

分散剂反应直接凝固注模成型制备碳化硅陶瓷

干 科¹, 许 杰², 王 正³, 鲁毓钜¹, 王亚利¹, 杨金龙¹

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(3. 中北大学, 山西 太原 030051)

摘 要: 分散剂反应直接凝固注模成型是一种新型陶瓷胶态成型方法。通过分散剂反应失效, 实现碳化硅陶瓷悬浮体的原位固化。采用经碳酸铵 ((NH₄)₂CO₃) 化学处理的碳化硅粉体, 以质量分数 0.2% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 为分散剂制备悬浮体, 添加 2 vol% 的二乙酸甘油酯 (GDA) 作为固化剂, 高温下 GDA 水解出乙酸与分散剂 TMAH 发生酸碱中和反应, 使分散剂失去分散作用, 达到原位固化的效果。70 °C 固化得到的碳化硅坯体抗压强度为 1.13 MPa; 样品在 1950 °C 和 0.1 MPa 氩气气氛中无压烧结 2 h, 抗弯强度为 697 MPa。

关键词: 碳化硅; 化学处理; 直接凝固注模成型; 分散剂反应

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-022-05

碳化硅陶瓷作为一种富有潜力的新型陶瓷材料, 因其耐磨性能好、膨胀系数小, 并具有高硬度、高导热系数和优越的高温力学性能等特点, 被广泛的应用于石油化工、航天航空、激光、采矿、微电子、原子能等工业领域。但是由于碳化硅的高硬度, 对后期加工过程造成了一定的困难, 尤其是制备复杂形状的碳化硅陶瓷部件时, 工艺复杂且成本较高^[1-4]。

直接凝固注模成型 (DCC) 是由高固相含量的陶瓷悬浮体实现原位固化获得陶瓷坯体的成型过程, 可以制备近净尺寸复杂形状陶瓷部件; 具有固化均匀、有机添加剂少、陶瓷可靠性高等优点, 是成型复杂形状碳化硅陶瓷零部件的有效手段^[5, 6]。

高固相含量陶瓷悬浮体的制备过程中, 分散剂对陶瓷颗粒的分散性能起着极大的促进作用。大多数研究对于分散剂的分散效果和陶瓷悬浮体的流变性能比较关注^[7, 8]; 很少有研究报道分散剂失去作用后, 能使陶瓷悬浮体固化的现象。

通过分散剂反应失效直接凝固注模成型的方法, 实现碳化硅陶瓷悬浮体的原位固化。研究了分散剂对碳化硅悬浮体分散性能的影响, 固化剂对碳化硅悬浮体流变性能的影响, 温度对固化时间和坯体性能的影响, 阐述了分散剂反应失效的固化机理, 并对制备的碳化硅陶瓷样品的性能做了测试分析。

1 实 验

实验使用的原料包括: α -SiC 粉体 (99%, 0.5 μm , 9.62 m^2/g), 烧结助剂: Al₂O₃ 粉体 (99.3%, 0.39 μm)、Y₂O₃ 粉体 (99.9%, 0.33 μm); 分散剂: 质量分数 10% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 水溶液, 固化剂: 二乙酸甘油酯 (GDA); 以及碳酸铵 ((NH₄)₂CO₃) 和分析纯的氨水, 以上化学药品均为国药生产。

将碳化硅陶瓷粉体在 pH=10~11 的碳酸铵水溶液中浸泡、抽滤处理后, 用去离子水抽滤清洗至 pH=7~8, 再放入烘箱干燥 24 h。使用经化学处理的碳化硅陶瓷粉体和烧结助剂 (Al₂O₃、Y₂O₃)、分散剂、去离子水、氨水按一定比例混合球磨 24 h 得到碳化硅陶瓷悬浮体。悬浮体在真空下搅拌除气, 添加固化剂并搅拌均匀后注入模具, 放入不同温度下水浴加热一定时间, 之后脱模得到碳化硅固化坯体。坯体在 1950 °C 和 0.1 MPa 氩气气氛中烧结 2 h 得到烧结样品。

采用 Zeta 电位仪 (美国 Colloidal Dynamics 公司, CD-7020) 测试悬浮体的 Zeta 电位; 采用 X 射线光电子能谱仪 (英国赛默氏公司, 250XI) 对处理前后的碳化硅粉体进行 XPS 分析; 采用旋转式流变仪 (英国 Malvern 公司, KINEXUS) 对悬浮体的粘度进行测试; 采用万能试验机 (日本岛津, AG-2000A) 对碳化硅坯体 (直径 25 mm, 高度 25~30 mm) 的抗压强度、碳

