

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2020.01.006

熔融石英陶瓷热压铸成型的研究

周彩楼, 臧幼洁, 李计元, 孙佳琦, 郭 飞

(天津城建大学 材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘 要: 熔融石英陶瓷具有热膨胀系数小、热稳定好、介电常数低等优良特性。通过热压铸成型实验分别研究了热压铸成型中石蜡、油酸、硬脂酸的加入量对蜡浆流动性的影响; 同时探究了烧成温度对密度、收缩率、吸水率的影响。结果表明, 当石蜡用量为 23wt.%、硬脂酸用量为 5wt.%、油酸用量为 0.6wt.% 时, 蜡浆的流动性能最好值为 77%。流动性能对熔融石英热压铸成型有着极其重要的作用, 当流动性好时, 热压铸成型过程中蜡浆能保持均匀不分层, 成型的制品也更加致密。

关键词: 熔融石英; 热压铸成型; 流动性能

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

文章编号: 1000-2278(2020)01-0042-05

Hot Die Casting of Fused Silica Ceramics

ZHOU Cailou, ZANG Youjie, LI Jiyuan, SUN Jiaqi, GUO Fei

(School of Materials Science & Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Fused silica ceramics have various advantages, such as small thermal expansion coefficient, high thermal stability and low dielectric constant. The effects of the contents of paraffin, oleic acid and stearic acid on the fluidity of wax paste in the hot die casting process were studied. The influence of sintering temperature on density, shrinkage and water absorption of the samples was also examined. It was found that the optimal contents of paraffin, stearic acid and oleic acid were 23wt.%, 5wt.% and 0.6wt.%, respectively, leading to the highest flow performance of the wax slurry (77%). The flow properties are critical to the hot die casting of fused silica. With an optimal fluidity, the wax paste would be sufficiently uniform and thus would not be stratified during the hot die casting process, thus enabling more compact products.

Key words: fused silica; hot die casting; flow properties

0 引 言

20 世纪 60 年代, 熔融石英陶瓷最早由美国 Georgia 理工学院研制成功, 它是以熔融石英块或熔融石英粉为原料, 经过粉碎、烧结的非晶态产品^[1]。熔融石英陶瓷由于具有热膨胀系数小、热稳定性好、电绝缘性好、耐化学侵蚀性好等特性, 因此被广泛应用于宇宙飞船、火箭、导弹、雷达、原子能、电子、钢铁、炼焦、有色金属、玻璃等领域。国际上在熔融石英加工技术方面处于领先水平的国家有美国、德国、日本和俄罗斯, 但均对我国实施技术封锁, 只出口产品不转让技术。

国内受提纯技术和成本的制约, 规模化生产的熔融石英中 SiO_2 含量一直无法突破 99.99%, 面临着产品附加值低、能耗高、环保问题突出、资源浪费严重等问题。目前熔融石英陶瓷坯体的成型方法主要有凝胶注模成型、注浆成型、等静压成型、热压铸成型等^[2], 其中, 凝胶注模成型是国内常用的方法之一。侯清麟^[3,4]等通过讨论注凝成型工艺的影响因素, 发现熔融石英陶瓷的难以致密性是其最大的问题。为了解决这个问题, 赵增宝用固相含量为 50wt.% 的陶瓷料浆制备出密度为 1.6 g/cm^3 的熔融石英陶瓷^[5]。综合考虑各种因素, 本文优先选用热压铸成型工艺。

收稿日期: 2019-07-10。

修订日期: 2019-09-21。

基金项目: 天津市科技计划项目(11JCYBJC01800)。

通信联系人: 周彩楼(1965-), 男, 硕士, 高级工程师。

Received date: 2019-07-10.

Revised date: 2019-09-21.

Correspondent author: ZHOU Cailou(1965-), male, Master, Senior Engineer.

