

固相烧结 SiC 凝胶注模用水基浆料流变性能的研究

张 鑫, 茹红强, 岳新艳, 王 伟

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以亚微米 SiC、明胶、TMAH 为主要原料, 研究了凝胶注模用水基 SiC 浆料的流变性能, 探讨了 pH 值、烧结助剂、分散剂、明胶溶液浓度和固含量对于浆料流变性能的影响。结果表明: 当 pH 值为 12 时浆料的流动性最好; 烧结助剂的加入略微提高浆料的粘度; 加入 0.6% (质量分数) TMAH 时, 浆料粘度最低; 明胶浓度对粘度有显著影响, 浆料的粘度随明胶溶液含量的增加而降低; 粘度随着固含量的增加而升高。pH 为 12、分散剂含量为 0.6%、加入 20% 浓度为 10% 的明胶时, 可得到固含量为 55%、粘度为 132 mPa·s 且利于凝胶注模的水基 SiC 浆料。

关键词: 明胶; 水基 SiC 浆料; 流变性能

中图分类号: O648.17; TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-323-04

凝胶注模成形可以制备形状复杂的陶瓷坯体^[1], 常规的凝胶注模成形常采用丙烯酸酯聚合体系^[2], 由于该体系含有毒性和腐蚀性^[3], 因此无毒的明胶凝胶注模体系受到了人们的关注^[4]。对于 SiC 凝胶注模浆料的研究, 目前主要集中在以 YAG 为烧结助剂的液相烧结^[5-7], 因为以 YAG 为烧结助剂的液相烧结 SiC 其原料可以使用水基混料, 能实现水基凝胶注模成形。而对于固相烧结 SiC, 由于常用酚醛树脂引入烧结助剂 C, 因此需要用酒精或丙酮为介质进行混料^[8,9], 不适合于水基凝胶注模成形。但由于固相烧结 SiC 和液相烧结 SiC 相比, 具有硬度高、耐磨性好、耐高温和耐腐蚀等优点^[10,11], 因此实现固相烧结 SiC 的凝胶成形是人们追求的目标。

最近研究表明^[12], 利用蔗糖引入烧结助剂 C 可以实现 SiC 的固相烧结, 该体系可以采用水介质进行混料, 但关于该体系的固相烧结 SiC 凝胶注模成形还未见报道。本实验采用明胶为凝胶剂、选用蔗糖作为碳源引入烧结助剂 C, 研究以 TiB₂、B₄C 和 C 为烧结助剂的固相烧结 SiC 原料在水基浆料中的流变特性。研究工作对于制备固相烧结 SiC 用低粘度、高固含量的凝胶注模水基浆料具有重要的理论意义和实用价值。

1 实 验

实验用主要原料为 $D_{50}=0.5\ \mu\text{m}$ 的 SiC 微粉 (吉林通化宏信研磨材有限公司), 烧结助剂为 $3.5\ \mu\text{m}$ 的

B₄C (大连金马硼业有限公司)、 $5\ \mu\text{m}$ 的 TiB₂ 和蔗糖 (国药集团化学试剂有限公司)。选取 25% (质量分数) 的 TMAH 水溶液 (国药集团化学试剂有限公司) 作为分散剂、大分子明胶 (沈阳市新化试剂厂) 作为凝胶剂。

首先在 80 °C 水浴条件下配置明胶浓度分别为 7%、10% 和 13% 的明胶水溶液待用。在 SiC 粉体中按比例加入烧结助剂、分散剂和去离子水, 调节 pH 后球磨。分别在浆料中加入不同含量的 3 种浓度的明胶水溶液, 并搅拌均匀, 控制浆料温度为 40 °C, 超声分散 2 min, 测试浆料的 Zeta 电位和流变性能。

采用 JB200-SH (上海标本模型厂) 搅拌器进行搅拌。用水浴锅溶解明胶。使用 DV-II+Pro 型粘度计 (美国 AMETEK-BROOKFIELD 公司) 测量浆料的流变性能。使用 NDJ-1 旋转式粘度计 (上海民桥精密科学仪器有限公司) 测量粘度, 转速为 60 r/min。使用 DT-1202 型 Zeta 电位仪 (美国 Dispersion Technology 公司) 测量 Zeta 电位, 测试温度为 20 °C。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对浆料 zeta 电位的影响

