

# 大尺寸轻型碳化硅反射镜的凝胶注模成型

赵汝成

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

**摘要:** 利用凝胶注模 (Gel-casting) 成型技术制备碳化硅反射镜坯体, 可以一次性地制备出较大尺寸、复杂结构的碳化硅镜坯, 并使镜坯完成轻量化, 较大程度地减少镜坯的机械加工难度。制备的碳化硅坯体内部组织均匀、表面平整、不产生裂纹, 整体机械性能较强, 并具有较好的反应烧结性能。本技术的浆料固相体积分数控制为 66%, 镜体收缩率 <1.28%, 是一种制备大尺寸碳化硅反射镜镜体的良好工艺方法。

**关键词:** 碳化硅; 轻型反射镜; 凝胶注模成型

**中图分类号:** TH703

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3788/OMEI 20102711.0052

## Gel-casting Technology of Large-scale SiC Mirror Blank

ZHAO Ru-cheng

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

**Abstract:** The large-scale lightweight silicon carbide (SiC) mirror blank can be prepared by gel-casting technology, which makes the manufacture of mirror more easily. The performances of green body are outstanding, the solid loading of SiC suspension is 65%, and the line shrink ratio of green body is less than 1.28%. The gel-casting is a fine process for large-scale lightweight mirror blank.

**Keywords:** silicon carbide; lightweight mirror; gel-casting

## 1 引言

凝胶注模 (Gel-casting) 成型工艺是一种重要的

陶瓷原位凝固胶态成型工艺<sup>[1-2]</sup>; 它具有近净尺寸成型复杂陶瓷构件、良好的坯体均匀性、较高的坯体强度、优异的烧结性能、以及操作简单等优点。此

工艺已广泛应用于各种陶瓷体系的成型技术；其原理是利用丙烯酰胺单体在其水基体系中的交联反应，将陶瓷粉料颗粒原位均匀地凝固在高分子的三维网状体中，从而制造出一定形状的陶瓷制品。

碳化硅镜体是特种陶瓷的一种，对于大尺寸碳化硅反射镜镜坯的凝胶注模成型<sup>[3]</sup>，浆料的可控固化是一个关键的技术问题之一。在丙烯酰胺的水基体系中，丙烯酰胺具有较强的反应活性；当浆料经抽真空加入催化剂、引发剂后，在注入模具之前的各项操作过程中，浆料都有可能提前固化。碳化硅浆料是一个复杂的多相体系，包括 SiC 微粉、有机单体、交联剂、分散剂、固化剂等有机试剂。制备一块大尺寸的碳化硅镜体，所需浆料的重量都在 50 kg 以上；因此，对于浆料制备过程中的每一个环节都有较为严格的技术要求。预混液的成分、试剂的用量、浆料的粘度及温度的控制范围都是制备一块优质大尺寸碳化硅镜体的主要参数。

目前，随着我国空间技术的发展，大尺寸碳化硅反射镜因其良好的综合优势：比刚度高、均匀性好、热膨胀系数小、导热性能好、可加工得到较好的光学镜面而备受广大空间科技人员关注。本文论述了碳化硅反射镜镜坯的凝胶注模成型，并在此基础上首先提出了运用消失模技术完成镜坯轻量化结构的方法。

## 2 镜坯制备

### 2.1 模具制备与镜体轻量化

首先确定浆料的固相体积分数 (vol%)，计算出粉体的重量 ( $G$ )，配制成浆料，然后按镜坯的制备程序进行条件实验；浇注标准实验件，试样经脱模、干燥及高温反应烧结得到的烧结体为基准参照物，量取有效尺寸后，按照下列公式进行镜坯的模具尺寸计算：

$$S_0\% = \frac{L_0 - L_1}{L_0} \times 100\% \quad (1)$$

则 
$$L_0 = \frac{L_1}{1 - S_0\%} \quad (2)$$

式中  $S_0\%$  为镜体收缩率， $L_0$  模具长度， $L_1$  镜体长度；照此延续，计算出模具内镜坯的高度  $H_0$ 、宽度  $B_0$ 、直径  $D_0$ 、球面半径  $R_0$  等模具尺寸；完成镜坯的模具设计要求。

镜体内部结构的轻量化结构则采用一种先进的高分子可溶树脂 HT-1 型，根据镜体的轻量化空格空间大小造型，并精确地加工到位，有序地固定在镜坯模具的后背板上。当浆料注入模具凝胶成型，并具备了一定的强度后，将消失模水溶液通过模具的上盖板注入坯体的轻量化孔内，溶解消除 HT-1 型树脂在镜坯中所占据的轻量化空间；待脱模、干燥后，即可得到轻量化的碳化硅素坯，见图 1。