E-mail: zangyoujieily@163.com

热压铸成型是利用有机物(大部分为石蜡)高温流变的特性,对陶瓷浆料进行压力下的铸造成型。热压铸成型操作简单、成型时间短,成型的产品基本无需后期加工,所烧制的陶瓷制品尺寸较其他成型方法准确,光洁度高,由于注入时有较高的压力,所以烧结出的陶瓷强度也比一般的成型方法高。基于以上几点优势,热压铸成型方式得到普遍应用^[6]。

热压铸成型在工业陶瓷生产中是一种常用的成型方法,但热压铸成型工艺常常会因各种原因出现多种缺陷,这些缺陷不仅会给后续的排蜡工艺带来难度,还会影响到产品的体积密度、气密性、抗折强度等性能^[7]。另外,石蜡与表面活性剂(油酸、硬脂酸)的用量也会影响到熔融石英的流动性及坯体的强度,进而影响到成型工艺。所以本实验主要研究的内容是通过配制不同比例的添加剂,探究不同比例的石蜡、硬脂酸和油酸对蜡浆流动性的影响,并优化熔融石英热压铸成型工艺配方。通过对配方的分析,探究烧成温度对熔融石英体积密度、收缩率和吸水率的影响。

1 试 验

1.1 原 料

本试验所用主要原料是江苏连云港某公司生产的高纯熔融石英粉料,规格为 325 目,密度 2.2 g/cm^3 ,熔点为 1700°C ,石蜡为氯化石蜡,表面活性剂为油酸与硬脂酸。

1.2 试验过程

将熔融石英粉料放入烘箱中烘干并预热,将氯化石蜡与表面活性剂(油酸、硬脂酸)放入搅拌机中熔化,再放入粉料进行均匀搅拌、混料;然后将混合好的浆料放入热压铸机中铸成坯体,浆桶温度为 80°C ,浆口温度为 90°C ,注浆时间为 4 s ,脱模时间为 2 min ;再将热压铸成型的试样放入匣钵中,进行低温排蜡;最后将试样放入电炉中,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,达到最高温度后保温 10 h ,待电炉冷却至室温后取出试样,测试其性能。

脱脂排蜡是热压铸工艺中一个重要的环节。热压铸成型的坯体中含有石蜡与表面活性剂,而石蜡在烧成过程中,它会受热软化并使坯体发生变形。为了保持坯体的形状并有足够的强度,烧制前必须进行排蜡^[8]。排蜡工艺包含传统排蜡工艺和低温脱脂排蜡工艺,其中,传统工艺在排蜡窑内进行,低温脱脂排蜡工艺在烘箱内进行。本试

验采用低温脱脂排蜡。将热压铸成型的试样放入匣钵中,使用氧化铝粉末作为埋粉,将匣钵放到烘箱中,并打开鼓风机,进行低温排蜡。

2 结果与讨论

2.1 熔融石英粉料粒度分析

图 1 为粒度分布图。可以看出熔融石英粉的频度分布为一个单峰,该粉料中粒径在 $10\text{--}20 \mu\text{m}$ 之间的颗粒占比最多,中位径 D_{50} 为 $12 \mu\text{m}$, $33 \mu\text{m}$ 以下的颗粒占 90% 以上。近似于正态分布,说明大部分颗粒为中间颗粒。