取固含量为 50% 的 SiC 纯粉浆料, 球磨 12 h, 将浆料稀释到 2%, 使用 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调节 pH 后测量其 Zeta 电位。图 1 为浆料的 Zeta 电位随 pH 值变化的曲线。

由图 1 可知, 纯 SiC 浆料, 其等电点为 pH=4.8。

收稿日期: 2017-07-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51272039, 51032007, 50872018, 21201030, 21471026); 中央高校基本科研业务费 (N130810003)

作者简介: 张 鑫, 女, 1991 年生, 博士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn

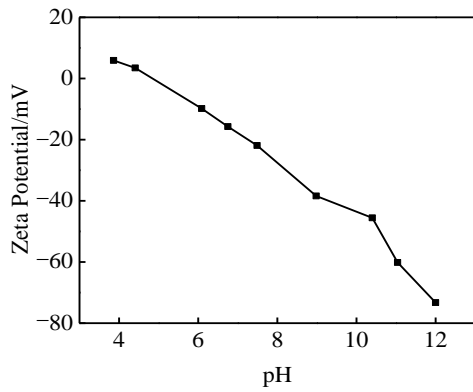


图 1 pH 对纯 SiC 粉 Zeta 电位的影响

Fig.1 Effect of pH value on Zeta potential for silicon carbide slurry

在等电点附近由于颗粒表面不带电，静电斥力为零，颗粒极易发生絮凝和聚沉。随着 pH 值升高，表面 Zeta 电位受到显著影响，Zeta 电位的绝对值随 pH 值增加而持续升高，颗粒之间的静电排斥力随之增大，表明 SiC 在碱性环境下更容易被分散，得到稳定的分散体系。

在水基悬浮液体系中，颗粒由于表面带电形成双电层。双电层的排斥力增大可排斥颗粒靠近^[13]，提高浆料的固含量和稳定性。SiC 粉体表面主要为氧化形成的 SiO₂，因此其表面性能与 SiO₂ 类似，主要官能团为硅烷醇基团，硅烷醇基团水解后可使 SiC 颗粒表面带有电荷，提高浆料 pH 可促进硅烷醇基团的水解过程，从而使 SiC 颗粒表面的负电荷增加，表面 zeta 电位的绝对值增大。

2.2 烧结助剂对浆料流变性能的影响

碳化硅陶瓷在烧结时原子扩散速率很低，烧结驱动力小，不易烧结致密，必须引入烧结助剂，而固相烧结 SiC 中加入烧结助剂含量很低，晶界不残留低熔点的物质，其物理化学性能优良，具有良好的高温稳定性^[14]。固相烧结 SiC 中加入的烧结助剂主要有 B₄C、TiB₂ 和 C（在水基凝胶注模体系中可以通过蔗糖引入 C），为了制备适合于凝胶注模的水基浆料有必要研究这些烧结助剂对浆料粘度的影响。

图 2 为浆料的固含量为 50%、pH 为 12 时，加入烧结助剂对浆料粘度的影响曲线。由图 2 可知：加入烧结助剂略微提高了浆料的粘度。

在加入的烧结助剂中，TiB₂ 和 B₄C 在浆料中加入较少，但因其粒径相对于 SiC 较大，会影响浆料的稳定性。蔗糖作为小分子有机物，溶于水时不会电离或水解，仍以分子形式存在，会增加溶液中的电解质浓度，同时压缩颗粒表面双电层，阻碍硅烷醇水解，使粘度略微升高。