图 1 碳化硅镜坯与轻量化

### 2.2 原料

选用山东潍坊华美磨料磨具公司生产的碳化硅微粉， $D_{50}=0.5\sim 40\mu\text{m}$  之间的 5 种规格；高分子可溶树脂 HT-1 型（实验室合成），有机单体为丙烯酰胺 (AM)，交联剂为 N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM)，高效溶剂为二甲基甲酰胺，增韧剂为丙三醇，消泡剂为正丁醇，复合阻聚剂为吩噻嗪、邻苯二酚，分散剂为四甲基氢氧化铵，催化剂为 N, N, N, N-四甲基

乙二胺 (TEMED), 引发剂为过硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ; 制备用水均为去离子水。

### 2.3 浆料配制

以浆料的固相体积分数 66.0vol% 为设计基准, 计算出制备镜坯所需的 SiC 微粉重量 ( $G$ ), 浆料总体积 ( $L$ ); 按粗颗粒 55%~60%、中颗粒 20%~30%、细颗粒 10%~20% 的比例对 5 种规格的 SiC 微粉进行级配; 称取相应的 SiC 微粉重量, 编制浆料的预混液配方与用量。预混液配制: 将水、单体、交联剂、分散剂、增韧剂等有机试剂分别加入到聚氨酯罐内, 搅拌至试剂完全溶解; 用四甲基氢氧化铵调节溶液的  $\text{PH}=11\sim12$ ; 然后按细颗粒-中颗粒-粗颗粒的顺序, 在搅拌机的搅拌下, 依次将 SiC 微粉加入罐内, 搅拌均匀; 最后加入浆球比为 2:1 的磨球, 放在球磨机上混合 4~8 h。其工艺流程见图 2。

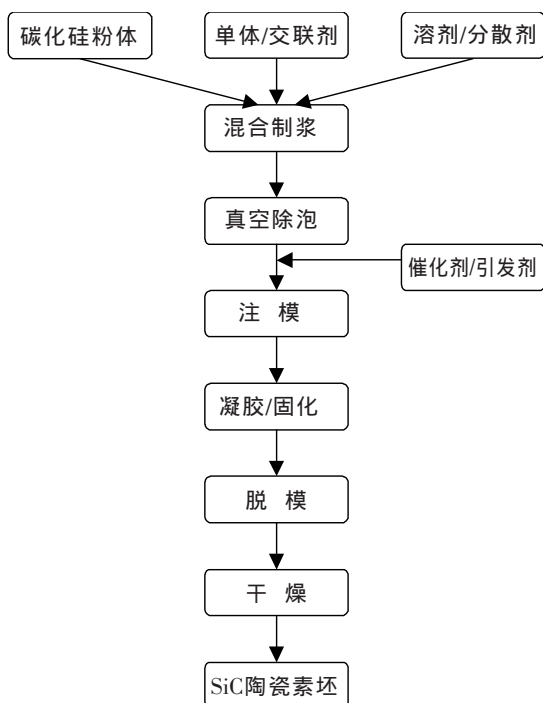


图2 凝胶注模成型工艺流程

### 2.4 注模成型

把混合均匀的浆料取出, 抽真空除泡, 然后将浆料倒入一个不锈钢桶内; 搅拌冷却至浆料的温度  $<18^\circ\text{C}$ 。控制好适当的搅拌速度, 再分别缓慢地加入催化剂

N,N,N,N-四甲基乙二胺 (TEMED) 和引发剂 5% 过硫酸铵  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  溶液; 搅拌均匀后, 立刻取出注入模具; 将盛有浆料的模具送入恒温箱内固化成型。调整温度  $22\sim26^\circ\text{C}$ , 时间 1.5~2.0 h, 浆料 20 min 开始出现凝胶; 镜坯固化成型后, 将模具取出, 加入消失模水溶液, 溶解高分子可溶树脂 (HT-1) 型在镜坯中所占据的空间, 使镜坯内部形成轻量化的结构体系。镜坯再经脱模、排水及干燥后, 便完成了镜坯的凝胶注模成型技术, 制备得到碳化硅 (SiC) 素坯。

## 3 结果与分析

### 3.1 浆料的固相体积分数含量

应用凝胶注模成型工艺制备大尺寸的碳化硅反射镜镜坯, 浆料的固相体积含量尤为重要, 它对浆料的流变性影响极大; 同时也是衡量镜坯制备质量的主要依据之一。浆料的固相体积分数含量低, 则制备出来的镜坯密度 ( $\rho$ ) 小, 机械强度低, 镜体的收缩率 ( $S_0\%$ ) 大, 素坯的表面容易产生裂纹, 镜坯的整体质量不易控制。浆料的固相体积分数含量高, 则浆料的流变性差, 不易注模成型, 气体排不尽, 容易在镜坯外表出现凹坑或气孔。因此, 适当的浆料的固相体积分数 (vol%)、低粘度和高分散的稳定的浆料是制备镜坯的关键条件。本文选用浆料的固相体积分数为 66.0vol%、浆料的剪切速率  $D_s=10$ 、粘度为 2.6 PaS, 其浆料的粘度曲线见图 3。可以保证

