

SiC-TiB₂复合陶瓷凝胶注模成形研究*

晏建民** 陈宇红 马奇 李配配 周妍 王媛

(北方民族大学 材料科学与工程学院, 宁夏 银川 750021)

摘要: 研究了SiC-TiB₂复合陶瓷的凝胶注模成形技术。重点讨论了pH值、分散剂对SiC-TiB₂水基复合浆料粘度的影响,以及不同的单体含量对复合陶瓷坯体密度的影响,分析了坯体热失重曲线以及断口的微观形貌。结果表明:选用的三种分散剂的分散效果大小顺序为:聚乙烯亚胺(PEI)>四甲基氢氧化铵(TMAH)>聚甲基丙烯酸铵(PMAA),且三种分散剂的最佳加入量分别为:0.1%、0.4%、0.1%,最佳pH值为10,凝胶注模成形坯体致密,颗粒分布均匀,随着单体含量的增加,坯体的密度会有所增加,但是单体含量较高时,坯体干燥过程中变形量大,而且烧结成品易出现开裂的情况。

关键词: 碳化硅;二硼化钛;复合陶瓷;分散剂;凝胶注模

Study on Gel Casting Processing of SiC-TiB₂ Composite Ceramics

Yan Jianmin, Chen Yuhong, Ma Qi, Li Pei-Pei, Zhou Yan, Wang Yuan

(School of MSE, Beifang University of Nationalities, Yinchuan NingXia 750021, China)

Abstract: The gel-casting processing of SiC-TiB₂ composite ceramics was studied in this research. The effective factors of the viscosity of SiC-TiB₂ aqueous slurry, such as pH value, dispersants were investigated. The influence of monomer contents on the density of green body was studied. TG-DTA was used to measure the weight loss and SEM was used to observe the fracture appearance of green body. Results show that the effect of dispersants on slurry viscosity is in order of: PEI > TMAH > PMAA, and optimum content are: 0.1%, 0.4% and 0.1%, respectively. The slurry reach best dispersion at pH = 10. After gel casting, the ceramic green body have uniform particle size distribution. The density of green body achieve 1.9 g/cm³, better than those by dry-pressure. Density increased with the increase of monomer with different content. However, high monomer content can be easily to cause high deformation of green body and crack after sintering.

Key words: SiC; TiB₂; Composite Ceramics; Dispersant; Gel Casting

SiC-TiB₂复合陶瓷材料具有抗热震、耐腐蚀、抗冲击、耐高温、耐磨、重量轻及良好的热传导性能,而且其在1400℃依然具有很高的强度^[1],是一种很有潜力的高温结构材料。但是目前SiC-TiB₂复合陶瓷的制备大多都是采用的压制成形,难以成形复杂形状。

凝胶注模成形技术工艺于20世纪初由美国人发明,该工艺将传统的陶瓷工艺与聚合物化学知识有机结合起来,将有机单体聚合成高分子的方法灵

活地引入到陶瓷的工艺中^[2]。与注浆成形的原理不同,它通过外加有机单体和交联剂的聚合反应形成高分子网络结构而将陶瓷粉体原位固化成形^[3]。目前,凝胶注模成形技术已经用于多种材料^[4,5],但运用凝胶注模成形技术制备SiC-TiB₂复合陶瓷材料的报道较少,本试验运用此技术成功制备出了复杂形状的SiC-TiB₂陶瓷部件。与注浆成形工艺类似,凝胶注模成形工艺也需要制备高固含量低粘度浆料。SiC由于其强共价键性,TiB₂不易烧结,为提高

* 北方民族大学大学生创新试验 QJCX-2013-002

** 晏建民(1992.07-),男,本科。E-mail:yjm0705@126.com

收稿日期:2015-05-22

烧结活性,一般采用细颗粒粉体,但是颗粒越细,比表面积越大,越不易制备出高固相含量的浆料。本试验选用亚微米级的 SiC 颗粒和微米级的 TiB_2 颗粒为粉体原料,配制高固含浆料更不容易。本试验重点研究了 pH 值和分散剂对复合浆料粘度的影响,在此情况下制备出了适合凝胶注模成形的陶瓷复合浆料。而且还研究了不同单体含量对凝胶注模成形的影响。通过 SEM 电镜观察了坯体断口形貌。

