

文章编号: 1000-324X(2003)06-1205-05

## 硅溶胶 - 凝胶化反应在陶瓷胶态成型中的应用

罗杰盛<sup>1</sup>, 谢志鹏<sup>1</sup>, 马景陶<sup>1</sup>, 黄勇<sup>1</sup>, 程一兵<sup>2</sup>

(1. 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084;

2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800 Australia)

**摘 要:** 研究了一种新的凝胶成型工艺, 将硅溶胶 - 凝胶特性成功运用于陶瓷部件胶态成型. 该成型过程是正硅酸乙酯 (TEOS) 在强碱性条件下水解得到硅溶胶, 硅溶胶通过凝胶化反应生成 Si-O-Si 网络空间结构的凝胶, 进而固定悬浮体中陶瓷颗粒形成陶瓷坯体. 运用该方法成型得到的坯体具有较高的强度, 均匀的显微结构. 此外, 该方法具有毒性低, 固化速度快等优点.

**关键词:** 陶瓷; 胶态成型; 硅溶胶; 正硅酸乙酯

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

### 1 引言

近十年来, 陶瓷粉末胶态成型技术得到广泛的研究与重视, 陆续出现了数种用于高性能陶瓷的近净尺寸成型工艺, 利用这些工艺, 可以近净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件, 而且可以显著减少成型坯体内相组成与密度分布的不均匀性, 从而提高材料力学性能和可靠性<sup>[1,2]</sup>. 然而, 这些成型技术也暴露出一些明显的问题. 如直接凝固成型 (Direct coagulation casting, DCC) 成型工艺比较适合等电点 (IEP) 在 9 左右的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷, 对等电点较低的工业  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiC}$  粉成型比较困难<sup>[3]</sup>. 凝胶注模成型 (Gelcasting) 对陶瓷粉末的适应性比较强, 并可获得较高的素坯强度<sup>[4]</sup>. 但凝固过程素坯表面受氧阻聚易产生裂纹和剥落, 此外, 目前广泛使用的有机单体丙烯酰胺具有一定毒性, 对人体健康和环境保护不利<sup>[5]</sup>.

近几年, 低毒性的琼脂糖、明胶和海藻酸钠的凝胶特性也被用于胶态成型. 在我们以前的研究<sup>[6~8]</sup>中报道了利用琼脂糖、明胶和海藻酸钠对异性部件成型原理与工艺过程.

本研究工作是基于硅酸的无定形混合物以胶体粒子状态分散在水中形成的硅溶胶, 当 pH 达到其等电点, 或有盐类存在, 或升高温度时, 硅溶胶就凝聚成固体, 从而形成具有 Si-O-Si 网络空间结构的硅凝胶. 硅溶胶的这一凝胶特性在许多工业上得到应用<sup>[9]</sup>.

本研究提出将硅溶胶的凝胶特性运用于陶瓷胶态成型中. 在强碱性条件下水解正硅酸乙酯 (TEOS) 可得硅溶胶, 利用这一硅溶胶与陶瓷粉料混和制备得到浆料, 通过硅溶胶 - 凝胶化反应生成的 Si-O-Si 网络空间结构从而实现浆料的固化. 采用此工艺可制备出具有一定强度和微观结构均匀的陶瓷坯体.

收稿日期: 2002-11-04, 收到修改稿日期: 2003-01-22

基金项目: 973 重大基础研究项目 (G2000067204-01); 国家自然科学基金两地基金 (Grant 50140120423)

作者简介: 罗杰盛 (1979-), 男, 硕士研究生. E-mail: luojsh02@mails.tsinghua.edu.cn

## 2 实验

### 2.1 原料

实验所用的陶瓷粉料为氧化铝和氧化锆混合粉料, 其化学组成如表 1 所示. 陶瓷粉料中除了氧化铝和氧化锆粉外, 还有多种烧结助剂, 粉料中还含有一定量的杂质离子. 正硅酸乙酯为北京益利精细化学品有限公司出品.

表 1 陶瓷粉料的组成 (wt%)

Table 1 Composition of the ceramic powder (wt%)

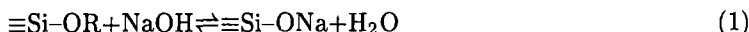
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HfO <sub>2</sub>
>72.39	12.85	6.74	2.32	1.68	1.54	1.24	0.70	0.38

### 2.2 分析方法

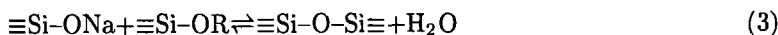
粉料的 Zeta 电位测定采用美国 Brookhaven 公司生产的 Zetaplus 电位仪, 测试方法为电泳光散射法 (electrophoretic light scattering, 简称 ELS). 采用适当浓度的氢氧化钠和盐酸来调节 pH 值. 陶瓷粉 / 硅溶胶悬浮体的流变性测试是德国 Physica 科学仪器有限公司制造的高级扩展式旋转粘度计. 粉体粒度的检测是采用美国 Brookhaven 仪器公司的 BI-XDC 粒度分析仪, 测试方法为 X 射线离心沉降法. 采用三点弯曲法测量素坯的抗弯强度. 试条尺寸为 5mm×6mm×42mm, 跨距为 30mm, 加载速度为 0.2mm/min. 采用日本 Hitachi 仪器公司制造的扫描电镜 (SEM) 观察坯体材料断口以及坯体表面的显微结构.

### 2.3 凝胶成型原理

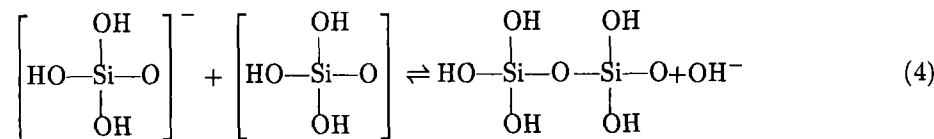
正硅酸乙酯在碱性溶液中的水解反应可简化为如下:



上述反应历程中: (1) 与 NaOH 反应; (2) 生成硅醇 (Si—OH) 的反应; 伴随水解反应的发生, 同时发生聚合反应导致缩合, 缩合反应如下:



在一定条件下, 正硅酸乙酯在 NaOH 溶液中发生水解缩合反应, 得到硅酸的无定形物以胶体粒子分散在溶液中, 即硅溶胶. 这样制备得到的硅溶胶中主要存在的为 Na(H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub>), 因此实际在溶液中存在的为负离子 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup>, 负离子 H<sub>3</sub>SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和原硅酸之间发生氧连反应, 生成硅酸的二聚体, 反应如下:



硅酸二聚体又可进一步形成硅酸三聚体, 硅酸多聚体. 尚未发生缩聚位置上的硅原子仍带有 1~3 个 OH, 硅酸多聚体再通过 -OH 的缩聚反应, 最终会无规则地连续形成三维网络状结构的具有固态特征的凝胶体系. 图 1 所示为有分散介质连续分散在网络结构中的 SiO<sub>2</sub> 凝胶体系.

### 2.4 成型工艺过程

图 2 示出了该成型工艺过程, 首先将一定比例的正硅酸乙酯和一定浓度 NaOH 溶液混和, 在机械搅拌作用下将正硅酸乙酯在室温下水解, 老化使正硅酸乙酯充分水解, 所得溶

液中通过机械搅拌加入陶瓷粉料, 混和均匀, 得到分散性和流动性较好的浆料. 把浆料迅速注入模具中, 在室温下, 硅溶胶发生凝胶化反应, 使浆料迅速固化成为所需形状的陶瓷坯体.

