷的孔径大小及孔隙结构,冷冻温度越低,凝固速率越大,孔径尺寸越小;采用定向凝固方式可以获得定向排列的孔隙结构。所得的多孔陶瓷气孔率可达 $20\text{vol}\% \sim 80\text{vol}\%$,孔径为 $0.1 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$;获得了致密的孔壁结构,并且孔壁中原位生长出长棒状碳化硅晶粒,其直径为 $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$,长径比为 $2 \sim 5$;所制备的多孔碳化硅陶瓷具有优异的力学性能,在孔隙率为 $48\text{vol}\%$ 时,抗弯强度可达 63MPa 。

[0026] 本发明用于制备具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷。

附图说明

[0027] 图 1 为实施例一步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷的 XRD 衍射谱图,其中“◆”代表 $\alpha\text{-SiC}$,”▲”代表钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷,图 2 为扫描电镜图;

[0028] 图 3 为实施例一制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的扫描电镜图,图 4 为气孔分布图。

具体实施方式

[0029] 本发明技术方案不局限于以下所列举的具体实施方式,还包括各具体实施方式之间的任意组合。

[0030] 具体实施方式一:本实施方式一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷以碳化硅粉体及烧结助剂为原料,采用冷冻浇注法成型,经干燥后烧结制备而成,在冷冻浇注的浆料中,按照体积百分比,碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体为 $5 \sim 60\%$,去离子水为 $95 \sim 40\%$;碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 $1:(0.001 \sim 0.03):(0.005 \sim 0.03):(0.001 \sim 0.01)$;碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体中烧结助剂的质量分数为 $1 \sim 50\%$ 。

[0031] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:所述的烧结助剂为 Al

Al_2O_3 、BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体质量的 1 ~ 5%; 或者烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaCO_3 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaCO_3 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为碳化硅粉体和烧结助剂的混合粉体质量的 1 ~ 5%; 其中稀土氧化物为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Sm_2O_3 中的一种或几种按任意比例的组合。其它与具体实施方式一相同。

[0032] 具体实施方式三: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 所述的分散剂为四甲基氢氧化铵或柠檬酸铵。其它与具体实施方式一相同。

[0033] 具体实施方式四: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 所述的消泡剂为正丁醇或叔丁醇。其它与具体实施方式一相同。

[0034] 具体实施方式五: 本实施方式与具体实施方式一不同的是: 所述的粘结剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛。其它与具体实施方式一相同。

[0035] 具体实施方式六: 制备具体实施方式五所述的一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0036] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 ~ 25 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 5 ~ 60%,去离子水为 95 ~ 40%; 混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1: (0.001 ~ 0.03): (0.005 ~ 0.03): (0.001 ~ 0.01);

[0037] 步骤一中所述混合粉体中烧结助剂的质量分数为 1 ~ 50%;

[0038] 步骤一中烧结助剂为 Al_2O_3 、BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%; 或者烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaCO_3 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaCO_3 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 1 ~ 5%; 其中稀土氧化物为 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Lu_2O_3 、 Eu_2O_3 、 CeO_2 和 Sm_2O_3 中的一种或几种按任意比例的组合;

[0039] 步骤一中分散剂为四甲基氢氧化铵或柠檬酸铵;

[0040] 步骤一中粘结剂为明胶、聚乙烯醇或聚乙烯醇缩丁醛;

[0041] 步骤一中消泡剂为正丁醇或叔丁醇;

[0042] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 $-200^\circ\text{C} \sim -10^\circ\text{C}$ 下凝固 3 ~ 60 分钟,再在温度为 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$,压强为 1 ~ 600Pa 的环境下冷冻干燥 1 ~ 4 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0043] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 $800 \sim 1300^\circ\text{C}$,保温 10 ~ 360 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0044] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性气体,控制升温速率为 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$,保温 0.5 ~ 4 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;

[0045] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.2 ~ 3MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $1 \sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 $1700 \sim 1900^\circ\text{C}$,保温 0.5 ~ 4 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷。

[0046] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式六不同的是：在于步骤一中碳化硅粉体的平均粒径为 0.4 ~ 100 μ m。其它与具体实施方式六相同。