收稿日期: 2017-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51572140)

作者简介: 干 科, 男, 1988 年生, 博士, 清华大学先进陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084, 电话: 010-62773817, E-mail: gank13@mails.tsinghua.edu.cn

化硅陶瓷(3 mm×4 mm×36 mm)的抗弯强度进行测试;陶瓷的相对密度采用阿基米德排水法进行测量;采用扫描电镜(德国蔡司, MERLIN VP)观察坯体及陶瓷的断面微观结构。

2 结果与分析

2.1 TMAH 对碳化硅悬浮体的影响

碳化硅陶瓷粉体在长期的使用过程中,暴露在空气中的颗粒表面容易被氧化,形成具有 Si-O 键的氧化层,导致粉体在溶剂中的分散受到阻碍;化学处理是减少颗粒表面氧化程度的有效手段,实验用碳酸铵溶液对碳化硅进行了表面改性^[9-11]。图 1 为处理前后碳化硅粉体的 XPS 图谱和 Si 2p 分峰拟合曲线。

从图 1b 中可以看到, Si 2p 在结合能 100.4 和 102.7 eV 处有 2 个峰出现。在 100.4 eV 处为的 SiC, 102.7 eV 处的为 SiO_xC_y 或 SiO₂。分峰前后粉体的 Si 和 O 原子利用分布列于表 1。从表中我们看到,未处理的碳化硅粉体 Si 2p 使用于 Si-C 和 Si-O 的比例分别为 88.7% 和 11.3%, 而处理后碳化硅粉体 Si 2p 在 Si-C 的使用占比明显升高至 90.3%, 而在 Si-O 的使用占比明显降低至 9.7%。分析结果说明,粉体表面化学处理能够有效降低粉体表面的氧化程度,为后续制备高固相含量、低粘度的碳化硅悬浮体提供了基础。

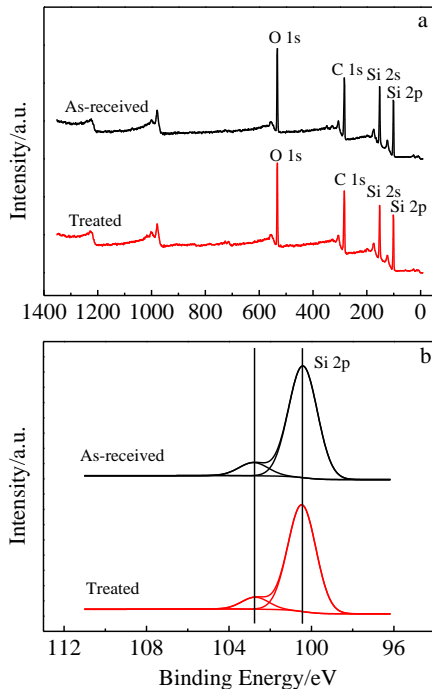


图 1 处理前后碳化硅粉体的 XPS 图谱和 Si 2p 分峰拟合曲线
Fig.1 XPS analysis of silicon carbide powders before and after treatment (a) and Si 2p core level spectrum (silicon carbide and oxycarbide) after curve fitting (b)

Zeta 电位是考察陶瓷颗粒在悬浮体中胶体行为的重要指标之一。图 2 为粉体处理对碳化硅陶瓷悬浮体 Zeta 电位随 pH 值的变化。从图 2 可以看出,未添加 TMAH 时,碳化硅粉体等电点为 pH=2, 而改性碳化硅粉体等电点为 pH=3; 在 pH=10~12 的碱性环境下,碳化硅悬浮体具有较高的 Zeta 电位约为 -20 mV, 经过化学处理后的改性碳化硅悬浮体 Zeta 电位约为 -40 mV; 说明化学处理改变了碳化硅的表面化学性质,并且可以有效的提高粉体在溶剂中的分散性。

同时,图 2 还给出了 TMAH 对碳化硅悬浮体 Zeta 电位的影响。在添加质量分数 0.2% 的 TMAH 后,在 pH=10~12 的碱性环境下,未经处理的碳化硅悬浮体 Zeta 电位约为 -30 mV, 并没有太大的提升; 经过化学处理的改性碳化硅悬浮体 Zeta 电位明显升高至 -55 mV, 说明分散剂能够更好的吸附在碳化硅颗粒表面,而不是具有 Si-O 键的颗粒表面。同时,更高的 Zeta 电位,可以使碳化硅颗粒具有更强的静电排斥力,使悬浮体具有更好的分散性能。所以,我们使用改性碳化硅粉体制备悬浮体,并使用四甲基氢氧化铵(TMAH)作为分散剂。