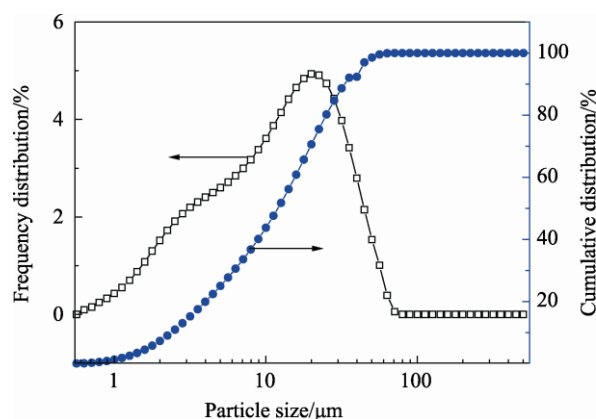


图 1 熔融石英粉的粒度分布图

Fig.1 Particle size distribution of the fused silica

2.2 熔融石英蜡浆配方研究

热压注浆料需要塑化剂来帮助其成型,常用的塑化剂是石蜡,石蜡熔点低,为 $55\text{--}60^\circ\text{C}$,不与粉料发生化学反应^[9]。热压铸蜡浆是粉料和石蜡两元分散系统的悬浮体,但由于粉末是极性的,塑化剂是非极性的,这两种材料不容易吸附,长期加热后容易产生沉淀现象。因此,表面活性剂通常作为介质被添加作为粉末和塑化剂中。表面活性剂由亲水性极性基团和亲脂性非极性基团组成。当粉料和塑化剂相互混合时,活性剂中的羧基为极性,可以与粉末结合,烷基是非极性的,可以与塑化剂混合,通过这种方式,表面活性剂可以间接地吸附粉料和塑化剂。常用的表面活性剂为油酸、硬脂酸等^[10]。油酸、硬脂酸在熔融石英粉料与石蜡之间起着桥梁的作用,间接地提高了蜡浆的流动性,并减少石蜡用量。

塑化剂的用量根据粉末特性和粉末粒径来确定,石蜡的加入量一般在 $12\text{--}28 \text{ wt.}\%$ 。表面活性剂的添加量主要由料浆的流动性决定,油酸的添加量通常为 $0.4\text{--}0.7 \text{ wt.}\%$,硬脂酸的用量为石蜡用量

的 5wt.% 左右^[11]。所以结合购买的粉末的粒径及料浆的流动性，初步确定配方的大致范围为：石蜡的加入量为 20-28wt.%，油酸的加入量为 0-0.8wt.%，硬脂酸的加入量为 1-11wt.%。

2.3 熔融石英浆料的流动特性

熔融石英浆料的流动性主要取决于颗粒间的内聚力粉料和塑化剂及表面活性剂的加入量。对于浆料来说，浆料的粘度是非常重要的，其粘度小，成型性能好，流动性好，可塑性高。但过多的含量会增加试样的收缩率、气孔率和吸水率；过少的含量又会影响浆料流动性。本实验通过测定熔融石英浆料流出熔体流动速率仪的质量来检验浆料的流动性能。预测熔体流动速率是根据 ISO 标准称取试样加入质量，预设温度为石蜡的熔点温度，分别测试不同的温度得出蜡浆流动速率的最适温度，将口模、料杆放入炉膛，等温度稳定后，将试样放入料筒，并压实，加料完毕后开始试验，记录在相同时间内混料流出的质量，每组试样做 5 组平行实验，并计算平均值，从而得出浆料的流动性。

2.3.1 温度对蜡浆流动性的影响

在控制硬脂酸加入量 5wt.%、油酸加入量 0.4wt.% 和石蜡加入量 25wt.% 且比例不变的情况下，分别测试在不同温度下蜡浆的流动性，结果如图 2 所示。