1 试验

1.1 试验原料及仪器

试验原料包括亚微米级碳化硅粉体($D_{50} = 0.8 \mu\text{m}$), TiB_2 ($D_{50} = 7 \sim 8 \mu\text{m}$)采用四甲基氢氧化铵、聚甲基丙烯酸铵、聚乙烯亚胺作为分散剂,氨水作为 pH 调节剂;采用丙烯酰胺(AM)作为单体, N,N' -亚-甲基双丙烯酰胺(MBAM)作为交联剂,过硫酸铵(APS)作为引发剂,四甲基乙二胺(TEMED)作为催化剂,消泡剂为东莞市德丰消泡剂有限公司生产的 DF-886 型陶瓷浆料用消泡剂。

运用流变仪(BROOKFIELD, DV-III Ultra(美国))测定浆料的粘度,运用三维混料机进行混料处理,运用英国 Malvern 粒度和 Zeta 电位分析仪 Nano-Zs90 测 SiC 和 TiB_2 的 Zeta 电位,运用德国耐驰 STA449F3 型同步热分析仪测定坯体热失重,用岛津 ssx-550 扫描电镜观察坯体断口形貌。

1.2 试验方法

配置固相体积分数为 37 vol% 的复合陶瓷浆料,用氨水调节 pH 后,三维混料 40 min,分别逐量加入三种分散剂用流变仪测定浆料的粘度。

在选定 pH 值、分散剂以及固相体积分数后。改变单体和交联剂的含量,进行凝胶注模试验。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对复合浆料粘度的影响

在水基陶瓷浆料中,固体颗粒表面上的官能团为了达到电价平衡,会吸附与其电性相反的离子。Zeta 电位是颗粒表面和电极之间的剪切平面势,反映了界面特性,并且表示了浆料中粉体颗粒表面净电荷势,当颗粒表面电荷之间的静电斥力的大小增加到较高的电势时,可以使得粉体颗粒在水中能够良好的分散^[3]。Zeta 电位值的绝对值越大,颗粒的分散性越好,从而浆料的稳定性也越好。

图 1 为 SiC 和 TiB_2 两种粉体的 Zeta 电位曲线。从图中可知,SiC 的 Zeta 电位等电点为 pH = 2, SiC 的 Zeta 电位绝对值在酸性条件较小,而在碱性条件下较大,当 pH = 9 ~ 10 时,Zeta 电位值的绝对值最大。而 TiB_2 的 Zeta 电位的等电点为 pH = 4.5, Zeta 电位绝对值最大值是在碱性条件下,pH = 10 时为最大值。这说明 SiC 和 TiB_2 两种粉体都在碱性条件下的分散效果好。所以理论上对于由这两种粉体所组成的复合粉体,在 pH = 9 ~ 10 时,具有较好的分散效果。

图 2 为 pH 值对复合浆料粘度的影响。从图可知,随着 pH 值的增加,浆料的粘度的逐渐下降,pH 值小于 10 时,浆料粘度下降明显,10 以后浆料下降变缓慢。实际试验中在 pH = 10 的条件下复合浆料已经具有较低的粘度,再继续增加 pH 值,浆料粘度改变不大,反而由于氨水的加入使得浆料固相含量降低,意义不大,所以结合实际可知,pH = 10 时可以得到较理想的分散效果。