图 3 为分散剂添加量对碳化硅悬浮体 Zeta 电位和粘度的影响。从图 3 中可以看出,随着分散剂的添加量增大,悬浮体的 Zeta 电位增大,粘度减小; 当分散剂添加量为 0.2% 时,悬浮体具有最大的 Zeta 电位约

表 1 处理前后碳化硅粉体 Si 和 O 原子利用分布

Peaks	Binding energy/eV	Assignment/%		Matter
		Untreated	Treated	
Si 2p	100.4	88.7	90.3	SiC
Si 2p	102.7	11.3	9.7	SiO _x C _y /SiO ₂
O 1s	532.4	-	-	SiO ₂

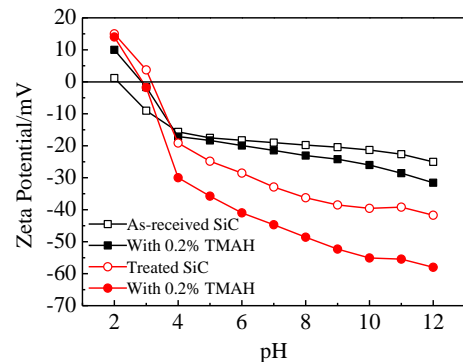


图 2 粉体处理及 TMAH 对 10 vol% 的 SiC 悬浮体 Zeta 电位影响
Fig.2 Effect of dispersant and powder treatment on Zeta potential of 10 vol% SiC suspension

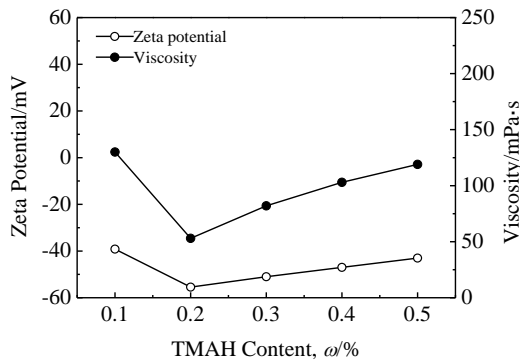


图 3 TMAH 添加量对 35 vol% 的 SiC 悬浮体 Zeta 电位和粘度影响

Fig.3 Effect of concentration of TMAH on Zeta potential and viscosity of 35 vol% SiC suspension

为-55 mV，和最小的粘度约为 50 mPa s。当分散剂添加量继续增大时，Zeta 电位逐渐下降，粘度逐渐升高。这是由于，TMAH 在 0.2% 时达到吸附饱和，继续添加会造成悬浮体离子强度的增加，从而导致 Zeta 电位的下降和粘度的升高。所以，实验选取 0.2%（基于碳化硅粉体的质量）的 TMAH 进行悬浮体的制备。

2.2 温度对碳化硅悬浮体性能的影响及固化机理

图 4 为温度对添加 2 vol%（基于碳化硅悬浮体的体积）GDA 的碳化硅悬浮体粘度的影响，实验使用的碳化硅悬浮体体积分数为 52%，pH 值为 10~11。从图 4 中可看出，在 25 °C 下悬浮体粘度略微升高，在持续 1 h 后粘度约为 3 Pa s；而在 60 °C 下，悬浮体的粘度在 30 min 内迅速升高至 20 Pa s，加热 1 h 后粘度达到最高的 24 Pa s。这样的高粘度，足以使碳化硅陶瓷悬浮体达到原位固化的效果。

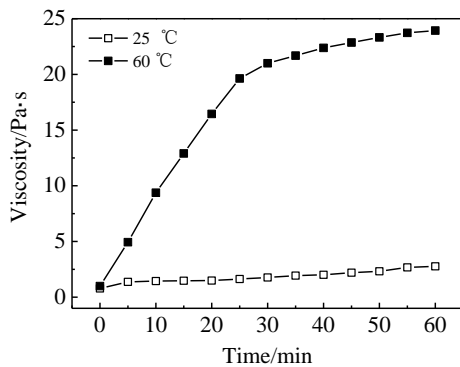
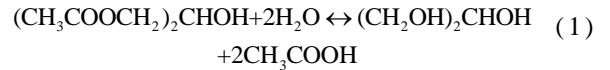


