



(21) 申请号 202410509991.X

C04B 35/626 (2006.01)

(22) 申请日 2024.04.26

(71) 申请人 山东华美新材料科技股份有限公司

地址 261200 山东省潍坊市坊子区北大营街3号院内

(72) 发明人 王明峰 王东 石金旺 李伟强
王强 石威 尹东胜 王克 王进
李雷宽 刘爱伟

(74) 专利代理机构 山东华君知识产权代理有限公司 37300

专利代理师 李欣

(51) Int. Cl.

C04B 35/565 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/628 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法

(57) 摘要

本发明公开了一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,属于碳化硅陶瓷技术领域,所述成型方法由以下步骤组成:制备陶瓷粉,成型,一次烧结,真空浸渍,二次烧结;所述制备陶瓷粉,按重量份计,将大粒径碳化硅粉、中粒径碳化硅粉、小粒径碳化硅粉、包覆炭黑、石墨、酚醛树脂、去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,得到陶瓷粉;本发明的成型方法能够通过降低碳化硅陶瓷晶舟中的游离硅含量,从而提高碳化硅陶瓷晶舟的化学稳定性、高温耐受性,还能够避免成型中的开裂和降低烧结后的尺寸收缩率,同时还能够保证陶瓷晶舟的密度、硬度不发生下降。

1. 一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,由以下步骤组成:制备陶瓷粉,成型,一次烧结,真空浸渍,二次烧结;

所述制备陶瓷粉,按重量份计,将大粒径碳化硅粉、中粒径碳化硅粉、小粒径碳化硅粉、包覆炭黑、石墨、酚醛树脂、去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,得到陶瓷粉;

所述包覆炭黑的制备方法为,将乙醛、第一份无水乙醇混合后,在室温下搅拌10-20min,加入间苯二酚,加入完成后搅拌10-20min,加入三乙胺、第二份无水乙醇,加入炭黑,搅拌1-1.5h,过滤,将滤渣在75-85℃下老化3-4d,在室温下老化8-10h,再在75-85℃下老化2-3d,放入氩气的环境中,在700-800℃下碳化5-6h,得到包覆炭黑;

所述真空浸渍,在室温下,将一次烧结后的坯体浸渍于15-20倍坯体重量的纳米碳溶胶中进行真空浸渍,真空浸渍时保证坯体能够完全浸渍于纳米碳溶胶中,然后将坯体在110-130℃的烘箱中烘干,放入氩气的环境中,在500-600℃下碳化2-3h,得到真空浸渍后的坯体。

2. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述制备陶瓷粉中,大粒径碳化硅粉、中粒径碳化硅粉、小粒径碳化硅粉、包覆炭黑、石墨、酚醛树脂、去离子水的重量比为25-30:35-40:100-110:9-10:5-6:6-8:120-150。

3. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述制备陶瓷粉中,所述大粒径碳化硅粉的粒径为60-70 μm ;

所述中粒径碳化硅粉的粒径为25-30 μm ;

所述小粒径碳化硅粉的粒径为1-3 μm ;

所述石墨的粒径为3-5 μm 。

4. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述包覆炭黑的制备中,乙醛、第一份无水乙醇、间苯二酚、三乙胺、第二份无水乙醇、炭黑的重量体积比为80-120mL:700-800mL:90-100g:1.5-2.5g:5000-6000mL:1000-1200g;

所述间苯二酚的加入速度为5-6g/min;

所述炭黑的粒径为1-2 μm 。

5. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述成型,将陶瓷粉加入模具中,进行预压,再进行冷等静压成型,然后采用梯度降压的方式进行泄压,得到坯体。

6. 根据权利要求5所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述成型中,预压的压力为40-50MPa,保压时间为20-30s;

所述冷等静压成型的压力为180-225MPa,保压时间为8-10min;

所述梯度降压,每次压力降低30-45MPa,然后保压20-30s后,继续降压。

7. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述一次烧结,将坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,然后在1450-1500℃下真空烧结3-4h,得到一次烧结后的坯体;