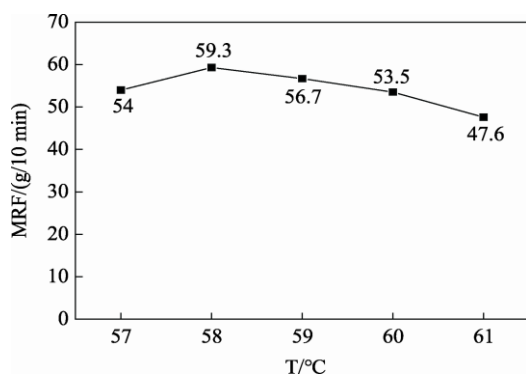


图 2 温度对蜡浆流动性的影响

Fig.2 Fluidity of the wax paste as a function of temperature

由图 2 可以看出，随着温度持续上升，蜡浆的流动性也会不断上升，但温度在 58 °C 的时候出现一个峰值，所以将 58 °C 设定为测试时的温度。

2.3.2 石蜡的含量对流动性能的影响

分别控制硬脂酸和油酸的用量不变只改变石蜡的用量，来配制熔融石英的混料，并在 58 °C 时测定它们的流动性，测定结果如图 3 所示。

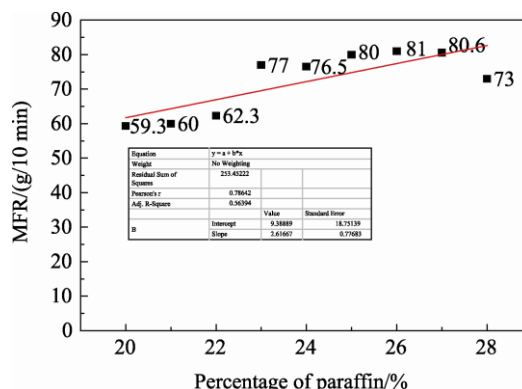


图 3 石蜡的含量对流动性能的影响

Fig.3 Fluidity of the wax paste as a function of the content of paraffin

由图 3 中拟合线可以看出，石蜡的量与流动速率的关系为 $y = 9.38889x + 2.61667$ ，拟合度因子为 0.56394。随着石蜡的含量变化，流动性能明显提高，当石蜡用量低于 23wt.% 时，蜡浆流动性的上升，变化趋势最大，流动速率达到了 77%。当用量高于 23wt.% 时，流动速率有下降的趋势，流动速率下降为 76.5%。接着趋于平稳，流动速率保持在 80% 左右。从以上趋势说明，石蜡作为塑化剂，适当的增加含量可以降低粘度，改善成型性能与流动性能。但过多的含量会影响产品的质量与浆料的稳定性。所以将石蜡的配方用量定为上升变化趋势最大时的用量，即石蜡用量为 23wt.% 时，流动性能最佳。

2.3.3 硬脂酸的含量对流动性能的影响

在不加油酸，石蜡用量为 23wt.%，只改变硬脂酸用量的情况下，配制不同混料，分别在 58 °C 时测定它们的流动性，测定结果如图 4 所示。

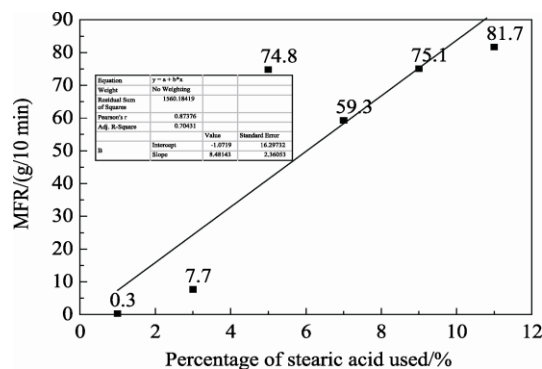


图 4 硬脂酸的含量对流动性能的影响

Fig.4 Fluidity of the wax paste versus the content of stearic acid

由拟合线可以看出，硬脂酸的含量与流动速率的关系为 $y = -1.0719x + 8.48183x$ ，拟合度因子为

0.70431。随着硬脂酸的加入量增多，蜡浆的流动速率越来越高，当硬脂酸为 5wt.%时，它的流动速率上升变化趋势最高，流动速率从 7.7%达到了 74.8%。所以将硬脂酸配方的用量定为 5wt.%。

2.3.4 油酸的含量对流动性能的影响

分别配制 4 组混料在不加硬脂酸的情况下，只改变油酸的量，分别在 58 ℃时测定蜡浆的流动性，测定结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出，油酸存在最佳区域，油酸用量为 0.6wt.%时，流动速率达到最大值为 76.5%。油酸含量过高，加入量为 0.8wt.%时，会形成多分子层，使蜡浆性能下降。油酸含量过少，加入量为 0.2wt.%和 0.4wt.%时，蜡浆不成形，桥梁作用不完全。所以当油酸用量为 0.6wt.%时，它的上升变化趋势最大，故将油酸配方的用量定为 0.6wt.%。

2.4 烧成温度对试样性能的影响

将排蜡后的陶瓷坯体置于箱式电阻炉中，分别于 1100-1600 ℃的温度下进行烧制，烧制后的试

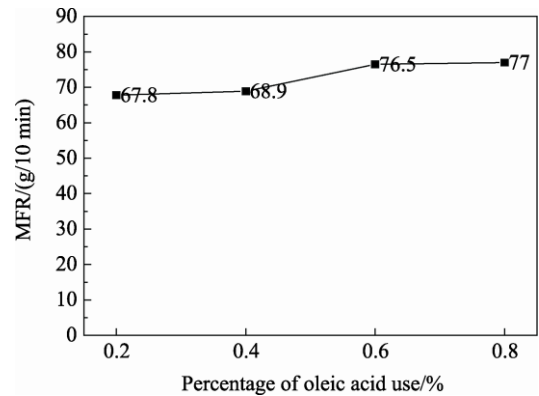


图 5 油酸的含量对流动性能的影响
Fig.5 Fluidity of the wax paste versus the content of oleic acid