图 4 温度对添加 2 vol% GDA 的 SiC 悬浮体粘度影响

Fig.4 Effect of coagulation temperature on viscosity of SiC suspension with 2 vol% GDA

为了分析悬浮体的固化机理，我们研究了碳化硅悬浮体 pH 值及 Zeta 电位在 60 °C 下随时间的变化，如图 5 所示。从图 5 中我们可以看到，在 60 °C 下悬浮体的 pH 值从 10.8 下降至 9.7，这是由于二乙酸甘油酯是一种弱酸酯，在高温下会发生水解反应，水解释放的乙酸导致 pH 值下降。二乙酸甘油酯的水解反应式，如公式（1）所示：



如图 5 所示，悬浮体的 Zeta 电位也随时间下降，从约-55 mV 下降至-30 mV；相比图 1 中，在 pH=10，添加分散剂的碳化硅悬浮体-55 mV 的 Zeta 电位也有所下降，这是由于分散剂四甲基氢氧化铵是强碱性试剂，二乙酸甘油酯释放的乙酸会逐渐与四甲基氢氧化铵发生酸碱中和反应，导致四甲基氢氧化铵的吸附量减少，悬浮体的电位逐渐向未添加分散剂的悬浮体电位偏移。乙酸与四甲基氢氧化铵的反应式，如公式(2)所示：



由此，我们可以推断，导致碳化硅悬浮体原位固化的机理是，固化剂二乙酸甘油酯在高温下发生水解反应，水解出的乙酸与分散剂四甲基氢氧化铵发生酸碱中和反应，导致悬浮体的 Zeta 电位偏移；同时，悬浮体失去分散剂的分散作用，颗粒失去稳定，最终实现悬浮体的原位固化。

2.3 碳化硅陶瓷的性能

表 2 所示为固化温度对固化时间及坯体和陶瓷性能的影响。随着固化温度的升高，固化时间逐渐缩短，湿坯抗压强度逐渐升高。这是由于温度的升高，促进二乙酸甘油酯的水解反应，释放乙酸的速度加快导致的。当固化温度为 70 °C 时，固化时间为 15 min，湿坯抗压强度最高为 1.13 MPa。当固化温度为 60 °C 时，

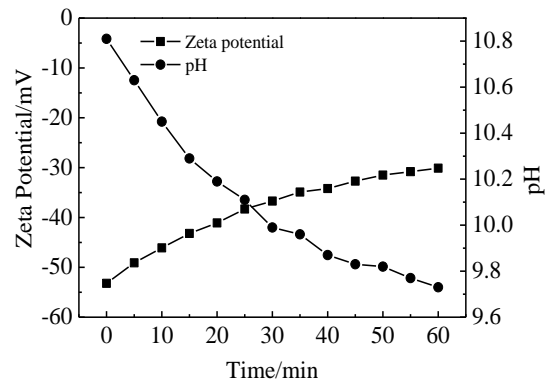


图 5 60 °C 下 SiC 悬浮体 pH 值及 Zeta 电位变化

Fig.5 pH value and Zeta potential of SiC suspension at 60 °C

碳化硅陶瓷具有最高的抗弯强度为 697 MPa, 说明碳化硅悬浮体的固化温度控制在 60 °C 更合适, 固化温度不宜过高, 速度不宜过快, 较快的固化过程可能导致悬浮体内部固化不均匀, 并最终导致陶瓷的性能有所下降。

图 6 所示为碳化硅坯体及陶瓷的微观结构。从图 6a 中可以看到, 通过分散剂反应失效固化的碳化硅坯体结构均匀, 没有明显的气孔和缺陷存在。从图 6b 中能看到碳化硅陶瓷的结构致密, 晶粒大小为 1~2 μm ; 由于添加了 Al_2O_3 、 Y_2O_3 作为烧结助剂, 碳化硅晶粒表现为沿晶断裂。

表 2 固化温度对固化时间及坯体和陶瓷性能的影响

Table 2 Effect of coagulation temperature on coagulation time and properties of green bodies and ceramics

Temperature/°C	Time/min	Compression strength/MPa	Flexural strength/MPa
50	30	0.89	610
60	20	1.07	697
70	15	1.13	693