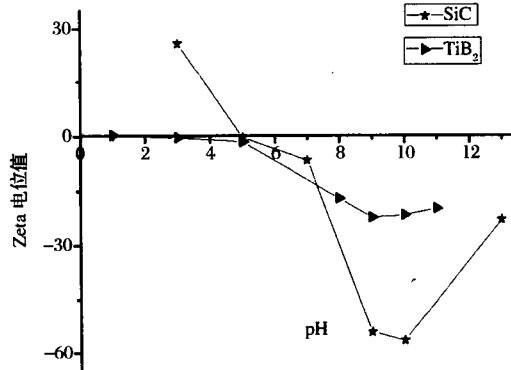


图 1 SiC 和 TiB_2 粉体的 Zeta 电位图

Fig. 1 Zeta potential diagram of SiC and TiB_2 powders

2.2 分散剂对浆料粘度的影响

亚微米级的 SiC 粉体 $D_{50} = 0.8 \mu\text{m}$,颗粒比表面积大,表面能也大,混合时,颗粒为降低表面能达到稳定状态,容易发生团聚,相比于采用颗粒级配和对粉体进行表面改性处理,亚微米级的粉体更难配制出低粘度高固含量的浆料^[6]。图 3 为三种不同分散剂对浆料粘度的影响。

分散剂的加入可以改变粉体颗粒的表面状态,陶瓷粉体颗粒在浆料中的稳定分散机理包括静电稳定机理、空间位阻稳定机理、静电位阻稳定机理以及竭尽稳定机理。四甲基氢氧化铵(TMAH)可以在液

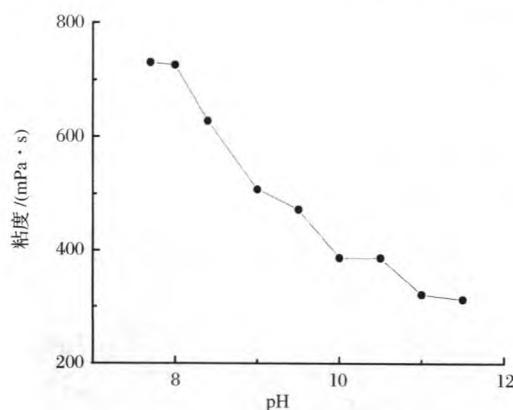


图2 pH值对复合浆料粘度的影响

Fig. 2 Effect of PH value on the viscosity of the slurry

体中电离出的 OH^- 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 会增加 SiC 和 TiB_2 表面的 Zeta 电位, 双电层排斥力增加, 使浆料粘度降低^[7]。当 TMAH 的加入量较大时, 陶瓷颗粒对其电离出的离子的吸附达到饱和, 再增加 TMAH 的加入量反而会增加浆料的粘度。从图 4 可知, TMAH 的最佳加入量为 0.4%。聚甲基丙烯酸铵 (PMAA) 亲水性强, 对许多物质有良好的附着力, 是一种阴离子型酸铵^[7-9], 加入到浆料中后会吸附到粉体颗粒表面, 双电层排斥力增加, 使得浆料粘度降低。同样也出现了最佳加入量 0.1%。因为加入过多时, 颗粒表面对其吸附达到饱和, 继续加入 PMAA, 颗粒易团聚, 从而使得浆料的粘度增加。从图 3 可知其分散效果不如 TMAH。

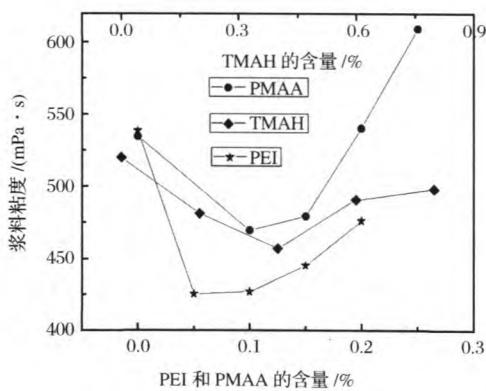


图3 不同的分散剂对复合浆料粘度的影响

Fig. 3 Effect of dispersants on the viscosity of the slurry

聚乙烯亚胺 (PEI) 能够吸附在 SiC 颗粒的表面, 是一种常用的聚电解质型分散剂, 它既可以通过高分子链起到空间稳定作用, 又可以通过本身所带的电荷起到静电稳定作用, 从而使 SiC 浆料具有高