样结果如图 6 所示。
由图 6 可以看出烧结后的试样随着温度的上升，试样的大小变化，分别测定陶瓷试样的收缩率、吸水率和体积密度结果如表 1 所示。

如图 7 所示为熔融石英在不同温度下的电镜图。

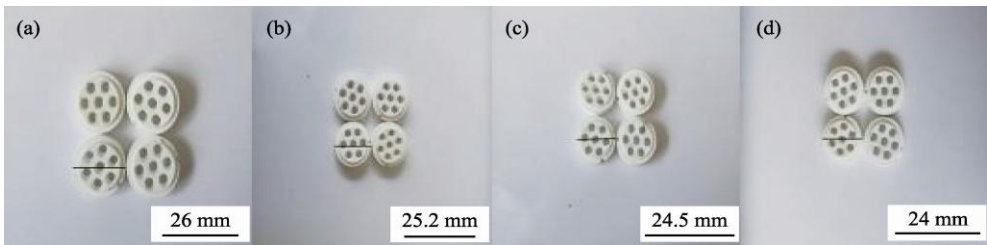


图 6 不同烧成温度下所制备的陶瓷试样 (a) 1100 ℃；(b) 1300 ℃；(c) 1500 ℃；(d) 1600 ℃
Fig.6 Ceramic samples prepared at different sintering temperatures (a) 1100 ℃；(b) 1300 ℃；(c) 1500 ℃；(d) 1600 ℃

表 1 烧成温度与试样的收缩率和吸水率、体积密度的关系

Tab.1 Density, shrinkage and water absorption rate of the samples sintered at different temperatures

	Density (g/cm ³)	Shrinkage (%)	Water absorption rate (%)
1100 ℃	1.20	0.39	31.02
1300 ℃	1.37	3.14	21.51
1500 ℃	1.59	7.61	12.41
1600 ℃	1.63	5.34	13.10

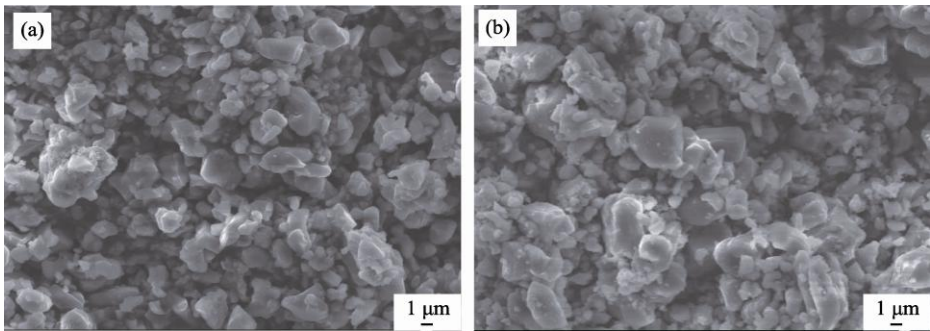


图 7 熔融石英在不同温度下的 SEM 图像：(a) 1300 ℃；(b) 1500 ℃
Fig.7 SEM images of the fused silica samples sintered at different temperatures (a) 1300 ℃；(b) 1500 ℃

一般情况下,随着烧成温度的提高,制品更加致密化,有关研究表明:1300℃为一个转折点,当温度高于1300℃时,坯体的收缩率明显放慢,吸水率稍有上升。这说明烧成温度达到某一温度时,产生了一些可以影响烧结、收缩率及吸水率的因素。所以为了保持材料非晶态、有足够强度,烧成温度应尽可能的高^[12]。