所述一次烧结中,硅粒的大小为1-2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.5-0.6倍。

8. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述真空浸渍中,真空浸渍的真空度为0.08-0.09MPa,时间为2-3h。

9. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述纳米碳溶胶的制备方法为,将12块厚度为5cm的高纯石墨电极分为6组正负极,放入装有电解液的反应槽中,电解液使用浓度为3-3.5wt%的柠檬酸水溶液,每组电极之间采用并联连接,每个电极之间用绝缘介质进行绝缘隔离,然后向电极中通入高频交流脉冲电流进行反应,高频交流脉冲电流的频率为40-50kHz,电压为10-12V,电流密度为2-3A/cm²电极表面积,反应中控制反应槽的温度为45-55℃,每隔5-6h搅拌一次,每次搅拌的转速为100-200rpm,时间为20-30min,当阳极厚度小于1cm时,更换阳极电极,6-7d后,将反应槽中的电解液倒出,得到纳米碳溶胶。

10. 根据权利要求1所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,其特征在于,所述二次烧结,将真空浸渍后的坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,然后在1450-1500℃下真空烧结3-3.5h,1550-1600℃下真空烧结3-3.5h,在1650-1700℃下真空烧结2.5-3h,自然冷却至室温后进行精细加工,得到碳化硅陶瓷晶舟;

所述二次烧结中,硅粒的大小为1-2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.8-0.9倍。

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法

技术领域

[0001] 本发明涉及碳化硅陶瓷技术领域,具体涉及一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法。

背景技术

[0002] 碳化硅陶瓷不仅具有优良的常温力学性能,如高抗弯强度和优秀的抗氧化性、耐腐蚀性、抗磨损性。碳化硅陶瓷的最大特点是高温强度高,普通陶瓷材料在1200-1400℃时强度将出现显著降低,而碳化硅陶瓷在1400℃时抗弯强度仍保持在较高水平,碳化硅陶瓷的工作温度可达1600-1700℃。再加上碳化硅陶瓷的热传导能力也较高,在陶瓷中仅次于氧化铍陶瓷,因此碳化硅陶瓷被广泛用于密封环、防弹板、喷嘴、高温耐蚀部件以及高温和高频范围的电子设备零部件等。

[0003] 碳化硅陶瓷晶舟具有以下优点:高温耐受性好,由于碳化硅陶瓷的熔点高,碳化硅陶瓷晶舟能够在高温环境下使用;低污染,碳化硅陶瓷晶舟不仅具有高温耐受性,而且还有良好的化学稳定性;硬度高。

[0004] 在碳化硅陶瓷晶舟的制备中,主要存在的问题为碳化硅陶瓷晶舟的成型问题。考虑到碳化硅陶瓷无法进行像石英一样,能够将石英制成各单元零件后,再进行熔接,使成为一体,而且由于碳化硅陶瓷的硬度高,很难进行加工,因此,在碳化硅陶瓷晶舟的制备中,需要将碳化硅陶瓷的原料直接进行成型并烧结为一体单件式晶舟。此外,由于碳化硅陶瓷晶舟还需要具有高致密性,为了实现高致密性,在碳化硅陶瓷晶舟的制备中只能使用无压烧结法和反应烧结法。通过无压烧结法,将碳化硅粉末直接进行成型并烧结制备一体单件式晶舟的难度特别大,因此,目前在碳化硅陶瓷晶舟的制备中主要使用反应烧结法。

[0005] 现在的通过反应烧结法制备碳化硅陶瓷晶舟的方法为,直接采用一定颗粒级配的碳化硅(一般为1-10 μm),与碳混和后进行成型,形成坯体,然后在高温下渗硅,部分硅与碳反应生成碳化硅,然后与坯体中原来存在的碳化硅结合,提高致密性。