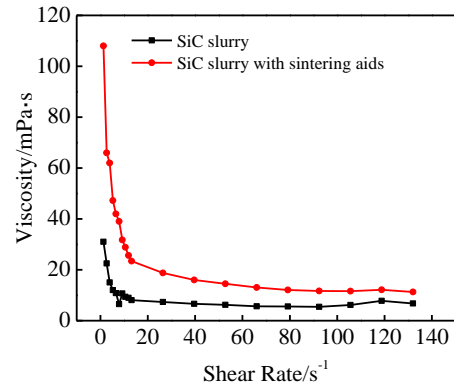


图 2 浆料粘度随切变速率变化曲线

Fig.2 Curves of slurry viscosity vs shear rate

烧结助剂的加入使浆料的粘度增加、不利于浆料的分散和固含量的提高。为了提高含烧结助剂浆料的固含量和分散性，有必要进一步研究分散剂的影响。

2.3 分散剂对浆料流变性能的影响

TMAH 是一种广泛应用于 SiC 水基浆料的分散剂，可以起到良好的分散作用。图 3 是固含量为 50% 时，TMAH 含量对含烧结助剂浆料流变性能的影响，其中 TMAH 的加入量按浆料中固相的质量计算。由图可知：随着切变速率的增加，浆料的粘度逐步降低，在同一切变速率下，随着 TMAH 含量增加，浆料的粘度先降低后增加，当 TMAH 含量为 0.6% 时浆料的粘度最低。

图 4 是 TMAH 含量对含烧结助剂 SiC 浆料 Zeta 电位的影响，由图可知，随着 TMAH 含量增加，浆料的 zeta 电位绝对值先增大后减小，当 TMAH 含量为 0.8% 时浆料的 Zeta 电位绝对值最大。

TMAH 作为一种有机碱，其水解产生的离子可促进 SiC 颗粒表面硅烷醇基团的水解，使颗粒表面的负电荷增加，起到分散作用，同时 TMA⁺ 也会吸附到颗

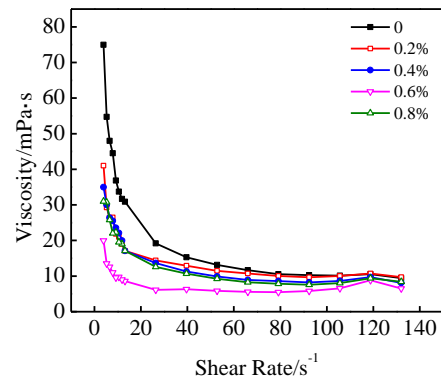


图 3 不同 TMAH 含量时浆料粘度随切变速率变化曲线

Fig.3 Curves of viscosity vs shear rate when adding different contents of dispersant

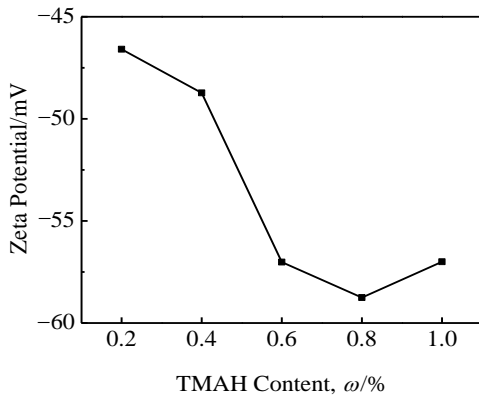


图 4 分散剂含量和浆料 Zeta 电位的关系

Fig.4 Effect of dispersant content on Zeta potential

粒表面, 增加双电层厚度, 增大颗粒间排斥力^[15], 降低浆料粘度。分散剂加入量较少时, 颗粒表面吸附的阴离子基团较少, 表面电荷密度较低, 粒子间排斥力较小, 因而料浆流动性较差、粘度增大。随着分散剂用量的增加, 颗粒表面吸附的阴离子基团增多, 表面电荷密度升高, 颗粒间静电排斥力也相应增加。当分散剂加入量为 0.6% 时, 料浆的粘度最低, 此时浆料的流动性最佳。但分散剂用量进一步增加时, 粘度反而升高, 这是由于过量的分散剂分子填充于颗粒间, 相互桥联形成的网络结构极大地限制了粒子的运动, 从而引起浆料絮凝, 导致粘度升高。因此 TMAH 含量大于 0.6% 时, 浆料 Zeta 电位的变化不是很大, 但是浆料的粘度却升高了, 在 Zeta 电位绝对值最大时并没有得到最低的粘度。因此, 添加适量的分散剂可以有效地降低浆料的粘度, 提高浆料的流动性。

2.4 不同明胶浓度的水溶液及其含量对浆料流变性能的影响

不同明胶浓度的水溶液对浆料的流变性能具有重要的影响, 低明胶浓度的水溶液能在浆料中迅速分散均匀, 有利于提高浆料的流动性。高明胶浓度的水溶液使生坯强度高、易于脱模和加工, 但会引起浆料粘度增加。因此要根据实验需要选择合适浓度的明胶水溶液和用量。

