



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101941231 A

(43) 申请公布日 2011.01.12

(21) 申请号 201010276688.8

(22) 申请日 2010.09.09

(71) 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路 3888 号

(72) 发明人 赵文兴 张舸 赵汝成

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

B28B 1/14 (2006.01)

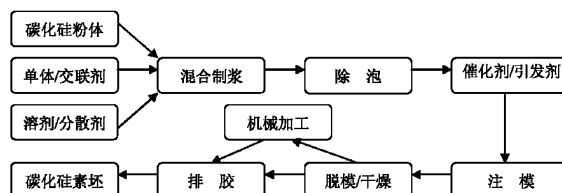
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺

(57) 摘要

本发明大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺属于材料制备技术领域,该方法通过预混液配置、浆料配置、浆料除泡、引发剂和催化剂加入、注浆成型、坯体干燥、素坯脱脂七个步骤,最终得到大尺寸复杂形状 SiC 陶瓷素坯。本发明解决了采用凝胶注模工艺制备大尺寸复杂形状 SiC 素坯过程中存在的高固相含量浆料配置困难、浆料凝胶时间不易控制、脱模干燥难度大等诸多工艺难点,实现了 1m 量级复杂形状 SiC 陶瓷素坯的制备。



1. 大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺,其特征在于,该方法包括如下步骤:

1) 预混液配置:在预混液中加入体积比为 10-20%的有机单体和交联剂,单体与交联剂质量比为(10-50):1;加入体积比为 1-10%的增塑剂;加入体积比为 0.5-5.0%的链转移剂;加入体积比为 3-5%的分散剂;

2) 浆料配置:在步骤 1) 配置的预混液中分别加入中位径为 0.5-40 μm 的 SiC 粉体,通过机械搅拌实现初步分散,之后将浆料放入球磨罐进行 4-6h 的充分球磨,配置得到固相含量为 67.5%,在剪切速率为 $D_s = 40.33$ 时,表观粘度低于 $4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的 SiC 浆料;

3) 浆料除泡:将步骤 2) 配置的浆料放入密闭空容器中,待容器中的真空度降至 $6\times 10^{-2}\text{Pa}$ 左右,充分去除浆料中的气体,避免注浆过程中气泡进入坯体形成缺陷,同时防止氧气对聚合反应的影响;

4) 引发剂和催化剂加入:待步骤 3) 的浆料温度降至 15-20 $^{\circ}\text{C}$ 时,分别加入 4mmol/L 浆料的催化剂和 20mmol/L 浆料的引发剂;

5) 注浆成型:将步骤 4) 加入催化剂和引发剂后的 SiC 浆料注入到涂有脱模剂的特制消失模具中,在 30-50 $^{\circ}\text{C}$ 温度下促使浆料凝胶,室温下去除消失模即可得到复杂形状 SiC 陶瓷素坯;

6) 坯体干燥:将步骤 5) 脱模后的成型坯体放入配置的干燥溶液中充分脱水,之后放入炉体内排除坯体中残余的干燥溶液即可得到干燥素坯;

7)、素坯脱脂:将步骤 6) 加工后的素坯放入高温真空烧结炉,在 Ar 气氛保护环境下缓慢脱脂,最终得到 SiC 陶瓷素坯,完成大尺寸复杂形状 SiC 陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺。

2. 如权利要求 1 所述的大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺,其特征在于,所述有机单体为丙烯酰胺,交联剂为 N, N' - 亚甲基双丙烯酰胺,分散剂为四甲基氢氧化铵,增塑剂为丙三醇,链转移剂为异丙醇,引发剂为过硫酸铵,催化剂为 N, N, N', N' - 四甲基乙二胺。

大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺

技术领域

[0001] 本发明属于材料制备技术领域,涉及一种大尺寸复杂形状碳化硅(SiC)陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺,采用该方法可以制备 1m 量级复杂形状单块 SiC 陶瓷素坯。

背景技术

[0002] SiC 陶瓷是一种比刚度大、热膨胀系数小、导热率大、可得到良好抛光表面的陶瓷材料,因此是一种非常理想的空间用反射镜基体材料,但大尺寸复杂形状 SiC 陶瓷素坯制备十分困难,目前各国研究者发展了多种陶瓷成型工艺来制备大尺寸复杂形状 SiC 素坯,其中凝胶注模成型(gel-casting)工艺作为当前最先进的陶瓷成型技术越来越受到人们的青睐。

