

凝胶注模成型 制备高温结构陶瓷

卜景龙 刘开琪 王志发 巩甘雷 著



化学工业出版社

TQ174
2364

凝胶注模成型 制备高温结构陶瓷

卜景龙 刘开琪 王志发 巩甘雷 著



化学工业出版社

· 北京 ·

凝胶注模成型工艺新技术于 20 世纪末由美国发明用于陶瓷的制备。该技术将传统的陶瓷制作工艺结合有机单体聚合生成高分子的方法,利用有机单体聚合将陶瓷粉料悬浮体原位固化,之后经过干燥、排胶、烧结等工艺过程制备复杂形状的近净尺寸陶瓷部件。该技术特点为:有机单体含量低,产品尺寸精度高,坯体强度高,可进行机械加工,明显优于其他复杂形状陶瓷部件的成型工艺,有机添加剂烧后不含残留杂质,在高质量、特殊形状精密陶瓷元件生产中得到了广泛应用。该工艺技术在陶瓷、耐火材料、粉末冶金等领域备受关注,已经应用到碳化硅、氮化硅、赛隆、氧化锆、氧化铝、镁铝尖晶石、金属陶瓷等材料的研究与生产过程。

本书包括凝胶注模成型工艺导论,凝胶注模成型工艺常用粉体, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料, SiAlON-SiC 复相材料, SIALON 结合刚玉耐火材料的凝胶注模成型研究,凝胶注模成型超细二氧化锆悬浮体的制备。

本书内容丰富,技术先进,可作为高等院校无机非金属材料专业的教学参考书,也可供材料领域科研院所及生产企业技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

凝胶注模成型制备高温结构陶瓷/卜景龙等著. —北京:
化学工业出版社, 2008. 4

ISBN 978-7-122-02441-1

I. 凝… II. 卜… III. 陶瓷-材料-研究 IV. TQ174

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 041034 号

责任编辑: 张双进

装帧设计: 关 飞

责任校对: 周梦华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 9 1/4 字数 213 千字 2008 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

前 言

凝胶注模成型工艺自美国橡树岭国家重点实验室于 20 世纪 90 年代初发明以来,一直是材料学领域研究的重点。国内十多年前就对此工艺高度关注,清华大学黄勇课题组开展了大量卓有成效的研究工作。随后,北京航空材料研究院、钢铁研究总院、山东工陶院等进行了应用研究,均取得较好进展。例如,采用凝胶注模成型工艺制备出大尺寸的生产多晶硅用坩埚。

凝胶注模成型工艺巧妙地将传统陶瓷工艺和有机化学制备方法结合起来,可用于多种形状复杂的材料制备。该工艺除用于陶瓷的制备外,还有人尝试制作金属以及金属陶瓷复合材料,也取得一些进展。

该工艺凝胶体系有水基和非水基两类。非水基凝胶体系使用的是有机溶剂,使用有机溶剂的最大优势在于预混液中单体的浓度可以达到很高,而单体在水中则较易于饱和,但使用有机溶剂对环境有一定的影响。水基凝胶体系使用水作为溶剂,使得凝胶注模成型工艺与传统的陶瓷制作相似;降低了浆料的黏度,干燥过程更容易控制;避免了有机溶剂挥发造成的空气污染。为此,除少数水敏性粉体仍使用非水基凝胶体系外,其他均采用水基凝胶体系。

凝胶注模成型作为一种先进、灵活的材料制备工艺,其主要优点如下:适用范围广,可制备单一材料或复合材料;有机物含量少,坯体收缩小,可制备近净尺寸部件;生坯强度高,塑性较好,可机加工成更为精密的部件;对模具要求不高,玻璃、塑料、金属和蜡等均可作为模具。

目前凝胶注模成型工艺被广泛用来制备陶瓷材料,如氧化铝,氧化锆,氮化铝,碳化硼,碳化硅,氮化硅等或是用来制备多相复合材料。

本书由河北理工大学卜景龙、王志发、巩甘雷,钢铁研究总院刘开琪撰写;参加撰写工作的还有河北理工大学王榕林、王瑞生、张利民,钢铁研究总院刘波。

本书主要介绍了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料和 SiAlON-SiC 复相材料的凝胶注模制备技术与性能,对 SiAlON 结合刚玉和二氧化锆高温结构陶瓷侧重于浆料制备内容的介绍。由于本书涉及的材料体系复杂,加上著者水平有限,书中一定存在疏漏及不当之处,敬请读者批评指正。

作者
2008 年 2 月

目 录

1 凝胶注模成型工艺导论	1
1.1 凝胶注模成型工艺研究进展	1
1.1.1 凝胶注模成型工艺流程	1
1.1.2 凝胶注模成型工艺的特点	2
1.1.3 凝胶注模成型用凝胶体系	3
1.1.4 几种改进型凝胶注模成型工艺	4
1.1.5 凝胶注模成型工艺的应用	6
1.2 浆料的流变学性质	7
1.2.1 浆料的流变性	8
1.2.2 影响浆料流变性的因素	11
参考文献	12
2 凝胶注模成型工艺常用粉体	15
2.1 刚玉	15
2.1.1 刚玉 (Al_2O_3) 的晶体特征	15
2.1.2 刚玉的性能	15
2.1.3 刚玉的应用	17
2.2 镁铝尖晶石	18
2.2.1 MgAl_2O_4 (尖晶石) 型结构	18
2.2.2 镁铝尖晶石 (MgAl_2O_4) 的性质及应用	18
2.3 碳化硅的性能及应用	19
2.4 赛隆	20
2.4.1 赛隆的物理化学性质	20
2.4.2 SiAlON 的应用	21
2.4.3 SiAlON 的研究进展	22
参考文献	23
3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料	25
3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合材料的特性与应用	25
3.1.1 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的原料	25
3.1.2 制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的方法	25
3.1.3 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的特性	26
3.1.4 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 材料的应用	28
3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot 1.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合浆料的流变性研究	29

3.2.1	浆料制备	30
3.2.2	性能测试	30
3.2.3	粉体的表征	31
3.2.4	分散剂对复合浆料流变性的影响	33
3.2.5	pH 对复合浆料流变性的影响	37
3.2.6	Ca^{2+} 、 Na^{+} 强度对浆料流变性的影响	39
3.2.7	颗粒尺寸及分布对浆料流变性的影响	40
3.2.8	制浆工艺对浆料黏度的影响	41
3.2.9	小结	42
3.3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot 1.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合浆料的制备	43
3.3.1	浆料制备	43
3.3.2	浆料制备与性能测试	43
3.3.3	粉体特性对固相体积分数的影响	43
3.3.4	制浆工艺对固相体积分数的影响	44
3.3.5	pH 值对固相体积分数的影响	45
3.3.6	分散剂对固相体积分数的影响	45
3.3.7	MgO 对复合浆料固相体积分数的影响	46
3.3.8	单体和交联剂对浆料固相体积分数的影响	47
3.3.9	低黏度、高固相体积分数 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot 1.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合浆料的制备	48
3.3.10	小结	49
3.4	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot 1.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合浆料的凝胶注模成型	49
3.4.1	预混液组成的确定	50
3.4.2	凝胶注模成型坯体的制备	50
3.4.3	凝胶注模成型坯体制备条件的确定	50
3.4.4	凝胶注模成型坯体制备的工艺条件控制	53
3.4.5	小结	57
3.5	含粗颗粒 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} \cdot 1.35\text{Al}_2\text{O}_3$ 耐火材料凝胶注模成型研究	58
3.5.1	浆料中粗细颗粒比例确定原理	59
3.5.2	浆料制备	60
3.5.3	含粗颗粒浆料的流动性测定	61
3.5.4	坯体的制备、排胶与烧结	61
3.5.5	抗渣性能测试	62
3.5.6	浆料中粗颗粒与粉体的适宜比例	62
3.5.7	分散剂最佳加入量确定	63
3.5.8	有机单体和固相体积分数对坯体密度的影响	64
3.5.9	坯体的性能与显微结构	66
3.5.10	材料抗渣侵蚀性能	67
3.5.11	MgO 助烧剂对材料性能的影响	69
3.5.12	小结	71

参考文献	71
4 SiAlON-SiC 复相材料	76
4.1 SiAlON-SiC 悬浮体流变性研究	76
4.1.1 浆料 pH 的确定	76
4.1.2 影响悬浮体流变性的因素	79
4.1.3 悬浮体流变性分析	84
4.1.4 小结	85
4.2 SiAlON-SiC 复合材料坯体性能研究	86
4.2.1 影响坯体性能的因素	86
4.2.2 坯体的显微结构分析	88
4.2.3 小结	88
4.3 SiAlON-SiC 制品烧结性能研究	88
4.3.1 烧成制度的确定	88
4.3.2 铝硅细粉的塑性烧结及机理分析	89
4.3.3 液相烧结机理	90
4.3.4 制品的烧结热力学研究	92
4.3.5 制品的氮化动力学研究	96
4.3.6 Z 值对制品烧结性能的影响	99
4.3.7 温度对制品烧结性能的影响	102
4.3.8 颗粒组成对制品烧结性能的影响	103
4.3.9 烧结助剂对制品烧结性能的影响	106
4.4 不同成型方法的制品的性能对比研究	112
4.4.1 性能测试	112
4.4.2 试验结果和讨论	113
4.4.3 小结	115
参考文献	116
5 SiAlON 结合刚玉耐火材料的凝胶注模成型研究	120
5.1 实验过程及实验方法	121
5.1.1 固相原料的配制	121
5.1.2 高固相含量悬浮体的制备和凝胶注模成型	121
5.1.3 性能检测	122
5.2 实验结果和分析	122
5.2.1 分散剂加入量、比率和 pH 值对悬浮体表观黏度的影响	122
5.2.2 SiAlON 结合刚玉悬浮体的流变性和稳定性	123
5.2.3 SiAlON 结合刚玉悬浮体流变模型的建立	124
5.2.4 凝胶注模成型 SiAlON 结合刚玉耐火材料性能的研究	126
5.3 小结	129
参考文献	129
6 凝胶注模成型超细二氧化锆悬浮体的制备	132

6.1 实验过程	132
6.2 性能测试	132
6.3 结果与讨论	133
6.3.1 分散剂的选择与用量	133
6.3.2 pH 的确定	134
6.3.3 固相含量的确定	134
6.3.4 研磨时间的确定	135
6.3.5 料浆流变学特性	135
6.3.6 坯体显微结构	136
6.4 结论	136
参考文献	137

1 凝胶注模成型工艺导论

1.1 凝胶注模成型工艺研究进展

凝胶注模成型工艺于 20 世纪 90 年代初由美国人（见图 1.1）发明，起初用于陶瓷的制备。该工艺主要通过制备低黏度、高固相体积分数的浆料，再将浆料中有机单体聚合使浆料原位凝固，从而获得高密度、高强度、均匀性好的坯体。坯体经过干燥、排胶和烧结等工序后，可直接制备出复杂形状的近净尺寸部件。由于该工艺先进，引起不少学者的重视，相继对该工艺作了进一步研究。

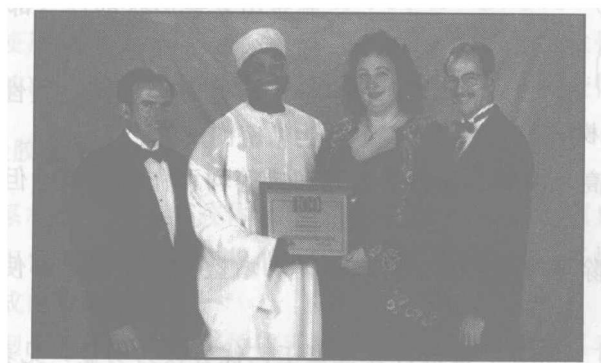


图 1.1 凝胶注模成型工艺发明成员

从左至右：S Nunn；O Omatete；C Walls；M Janney

1.1.1 凝胶注模成型工艺流程

凝胶注模成型工艺将传统的陶瓷工艺与聚合物化学知识有机结合起来，将有机单体聚合成高分子的方法灵活地引入到陶瓷的成型工艺中，其工艺流程如图 1.2 所示。该工艺成型的生坯强度很高（可达 30MPa），能直接进行机加工，明显优于其他复杂形状陶瓷部件的成型工艺，这对烧结后很难加工的陶瓷材料来说非常有益。该成型方法所用的添加剂可全部使用有机物，部件烧结后不含残留杂质，是一种较为新颖的近净尺寸成型技术，可制作高质量、形状复杂的部件。

该工艺使用的主要原料有：粉体、有机单体、交联剂、引发剂、催化剂、分散剂和溶剂。其工艺关键是要制备出低黏度且高固相体积分数（ $>50\%$ ）的浆料，这可通过静电排斥力或空间位阻稳定作用实现。该工艺包括几个过程：首先将粉体分散到含有有机单体和交联剂的水溶液或非水溶液中，注模前加入引发剂和催化剂，充分搅拌均匀并脱气后，将浆料注入非孔模具中；然后在一定的温度条件下引发有机单体聚合，使浆料黏度骤增，从而导致浆

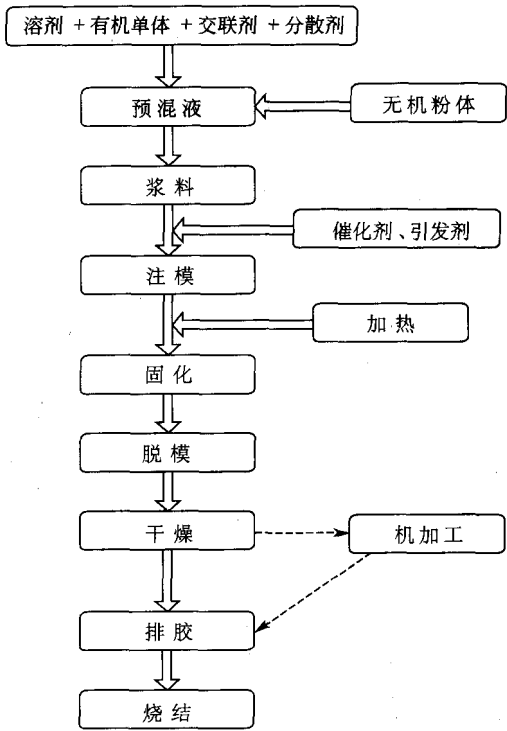


图 1.2 凝胶注模成型工艺流程

料原位凝固形成湿坯；接着将湿坯脱模后在一定的温度和湿度条件下干燥，得到高强度坯体，最后将干坯排胶并烧结得到致密部件。

1.1.2 凝胶注模成型工艺的特点

凝胶注模成型作为一种先进、灵活的材料制备工艺，有如下一些优点。

① 适用范围广，可制备单一材料或复合材料。可用非水溶剂制备水敏性的氮化铝、氮化钛、铝、铁、钛等部件。

② 已发展为水基凝胶注模成型工艺。使用低黏度高固相分数的水基浆料，使用的有机物含量少，坯体收缩少，可制备与部件尺寸接近或相同的部件。

③ 流动的液态浆料充分填充于模具中，可制备出复杂形状部件（部件的复杂程度取决于模具的制造水平）。

④ 生坯强度高，塑性较好，可机加工成更为精密的部件。

⑤ 对模具要求不高，玻璃、塑料、金属和蜡等均可作为模具。但是，在使用时一般需要使用脱模剂。

⑥ 由于预混液中除可排出的溶剂外，单体和增塑剂等可以全部使用有机物，烧结后的部件纯净度高。

与其他湿法成型工艺相比，凝胶注模成型工艺优势较为明显，见表 1.1。

表 1.1 凝胶注模成型工艺与其他成型工艺比较

工 艺	凝胶注模成型	注浆成型	注射成型	压注成型
固化时间	5~60min	1~10h	1~2min	0.5~5h
湿坯强度	适中	低	高	低
干坯强度	很高	低	-	低
模具材料	金属、玻璃、塑料、蜡等	石膏	金属	多孔塑料
排胶时间	2~3h	2~3h	可达 7d	2~3h
成型缺陷	最小	最小	较多	最小
部件最大尺寸	>1m	>1m	约 30cm，一维尺寸≤1cm	约 0.5m
成品变形	最小	最小	有时严重	最小
厚/薄截面成型	可以	厚截面延长注模时间	厚截面脱脂排胶困难	厚截面延长注模时间
粉体颗粒尺寸	随颗粒尺寸减小，浆料黏度增大	尺寸减小，注浆时间延长	随颗粒尺寸减小，浆料黏度增大	随颗粒尺寸减小，注浆时间延长

值得说明的是，凝胶注模成型与溶胶-凝胶成型方法有着很大的区别，凝胶注模成型利

用溶于浆料中的有机单体聚合来固化高固相体积分数浆料；而溶胶-凝胶成型多使用无机凝胶来固化固相体积分数相对较低的浆料。

1.1.3 凝胶注模成型用凝胶体系

凝胶注模成型最早开发的是非水基凝胶成型工艺，随后开发成功水基凝胶成型工艺。该成型方法与注浆成型相似，不过，该工艺使用的是有机单体作为结合剂，而不是水泥、聚合物或蜡等本身或依靠水合反应后具有粘接性能的结合剂。

1.1.3.1 非水基凝胶体系

非水基凝胶体系使用的是有机溶剂。有机溶剂除作为单体的溶剂外，还应具备以下两个特点。

- ① 在交联反应温度时具有低的蒸气压；
- ② 本身黏度较低。

使用有机溶剂的最大优势在于预混液中单体的浓度可以达到很高，而单体在水中则较易于饱和，如常温下甲基丙烯酰胺（Methacrylamide，简称 MAM，分子式 C_4H_7NO ，相对分子质量 85.11）在水中溶解度为 20%（质量分数）左右， N,N' -亚甲基双丙烯酰胺（ N,N' -Methylenediacrylamide，简称 MBAM，分子式 $C_7H_{10}N_2O_2$ ，相对分子质量 154.17）的溶解度更低。但是使用有机溶剂对环境有一定的影响，目前除氯化铝、铝或活性金属等水敏性粉体仍使用非水基凝胶体系外，非水基凝胶体系逐步被水基凝胶体系所取代。

1.1.3.2 水基凝胶体系

与非水基凝胶体系相比，水基凝胶体系在批量生产时优势较为明显：使用水作为溶剂使得凝胶注模成型工艺与传统的陶瓷制作相似；降低了浆料的黏度，干燥过程更容易控制；避免了有机溶剂挥发造成的空气污染。

水基凝胶注模成型工艺中使用较多的体系有两种：丙烯酸酯体系和丙烯酰胺体系。丙烯酸酯体系并非纯水溶液体系，需要共溶剂（如 N -甲基-2-吡咯烷酮），且有相分离现象。由于该体系引发预混液凝胶反应不彻底，并且分散效果不佳，难以制备出低黏度、高固相体积分数浆料，因此目前实际普遍使用的是丙烯酰胺体系。

丙烯酰胺（Acrylamide，简称 AM，分子式 C_3H_5NO ，相对分子质量 71.08）是一种在生物医学领域应用已有 30 多年历史的单体，现在被广泛用于凝胶注模成型。典型的水基凝胶体系见表 1.2。

表 1.2 水基凝胶体系

试 剂	体 系			
	1	2	3	4
单体或聚合物	丙烯酰胺(AM)	甲基丙烯酰胺(MAM)	甲氧基-聚(乙二醇)甲基丙烯酸(MPEGMA)	甲基丙烯酸(MAA)
交联剂	N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)	MBAM 或二丙烯基酒石酸二酰胺(DATDA)	MBAM	聚(乙二醇)二甲基丙烯酸(PEGDAM)
引发剂	过硫酸铵(APS)	过硫酸钾或双氧水(H_2O_2)	APS	盐酸偶氮[2-咪唑啉-2-丙烷](AZIP)
催化劑	四甲基乙二胺(TEMED)	TEMED	TEMED	—

AM 和 MAM 是含有单功能团的单体, MBAM 是含有双功能团的交联剂。

制备浆料之前需先配制含单体和交联剂的预混液, 预混液中单体的含量一般低于 20%。

过硫酸铵或过硫酸钾常被作为聚合反应的引发剂使用, 其分解温度为 40℃ 左右。在较低温度下引发反应不会由于水溶液的蒸发使坯体的显气孔率增加。0.5% 的过硫酸铵在 60~80℃ 引发单体聚合反应可在 5min 内进行, 在微波炉中, 由于整个浆料可在短时间内快速升温, 聚合反应过程仅需 10~40s 即可完成。不过, 使用微波炉加热的浆料容易受热不均, 从而易于使固化的部件出现变形。

交联聚合反应的速率可以通过添加催化剂 (如 N,N,N',N' -四甲基乙二胺, N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine, 简称 TEMED) 来控制, 添加量一般不超过 0.1%, 适量的催化剂在常温下可使聚合反应控制在 10~60min 内进行, 时间长短与催化剂加入量和单体含量有关。催化剂加速聚合反应速率的机理在于: 催化剂的加入有效降低了反应的活化能, 据文献报道, 加入催化剂后凝胶反应的活化能从 $149.4\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低到 $71.2\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

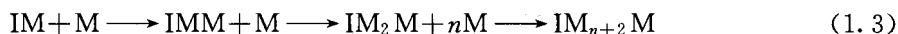
单体 (如 AM 或 MAM) 的交联聚合反应见式 (1.1)~式 (1.4)。

(1) 链的引发反应

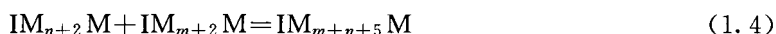


式中, I_2 为引发剂, M 为给定单体 (至少有一个双键)。

(2) 链的增长反应 [见式 (1.3)]



(3) 链的终止反应 [见式 (1.4)]



单体的交联聚合反应为放热反应。图 1.3 为单体聚合后固化粉体的示意。

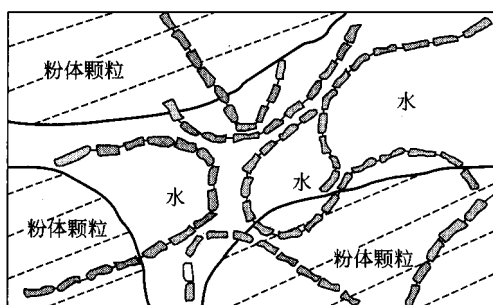


图 1.3 单体聚合后固化粉体示意

任何单体在一定条件下聚合都会发生收缩。凝胶注模成型工艺由于使用的单体少 (为干粉质量的 2%~6%), 且浆料中固相体积分数高, 通常占到 50% 以上, 因此成型后的坯体收缩非常小, 干燥收缩一般在 1%~2%。

1.1.4 几种改进型凝胶注模成型工艺

1.1.4.1 HMAM 工艺

除常用的 AM+MBAM 和 MAM+MBAM 水基凝胶体系外, Omatete 等人还发明了一种新型工艺, 使用羟基-甲基-丙烯酰胺 (hydroxymethylacrylamide, 简称 HMAM 作为单体), 该单体能够在一定条件下自交联形成凝胶。HMAM 凝胶体系与上述两种体系相比有很多优点, 由它配制的浆料黏度较低, 如制备相同黏度的 Si_3N_4 浆料, 固相含量可升高 1%~5%, 且由该工艺凝固后的湿坯脱模非常容易, 易于规模化生产。

HMAM 和 MAM+MBAM 工艺存在一些差异, 见表 1.3。采用该工艺方法可制备出理论密度 99% 的制品。另外, MAM+MBAM 体系使用 TEMED 进行催化, 而 HMAM 体系

常使用 AZIP 作为反应的催化剂。

表 1.3 HMAM 和 MAM+MBAM 工艺比较

项 目	MAM+MBAM 工艺	HMAM 工艺	项 目	MAM+MBAM 工艺	HMAM 工艺
交联剂	MBAM	不需要	添加剂加入时间	成型前	一开始
固相含量	较低	较高	浆料存放期	3h	>8h(引发后为 3h)
添加剂	不需 PEG 硅烷	PEG 硅烷			

1.1.4.2 热可逆转变凝胶注模成型工艺

随 HMAM 工艺开发成功后, 美国东北大学 Montgomery 等人发明了热可逆转变凝胶注模成型 (Thermoreversible Gelcasting, 简称 TRG) 工艺。该工艺主要利用有机物的物理交联结合, 见图 1.4, 而不是像传统的凝胶注模工艺靠化学反应聚合起结合作用。

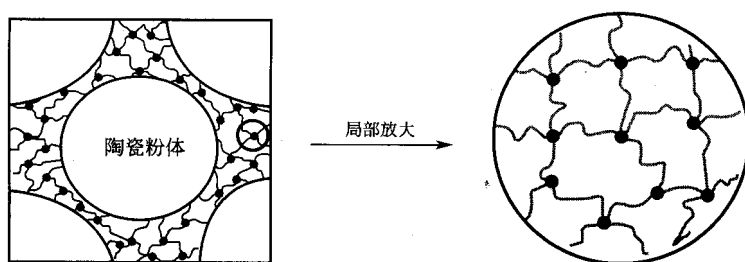


图 1.4 在低于胶凝温度时 TRG 凝胶固化陶瓷粉体示意

在温度超过某一数值 (如 60°C) 时, 混合物料呈流态, 而冷却低于此温度时, 浆料立刻转变为物理凝胶结合的固态, 此转变过程相当容易。TRG 工艺流程如图 1.5 所示, 图中 T_{gel} 为凝胶形成温度。当温度超过 60°C 时, 连接的末梢分解, 物料形成自由流动的液态。在这种热可逆转变的凝胶中加入粉体制成高固相含量的浆料后, 浆料仍保持热可逆转变性质。

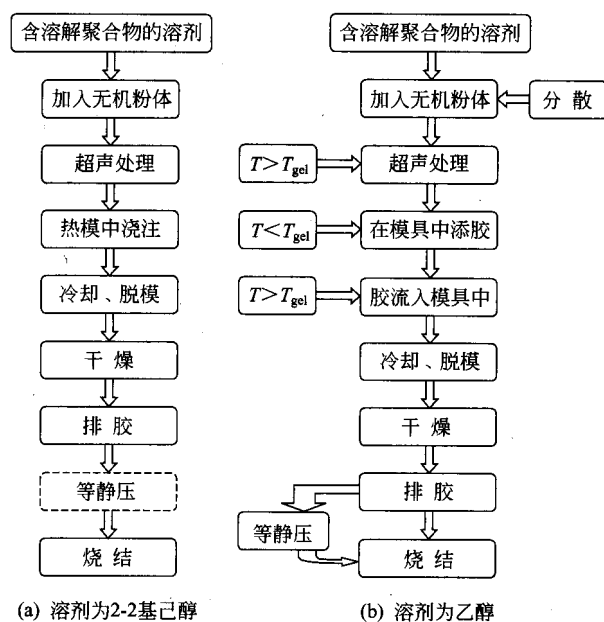


图 1.5 TRG 制备工艺流程

该工艺的主要优点是当生坯不符合质量要求时可以加热而重新回收利用，以减少粉体和有机物的浪费。

1.1.4.3 HEMA($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 简称 HEMA) 工艺

HEMA 工艺使用低毒水溶性的廉价试剂 2-甲基丙烯酸羟乙酯替代 AM 作为结合有机物。在 HEMA 分子中共轭的双键使之容易发生聚合反应，而羟基的存在使生成的聚合物与水相容成为可能。

蔡铠等人使用该凝胶注模成型体系制备 Al_2O_3 坯体，素坯强度为 18MPa，由于有机物含量少、分解温度低，失重仅发生在 $200\sim 470^\circ\text{C}$ ，烧结前可不单独进行脱脂。该工艺既避免了丙烯酸体系的毒性，又克服了高分子浆料黏度大，素坯强度低等缺点。

1.1.5 凝胶注模成型工艺的应用

凝胶注模成型工艺与传统的注浆成型工艺在制浆方面并没有太大的差别，通常都是使用水作为分散溶液，且使用的分散剂一样。凝胶注模成型用的有机单体不与陶瓷用的外加剂（如分散剂、润滑剂和去泡剂等）起反应，该成型方法对设备也没有特殊要求。使用该工艺已成功制备出氧化铝、熔融石英、氧化锆、碳化硅、氮化硅、塞隆、高铝矾土以及它们的复合材料；镍基高温合金、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 磁性材料、不锈钢、钨、铝合金、金红石电容器等。由该工艺制备的部件可作为汽车零件、铸造成型用模壳和模芯、导弹头整流罩和光学装置等。

导弹整流罩过去多使用耐热微晶玻璃（pyroceram），虽然 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 很早就被认为是耐热微晶玻璃的替代产品，但该类材料在很长一段时间内没有合适的工艺把它商品化，而采用凝胶注模成型工艺可以将其制备成近净尺寸的价格适中的导弹整流罩，从而使 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 材料在美国“麻雀”和常规导弹上得到推广应用。导弹整流罩的坯体照片如图 1.6 所示。

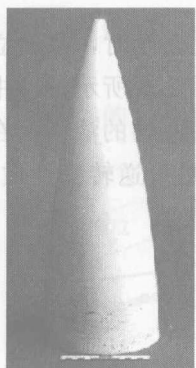


图 1.6 凝胶注模成型导弹整流罩的生坯照片

凝胶注模成型工艺在制备多孔陶瓷方面也显示出良好的前景。据文献报道，采用该工艺制备的刚玉质多孔陶瓷于 $1550^\circ\text{C}\times 5\text{h}$ 烧结后的收缩率低于 6%；气孔率为 40%~50%；平均气孔尺寸为 $3.65\mu\text{m}$ 。

凝胶注模成型工艺的优势为生产形状复杂的部件，如轴直径为 50mm，叶片尖端厚度仅为 1.5mm 的涡轮转子。该转子坯体平均密度为理论密度的 53.77%，坯体各部分密度偏差仅在 0.2% 以内。

由于凝胶注模成型所得到的坯体强度高，故可用金属或便宜的塑料材料作模具来制作大型形状简单的部件，如制造一个直径为 60cm、厚为 2.5cm 的圆环形部件。而上述部件倘若采用机压或等静压成型，则需要投入较大的模具费。

尽管凝胶注模成型是一种近净尺寸的成型技术，但生坯具有可机加工强度仍然重要，如制备带螺纹且多孔的复杂部件，仅靠模具设计很难达到设计要求；即使能够达到要求，制造的成本也会非常昂贵。

凝胶注模成型坯体可直接进行机加工，如在陶瓷坯件上加工一个 3.2mm 宽、9.5mm 深的平底沟，走刀速度可控制在 $0.85\sim 6.35\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间。机加工削呈连续卷曲状，无灰尘产生，施工人员无需使用口罩等防护用品。如果在坯件中加入塑化剂（如甘油或聚乙二醇）可

显著提高坯体的机加工性能。图 1.7 和图 1.8 为一些成功制成的凝胶注模成型陶瓷制品。

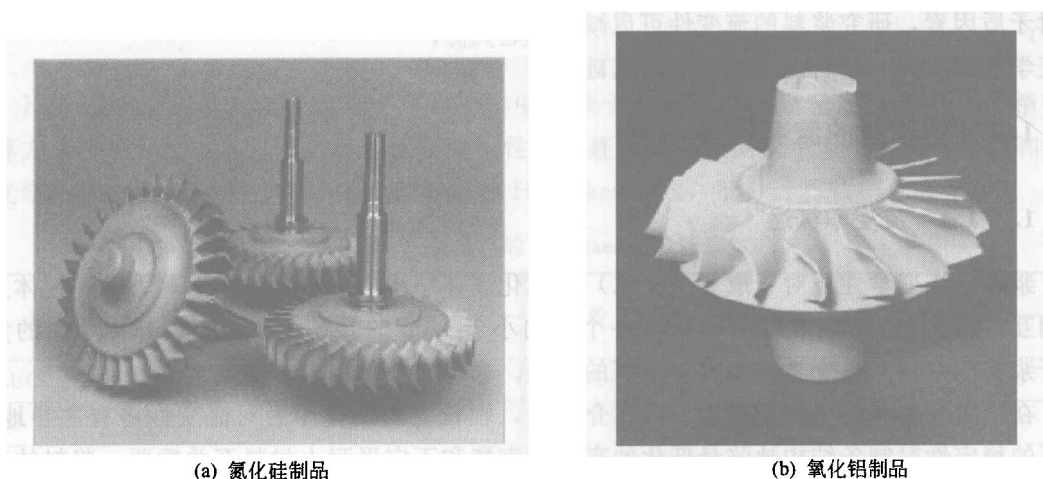


图 1.7 凝胶注模成型转子

理想的凝胶注模成型工艺应该满足低成本、高可靠性、易于操作和控制,实现近净尺寸成型,适合规模化生产,同时对环境友好。在实际操作时需注意和解决如下问题。

① 高的坯体密度可保证坯体质量,减少烧结收缩率,提高制品的密度,降低烧结温度,从而降低烧结成本,利于规模化生产。但少数粉体,如纳米级 Si_3N_4 很难制备出固相含量超过 50% 的浆料。

② 坯体密度均匀是保证材料可靠性的关键,有利于烧结过程中坯体均匀收缩,不产生变形和开裂,因此,制备材料时粉体粒度非常重要。较宽的颗粒尺寸分布虽有助于浆料固相体积含量的提高,但为了获得密度均匀的制品,使用较细的、粒径分布狭窄的粉体非常重要(对强度要求不高的耐火材料除外)。一方面较细的颗粒在浆料中可避免沉降,另一方面较细颗粒组成的坯体烧结温度较低。

③ 凝胶注模成型使用的单体价格相对较高,对制备形状简单且附加值低的产品不具备优势。

有关凝胶注模成型研究虽然很多,但多集中在单一粒径粉体方面,即使研究含粗颗粒体系,最大粒径也仅为 1mm 左右。因此,该成型工艺能否制备含粗颗粒耐火材料值得进一步研究。

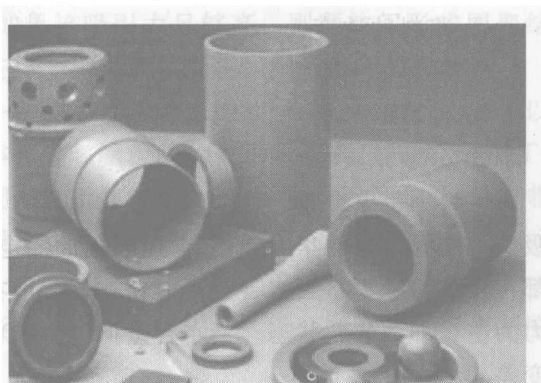


图 1.8 凝胶注模成型陶瓷制品

1.2 浆料的流变学性质

材料性能的好坏很大程度上受其显微结构均匀性的影响,而显微结构的均匀性与浆料流变性有着直接的关系。一般而言,低黏度、高固相体积分数、无团聚或团聚极少的浆料制备

出的材料力学性能较为优越,且性能相对稳定。在制备浆料时,低黏度和高固相体积含量是一对矛盾因素,研究浆料的流变性可以减少这一矛盾所带来的不利影响。因此,研究浆料的流变学性质可以为材料制备提供理论基础。

1.2.1 浆料的流变性

1.2.1.1 流变学概述

浆料的流变学性质对于成型(施工)和优化坯体结构非常重要,它由热力学和流体力学的相互作用决定。一般而言,至少在一个方向小于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒,颗粒间相互作用力的大小对于浆料的结构和流变学行为具有显著的影响。

在稳定的浆料中,颗粒高度分散在介质内,颗粒之间的排斥力对流变性占有主导地位。浆料的稳定性对制备结构缺陷最低化的高质量陶瓷和不定形耐火材料至关重要。浆料的流变学性质主要受如下 5 个因素的影响(按重要性由高到低排序)。

- ① 颗粒间的相互作用;
- ② 浆料的浓度;
- ③ 颗粒的尺寸及分布;
- ④ 颗粒的形貌;
- ⑤ 分散介质的流变学特性。

浆料中带电颗粒表面之间存在静电斥力,在水介质中,这种力的作用范围约几十纳米;吸引力主要为范德华力、局部边-面间的静电引(斥)力,作用范围约几纳米。所有的颗粒都存在这两种力,当水含量高时,均匀分散在水中的颗粒相互之间的间距较大,表现出以斥力为主,即为浆料状态。当水含量低时,颗粒间距很小,表现出吸引力增大,浆料的流动性变差。

1.2.1.2 浆料中颗粒间的相互作用和稳定性

在氧化物浆料制备过程中,分散介质一般为水,所使用的粉体多是微米或亚微米级的颗粒。粉体与水按一定比例配制成固相体积分数尽量高、黏度适宜的浆料。颗粒之间的相互作用最简单的模型是颗粒之间净的相互作用力受到所谓 DLVO 理论所定义的范德华力和双电层排斥力的控制。然而在复杂体系中,其他许多作用力也影响颗粒间的相互作用力。这些力包括结构上的“水合作用”力、憎水、空间、桥接等作用力。

颗粒之间的相互作用力强烈地依赖于浆料中颗粒间的平均距离。因此,浆料的流变学行为受固相浓度、颗粒尺寸和形状、颗粒间作用力的大小和范围的影响。

(1) 范德华作用力

浆料中所有粉体颗粒之间都存在范德华力,它源于电动力学,产生于组成颗粒的原子内部瞬间偶极子的相互作用。该作用力对不同陶瓷体系的重要性有所不同。这种颗粒间相互作用力大小可用 Hamaker 常数 A 评估。

Hamaker 常数是材料的常数,它与两种材料所涉及介质的介电性质有关。范德华作用自由能的距离相关性主要取决于两种相互作用物体的几何形状,对于平板物体来说它正比于 D^{-2} ;对于表面间隔为 D 、两个半径为 R 的球形颗粒来说,范德华相互作用自由能 $V_{\text{vdw}}(D)$

正比于 D^{-1} ，见式(1.5)。

$$V_{\text{vdw}}(D) = \frac{-AR}{12D} \quad (1.5)$$

Hamaker 常数是由两个相互作用的物体中的原子极化率和数量密度计算。更为精确的计算方法是将每个物体处理为具有确定介电性质的连续体。根据这个理论，利用材料和介质的光学数据，可以精确计算许多陶瓷材料的 Hamaker 常数，部分计算数据见表 1.4。

表 1.4 一些原料的 Hamaker 常数计算值

粉 体	Hamaker 常数(10^{-20})		粉 体	Hamaker 常数(10^{-20})	
	真空	水		真空	水
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.2	3.67	3Y-ZrO_2	20.3	7.23
MgO	12.1	2.21	$\beta\text{-SiC}$	24.6	10.70
SiO_2 (石英)	6.5	0.46	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	18.0	5.47
Y_2O_3	13.3	3.03			

范德华吸引力使颗粒相互间产生黏滞力，如果该吸引力足够高，则颗粒间形成团聚结构。由于团聚体结构无序，如果保留在成型的坯体中则会严重影响所制备材料的性能。

如果要得到一个胶态稳定体系，需要引入一些表面活性剂来增加颗粒之间的排斥力，以克服颗粒之间的范德华吸引力。在一个稳定体系中，颗粒间的最大吸引能应该 $< 1 - 2kT$ ，使得热运动可以容易地破坏所有颗粒—颗粒之间的“键”。在水基介质中，除了 SiO_2 具有非常近的短程排斥作用外，其他陶瓷粉体浆料需要相对远的长程排斥作用。

(2) 静电双电层作用力

粉体悬浮于极性液体中通常在固—液界面形成电荷。电荷的产生是溶液中离子吸附和脱附的结果。双电层示意图见图 1.9。

双电层厚度是一个非常重要的参数，它控制着双电层排斥作用的范围。

在极性介质中，两个带电颗粒双电层重叠时，颗粒间的离子浓度增大形成渗透压。双电层排斥作用可由 Poisson-Boltzmann 方程计算，完整的计算相当复杂。对两个球形颗粒之间的双电层相互作用能可以用式(1.6)来简化描述。

$$V_{\text{DL}} = 2\pi R \epsilon \epsilon_0 \phi_0^2 \exp(-\kappa D) \quad (1.6)$$

式中， ϵ 是液体的介电常数； ϵ_0 是真空介电常数； ϕ_0 为表面电势； R 为颗粒半径； D 为颗粒表面间隙。

范德华吸引力和双电层排斥力作用的结合是 DLVO 理论的基础。它提供的是净的相互作用能。在低表面势能或高离子浓度

时，排斥势垒消失，使得颗粒团聚。该结果表明，控制浆料稳定性有两条途径：改变 pH 来

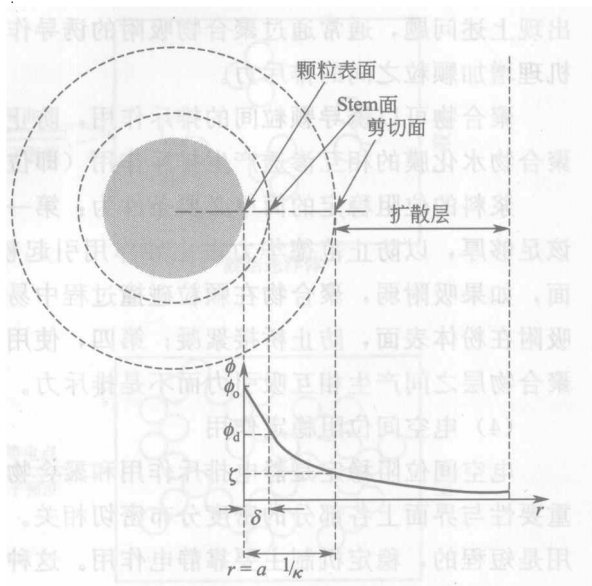


图 1.9 固态悬浮颗粒的双电层示意