取接近实际应用需要的固含量为 65% 的高固含量浆料, 分别加入明胶浓度为 7%、10% 和 13% 的明胶水溶液, 加入量为浆料的 10%、20% 和 30%, 测定其浆料的流变性能。

图 5 为加入不同明胶浓度水溶液及加入量对浆料流变性能的影响。由图 5 可知, 对于 3 种不同明胶浓度的水溶液, 浆料的粘度均随其含量的增加而逐渐下降, 对于添加明胶浓度为 7% 和 10% 的水溶液, 浆料粘度变化规律类似; 而对于添加明胶浓度为 13% 水溶

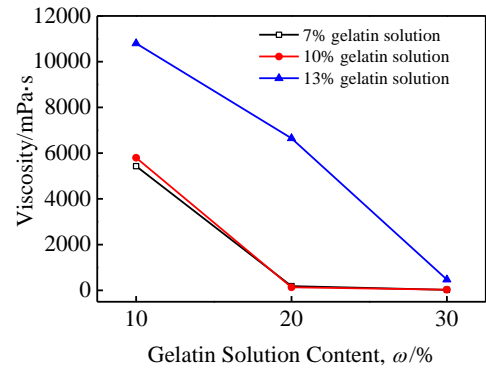


图 5 不同浓度明胶水溶液及其含量对于浆料粘度的影响

Fig.5 Effect of gelatin solution concentration and content on slurry viscosity

液的浆料, 浆料的粘度比添加其它明胶浓度水溶液的显著升高。由于明胶水溶液粘度小于浆料的粘度, 因此浆料的粘度随着 3 种不同浓度明胶水溶液加入量的增加而降低。

明胶是一种多糖类大分子, 加热溶解于水中, 在冷却过程中大分子中羟基使分子间形成氢键, 相互联结形成三维网络结构, 实现凝胶固化、使陶瓷成形。现有研究表明, 明胶加入量对于生坯会产生很大影响^[7]。明胶含量较少时, 凝胶后不能完全包覆陶瓷颗粒、且不能形成良好的网络结构。明胶含量升高, 凝胶后所形成的网络结构更加紧密^[16], 干燥后颗粒间的间隙较小、坯体收缩率较大。明胶含量继续增加, 多余有机物在样品内部会留下孔洞, 影响试样的致密化。因此要选择合适浓度的明胶水溶液含量控制生坯结构, 同时也要选择合适浓度的明胶水溶液, 以满足流变性能的要求。根据上述实验选用明胶浓度为 10% 的水溶液, 加入量为浆料的 20% 时, 可得到固含量为 55%、粘度为 132 mPa s, 适用于凝胶注模的浆料。

2.5 固含量对浆料流变性能的影响

图 6 为含有 0.6% TMAH 作为分散剂、pH 值为 12 时, 含烧结助剂浆料的粘度与固含量的关系。由图可知, 浆料的粘度随着固含量增大而升高。当浆料固含量低于 60% 时, 浆料的粘度升高缓慢; 当浆料的固含量超过 60% 时, 浆料的粘度升高迅速。

随着固含量的增加, 颗粒数量增加, 颗粒间距变小, 颗粒的双电层相互靠近, 接近到一定距离后, 可越过总势能曲线的第一极小值的势垒, 克服静电斥力而形成聚沉, 导致悬浮体的粘度增加^[17]。而在浆料固含量超过 60% 的时候, 浆料的粘度呈现更快的增长速度, 这是由于悬浮液中颗粒的数目急剧增加, 一方面使得颗粒间距减小、形成絮凝的趋势增大; 另一方面又导致浆料中