分散性和稳定性^[10,11]。所以其是通过静电位阻稳定机理使得陶瓷浆料达到较好的分散效果, 但是随着加入量的增加, 颗粒表面对 PEI 的吸附也达到饱和, 而且过多的 PEI 高分子链会使颗粒发生团聚, 从而使得浆料粘度增加, 从图 3 可知, PEI 的加入量为 0.1% 和 0.05% 时, 浆料粘度都几乎一样, 本试验中为了能较好地控制分散剂的加入量, 以后的试验中 PEI 的加入量都为 0.1%。而且对比前面的 TMAH 和 PMAA 两种分散剂, PEI 的对 SiC-TiB_2 复合浆料的分散效果要好。

本试验加入了 15% 的微米级 TiB_2 作为复合陶瓷的增强相。利用调节 pH 和加入分散剂的办法制备出了适合凝胶注模成形的复合浆料。

2.3 单体含量对 SiC-TiB_2 复合陶瓷坯体密度的影响

在凝胶注模工艺中, 有机单体起着至关重要的作用: 在交联剂作用下聚合成三维网状聚合物, 从而使陶瓷颗粒原位粘结、固化成坯体^[12]。本试验固定单体与交联剂的质量比为 15:1, 改变单体的含量, 分散剂加入量为 0.1% (PEI), 引发剂的加入量为 0.8%, 催化剂的加入量为 0.075%, 加入适量的消泡剂, 充分混炼好后进行凝胶注模试验。得到相应的坯体密度与单体含量关系见图 4。

从图 4 可知, 干燥后的坯体的密度会随着单体含量的增加而有所增加, 单体含量从 2.5% ~ 3.5% 有一个较明显的增加, 其后变化不是很明显。增加有机物单体的含量可以增加坯体的密度, 但是坯体在干燥过程中则由于有机物含量较多, 干燥过程中易出现变形, 特别是在制备厚度较薄的坯体时, 单体含量越大在干燥的过程中, 变形越明显。因此单体的最佳含量应为 3.5%。

单体含量为 3.5% 素坯密度达到 1.9 g/cm^3 , 为理论密度的 56%, 大于干压成形的素坯密度为 1.4 g/cm^3 , 与干压 + CIP 成形的坯体密度相仿。坯体的断口形貌如图 5 所示。从图中可知, 坯体致密, 颗粒分布均匀。

图 6 是运用德国耐驰 STA449F3 型同步热分析仪测定有机物含量为 7.05% 的坯体的热失重曲线。从曲线可知, 从 100°C 开始排胶, 随着温度的升高, 排胶过程持续进行, 整个过程没有出现突变的过程。 500°C 以后, 曲线趋于平缓, 质量变化为 6.67%, 此时大部分有机物已经被排除掉。由于此排胶过程是

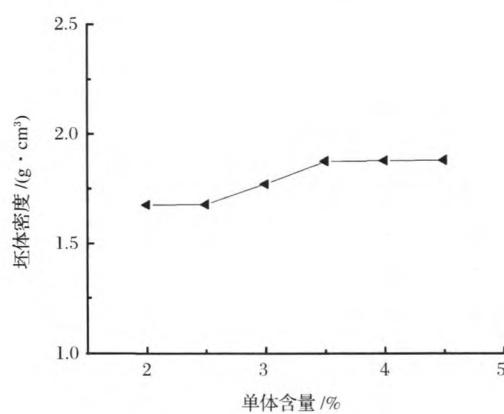


图4 单体含量对凝胶注模成形
SiC-TiB₂复合陶瓷坯体密度的影响

Fig. 4 Effect of monomer content on the density of
SiC and TiB₂ ceramics green body by gel casting