[0047] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式六不同的是：步骤二中凝固方式采用均匀凝固或定压凝固方式。其它与具体实施方式六相同。

[0048] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式六不同的是：步骤四中惰性气体为氮气或者氩气。其它与具体实施方式六相同。

[0049] 具体实施方式十：本实施方式与具体实施方式六不同的是：步骤五中高纯惰性气体为高纯氮气或者高纯氩气。其它与具体实施方式六相同。

[0050] 采用以下实施例和对比实验验证本发明的有益效果：

[0051] 实施例一：

[0052] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法，具体是按照以下步骤制备的：

[0053] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合，得到混合粉体，再将混合粉体与去离子水混合，然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂，并加入碳化硅球进行球磨，控制球磨时间为 24 小时，得到分散均匀的浆料，其中，按照体积百分比，混合粉体为 30%，去离子水为 70%；混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001；

[0054] 其中，碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 4.2 μ m；混合粉体中烧结助剂的质量分数为 20%，烧结助剂为 Al_2O_3 、BaO 和稀土氧化物的混合，其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1，稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%，稀土氧化物为 Y_2O_3 ；分散剂为四甲基氢氧化铵；粘结剂为明胶；消泡剂为正丁醇；

[0055] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型，再脱气 30 分钟，得到样品，然后取出样品，在温度为 -70 $^{\circ}C$ 下凝固 10 分钟，再在温度为 40 $^{\circ}C$ ，压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天，获得多孔碳化硅陶瓷生坯；

[0056] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理，然后在空气中，控制升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ ，加热至 850 $^{\circ}C$ ，保温 120 分钟进行氧化处理，再随炉冷却，得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体；

[0057] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中，充入惰性气体，控制升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ ，加热至 1300 $^{\circ}C$ ，保温 1 小时，再随炉冷却，得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷；其中，惰性气体为氮气；

[0058] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中，充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体，然后控制升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ ，升温至 1800 $^{\circ}C$ ，保温 1 小时，再随炉冷却，得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷；其中，惰性气体为氮气。

[0059] 本实施例步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷的 XRD 衍射谱图如图 1 所示，其中“◆”代表 α -SiC，“▲”代表钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷，扫描电镜图如图 2 所示；本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的扫描电镜图如图 3 所示，气孔分布图如图 4 所示。

[0060] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 48.01%，其抗弯强度为 63MPa。

[0061] 实施例二：

[0062] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0063] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 30%,去离子水为 70%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001;

[0064] 其中,碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$;混合粉体中烧结助剂的质量分数为 20%,烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%,稀土氧化物为 Gd_2O_3 ;分散剂为四甲基氢氧化铵;粘结剂为明胶;消泡剂为正丁醇;

[0065] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟,再在温度为 40°C ,压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0066] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 850°C ,保温 120 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0067] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性气体,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 1300°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气;

[0068] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 1800°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气。

[0069] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 53v01%,其抗弯强度为 58MPa。

[0070] 实施例三:

[0071] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0072] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 30%,去离子水为 70%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001;

[0073] 其中,碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$;混合粉体中烧结助剂的质量分数为 20%,烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氮化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%,稀土氧化物为 Lu_2O_3 ;分散剂为四甲基氢氧化铵;粘结剂为明胶;消泡剂为正丁醇;

[0074] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟,再在温度为 40°C ,压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0075] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温

速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热至 850°C , 保温 120 分钟进行氧化处理, 再随炉冷却, 得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0076] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中, 充入惰性气体, 控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热至 1300°C , 保温 1 小时, 再随炉冷却, 得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷; 其中, 惰性气体为氮气;

[0077] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中, 充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体, 然后控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 1800°C , 保温 1 小时, 再随炉冷却, 得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷; 其中, 惰性气体为氮气。

[0078] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 52vol%, 其抗弯强度为 51MPa。

[0079] 实施例四:

[0080] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法, 具体是按照以下步骤制备的:

[0081] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合, 得到混合粉体, 再将混合粉体与去离子水混合, 然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂, 并加入碳化硅球进行球磨, 控制球磨时间为 24 小时, 得到分散均匀的浆料, 其中, 按照体积百分比, 混合粉体为 10%, 去离子水为 90%; 混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001;