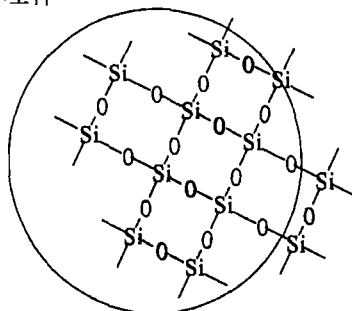


图 1  $\text{SiO}_2$  凝胶体系结构示意图

Fig. 1 Sketch of  $\text{SiO}_2$  gel structure

### 3 结果和讨论

#### 3.1 NaOH 溶液浓度对成型工艺的影响

按照图 2 所示的工艺过程, 考察不同 pH 值的 NaOH 溶液水解正硅酸乙酯对成型工艺过程的影响, 实验结果如表 2 所示. 当 pH 值偏低时 ( $\text{pH}=11.7$ ), 正硅酸乙酯水解较慢, 因为正硅酸乙酯的水解不充分, 凝胶化反应不能得到完整的网络结构, 成型得到的坯体强度较低; 而 pH 偏高时 ( $\text{pH}=13.1$ ), 正硅酸乙酯水解反应过于剧烈, 水解过程

中生成了  $\text{SiO}_2$  小球悬浮于溶液中, 得到絮状沉淀, 无法得到适合用于陶瓷胶态成型的硅溶胶. 当 pH 值在 12.8 左右时, 制备得到的硅溶胶适合于陶瓷胶态成型, 能得到较好素坯.

表 2 NaOH 溶液浓度对成型工艺的影响

Table 2 Effect of the concentration of NaOH solution on the forming process

pH of NaOH solution	NaOH solution/mL	TEOS/mL	DC3005/ $\mu\text{L}$	Powders/g	Properties of green body
11.7	14	6	100	50	Poor
12.3	14	6	100	50	Good
12.8	14	6	100	50	Excellent
13.1	14	6	—	—	—

#### 3.2 陶瓷浆料的分散性

图 3 是陶瓷粉料在含不同分散剂的硅溶胶的 Zeta 电位随 pH 值变化的曲线. 从图中可以看出, 不同分散剂的加入使悬浮体的等电点向酸性方向发生偏移. 根据 DLVO 理论, 分散剂的加入改变了悬浮体中陶瓷颗粒的表面电荷, 进而影响了等电点和 Zeta 电位. 在所研究的四种代表性分散剂中, 与柠檬酸铵, 四甲基氢氧化铵和 DOLAPIX PC 33 相比, 在强碱性条件下, 分散剂 DC-3005 对硅溶胶中陶瓷粉体的 Zeta 电位绝对值影响较大, 使得陶瓷粉体的等电点由 3.20 变到 2.23, Zeta 电位的绝对值由原来的 31mV 增加到 41mV (在  $\text{pH}=10$  处). 通常 Zeta 电位的绝对值越大, 陶瓷分散的越好. 因此, 与其他分散剂相比, 分散剂 DC-3005

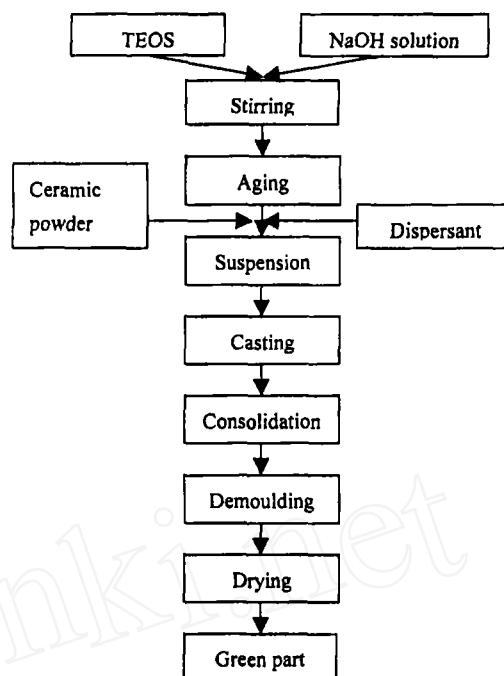


图 2 固化成型流程图

Fig. 2 Flow chart of the forming process

分散效果最好。

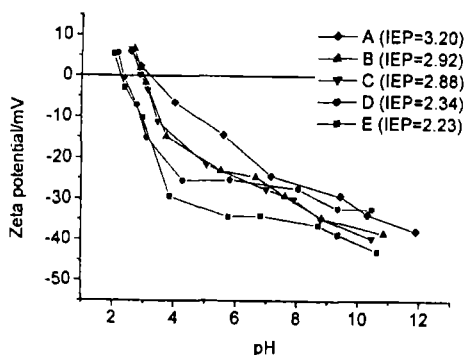


图 3 陶瓷悬浮体的 Zeta-pH 图

Fig. 3 Zeta potential of the ceramic suspension versus pH

In silica sol (A); In silica sol with dispersant Tri-Ammonium citrate (B); TMAH (C); DOLAPIX PC 33(D); DC-3005 (E)

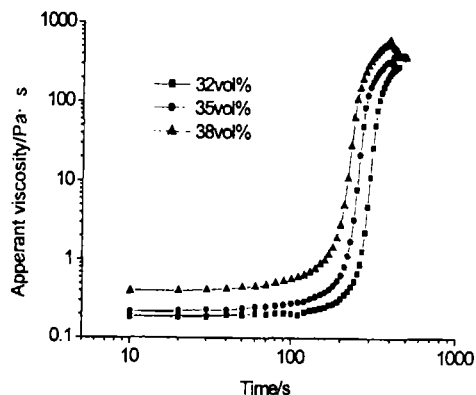


图 4 不同固相体积分数的浆料粘度随时间的变化曲线

Fig. 4 Viscosity of the suspension with different solids loading versus gelling time

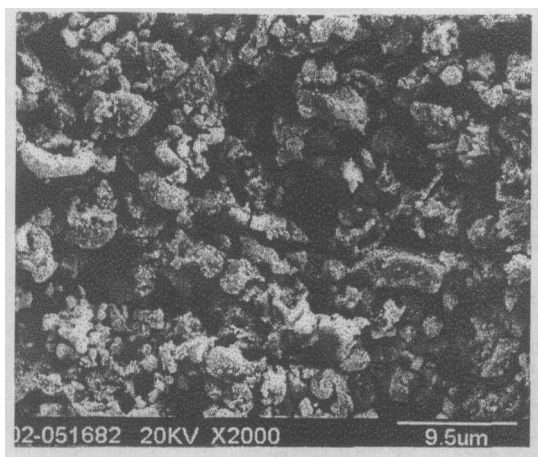


图 5 素坯的显微结构 (SEM)

Fig. 5 Microstructure of the green body

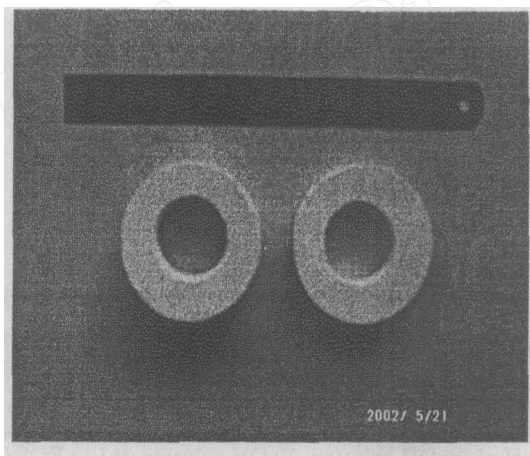


图 6 成型所得陶瓷素坯

Fig. 6 Green parts made by this forming method

### 3.3 陶瓷悬浮体的固化及影响固化的因素

图 4 为不同体积分数的陶瓷粉 / 硅溶胶悬浮体粘度随时间变化的曲线, 不同体积分数的陶瓷粉 / 硅溶胶悬浮体在室温下, 较短时间内粘度剧增, 浆料从而固化. 不同固相体积分数的浆料粘度均在 100s 左右开始增大, 在 300s 左右浆料的粘度开始迅速增大, 在 600s 左右浆料粘度增大到约 1000Pa·s, 浆料固化. 不同固相体积分数的浆料固化时间和速度不完全相同, 随固相体积分数增大, 浆料的起始粘度增大, 浆料粘度在较短时间内迅速增大.

按照图 2 所示的工艺过程, 考察了不同的固化温度对成型工艺过程的影响, 结果如表 3 所示. 实验结果发现, 在低于室温 (0 和 10°C) 的条件下固化得到的坯体存在明显的裂纹, 强度较低. 而固化温度在 25°C 时, 浆料固化速度快, 得到的素坯无裂纹, 强度较高, 成型得到完好的坯体.

### 3.4 坯体强度和显微结构

图 5 给出了陶瓷素坯的显微形貌. 从照片中可以看出, 坯体具有较好的显微结构, 颗粒

分布均匀, 孔洞较少. 陶瓷颗粒填充在硅凝胶网络结构中, 通过形成的硅凝胶的强度使得坯体具有一定的强度. 干燥后的坯体抗弯强度可达到 5MPa. 这一抗弯强度可满足一般的后续机械加工要求. 通过本成型方法可得到表面光洁的陶瓷坯体. 图 6 示出该方法成型得到的陶瓷素坯环.

表 3 固化温度对成型坯体的影响

Table 3 Effect of temperature on the forming body

Silica sol/mL	Powders/g	Gelation temperature/°C	Surface of the green body
20	50	0	Many cracks
20	50	10	Some cracks
20	50	25	No cracks

#### 4 结论

在强碱性 (pH=12.8) 条件水解正硅酸乙酯可制备得到硅溶胶. 将氧化铝与氧化锆的混和陶瓷粉料分散于硅溶胶中, 通过硅溶胶的凝胶反应, 使悬浮体在室温下迅速固化. 利用这一成型方法可以得到强度较高且显微结构均匀的陶瓷素坯.

#### 参考文献

- [1] Omatete O O, Janney M A, Strehlow P A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70** (10): 1641-1649.
- [2] Graule T Jm, Badder F H, Guackler L J. *cfi/ber DKG.*, 1994, **71** (6): 317-323.
- [3] Omatete O O, Janney M A, Numm S D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17** (2): 407-413.
- [4] Nunn S D, Kirby G H. *Ceram. Eng. Sci. Pro.*, 1996, **17** (3): 210-213.
- [5] Janney M A, Omatete O O, Walls C A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 581-591.
- [6] 谢志鹏, 杨金龙, 陈亚丽等 (XIE Zhi-Peng, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, **26** (1): 16-21.
- [7] Chen Y L, Xie Z P, Yang J L, et al. *J. Eur. Ceram Soc.*, 1998, **19**: 271-275.
- [8] Jia Y, Yoshinori Kanno, Xie Z P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **74** (1): 29-36.
- [9] Freidenberg A S, Khvorov N V. *Refractories (English translation of Ogneupory)*, 1990, **30** (9-10): 614-617.

#### Application of Silica Sol-Gel in Colloidal Forming of Ceramics

LUO Jie-Sheng<sup>1</sup>, XIE Zhi-Peng<sup>1</sup>, MA Jing-Tao<sup>1</sup>, HUANG Yong<sup>1</sup>, CHENG Yi-Bing<sup>2</sup>

(1. Department of Materials Science & Engineering State Key Laboratory of New Ceramic and Fine Processing Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Physics and Materials Engineering, Monash University, Clayton, Victoria 3800, Australia)

**Abstract:** A novel colloidal forming processing of ceramics was investigated. The characteristic of silica sol-gel was applied successfully to colloidal forming of ceramics. The process is based on the casting of the slurry, containing powder and silica sol prepared by hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) at pH 12.8. Then the mixture forms gelled parts through silica sol-gel. Ceramic green parts with strength of 5MPa can be obtained by this method. The forming process has advantages of low toxicity and high consolidation rate.

**Key words** ceramics; colloidal forming; silica sol; tetraethoxysilane