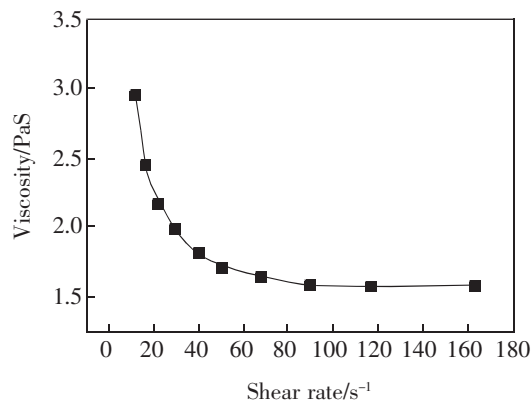


图3 66%浆料的粘度曲线

浆料较好的综合性能指标,满足制坯工艺对时间、浆料的流变性及素坯质量的要求;制备得到的碳化硅素坯,其外形规整、没有凹坑或气孔,不存在氧阻现象、没有裂纹,素坯的整体机械性能较高,制坯成品率在90%以上;完全满足高温反应烧结的条件。

### 3.2 浆料预混液的组成

在丙烯酸胺的水基体系中,预混液的组成对坯体的凝胶注模成型有着很大的关系;仅靠单体与交联剂的聚合反应使碳化硅(SiC)微粉颗粒原位均匀地凝胶固化形成的素坯,其素坯的表面受镜坯内部结构的影响,在脱水与干燥过程中,极容易出现裂纹,且素坯的机械强度不好;当浆料中加入了增韧剂丙三醇及其他高效有机试剂以后,在很大程度上提高了浆料中颗粒之间的亲和力,最大限度地减少了因镜坯内部构造不同所产生的应力,提高了碳化硅(SiC)素坯制备的成品率。

### 3.3 复合阻聚剂的应用

对于凝胶注模成型,溶解在浆料中的氧起着显著的阻聚作用;分子氧能和自由基加成反应,形

成反应活性较低的过氧自由基,减缓了单体与交联剂之间聚合反应发生的速度。但高固相含量的碳化硅浆料中含水较低,溶解于其中的氧也不多,加上对浆料的抽真空除泡又带走了不少水份,使得溶解于浆料中的氧减到了最低,浆料极易提前出现凝胶致使镜坯制备失败。加入复合阻聚剂<sup>[4]</sup>吩噻嗪、邻苯二酚后,阻聚效果非常明显,消除了体系中因球磨温度升高、有机高分子分解、浆料体系紊乱而导致的浆料在注模前出现凝胶的现象,同时增大了坯体的凝胶时间——浆料的诱导期由10 min上升至25 min,保证了浆料凝胶注模成型的顺利实施。

## 4 图像畸变量计算方法

应用凝胶注模成型技术制备大尺寸的碳化硅反射镜镜体,浆料的固相体积分数为66.0%,浆料的剪切速率 $D_s=10$ 时粘度为2.6 PaS;加入混合阻聚剂吩噻嗪和邻苯二酚,可使浆料的诱导期 $>25$  min,保证了镜坯制备工艺的需求;制备得到的素坯(SiC)成品率 $>90\%$ 。真空炉反应烧结后,经检测镜坯的密度 $\rho=(3.03\sim 3.06)$  g/cm<sup>3</sup>,收缩率 $S_0\%<1.28$ ;符合设计要求。

## 参考文献

- [1] Omatete O O, Janney M A, streklow R A. Gelcasting a new ceramic forming process[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1991, 70(10): 1641-1649.
- [2] 吴音,司文捷,金元生.陶瓷注射成型超临界CO<sub>2</sub>流体脱脂工艺研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(6): 456-459
- [3] 张舸,赵汝成,赵文兴.大尺寸轻型碳化硅质镜体的制造与材料性能测试[J]. *光学精密工程*, 2006, 14(5): 759-763.
- [4] 戴春雷,杨金龙,黄勇.凝胶注模成型中阻聚剂的研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2003, 32(z1): 322-325.

作者简介:赵汝成(1957-),男,汉族,云南瑞丽人,大学本科,高级工程师。主要从事碳化硅反射镜研究。

E-mail: qiangweihuangwei@163.com