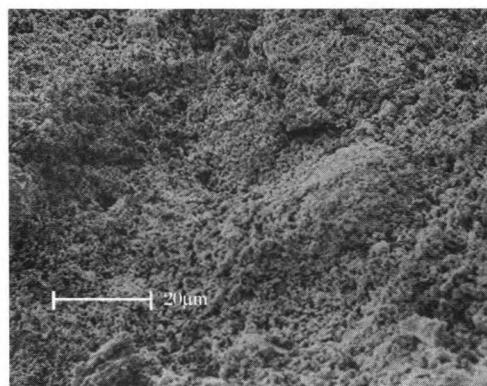


图5 凝胶注模成形 SiC-TiB₂复合陶瓷 坯体断口形貌

Fig. 5 Fracture appearance of SiC and TiB₂
ceramics by gel casting

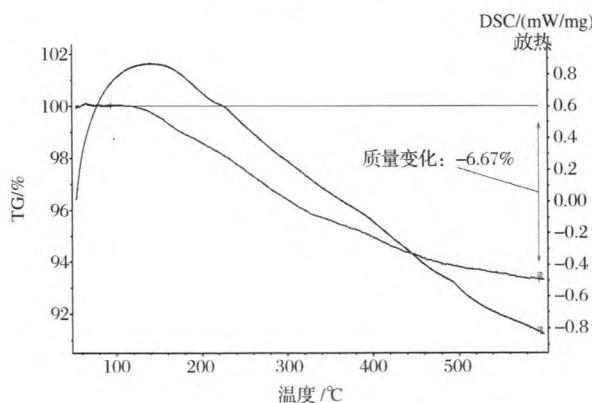


图6 坯体热失重曲线图
Fig. 6 Heat weight loss graph of the ceramics

持续进行,因此烧结时无需设置排胶的温度平台,可

以连续升温进行烧结。

图7即为用凝胶注模成形SiC-TiB₂复合陶瓷坯体。形状较为复杂,不易干压成形。图8为运用凝胶模成形的三棱锥高温测温底座的坯体经过2000℃的固相烧结得到的制品。

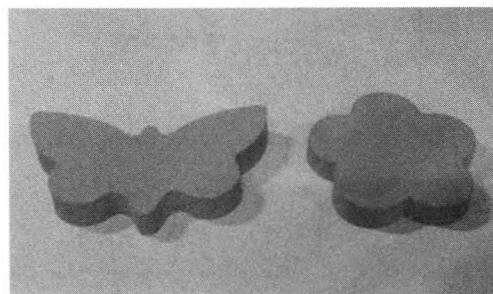


图7 SiC-TiB₂复合陶瓷坯体

Fig. 7 SiC and TiB₂ ceramic body



图8 三棱锥高温测温底座烧结制品

Fig. 8 A sintered product

3 结论

1) 采用凝胶注模成形成功制备出了SiC-TiB₂复合陶瓷。

2) 85% SiC + 15% TiB₂(质量分数)所组成的复合粉体配置出的浆料在pH = 10时有较好的分散效果;对于选用的三种分散剂,其对复合浆料的分散效果大小为:PEI > TMAH > PMAA。通过调节pH值和加入分散剂制备出了适合凝胶注模成形的复合陶瓷浆料。

3) 凝胶注模成形SiC-TiB₂复合陶瓷材料中有机单体含量不宜过多,单体含量在3.5%时可以得到较致密的复合陶瓷坯体。

参考文献

- [1] 蒋亮,陈宇红,孙文周等. SiC-TiB₂复合材料性能的研究试验.
(下转第56页)

- magnetic and electrical properties of Fe-based soft magnetic composites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 313 : 182 - 186
- [6] Hemmati L, Madaah Hossaini H, Kianvash A. The correlations between processing parameters and magnetic properties of an ironresin soft magnetic composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 305 : 117 - 151.
- [7] 李发长, 李一, 贾成厂, 等. 成型工艺对铁基软磁复合材料电磁性能的影响. *粉末冶金技术*, 2012, 12 (6) : 415 - 419
- [8] Yang B, Wu Z B, et al. High-performance Fe/SiO₂ soft magnetic composites for low-loss and high-power applications. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2010, 43 (36) : 365003 - 1 - 6
- [9] Jansson Patricia. 交直流用铁粉基软磁材料. *粉末冶金工业*, 2001, 21 (11) : 11 - 17
- [10] 田建军, 张德金, 袁勇, 等. 铁基软磁复合材料成形和热处理工艺研究. *粉末冶金工业*, 2011, 21 (4) : 49 - 52
- [11] 赵莉, 李笃信, 李昆, 等. 粘结剂对纯铁磁粉芯性能的影响. *粉末冶金工业*, 2011, 21 (4) : 42 - 48
- [12] 田建军, 崔建民, 袁勇, 等. 磷化工艺制备绝缘软磁粉末及其频率特性研究. *粉末冶金工业*, 2010, 20 (5) : 23 - 26
- [13] 吴深, 孙爱芝, 徐文欢, 等. 软磁复合材料绝缘处理技术的研究进展. *材料导报*, 2013, 27 (5) : 5 - 13