[0082] 其中, 碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$; 混合粉体中烧结助剂的质量分数为 20%, 烧结助剂为 Al_2O_3 、BaO 和稀土氧化物的混合, 其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1, 稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%, 稀土氧化物为 Y_2O_3 ; 分散剂为四甲基氢氧化胺; 粘结剂为明胶; 消泡剂为正丁醇;

[0083] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型, 再脱气 30 分钟, 得到样品, 然后取出样品, 在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟, 再在温度为 40°C , 压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天, 获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0084] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理, 然后在空气中, 控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热至 850°C , 保温 120 分钟进行氧化处理, 再随炉冷却, 得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0085] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中, 充入惰性气体, 控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 加热至 1300°C , 保温 1 小时, 再随炉冷却, 得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷; 其中, 惰性气体为氮气;

[0086] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中, 充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体, 然后控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 1800°C , 保温 1 小时, 再随炉冷却, 得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷; 其中, 惰性气体为氮气。

[0087] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 78vol%, 其抗弯强度为 16MPa。

[0088] 实施例五:

[0089] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法, 具体是按照以下步骤制备的:

[0090] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合, 得到混合粉体, 再将混合粉体与去离子水混

合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 20%,去离子水为 80%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001;

[0091] 其中,碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$;混合粉体中烧结助剂的质量分数为 20%,烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%,稀土氧化物为 Y_2O_3 ;分散剂为四甲基氢氧化铵;粘结剂为明胶;消泡剂为正丁醇;

[0092] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟,再在温度为 40°C ,压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0093] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 850°C ,保温 120 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0094] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性气体,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 1300°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气;

[0095] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,升温至 1800°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气。

[0096] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 71vol%,其抗弯强度为 19MPa。

[0097] 实施例六:

[0098] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0099] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 30%,去离子水为 70%;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 1:0.006:0.01:0.001;

[0100] 其中,碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$;混合粉体中烧结助剂的质量分数为 10%,烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氧化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 1:1,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3%,稀土氧化物为 Y_2O_3 ;分散剂为四甲基氢氧化铵;粘结剂为明胶;消泡剂为正丁醇;

[0101] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟,再在温度为 40°C ,压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0102] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后在空气中,控制升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,加热至 850°C ,保温 120 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0103] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性

气体,控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,加热至 1300°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气;

[0104] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 1800°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气。

[0105] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 $62\text{vol}\%$,其抗弯强度为 2gMPa 。

[0106] 实施例七:

[0107] 本实施例一种具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的制备方法,具体是按照以下步骤制备的:

[0108] 一、将碳化硅粉体与烧结助剂混合,得到混合粉体,再将混合粉体与去离子水混合,然后加入分散剂、粘结剂和消泡剂,并加入碳化硅球进行球磨,控制球磨时间为 24 小时,得到分散均匀的浆料,其中,按照体积百分比,混合粉体为 10% ,去离子水为 90% ;混合粉体、分散剂、粘结剂和消泡剂的质量比为 $1:0.006:0.01:0.001$;

[0109] 其中,碳化硅粉体为市售产品平均粒径为 $4.2\mu\text{m}$;混合粉体中烧结助剂的质量分数为 10% ,烧结助剂为 Al_2O_3 、 BaO 和稀土氮化物的混合,其中 Al_2O_3 与 BaO 的物质的量之比为 $1:1$,稀土氧化物的质量为步骤一中混合粉体质量的 3% ,稀土氧化物为 Y_2O_3 ;分散剂为四甲基氢氧化胺;粘结剂为明胶;消泡剂为正丁醇;

[0110] 二、将步骤一得到的浆料倒入模具中浇注成型,再脱气 30 分钟,得到样品,然后取出样品,在温度为 -70°C 下凝固 10 分钟,再在温度为 40°C ,压强为 1Pa 的环境下冷冻干燥 2 天,获得多孔碳化硅陶瓷生坯;

[0111] 三、将步骤二得到的多孔碳化硅陶瓷生坯进行脱胶处理,然后征空气中,控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,加热至 850°C ,保温 120 分钟进行氧化处理,再随炉冷却,得到预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体;

[0112] 四、将步骤三得到的预氧化多孔碳化硅陶瓷坯体放入气氛热处理炉中,充入惰性气体,控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,加热至 1300°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气;