[0006] 现在的通过反应烧结法制备碳化硅陶瓷晶舟的成型方法有注浆成型、干压成型、冷等静压成型等。注浆成型是指选择适当的解胶剂使陶瓷粉状均匀地悬浮在溶液中,调成泥浆,然后浇注到有吸水性的模型中吸去水分,按模型成型成坯体的方法,该方法适用于形状复杂的陶瓷制品的批量成型,但是制备的陶瓷制品的形状粗糙,密度低;干压成型是在陶瓷粉料中加入一定量的有机添加剂,在外界压力的作用下,使其在模具中成型,该方法易于实现自动化,但是在成型中易由于压力不均导致开裂;冷等静压成型为将装满粉料的橡胶模具放置到密闭的容器中,通过油泵施加各向同等的压力,在高压的作用下,制得致密的坯体的成型工艺,是目前最常用的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法。

[0007] 现在的通过反应烧结法制备碳化硅陶瓷晶舟的渗硅的方法有两种,第一种是将烧结温度提高至硅的熔融温度,产生硅的液相,通过毛细管的作用,液相硅能够直接渗入坯体与碳反应生成碳化硅;第二种是将烧结温度提高至大于硅的熔融温度,从而产生硅的蒸汽,硅蒸汽能够渗入坯体。上述第一种方法存在的问题为烧结后残留的游离硅含量过高,能够达到10-15%,从而影响了制品性能;第二种方法能够将残留的游离硅的含量降低至10%以

下,在烧结前按照碳化硅陶瓷晶舟的形状和尺寸要求,将坯体预先进行车削,然后进行烧结,烧结后的尺寸收缩率能够控制在3%以内。因此,上述的第二种渗硅方法为最常用的碳化硅陶瓷晶舟的渗硅方法。

[0008] 但是通过使用冷等静压成型方法结合上述第二种渗硅方法制备的碳化硅陶瓷晶舟时,虽然制备的碳化硅陶瓷晶舟中游离硅的含量虽然已经降低至10%以下,但是仍然存在游离硅,由于游离硅不能耐碱和氢氟酸等强酸介质的腐蚀,从而影响了碳化硅陶瓷晶舟的化学稳定性,游离硅的存在还会影响碳化硅陶瓷晶舟的高温耐受性,会导致碳化硅陶瓷晶舟的工作温度降低至1350℃以下,此外,通过冷等静压成型制备的坯体的密度高,孔隙率小,渗硅通道减少,残留碳增加,导致碳化硅陶瓷晶舟的高温耐受性下降。

[0009] 为了解决上述问题,目前最常用的方法为将不同的碳进行组合,制备坯体,利用不同碳与硅的反应活性不同,进行分阶段渗硅,从而降低游离硅含量,同时进一步降低尺寸收缩率,从而降低烧结后高精度加工的工作量,并降低高精度加工时出现裂纹的几率。但是该方法会导致烧结难度增加,烧结时易出现内部缺陷,导致制备的碳化硅陶瓷晶舟的密度和硬度下降,还会导致烧结后的尺寸收缩率增大。

发明内容

[0010] 针对现有技术存在的不足,本发明提供了一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够通过降低碳化硅陶瓷晶舟中的游离硅含量,从而提高碳化硅陶瓷晶舟的化学稳定性、高温耐受性,还能够避免成型中的开裂和降低烧结后的尺寸收缩率,同时还能够保证陶瓷晶舟的密度、硬度不发生下降。

[0011] 为解决以上技术问题,本发明采取的技术方案如下:

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,由以下步骤组成:制备陶瓷粉,成型,一次烧结,真空浸渍,二次烧结;

所述制备陶瓷粉,按重量份计,将大粒径碳化硅粉、中粒径碳化硅粉、小粒径碳化硅粉、包覆炭黑、石墨、酚醛树脂、去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,球磨时的转速为300-400rpm,球料比为3-5:1,时间为10-15h,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,喷雾造粒时的进风温度为250-270℃,出风温度为65-85℃,转速为25000-30000rpm,得到陶瓷粉;

所述制备陶瓷粉中,大粒径碳化硅粉、中粒径碳化硅粉、小粒径碳化硅粉、包覆炭黑、石墨、酚醛树脂、去离子水的重量比为25-30:35-40:100-110:9-10:5-6:6-8:120-150;

所述大粒径碳化硅粉的粒径为60-70 μm ;

所述中粒径碳化硅粉的粒径为25-30 μm ;

所述小粒径碳化硅粉的粒径为1-3 μm ;

所述石墨的粒径为3-5 μm ;

所述包覆炭黑的制备方法为,将乙醛、第一份无水乙醇混合后,在室温下以30-60rpm的搅拌速度搅拌10-20min,加入间苯二酚,加入完成后搅拌10-20min,加入三乙胺、第二份无水乙醇,加入炭黑,搅拌1-1.5h,过滤,将滤渣放入75-85℃的烘箱中老化3-4d,在室温下老化8-10h,再放入75-85℃的烘箱中老化2-3d,放入氩气的环境中,在700-800℃下碳化5-6h,得到包覆炭黑;

所述包覆炭黑的制备中,乙醛、第一份无水乙醇、间苯二酚、三乙胺、第二份无水乙

醇、炭黑的重量体积比为80-120mL:700-800mL:90-100g:1.5-2.5g:5000-6000mL:1000-1200g;

所述间苯二酚的加入速度为5-6g/min;

所述炭黑的粒径为1-2 μm ;

所述成型,将陶瓷粉加入模具中,进行预压,预压的压力为40-50MPa,保压时间为20-30s,再进行冷等静压成型,冷等静压成型的压力为180-225MPa,保压时间为8-10min,然后采用梯度降压的方式进行泄压,具体为每次压力降低30-45MPa,然后保压20-30s后,继续降压,得到坯体;

所述一次烧结,将坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1-2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.5-0.6倍,然后在1450-1500 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烧结3-4h,得到一次烧结后的坯体;

所述真空浸渍,在室温下,将一次烧结后的坯体浸渍于15-20倍坯体重量的纳米碳溶胶中进行真空浸渍,真空浸渍时保证坯体能够完全浸渍于纳米碳溶胶中,真空浸渍的真空度为0.08-0.09MPa,时间为2-3h,然后将坯体在110-130 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥7-8h,放入氩气的环境中,在500-600 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化2-3h,得到真空浸渍后的坯体;

所述纳米碳溶胶的制备方法为,将12块厚度为5cm的高纯石墨电极分为6组正负极,放入装有电解液的反应槽中,电解液使用浓度为3-3.5wt%的柠檬酸水溶液,每组电极之间采用并联连接,每个电极之间用绝缘介质进行绝缘隔离,然后向电极中通入高频交流脉冲电流进行反应,高频交流脉冲电流的频率为40-50kHz,电压为10-12V,电流密度为2-3A/ cm^2 电极表面积,反应中控制反应槽的温度为45-55 $^{\circ}\text{C}$,每隔5-6h搅拌一次,每次搅拌的转速为100-200rpm,时间为20-30min,当阳极厚度小于1cm时,更换阳极电极,6-7d后,将反应槽中的电解液倒出,得到纳米碳溶胶;

所述二次烧结,将真空浸渍后的坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1-2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.8-0.9倍,然后在1450-1500 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烧结3-3.5h,1550-1600 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烧结3-3.5h,在1650-1700 $^{\circ}\text{C}$ 下真空烧结2.5-3h,自然冷却至室温后进行精细加工,得到碳化硅陶瓷晶舟。

[0012] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:

(1) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,对使用的碳源进行改进,使用了碳气凝胶包覆的炭黑,在经过冷等静压成型后,碳气凝胶在坯体内形成均匀的分散支撑体系,在一次烧结中,碳气凝胶中的纳米级气孔能够形成渗硅通道,更有利于渗硅,且由于碳气凝胶的支撑作用,能够降低一次烧结中的线收缩率,通过一次烧结中对时间和温度的控制,优先将坯体中的无定形碳和炭黑反应为碳化硅,形成未完全致密化的一次烧结后的坯体;在真空浸渍步骤,使用纳米碳溶胶进行真空浸渍,纳米碳溶胶在制备中使用柠檬酸水溶液作为电解液,柠檬酸在纳米碳溶胶的制备中起到了传导电子的作用,在真空浸渍中起到了粘结剂的作用,能够提高纳米碳溶胶中的纳米碳对一次烧结后的坯体中的气孔的填充和吸附作用,此外,柠檬酸还起到了提高碳源的作用,在真空浸渍中,柠檬酸还能够对一次烧结后的坯体起到填充作用,然后在氩气的环境中对柠檬酸进行碳化,形成多孔碳,从而得到了纳米碳和碳化柠檬酸共同填充的致密度高的坯体,且坯体中仍然存在由纳米碳与一次烧结后的坯体中气孔之间形成的间隙,多孔碳化柠檬酸的孔隙作为渗硅通道,在二次烧结中,通过梯

度升温烧结,从而保证了碳源与硅的充分反应,降低了游离硅的含量,实现了烧结致密化;

(2) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够提高碳化硅陶瓷晶舟的化学稳定性,将本发明的碳化硅陶瓷晶舟完全浸泡于浓度为10wt%的氢氧化钠水溶液中,在室温下浸泡1h后,重量损失率为0;将本发明的碳化硅陶瓷晶舟完全浸泡于浓度为10wt%的氢氟酸水溶液中,在室温下浸泡1h后,重量损失率为0;

(3) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够提高碳化硅陶瓷晶舟的高温耐受性,本发明的碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度为392-397MPa,在1400℃下的抗弯强度为438-446MPa;

(4) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够避免成型中的开裂,本发明的碳化硅陶瓷晶舟在冷等静压成型中不发生开裂;

(5) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够降低烧结后的尺寸收缩率,本发明的碳化硅陶瓷晶舟在一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和为2.31-2.45%;

(6) 本发明的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,能够保证陶瓷晶舟的密度、硬度不发生下降,本发明的碳化硅陶瓷晶舟的密度为3.16-3.18g/cm³,维氏硬度为31-32GPa。

具体实施方式

[0013] 为了对本发明的技术特征、目的和效果有更加清楚的理解,现说明本发明的具体实施方式。

[0014] 实施例1

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,具体为:

1. 制备陶瓷粉:按重量份计,将25份粒径为60μm的碳化硅粉、35份粒径为25μm的碳化硅粉、100份粒径为1μm的碳化硅粉、9份包覆炭黑、5份粒径为3μm的石墨、6份酚醛树脂、120份去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,球磨时的转速为300rpm,球料比为3:1,时间为10h,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,喷雾造粒时的进风温度为250℃,出风温度为65℃,转速为25000rpm,得到陶瓷粉;

所述包覆炭黑的制备方法为:将80mL乙醛、700mL无水乙醇混合后,在室温下以30rpm的搅拌速度搅拌10min,缓慢加入90g间苯二酚,控制加入速度为5g/min,加入完成后搅拌10min,加入1.5g三乙胺、5000mL无水乙醇,加入1000g粒径为1μm的炭黑,搅拌1h,过滤,将滤渣放入75℃的烘箱中老化3d,在室温下老化8h,再放入75℃的烘箱中老化2d,放入氩气的环境中,在700℃下碳化5h,得到包覆炭黑;

2. 成型:将陶瓷粉加入模具中,进行预压,预压的压力为40MPa,保压时间为20s,再进行冷等静压成型,冷等静压成型的压力为180MPa,保压时间为8min,然后采用梯度降压的方式进行泄压,具体为每次压力降低30MPa,然后保压20s后,继续降压,得到坯体;

3. 一次烧结:将坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.5倍,然后在1450℃下真空烧结3h,得到一次烧结后的坯体;

4. 真空浸渍:在室温下,将一次烧结后的坯体浸渍于15倍坯体重量的纳米碳溶胶中进行真空浸渍,真空浸渍时保证坯体能够完全浸渍于纳米碳溶胶中,真空浸渍的真空度为0.08MPa,时间为2h,然后将坯体在110℃的烘箱中干燥7h,放入氩气的环境中,在500℃下

碳化2h,得到真空浸渍后的坯体;

所述纳米碳溶胶的制备方法为:将12块厚度为5cm的高纯石墨电极分为6组正负极,放入装有电解液的反应槽中,电解液使用浓度为3wt%的柠檬酸水溶液,每组电极之间采用并联连接,每个电极之间用绝缘介质进行绝缘隔离,然后向电极中通入高频交流脉冲电流进行反应,高频交流脉冲电流的频率为40kHz,电压为10V,电流密度为 $2\text{A}/\text{cm}^2$ 电极表面积,反应中控制反应槽的温度为 45°C ,每隔5h搅拌一次,每次搅拌的转速为100rpm,时间为20min,当阳极厚度小于1cm时,更换阳极电极,7d后,将反应槽中的电解液倒出,得到纳米碳溶胶;

所述纳米碳溶胶中碳含量为0.73wt%;

5.二次烧结:将真空浸渍后的坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.8倍,然后在 1450°C 下真空烧结3h, 1550°C 下真空烧结3h,在 1650°C 下真空烧结2.5h,自然冷却至室温后进行精细加工,得到碳化硅陶瓷晶舟。

[0015] 实施例2

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,具体为:

1.制备陶瓷粉:按重量份计,将28份粒径为 $65\mu\text{m}$ 的碳化硅粉、38份粒径为 $27\mu\text{m}$ 的碳化硅粉、105份粒径为 $2\mu\text{m}$ 的碳化硅粉、9.5份包覆炭黑、5.5份粒径为 $4\mu\text{m}$ 的石墨、7份酚醛树脂、130份去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,球磨时的转速为350rpm,球料比为4:1,时间为12h,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,喷雾造粒时的进风温度为 260°C ,出风温度为 75°C ,转速为28000rpm,得到陶瓷粉;

所述包覆炭黑的制备方法为:将100mL乙醛、750mL无水乙醇混合后,在室温下以50rpm的搅拌速度搅拌15min,缓慢加入95g间苯二酚,控制加入速度为 $5.5\text{g}/\text{min}$,加入完成后搅拌15min,加入2g三乙胺、5500mL无水乙醇,加入1100g粒径为 $1.5\mu\text{m}$ 的炭黑,搅拌1.2h,过滤,将滤渣放入 80°C 的烘箱中老化3.5d,在室温下老化9h,再放入 80°C 的烘箱中老化2.5d,放入氩气的环境中,在 750°C 下碳化5.5h,得到包覆炭黑;

2.成型:将陶瓷粉加入模具中,进行预压,预压的压力为45MPa,保压时间为25s,再进行冷等静压成型,冷等静压成型的压力为200MPa,保压时间为9min,然后采用梯度降压的方式进行泄压,具体为每次压力降低40MPa,然后保压25s后,继续降压,得到坯体;

3.一次烧结:将坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1.5mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.55倍,然后在 1480°C 下真空烧结3.5h,得到一次烧结后的坯体;

4.真空浸渍:在室温下,将一次烧结后的坯体浸渍于18倍坯体重量的纳米碳溶胶中进行真空浸渍,真空浸渍时保证坯体能够完全浸渍于纳米碳溶胶中,真空浸渍的真空度为0.085MPa,时间为2.5h,然后将坯体在 120°C 的烘箱中干燥7.5h,放入氩气的环境中,在 550°C 下碳化2.5h,得到真空浸渍后的坯体;

所述纳米碳溶胶的制备方法为:将12块厚度为5cm的高纯石墨电极分为6组正负极,放入装有电解液的反应槽中,电解液使用浓度为3.2wt%的柠檬酸水溶液,每组电极之间采用并联连接,每个电极之间用绝缘介质进行绝缘隔离,然后向电极中通入高频交流脉冲电流进行反应,高频交流脉冲电流的频率为45kHz,电压为11V,电流密度为 $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 电极表

面积,反应中控制反应槽的温度为50℃,每隔5.5h搅拌一次,每次搅拌的转速为110rpm,时间为25min,当阳极厚度小于1cm时,更换阳极电极,6.5d后,将反应槽中的电解液倒出,得到纳米碳溶胶;

所述纳米碳溶胶中碳含量为0.75wt%;

5.二次烧结:将真空浸渍后的坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为1.5mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.85倍,然后在1480℃下真空烧结3.2h,1580℃下真空烧结3.2h,在1680℃下真空烧结2.7h,自然冷却至室温后进行精细加工,得到碳化硅陶瓷晶舟。

[0016] 实施例3

一种碳化硅陶瓷晶舟的成型方法,具体为:

1.制备陶瓷粉:按重量份计,将30份粒径为70 μm 的碳化硅粉、40份粒径为30 μm 的碳化硅粉、110份粒径为3 μm 的碳化硅粉、10份包覆炭黑、6份粒径为5 μm 的石墨、8份酚醛树脂、150份去离子水混合后加入球磨机中进行球磨,球磨时的转速为400rpm,球料比为5:1,时间为15h,得到浆料;对浆料进行喷雾造粒,喷雾造粒时的进风温度为270℃,出风温度为85℃,转速为30000rpm,得到陶瓷粉;

所述包覆炭黑的制备方法为:将120mL乙醛、800mL无水乙醇混合后,在室温下以60rpm的搅拌速度搅拌20min,缓慢加入100g间苯二酚,控制加入速度为6g/min,加入完成后搅拌20min,加入2.5g三乙胺、6000mL无水乙醇,加入1200g粒径为2 μm 的炭黑,搅拌1.5h,过滤,将滤渣放入85℃的烘箱中老化4d,在室温下老化10h,再放入85℃的烘箱中老化3d,放入氩气的环境中,在800℃下碳化6h,得到包覆炭黑;

2.成型:将陶瓷粉加入模具中,进行预压,预压的压力为50MPa,保压时间为30s,再进行冷等静压成型,冷等静压成型的压力为225MPa,保压时间为10min,然后采用梯度降压的方式进行泄压,具体为每次压力降低45MPa,然后保压30s后,继续降压,得到坯体;

3.一次烧结:将坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的下面放入硅粒,硅粒的大小为2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.6倍,然后在1500℃下真空烧结4h,得到一次烧结后的坯体;

4.真空浸渍:在室温下,将一次烧结后的坯体浸渍于20倍坯体重量的纳米碳溶胶中进行真空浸渍,真空浸渍时保证坯体能够完全浸渍于纳米碳溶胶中,真空浸渍的真空度为0.09MPa,时间为3h,然后将坯体在130℃的烘箱中干燥8h,放入氩气的环境中,在600℃下碳化3h,得到真空浸渍后的坯体;

所述纳米碳溶胶的制备方法为:将12块厚度为5cm的高纯石墨电极分为6组正负极,放入装有电解液的反应槽中,电解液使用浓度为3.5wt%的柠檬酸水溶液,每组电极之间采用并联连接,每个电极之间用绝缘介质进行绝缘隔离,然后向电极中通入高频交流脉冲电流进行反应,高频交流脉冲电流的频率为50kHz,电压为12V,电流密度为3A/cm²电极表面积,反应中控制反应槽的温度为55℃,每隔6h搅拌一次,每次搅拌的转速为200rpm,时间为30min,当阳极厚度小于1cm时,更换阳极电极,6d后,将反应槽中的电解液倒出,得到纳米碳溶胶;

所述纳米碳溶胶中碳含量为0.68wt%;

5.二次烧结:将真空浸渍后的坯体放入真空反应烧结炉中,在真空反应烧结炉的

下面放入硅粒,硅粒的大小为2mm,硅粒的总重量为坯体重量的0.9倍,然后在1500℃下真空烧结3.5h,1600℃下真空烧结3.5h,在1700℃下真空烧结3h,自然冷却至室温后进行精细加工,得到碳化硅陶瓷晶舟。

[0017] 对比例1

为了分析制备陶瓷粉步骤中包覆炭黑的作用效果,本对比例在实施例2所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法的基础上进行改变,改变之处在于:在第1步制备陶瓷粉步骤中使用粒径为1.5 μm 的炭黑等量替代包覆炭黑的加入。

[0018] 对比例2

为了分析真空浸渍步骤的作用效果,本对比例在实施例2所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法的基础上进行改变,改变之处在于:省略第4步真空浸渍步骤。

[0019] 对比例3

为了分析制备陶瓷粉步骤中包覆碳粉和真空浸渍步骤的共同作用效果,本对比例在实施例2所述的碳化硅陶瓷晶舟的成型方法的基础上进行改变,改变之处在于:在第1步制备陶瓷粉步骤中使用粒径为1.5 μm 的炭黑等量替代包覆炭黑的加入,并省略第4步真空浸渍步骤。

[0020] 试验例1

对实施例1-3和对比例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度、在1400℃下的抗弯强度、一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和、密度、维氏硬度进行测试,并观察成型中是否出现开裂,测试和观察结果如下:

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
在 25℃下的抗弯强度, MPa	392	397	395	387	351	378
在 1400℃下的抗弯强度, MPa	438	446	440	422	387	401
一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和, %	2.45	2.31	2.36	2.52	3.38	2.87
密度, g/cm ³	3.16	3.18	3.18	3.13	3.01	3.09
维氏硬度, GPa	31	32	32	30	26	27
成型中是否出现开裂	否	否	否	是	否	是

[0021] 试验例2

分别将实施例1-3和对比例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟清洗、烘干、称重后,完全浸泡于浓度为10wt%的氢氧化钠水溶液中,在室温下浸泡1h后,取出、清洗、烘干、称重,计算重量损失率,计算结果如下:

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
重量损失率, %	0	0	0	0.21	0.16	0.32

[0022] 试验例3

分别将实施例1-3和对比例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟清洗、烘干、称重后,完全浸泡于浓度为10wt%的氢氟酸水溶液中,在室温下浸泡1h后,取出、清洗、烘干、称重,计算重量损失率,计算结果如下:

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2	对比例 3
重量损失率, %	0	0	0	0.33	0.21	0.45

[0023] 由实施例1-3的结果可以看出,实施例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度、在1400℃下的抗弯强度、一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和、密度、维氏硬度、化学稳定性的结果都好于对比例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟,且实施例1-3制备的碳化硅陶瓷晶舟在成型中不易出现开裂。

[0024] 对比例1在所有测试结果上都差于实施例1-3,说明在制备陶瓷粉加入包覆炭黑,具体为使用碳气凝胶包覆的炭黑,能够利用碳气凝胶的高比表面积和高强度,提高炭黑与其他原料之间的结合力,降低烧结后的线收缩率,并提高对硅的吸附及与硅的反应活性,降低残留硅和残留碳的含量,从而提高碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度、在1400℃下的抗弯强度、密度、维氏硬度、化学稳定性,降低一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和,避免在成型中出现开裂;

对比例2在除在成型中是否出现开裂外的所有测试结果都差于实施例1-3,说明使用含柠檬酸的纳米碳溶胶对一次烧结后的坯体进行真空浸渍,然后对柠檬酸进行碳化,利用柠檬酸的粘结作用及纳米碳溶胶中纳米碳的小粒径和高吸附性能,对一次烧结后的坯体中的气孔进行填充,然后进行二次烧结,能够提高碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度、在1400℃下的抗弯强度、密度、维氏硬度、化学稳定性,降低一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和;

对比例3的所有测试结果都差于实施例1-3,对比例3即为现有技术中常用的方法,虽然使用不同粒径、不同种类的碳源进行复配,并分阶段烧结,但是仍然存在一定含量的游离硅,从而影响了碳化硅陶瓷晶舟在25℃下的抗弯强度、在1400℃下的抗弯强度、化学稳定性,并降低了一次烧结和二次烧结后的线收缩率之和;对于密度和维氏硬度,由于渗硅通道减少,导致部分硅无法渗入孔隙,孔隙率增加,还会出现残留碳,导致密度和维氏硬度发生下降,在1400℃下的抗弯强度也会发生进一步下降。

[0025] 除非另有说明,本发明中所采用的百分数均为质量百分数。

[0026] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。