[0003] 凝胶注模成型(gel-casting)技术是由美国橡树岭国家实验室的 M. A. Jenny 和 O. O. Omatete 教授等人发明的继注浆成型、注射成型之后的又一种新型的近净尺寸成型工艺。但该工艺过程存在高固相含量浆料配置困难、浆料凝胶时间不易控制、脱模干燥难度大等技术难点,因此目前尚未见将该工艺用于特大尺寸、复杂形状 SiC 陶瓷素坯制备方面的报道。

发明内容

[0004] 本发明解决了采用凝胶注模工艺制备大尺寸复杂形状 SiC 素坯过程中存在的诸多工艺难点,实现了 1m 量级复杂形状 SiC 陶瓷素坯的制备。

[0005] 本发明解决技术问题所采用的技术方案如下:

[0006] 大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺,包括如下步骤:

[0007] 1) 预混液配置:在预混液中加入体积比为 10-20%的有机单体和交联剂,单体与交联剂质量比为(10-50):1;加入体积比为 1-10%的增塑剂;加入体积比为 0.5-5.0%的链转移剂;加入体积比为 3-5%的分散剂;

[0008] 2) 浆料配置:在步骤 1) 配置的预混液中分别加入中位径为 0.5-40 μ m 的 SiC 粉体,通过机械搅拌实现初步分散,之后将浆料放入球磨罐进行 4-6h 的充分球磨,配置得到固相含量为 67.5%,在剪切速率为 $D_s = 40.33$ 时,表观粘度低于 4Pa·s 的 SiC 浆料;

[0009] 3) 浆料除泡:将步骤 2) 配置的浆料放入密闭空容器中,待容器中的真空度降至 6×10^{-2} Pa 左右,充分去除浆料中的气体,避免注浆过程中气泡进入坯体形成缺陷,同时防止氧气对聚合反应的影响;

[0010] 4) 引发剂和催化剂加入:待步骤 3) 的浆料温度降至 15-20 $^{\circ}$ C 时,分别加入 4mmol/L 浆料的催化剂和 20mmol/L 浆料的引发剂;

[0011] 5) 注浆成型:将步骤 4) 加入催化剂和引发剂后的 SiC 浆料注入到涂有脱模剂的特制消失模具中,在 30-50 $^{\circ}$ C 温度下促使浆料凝胶,室温下去除消失模即可得到复杂形状 SiC 陶瓷素坯;

[0012] 6) 坯体干燥:将步骤 5) 脱模后的成型坯体放入配置的干燥溶液中充分脱水,之后

放入炉体内排除坯体中残余的干燥溶液即可得到干燥素坯；

[0013] 7)、素坯脱脂：将步骤6)加工后的素坯放入高温真空烧结炉，在Ar气氛保护环境下缓慢脱脂，最终得到SiC陶瓷素坯，完成大尺寸复杂形状SiC陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺。

[0014] 上述方法使用的有机单体为丙烯酰胺($C_2H_3CONH_2$, AM)，交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺($(C_2H_3CONH)_2CH_2$, MBAM)，分散剂为四甲基氢氧化铵(TMAH)，另外加入丙三醇(甘油)作为增塑剂，避免湿坯干燥开裂，加入异丙醇作为链转移剂，用以控制高分子聚合物的分子量；浆料固化过程使用的引发剂为过硫酸铵($(NH_4)_2S_2O_8$, APS)，催化剂为N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)，所有试剂均采用分析纯。

[0015] 本发明的有益效果在于：设计了合理的颗粒级配，选用适量的分散剂，制备得到了固相含量高达67.5%，在剪切速率为 $D_s = 40.33$ 时，表观粘度低于 $4Pa \cdot s$ 的SiC浆料，既保证了SiC颗粒在浆料中实现较为紧密的堆积，提高了最终烧结体中SiC的含量，又为反应烧结过程中液态Si的渗入提供了微米级的毛细管通道；同时在SiC浆料固化过程中通过对浆料温度、催化剂用量和引发剂用量三项主要参数的调控，实现了浆料固化时间的控制，使之能够满足特大尺寸复杂形状坯体成型的要求；另外在SiC湿坯干燥过程中引入了一种液态干燥工艺，该工艺能够实现大尺寸复杂形状SiC素坯各部分缓慢、均匀、一致干燥，防止由于干燥过快或是干燥不均匀导致坯体产生各种缺陷。

附图说明

[0016] 图1为本发明大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺流程图。

[0017] 图2为本发明的SiC坯体脱脂工艺曲线。

具体实施方式

[0018] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步详细说明。

[0019] SiC微粉由山东潍坊华美精细技术陶瓷有限公司提供，中位径 d_{50} 分别为 $0.5 \mu m$ 、 $10 \mu m$ 和 $40 \mu m$ ，纯度为99.7%，制备过程所用各种化学试剂由北京化学试剂有限公司提供，均为分析纯。

[0020] 根据图1所示的大尺寸复杂形状碳化硅陶瓷素坯的凝胶注模成型工艺流程图，具体实施例的过程如下：

[0021] 将75g丙烯酰胺和5g亚甲基双丙烯酰胺溶于301.7ml去离子水中，加入7ml丙三醇和2ml异丙醇，另外加入14ml的四甲基氢氧化铵将预混液的PH值调至11.5左右。

[0022] 向预混液中加入2640gSiC微粉，三种粒径粉体重量比分别为5wt%、30wt%和65wt%，充分搅拌后球混5h，取出混合均匀的浆料，在真空下除泡10min，并将浆料温度降至 $18^\circ C$ ；之后一边搅拌一边加入0.6ml四甲基乙二胺和45.4ml的10%过硫酸铵溶液，均化注模后将装有SiC浆料的模具放入 $50^\circ C$ 烘箱固化2h。

[0023] 在室温下除去消失模，将坯体放置于干燥液中24h；再将湿坯放入干燥箱， $80^\circ C$ 除去干燥液和残余的微量水分；最终将坯体送入高温烧结炉，在Ar气氛保护下按照图2的烧结工艺脱脂后即可得到SiC素坯。

[0024] 如图2所示，采用凝胶注模成型工艺制备的大尺寸复杂形状SiC素坯中含有的有

机物碳化温度在 200-550℃左右,因此脱脂初始阶段升温速度较慢,且在 300℃和 600℃时各有 1h 的保温段,保证有机物缓慢碳化,碳化过程产生的气体能够逐渐脱离坯体,防止坯体脱脂过程中产生裂纹。坯体温度从 850℃降到室温后即可完成大尺寸复杂形状 SiC 素坯的脱脂。

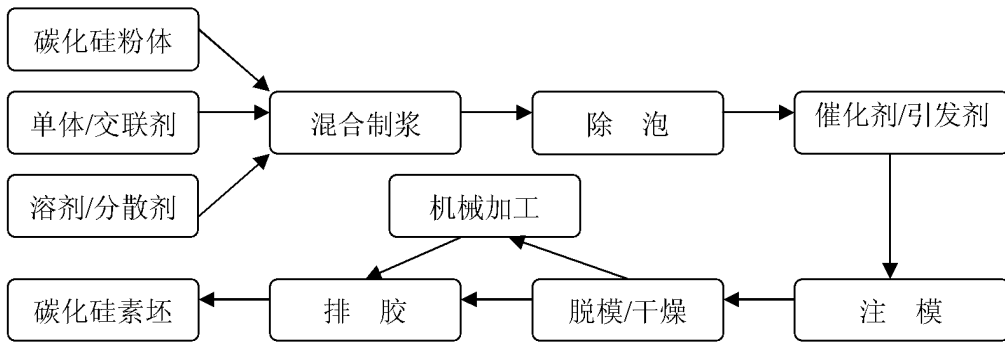


图 1

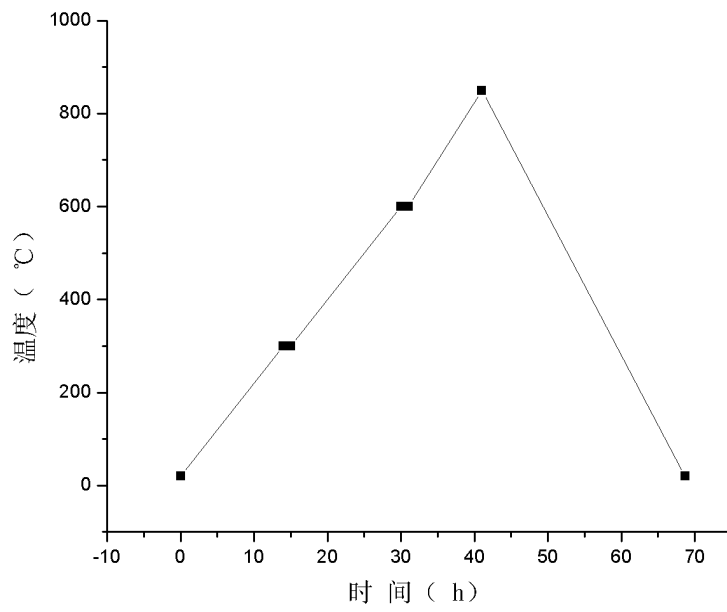


图 2