[0113] 五、将步骤四得到的钡长石原位结合的多孔碳化硅陶瓷放入气压烧结炉中,充入压强为 0.5MPa 的高纯惰性气体,然后控制升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温至 1800°C ,保温 1 小时,再随炉冷却,得到具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷;其中,惰性气体为氮气。

[0114] 本实施例制备的具有新型孔壁结构的多孔碳化硅陶瓷的孔隙率为 $82\text{vol}\%$,其抗弯强度为 gMPa 。

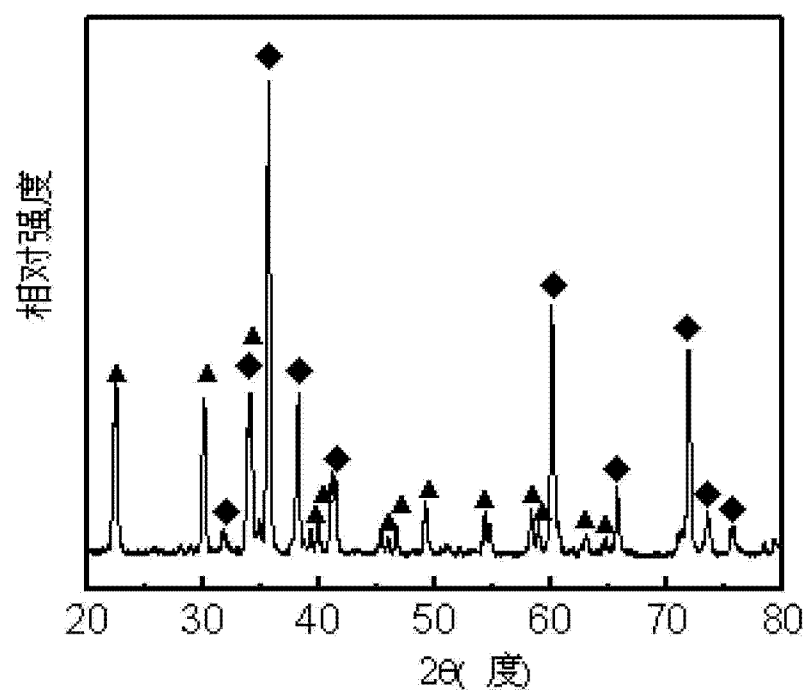


图 1

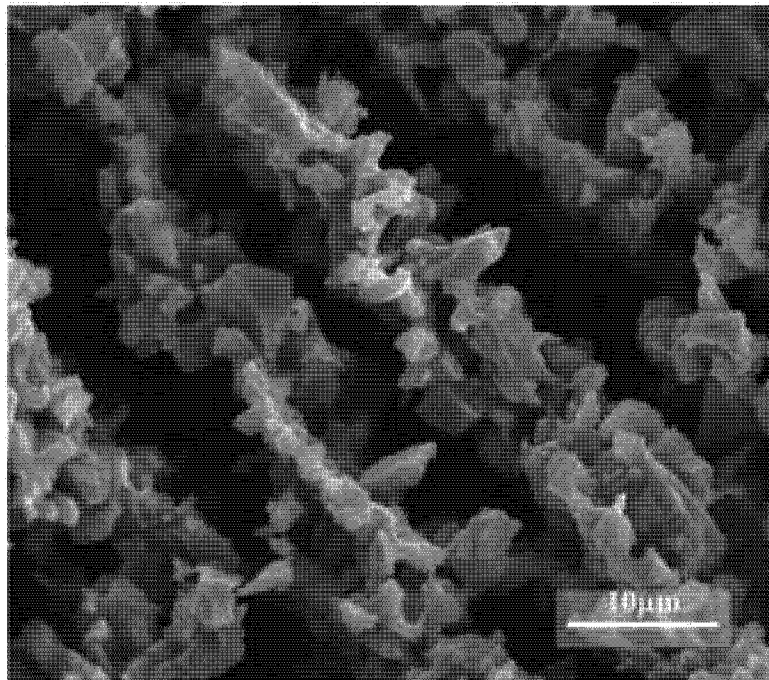


图 2

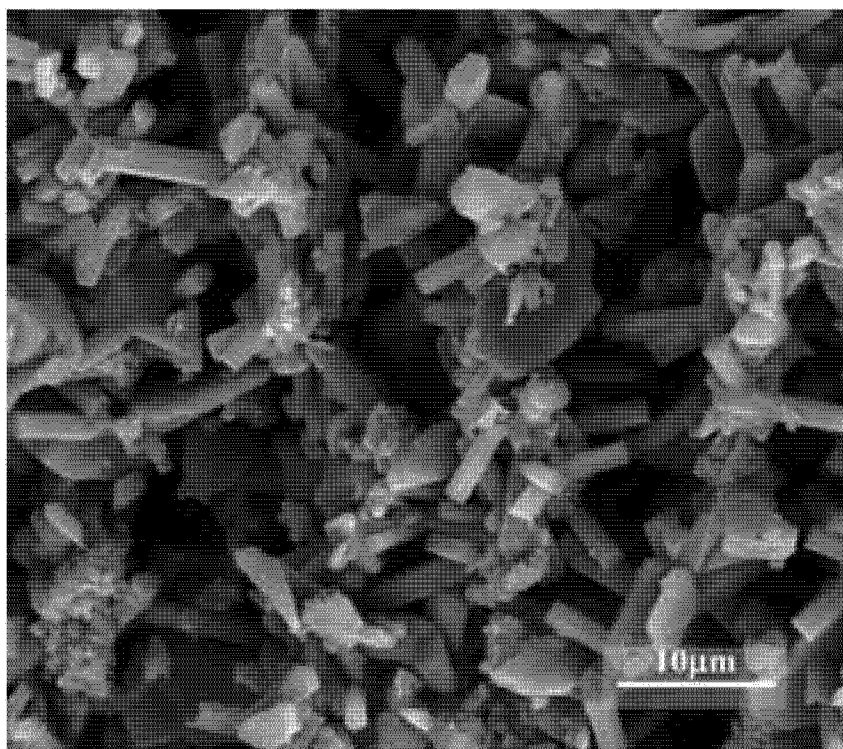


图 3

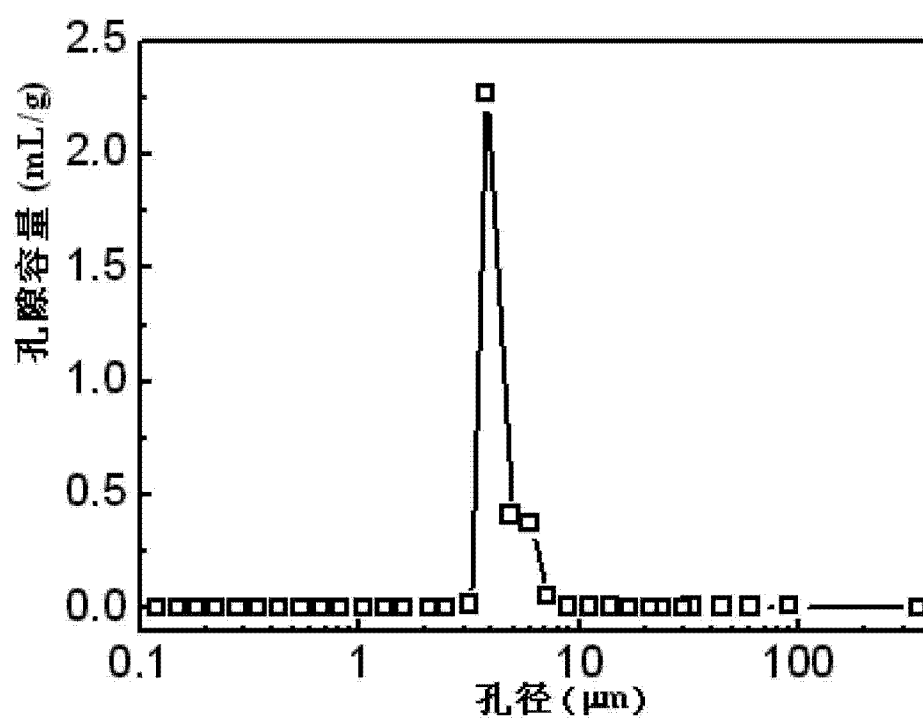


图 4