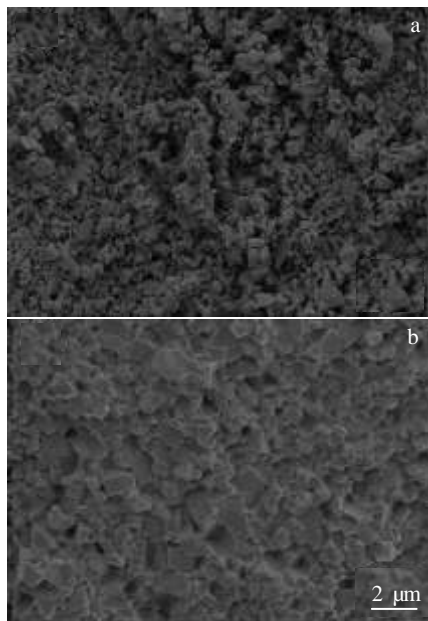


图 6 SiC 坯体及陶瓷的微观结构

Fig.6 Microstructures of SiC green body (a) and sintering ceramic (b)

3 结 论

1) 使用碳酸铵溶液对碳化硅粉体进行化学处理, 可以有效的提高碳化硅悬浮体的 Zeta 电位。使用改性后的碳化硅粉体, 添加质量分数 0.2% 的四甲基氢氧化铵时悬浮体具有良好的分散性和流变性能。

2) 采用二乙酸甘油酯作为固化剂, 在 60 °C 下二乙酸甘油酯水解释放乙酸, 乙酸与分散剂四甲基氢氧化铵发生酸碱中和反应, 导致悬浮体失去分散作用, 可以在 30 min 内实现碳化硅悬浮体的原位固化。

3) 通过分散剂反应失效直接凝固注模成型的碳化硅坯体结构均匀, 抗压强度为 1.13 MPa; 制备的碳化硅陶瓷结构致密, 抗弯强度为 697 MPa。

参考文献 References

- [1] Gasady J B, Johnson R W. *Solid-State Electronics*[J], 1996, 39(10): 1409
- [2] Anthony G Evans. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1990, 73(2): 187
- [3] Edwards D P, Muddle B C, Cheng Yibing *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1995, 15(5): 415
- [4] Zhang Jingxian, Jiang Dongliang, Lin Qingling *et al.* *Materials and Design*[J], 2015, 65: 12
- [5] Gauckler L J, Graule T J, Badder F. *Materials Chemistry and Physics*[J], 1999, 61(1): 78
- [6] Si Wenjie, Thomas J Graule, Felix H Badder *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1999, 82(5): 1129
- [7] Zhang Yongheng, Jon Binner. *Ceramics International*[J], 2008, 34(6): 1381
- [8] Zurcher S, Graule T. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2005, 25(6): 863
- [9] Liu Xuejian, Huang Liping, Xu Xin *et al.* *Journal of Materials Science Letters*[J], 2000, 19(3): 177
- [10] Huang Qiang, Gu Mingyuan, Sun Kang *et al.* *Ceramics International*[J], 2002, 28(7): 747
- [11] Yoko Fukada, Patrick S Nicholson. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24(1): 17

Direct Coagulation Casting of Silicon Carbide Ceramics via Dispersant Reaction

Gan Ke¹, Xu Jie², Wang Zheng³, Lu Yuju¹, Wang Yali¹, Yang Jinlong¹

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(3. North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Direct coagulation casting via dispersant reaction is a novel colloidal forming method for ceramics. The well disperse silicon carbide suspension can be coagulated in-situ by DCC via dispersant reaction. Silicon carbide suspension was prepared using surface chemical treatment powder. Ammonium carbonate ((NH₄)₂CO₃) was used to leach the silicon carbide powder. Tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) with content of 0.2 wt% was used as dispersant. 2 vol% glycerol diacetate (GDA) was added as coagulation agent. Tetramethyl ammonium hydroxide reacted with acetic acid which hydrolyzed from glycerol diacetate at elevated temperature, and then desorbed from silicon carbide particles. Zeta potential of suspension decreased due to desorption of dispersant, and the suspension coagulated in-situ from the instability of the silicon carbide particle. The silicon carbide green body with compressive strength of 1.13 MPa was coagulated at 70 °C. The silicon carbide ceramic with flexural strength of 697 MPa was pressureless sintered at 1950 °C for 2 h under 0.1 MPa argon atmosphere.

Key words: silicon carbide; chemical treatment; direct coagulation casting; dispersant reaction

Corresponding author: Yang Jinlong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62773817, E-mail: jlyang@mail.tsinghua.edu.cn