

文章编号: 1000-324X(2007)03-0489-04

凝胶浇注成型制备致密 SiC 陶瓷材料

张 涛^{1,2}, 张兆泉¹, 张景贤¹, 林庆玲¹, 江东亮¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用一种凝胶浇注成型预配液作为陶瓷粉体的分散介质, 将亚微米级 SiC 粉体和烧结助剂 Y_2O_3 、 Al_2O_3 直接混合, 制得了固含量 $>50\text{vol}\%$ 的凝胶浇注浆料, 在 100s^{-1} 的剪切速率下, 浆料粘度 $<1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 可以顺利实现凝胶浇注成型; 对得到的 SiC 素坯进行了无压烧结. 在 2000°C 保温 1h(氩气氛) 的烧结条件下, 烧结体相对密度为 $(98.1\pm 0.2)\%$, 抗折强度、硬度和韧性分别为 $(722\pm 70)\text{MPa}$ 、 $(20.18\pm 0.75)\text{GPa}$ 、 $(4.00\pm 0.20)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

关 键 词: SiC; 凝胶浇注成型; 无压烧结

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Preparation of Dense SiC Ceramics by Aqueous Gelcasting

ZHANG Tao^{1,2}, ZHANG Zhao-Quan¹, ZHANG Jing-Xian¹, LIN Qing-Ling¹, JIANG Dong-Liang¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Concentrated SiC slurry with Y_2O_3 and Al_2O_3 as sintering assistants was prepared, by using the medium of gelcasting premix solution and pH adjusting reagent of TMAH (tetramethylammonium hydroxide). The measurements of Zeta potential, sedimentation and viscosity show that SiC, Y_2O_3 and Al_2O_3 can disperse well in premix solution at basic region. Rheological study clarifies that concentrated SiC gelcasting slurry has low viscosity and shear stress after adding 0.5wt% TMAH, which is suitable to cast into the mold. The green body formed by gelcasting was pressureless sintered at 2000°C for 1h. SEM image of SiC ceramic indicates that the structure of SiC sintered body is homogeneous and no obvious defects existing. The relative density, flexural strength, hardness and toughness of SiC sintered body are $(98.1\pm 0.2)\%$, $(722\pm 70)\text{MPa}$, $(20.18\pm 0.75)\text{GPa}$ and $(4.00\pm 0.20)\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively.

Key words SiC; gelcasting; pressureless-sintering

1 引言

SiC 陶瓷是一种重要的结构陶瓷材料, 具有高温强度高、密度小、耐磨耐蚀性好等各种优良性能, 在结构和热机工程中具有广泛的应用前景^[1]. 但是用传统的成型方法制备复杂形状的 SiC 陶瓷材料时, 需要大量的后期机加工, 成本昂贵, 可靠性低. 因此, 具有近净尺寸成型的胶态成型技术越来越受到人们的关注. 凝胶浇注成型 (Gelcasting) 就是在这样的背景下提出的^[2-4]. 国内外对 SiC 陶瓷的凝胶浇注成型有所研究^[3,4], 但是致密 SiC 陶瓷的凝胶浇注成型却鲜有报道, 原因之一在于制备凝

胶浇注浆料的困难. 由于 SiC 的强共价键性, 烧结致密 SiC 陶瓷往往需要添加合适的烧结助剂^[5-13], 如 Al_2O_3 和 Y_2O_3 ; 在高固含量的浆料中, 由于颗粒间距小, 不同表面性质的颗粒容易发生团聚, 导致浆料粘度高且组分分布不均匀. 本工作采用一种新型的凝胶浇注成型预配液作为分散介质, 将亚微米 SiC 粉体和烧结助剂 Y_2O_3 、 Al_2O_3 直接混合, 制得了分散性、流动性都很好的高固相含量浆料, 探讨了 pH 值对粉体 Zeta 电位、沉降及浆料粘度、流变性的影响; 并对凝胶浇注成型得到的 SiC 素坯进行了无压烧结.

收稿日期: 2006-07-05; 收到修改稿日期: 2006-09-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50232010)

作者简介: 张 涛 (1980-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 江东亮. E-mail: dljiang@sunm.shcnc.ac.cn

2 实验过程

实验选用的原料为亚微米级 SiC(Norton, FCP15), 烧结助剂为 Al_2O_3 (上海吴淞化肥厂) 和 Y_2O_3 (上海跃龙新材料股份有限公司), 凝胶浇注成型用的单体、交联剂和引发剂分别为 N, N' - 二甲基丙烯酰胺 (山东淄博文昌石化有限公司)、N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺 (Fluka chemika, Switzerland) 和过硫酸铵 (爱建德固赛上海引发剂有限公司). 25% 四甲基氢氧化铵水溶液 (上海国药集团化学试剂有限公司) 用作浓浆料的 pH 调节剂. 凝胶浇注成型的流程如参考文献 [2, 3] 所述.

SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉体的 Zeta 电位通过 Zeta 电位仪测量 (Zetaplus Brookhaven, USA), pH 值用稀 HCl 和稀 NaOH 溶液调节. 稀浆料的粘度与 pH 值的关系用旋转式粘度计 (NDJ -7, 上海天平仪器厂) 测得. 浓浆料的流变特性由平行板应力式流变仪测得 (Universal Stress Rheometer SR5, Rheometric Scientific, USA). SiC 烧结体的微观结构由场发射扫描电镜 (JSM-6700F, Jeol, Japan) 观察.

3 实验结果和讨论

3.1 SiC 粉体的 Zeta 电位

图 1 是 SiC 粉体在去离子水中和在凝胶浇注成型预配液中的 Zeta 电位随 pH 变化的关系. 从图中可以看到, SiC 在水中的等电点为 pH=2.6 左右. 在悬浮液中加入单体和交联剂后, SiC 等电点由 pH=2.6 变为 pH=3.6. 这是由于在低 pH 区域, 吸附在 SiC 表面的有机物改变了剪切面的动力学平衡, 使剪切面远离颗粒表面^[14], 当悬浮液的 pH>8 时, SiC 颗粒在水中和预配液中都具有较高的 Zeta 电位绝对值, 颗粒间的静电斥力较大, 颗粒可以在悬浮液中获得较好的分散.

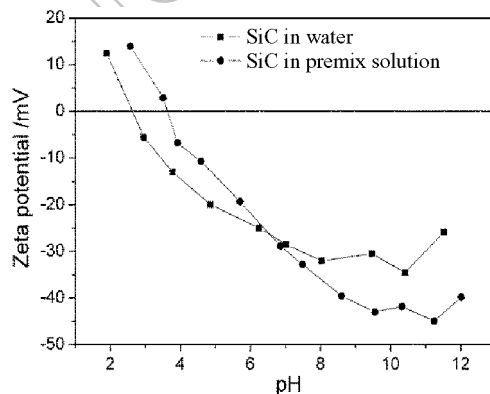


图 1 SiC 颗粒在水中和凝胶浇注成型预配液中的 Zeta 电位

Fig. 1 Zeta potential curves of SiC ceramic powder in H_2O and premix solution of gelcasting

3.2 Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉体的 Zeta 电位

图 2 给出了 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在去离子水以及凝胶浇注成型预配液中的 Zeta 电位与 pH 的变化关系. 从图中可以看到, Al_2O_3 和 Y_2O_3 在水中的等电点分别为 pH=9.2 和 pH=7.8. Al_2O_3 和 Y_2O_3 在预配液中的等电点均向酸性方向移动, 分别为 pH=6.1 和 pH=7.0, 这可能与颗粒表面吸附的酰胺类有机单体水解有关^[15]. 可以看到, Al_2O_3 和 Y_2O_3 粉体同 SiC 一样, 在碱性范围 (pH>9) 均具有较大的 Zeta 电位, 可以获得良好的分散.

3.3 SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 复合粉体在凝胶浇注成型预配液中的沉降

SiC 及其烧结助剂 Al_2O_3 、 Y_2O_3 复合粉体在凝胶浇注预配液中的沉降结果如图 3 所示. 从图中可以看到, 复合粉体在酸性及中性区域表现出最大的沉降体积, 在 pH>9.5 的碱性区域沉降体积最小. 这与陶瓷粉体在不同 pH 条件下的 Zeta 电位有紧密关系. SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在凝胶浇注预配液中的等电点均在酸性及中性区域. 在粉体的等电点及附近区域, 双电层产生的静电斥力减弱, 颗粒间的范德华力占主导地位, 从而导致颗粒团聚, 产生较大的沉降体积. 大量小颗粒团聚沉降, 使得悬浮液在静置一周后, 只有少量浑浊层存在. 在碱性区域, 由于三种粉体均有较大的 Zeta 电位, 颗粒间的静电斥力大. 粉体分散较好, 因而产生较小的沉降体积, 这种静电排斥作用可以使较多的小颗粒稳定存在于悬浮液中, 从而使悬浮液在静置一周后表现出较多的浑浊层. 从沉降曲线看出, SiC 及其烧结助剂 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在凝胶浇注预配液中实现共分散的最佳 pH 范围为 pH>9.5.

3.4 SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 复合粉体的稀浆料粘度与 pH 的关系

碱性条件下, SiC 及其烧结助剂 Al_2O_3 、 Y_2O_3 在凝胶浇注预配液中具有较好的分散, 可以制备浓的悬浮浆料; 但是在酸性条件下, 这些粉体的分散性差, 制备的浓悬浮浆料呈稠糊状, 浆料粘度往往无法测量. 图 4 给出了碱性条件下, 30vol%SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 复合浆料的粘度与 pH 值的变化关系. 从图中可以看到, 浆料起始的 pH=8.1, 粘度 $\eta=380\text{mPa}\cdot\text{s}$. 用 NaOH 溶液调节浆料的 pH 值, 浆料粘度迅速降低, 当 pH>10.25 后, 浆料粘度稳定在 $7.5\text{mPa}\cdot\text{s}$. 浆料粘度随 pH 的这种变化关系与陶瓷粉体的 Zeta 电位以及沉降试验结果相一致, 均说明在碱性条件下, SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在凝胶浇注的预配液中有好的分散行为, 有利于制备高固含量低粘度的凝胶浇注成型浆料.

3.5 SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 凝胶浇注浆料的流变学性质

本实验中采用调节 pH 值的方法来制备高固含

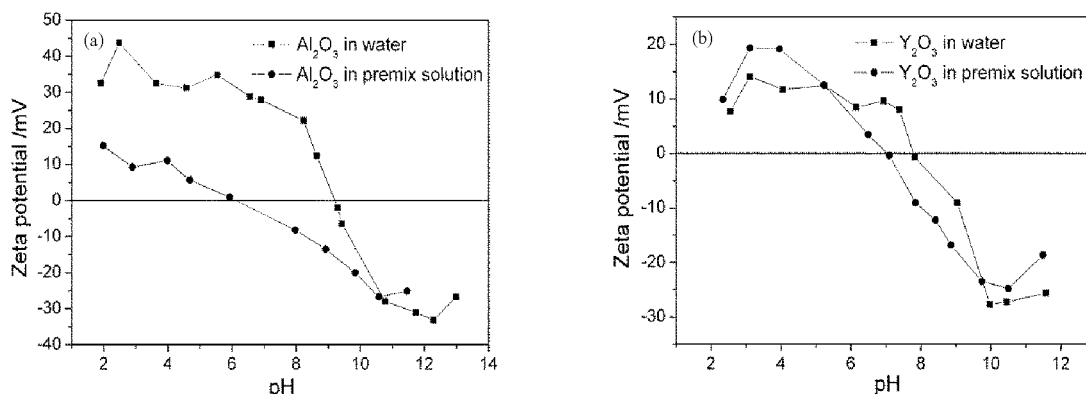
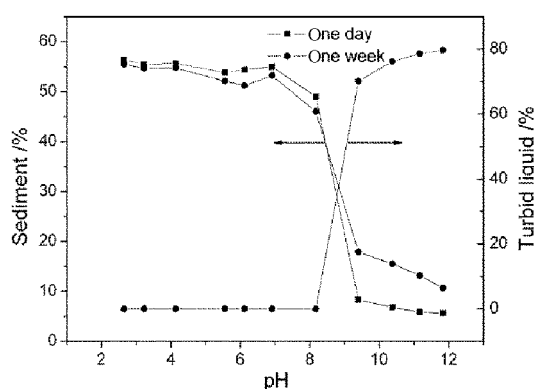
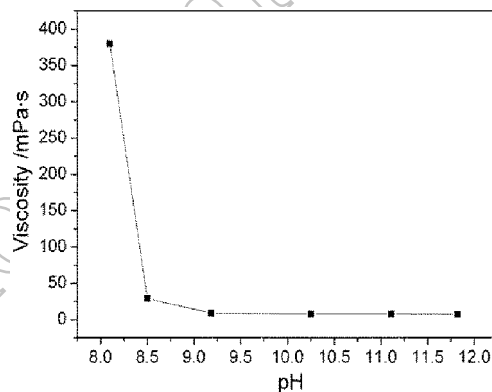


图 2 烧结助剂在水中和凝胶浇注成型预配液中的 Zeta 电位

Fig. 2 Zeta potential curves of sintering assistants in H_2O and premix solution of gelcasting(a) Al_2O_3 ; (b) Y_2O_3 图 3 5vol% SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 在凝胶浇注成型预配液中的沉降曲线Fig. 3 Sedimentation curves of 5vol% SiC, Al_2O_3 and Y_2O_3 slurry in premix solution of gelcasting图 4 30vol% SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 稀浆料在凝胶浇注成型预配液中的粘度与 pH 值的关系Fig. 4 Relation between viscosity and pH value of 30vol% SiC, Al_2O_3 and Y_2O_3 slurry in premix solution of gelcasting

量低粘度的 SiC 浆料. 为避免 NaOH 中 Na^+ 对高固含量浆料的影响, 用有机碱四甲基氢氧化铵水溶液 (TMAH) 调节浆料的 pH 值. 在 TMAH 作用下, 50vol% SiC 浆料在加入一定量烧结助剂后的流变曲线如图 5 所示 (此时浆料固含量约为 52vol%). 从图中可以看到, 当 TMAH 加入量为粉体质量的 0.3% 时, 浆料的流动性差, 在 $50s^{-1}$ 左右浆料粘度及剪切应力均急剧上升, 表现出剪切增稠的流变学性质, 这是由于 SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 表面性质不同, 在碱性较弱的浓浆料中, 颗粒容易相互团聚, 从而造成浆料的剪切增稠现象. 当 TMAH 加入量为 0.5% 时, 浆料 pH=10.43, 浆料的粘度和剪切应力随着剪切速率的增大逐渐降低, 表现为剪切变稀的流变学行为. 在剪切速率 $\gamma=100s^{-1}$ 时, 浆料粘度 $\eta=0.16Pa\cdot s$. 这是由于在碱性较强的浆料中, SiC、 Al_2O_3 和 Y_2O_3 颗粒均具有较大的 Zeta 电位, 颗粒间的静电斥力大, 可以获得很好的分散. 当 TMAH 加入量增加到粉体质量的 1% 时, 浆料粘度和剪切应力反而略有增大. 这是由于浆

料碱性过强, 氧化物粉体及粉体中的金属杂质与 OH^- 反应生成较多阳离子, 对浆料流变性产生不利的影响. 浆料中的离子浓度可以用浆料的电导率来表征, 离子浓度越大, 浆料的电导率越大. 浆料的 pH 值和电导率随 TMAH 加入量的变化关系如表 1 所示.

表 1 浆料电导率和 pH 值随 TMAH 加入量的关系
Table 1 Conductivity and pH value of gelcasting slurry with increasing amount of TMAH

TMAH/wt%	pH	$K/\times 10^3 \mu S\cdot cm^{-1}$
0.3	9.80	0.44
0.5	10.43	0.64
1.0	11.52	1.00

3.6 SiC 烧结体

SiC 凝胶浇注浆料经过真空除气、固化成型、干燥和烧结后, 可以得到致密的 SiC 烧结体. 图 6 给出了在 Ar 保护气氛下, $2000^\circ C$ 保温 1h 得到的 SiC 烧结体断面扫描电镜照片. 从 SEM 照片看,

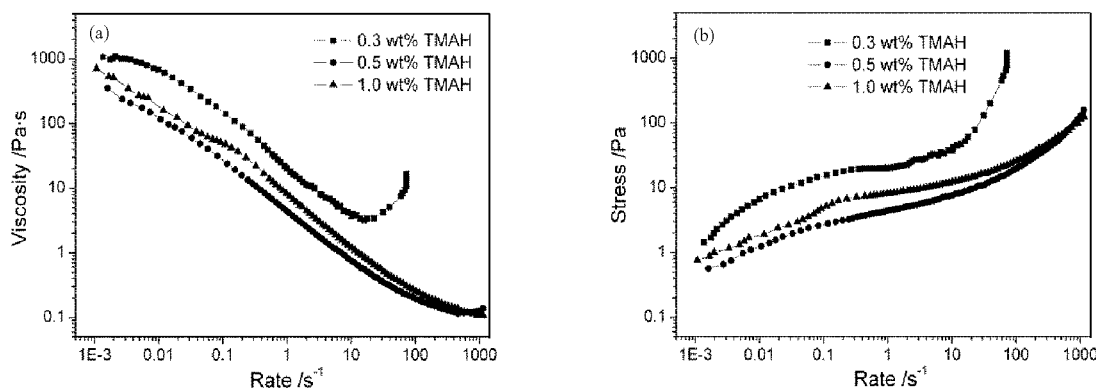


图 5 50vol% SiC、Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 浓浆料在凝胶浇注成型预配液中的流变曲线

Fig. 5 Rheology character of 50vol% SiC, Al₂O₃ and Y₂O₃ slurry in premix solution of gelcasting

(a) Viscosity; (b) Shear stress

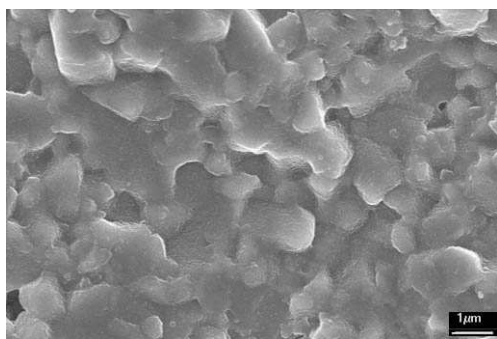


图 6 SiC 烧结体 (2000°C/1h) 断面扫描电镜照片

Fig. 6 SEM image of SiC sintered body after holding at 2000°C for 1h in Ar atmosphere

烧结体中的晶粒尺寸多在 1μm 左右, 断裂方式以沿晶断裂为主, 晶粒间无明显的气孔等缺陷. 烧结体的性能见表 2 所示.

表 2 SiC 烧结体 (2000°C/1h) 密度及力学性能
Table 2 Density and mechanical properties of SiC sintered body after holding at 2000°C for 1h in Ar atmosphere

Property	Value
Relative density	(98.1±0.2)%
Flexural strength	(722±70)MPa
Hardness	(20.18±0.75)GPa
Toughness	(4.00±0.20)MPa·m ^{1/2}

4 结论

在凝胶浇注成型预配液中, SiC 及其烧结助剂 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 在碱性条件下具有较大的 Zeta 电位, 沉降试验及浆料粘度测试结果也表明碱性条件有利于 SiC、Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 在浆料中的分散和稳定. 用凝胶浇注成型预配液作为陶瓷粉体的分散介质, 用有机碱 TMAH 调节浆料至合适的 pH 值, 可以将亚微米级 SiC 粉体和烧结助剂

Y₂O₃、Al₂O₃ 直接混合, 制得固含量 >50vol% 的 SiC 凝胶浇注浆料. 浆料在剪切速率 $\dot{\gamma}=100\text{s}^{-1}$ 时, 粘度 $\eta=0.16\text{Pa}\cdot\text{s}$. 该浆料可以实现凝胶浇注成型获得素坯, 对得到的 SiC 素坯进行了无压烧结. 在 2000°C 保温 1h(氩气氛) 的烧结条件下, 烧结体相对密度为 (98.1±0.2)%, 抗折强度、硬度和韧性分别为 (722±70)MPa、(20.18±0.75)GPa、(4.00±0.20)MPa·m^{1/2}. SEM 照片表明材料内部结构均匀, 无明显的气孔等缺陷.

参考文献

- [1] Whalen T J. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1986, **7** (9-10): 1135-1143.
- [2] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (3): 612-618.
- [3] Omatete O O, Janney M A, Nunn S D. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17** (2-3): 407-413.
- [4] Zhou Longjie, Huang Yong, Xie Zhipeng. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 85-90.
- [5] Alliegro R A, Coffin L B, Tinklepaugh J R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1956, **39** (11): 386-389.
- [6] Kim D, Kim C H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (5): 1431-1434.
- [7] Prochazka S, Charles R J. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1973, **52** (12): 885-891.
- [8] Omori M, Takei H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**: C-92.
- [9] Prochazka S. *Ceramics for High Performance applications*, 1974. 239-252.
- [10] Coppola J A, Mcmurtry C H. *Ceramics in the Service of Man*, 1976.
- [11] Williams R M, Juterbock B N, Shinozaki S S, et al. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, **64** (10): 1385-1389.
- [12] 谭寿洪, 陈忠明, 江东亮. *硅酸盐学报*, 1998, **26** (2): 191-197.
- [13] She J H, Ueno K. *Materials Research Bulletin*, 1999, **34** (10-11): 1629-1636.
- [14] 马景陶, 谢志鹏, 黄勇, 等. *硅酸盐学报*, 2002, **30** (6): 716-720.
- [15] Barton S D, Ollis W D. *Comprehensive Organic Chemistry*, 2. Oxford, New York: Pergamon Press, 1979. 958-1051.