由表1可以看出,在其他条件相同的条件下,当烧成温度从1100℃上升到1600℃时,随着烧成温度一直上升,试样的收缩率从0.39%增加到5.34%,密度也从1.2 g/cm³增加到1.63 g/cm³。但吸水率有明显的下降,从31.02%下降到11.10%。在1500℃时,试样的收缩率到达一个最大值即7.61%,温度继续上升,收缩率反而下降。同样在1500℃时,试样的吸水率下降趋势逐渐趋于平缓,在1500℃时吸水率下降到12.41%,在1600℃时吸水率又上升到13.10%。密度在1500℃也趋于平稳。而且从图7烧结后的形貌可以看出,样品的收缩率增加,体积密度增大,烧结的样品更加致密^[13]。综合以上可知,试样的烧成温度为1500℃最适宜。

3 结 论

本试验以熔融石英作原料,结合热压铸成型工艺,研究了石蜡、硬脂酸和油酸对蜡浆流动性的影响以及烧成温度对陶瓷试样的影响。根据蜡浆流动性和熔融石英粉料粒径得出优选蜡浆配方的石蜡用量为23wt.%、硬脂酸用量为5wt.%、油酸用量为0.6wt.%。

试验确定最佳烧成温度为1500℃,密度为1.59 g/cm³,致密性良好。与注凝成型工艺相比,虽然固相含量为50wt.%的料浆制成的熔融石英陶瓷密度为1.6 g/cm³,但料浆的固相含量过高,会导致料浆的流动性小,粘度大,同时也会导致浆料在成型时,结构不均匀,形成较多缺陷。综上所述,热压铸成型工艺可获得良好的致密性。

参考文献:

[1] 高冬云,潘伟.提高熔融石英陶瓷力学性能的方法[J].

现代陶瓷技术,2006,27(1):32-34.

GAO D Y, PAN W. Modern Ceramic Technology, 2006, 27(1): 32-34.

[2] 李玉书.致密石英陶瓷的配方研究[J].中国陶瓷工业,1996,3(3):15-18.

LI Y S. China Ceramic Industry, 1996, 3(3): 15-18.

[3] 侯清麟,王迎霞,田靓,等.熔融石英陶瓷的注凝成型工艺及影响其性能的因素[J].广州化工,2018,46(2):1-2+18.

HOU Q L, WANG Y X, TIAN W, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2018, 46(2): 1-2+18.

[4] KANDI K K, PUNUGUPATI G, PAL S K, et al. Effect of monomers content and their ratio on gelcasting of fused silica ceramics [J]. Transactions-Indian Ceramic Society, 2016, 75(3): 1-4.

[5] 文定.注凝成型工艺制备熔融石英陶瓷过程的研究[D].湖南工业大学,2017.

[6] 高华.热压铸氧化铝陶瓷工艺过程研究[D].辽宁科技大学,2014.

[7] 唐志阳.热压铸成型工艺常见缺陷及解决办法[J].江苏陶瓷,2015,48(3):13-15.

TANG Z Y. Jiangsu Ceramics, 2015, 48(3): 13-15.

[8] 杨锡龄,魏萼清.热压铸成型制品的低温排蜡[J].陶瓷,1981,(5):24-26.

YANG X L, WEI Y Q. Ceramics, 1981, (5): 24-26.

[9] 张全河,齐丽梅,罗文英.影响氧化铝热压铸蜡浆性能的主要因素[J].广东建材,1997,(1):37-40.

ZHANG Q H, QI L M, LUO W Y. Guangdong Building Materials, 1997, (1): 37-40.

[10] 钦征骑,钱杏南,贺盘发,等.新型陶瓷材料手册[M].南京:江苏科学技术出版社,1995.

[11] 彭毅.氧化铝陶瓷热压注成型与颗粒尺寸分布关系的研究[J].陶瓷工程,2000,34(2):7-10.

PENG Y. Ceramic Engineering, 2000, 34(2): 7-10.

[12] 荆富,王磊.石英陶瓷的研究及应用进展[J].中国非金属矿工业导刊,2013,(3):16-20.

JING F, WANG L. China Non-Metallic Mining Industry Guide, 2013, (3): 16-20.

[13] WAN W, HUANG C E, YANG J, et al. Effect of sintering temperature on the properties of fused silica ceramics prepared by gelcasting [J]. Journal of Electronic Materials, 2014, 43(7): 2566-2572.