(上接第 50 页)

- 中国陶瓷, 2013, 01: 20 - 22.
- [2] Varma H K, Sivakumar R. Dense hydroxyapatite ceramics through gel casting technique 试验. *Materials Letters*, 1996, 29 (1) : 57 - 61.
- [3] Anathakmar S, Prabhakaran K, Hareesh U S, et al. Gel casting process for Al₂O₃-SiC nanocomposites and its creep characteristics 试验. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, 85 (1) : 151 - 157.
- [4] 刘卫华, 贾成厂, 郭志猛. 铁基粉末凝胶注模成形工艺的研究, *粉末冶金工业*, 2006, 16 (1) : 6 - 10.
- [5] 史延涛, 胡学晨, 贾成厂, 等. 铝基材料的凝胶注模成形, *粉末冶金工业*, 2007, 17 (6) : 28 - 32.
- [6] 娄建民, 马奇, 李配配等. 水基注浆成形碳化硅坯体的研究. *中国材料科技与设备*, 2014, 10 (2) : 57 - 59.

- [7] 唐学原, 茹红强. SiC 陶瓷浆料流变性能的研究试验. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2004, 04: 527 - 530.
- [8] 郭小龙, 陈沙鸥, 潘秀宏. SiC 和 Si₃N₄ 纳米颗粒分散中的介质因素试验. *陶瓷工程*, 2001, 01: 6 - 9.
- [9] 赵九蓬, 强亮生, 李垚, 等. BaTiO₃ 颗粒对分散剂 PMAA-NH₄ 的吸附机制研究试验. *无机材料学报*, 2002, 04: 754 - 758.
- [10] 王青, 文利雄, 郑田苑, 等. 聚乙烯亚胺对纳米 SiO₂ 空心颗粒分散行为的影响试验. *高校化学工程学报*, 2006, 05: 752 - 758.
- [11] 刘维良, 刘硕琦, 林幸, 等. 水基流延成形和热压烧结制备碳化硼陶瓷及性能研究试验. *人工晶体学报*, 2009, 04: 989 - 993.
- [12] 田庭燕, 孙峰, 周长灵, 等. ZrB₂-SiC 复合材料凝胶注模成形初探试验. *硅酸盐通报*, 2007, 02: 307 - 315.

金属增材制造能快速修理军用涡轮增压器

总部设在新加坡的涡轮增压器行家 Tru-Marine 开发了为修理涡轮增压器喷嘴环独家制造的增材制造工艺。业务遍及新加坡, 中国, 阿联酋, 荷兰与美国的该公司关注于维护, 保养, 检修和近海的海军用涡轮增压器, 发电厂与机车等用途的补给。

据报道所需的喷嘴环在用通常修理方法的少量时间内, 当需要时, 或作中间选择, 或作翻新零件, 现在都可翻新到像新的状况。

按 Tru-Marine 报道, 喷嘴环的提前磨蚀是常见问题, 在很多情况下, 零件更换导致运作时间长, 成本高。而公司的增材制造工艺, 则直接在原构件上重建磨坏的区域。

Tru-Marine 声称, 多金属合金或者奇异材料做成以改善其所需区域的物理性能。增材制造也容许较为简单的设计, 该设计不用紧固件, 也无焊缝, 这样就提高了性能, 减少了生产周期与交货时间。

随着在抗拉强度与显微结构的实验室检测之正面结果, 增材制造喷嘴环被验证是适用于涡轮增压器用途的。Tru - Marine 在该用途的重大技术突破。得到了政府机关和地方研究机构的大力支持。

译自: Metal AM《金属增材制造》Vol. 1 No. 4 Winter 2015 p. 20

读者可链接: www.metal-am.com/magazine 亦可在该网站查阅与下载您所需任何文献。

萧玉麟: ylx93@aliyun.com

Xiaoyulin123@126.com