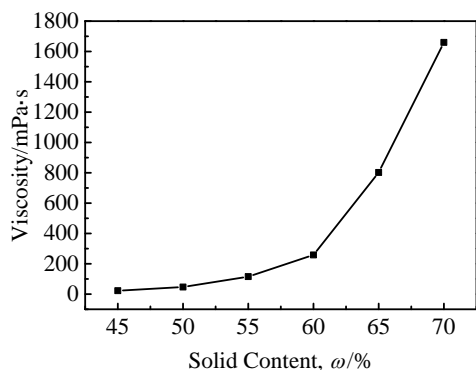


图 6 含烧结助剂浆料固含量与粘度的关系

Fig.6 Influence of solid content on slurry viscosity

自由水的含量迅速减少、颗粒运动的阻力急剧增大，在这两方面因素的作用下，浆料的粘度迅速增大。

固含量低于 60% 时，液相含量较高，会使生坯的强度降低。但当固含量一旦超过 60%，浆料粘度增加较快，影响浆料流动性和凝胶注模的均匀性。因此要根据实验需要选用合适的浆料固含量。

3 结 论

烧结助剂的加入降低了浆料的粘度，加入不同浓度明胶的水溶液对浆料的粘度具有明显的影响。当浆料 pH 为 12、在固含量为 65% 的含有烧结助剂的浆料中，加入 0.6% 的 TMAH、20% 浓度为 10% 的明胶水溶液时，可制备出固含量为 55%、粘度为 132 mPa·s 的凝胶注模成形用含烧结助剂的 SiC 浆料。

参考文献 References

- [1] Guo J, Sun Y J, Qiu T *et al.* *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2015, 12(S3): E23
- [2] Bu Jinglong(卜景龙), Li Fushen(李福燊), Sun Jialin(孙加林) *et al.* *Refractories*(耐火材料)[J], 2004, 38(2): 85
- [3] Rao R R, Roopa H N, Kannan T S. *Ceram Int*[J], 1999, 25(3): 223
- [4] Huang L M, Liu R J, Wang Y F *et al.* *Ceram Int*[J], 2016, 42(16): 18547
- [5] Li X, Jiang D, Zhang J *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2013, 33(10): 1655
- [6] Ganesh I, Jana D C, Shaik S *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2006, 89(10): 3056
- [7] Zollfrank C, H S. *J Am Ceram Soc*[J], 2005, 88(1): 51
- [8] Schmalzried C, Schwetz K A. *Ceramics Science and Technology*[M]. Germany: Wiley VCH Verlag GmbH, 2014: 131
- [9] Gao J, Chen J, Liu G *et al.* *Int J Appl Ceram Tec*[J], 2012, 9(4): 847
- [10] Chen J, Huang Z, Chen Z *et al.* *Mater Charact*[J], 2013, 89(3): 7
- [11] Walker L S, Pinc W R, Corral E L. *J Am Ceram Soc*[J], 2011, 95(1): 194
- [12] Wang T, Zhang Y, Li J *et al.* *J Nanosci Nanotechnol*[J], 2015, 15(9): 7402
- [13] Li W, Chen P, Gu M *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2004, 24(14): 3679
- [14] Gutiérrez C A, Moreno R. *J Am Ceram Soc*[J], 2003, 86(1): 59
- [15] Zhang T, Zhang Z Q, Zhang J X *et al.* *Inorg Mater*[J], 2007, 41(3): 355
- [16] Vandepierre L J, Wilde A M D, Luyten J. *J Mater Process Tech*[J], 2003, 135(2): 312
- [17] He R J, Zhang X H, Hu P *et al.* *Composites Part B Engineering*[J], 2013, 54(1): 307

Rheological Property of Aqueous and Solid-State-Sintered SiC Slurry for Gelatin Gelcasting

Zhang Xin, Ru Hongqiang, Yue Xinyan, Wang Wei

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education (ATM), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The aqueous SiC slurry for gelatin gelcasting was prepared by submicron SiC, gelatin and TMAH as the main raw material. The effects of pH, sintering aid, dispersant, gelatin and solid content on rheological properties were studied. The results show that 12 is the best pH value of slurry. Sintering aid slightly increases the viscosity of the slurry. 0.6% TMAH gets the lowest viscosity. Effect of gelatin concentration on viscosity is not obvious, and with increasing the content of gelatin solution, the viscosity of slurry decreases. The viscosity of the slurry increases with the increasing of the solid content. When pH is 12, the dispersant content is 0.6%, and 20% gelatin with 10% concentration is added, the SiC slurry can get 55% solid content, viscosity of 132 mPa·s which is conducive to the gel casting.

Key words: gelatin; aqueous SiC slurry; rheological properties

Corresponding author: Ru Hongqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education (ATM), Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn