



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

先进陶瓷材料的 注凝技术与应用

Gel Casting Technology and Application
of Advanced Ceramic Materials

陈大明 著



国防工业出版社
National Defense Industry Press



“十二五”国家重点出版规划
精品项目

先进航空材料与技术丛书

先进陶瓷材料的 注凝技术与应用

陈大明 著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书在第1章首先从陶瓷料浆流变学特性入手,简要讲述了水基料浆的一些基本知识,分析了影响陶瓷料浆流变学的主要因素。第2章介绍了丙烯酸胺体系水基陶瓷料浆的凝胶固化原理、方法及要点。第3章主要讲述了注凝技术原理、特点以及注凝工艺所涉及的一些共有技术问题。在此基础上,第4章~第11章分别具体介绍了注凝技术在多种陶瓷复合粉体合成以及在陶瓷零件坯体精密成型中的应用实例,每一章则涉及到注凝技术应用中需要注意解决的某些关键问题。书中各章节内容可以自成体系,前后也有一定关联。

本书主要内容均为作者多年来关于注凝技术的应用研究和产业化方面的经验,适合于从事先进陶瓷材料研究和生产方面的科研人员、生产技术人员、相关专业高年级大学生及研究生阅读,部分内容也可作为企业制定相关工艺操作规程的依据以及生产工人的培训教材,具有重要的实际应用参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

先进陶瓷材料的注凝技术与应用 / 陈大明著. —北京:

国防工业出版社, 2011.5

(先进航空材料与技术丛书)

ISBN 978-7-118-07402-4

I. ①先... II. ①陈... III. ①陶瓷-压制成型

IV. ①TQ174.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 067274 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京嘉恒彩色印刷有限责任公司

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 17½ 字数 322 千字

2011 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 46.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行传真:(010)68411535

发行邮购:(010)68414474

发行业务:(010)68472764

《先进航空材料与技术丛书》

编 委 会

主 任 戴圣龙

副主任 王亚军 益小苏

顾 问 颜鸣皋 曹春晓 赵振业

委 员 (按姓氏笔划为序)

丁鹤雁 王志刚 王惠良 王景鹤

刘 嘉 刘大博 阮中慈 苏 彬

李 莉 李宏运 连建民 吴学仁

张庆玲 张国庆 陆 峰 陈大明

陈祥宝 周利珊 赵希宏 贾泮江

郭 灵 唐 斌 唐定中 陶春虎

黄 旭 黄 敏 韩雅芳 骞西昌

廖子龙 熊华平 颜 悦

序

一部人类文明史从某种意义上说就是一部使用和发展材料的历史。材料技术与信息技术、生物技术、能源技术一起被公认为是当今社会及今后相当长时间内总揽人类发展全局的技术,也是一个国家科技发展和经济建设最重要的物质基础。

航空工业领域从来就是先进材料技术展现风采、争奇斗艳的大舞台,自美国莱特兄弟的第一架飞机问世后的 100 多年以来,材料与飞机一直在相互推动不断发展,各种新材料的出现和热加工工艺、测试技术的进步,促进了新型飞机设计方案的实现,同时飞机的每一代结构重量系数的降低和寿命的延长,发动机推重比量级的每一次提高,无不强烈地依赖于材料科学技术的进步。“一代材料,一代飞机”就是对材料技术在航空工业发展中所起的先导性和基础性作用的真实写照。

回顾中国航空工业建立 60 周年的历程,我国航空材料经历了从无到有、从小到大的发展过程,也经历了从跟踪仿制、改进改型到自主创新研制的不同发展阶段。新世纪以来,航空材料科技工作者围绕国防,特别是航空先进装备的需求,通过国家各类基金和项目,开展了大量的先进航空材料应用基础和工程化研究,取得了许多关键性技术的突破和可喜的研究成果,《先进航空材料与技术丛书》就是这些创新性成果的系统展示和总结。

本套丛书的编写是由北京航空材料研究院组织完成的。19 个分册从先进航空材料设计与制造、加工成形工艺技术以及材料检测与评价技术三方面入手,使各分册相辅相成,从不同侧面丰富了这套丛书的整体,是一套较为全面系统的大型系列工程技术专著。丛书凝聚了北京航空材料研究院几代专家和科技人员的辛勤劳动和智慧,也是我国航空材料科技进步的结晶。

当前,我国航空工业正处于历史上难得的发展机遇期。应该看到,和国际航空材料先进水平相比,我们尚存在一定的差距。为此,国家提出“探索一代,预研一代,研制一代,生产一代”的划代发展思想,航空材料科学技术作为这四个“一代”发展的技术引领者和技术推动者,应该更加强化创新,超前部署,厚积薄发。衷心希望此套丛书的出版能成为我国航空材料技术进步的助推器。可以相信,随着国民经济的进一步发展,我国航空材料科学技术一定会迎来一个蓬勃发展的春天。



2011 年 3 月

前 言

先进陶瓷(advanced ceramics),亦称特种陶瓷(special ceramics)、精细陶瓷(fine ceramics or performance ceramics)、工程陶瓷(engineering ceramics)、高技术陶瓷(high technology ceramics)等,是一类具有特定性能的新型无机非金属材料。由于其某些性能的不可替代性和新的特殊性能的不断发现,近几十年得到了迅猛发展。结构陶瓷具有比强度高、比刚度高、高硬度、耐高温、耐磨损、耐腐蚀等优越性能,在高精密机械、高温热结构、耐磨耐蚀及军工各领域得到广泛应用,国际上使用结构陶瓷部件已经形成了很大的市场。功能陶瓷利用了陶瓷材料的电、磁、声、光、热等方面的一些特殊性能,主要包括微电子、光电子和真空电子器件用电子陶瓷,机电一体化用传感器和微动作执行机构用敏感功能陶瓷,光通信和传输用光功能陶瓷,加热器用导电陶瓷、超导陶瓷,隔热、降噪及过滤用多孔陶瓷等,这些领域都是世界技术和经济发展的热点,用途非常广泛。

先进陶瓷材料是根据对其性能的要求,进行材料配方设计进而制备出具有特定性能和用途的无机非金属材料。当材料配方确定后,制备技术就决定了产品的质量。其中,制备陶瓷原料粉体,确定成型方法,制定烧结工艺,则是陶瓷制备的三大关键技术。

与传统陶瓷不同,先进陶瓷的主原料粉体一般均为经过提纯或人工合成得到,而非从自然界直接获取,原料粉体的性质(组分、晶相、纯度、形貌、粒度及分布等)对陶瓷材料的成型、烧结及最终结构和性能来说至关重要。陶瓷粉体的制取或合成可以说是最容易又是最困难的工作。说它容易,因为按照当前的技术水平和设备条件,一般研究者在试验室总能制备出各种各样高质量的陶瓷粉体样品,每年在各种陶瓷学术会议和学术刊物上,总能收到许多篇陶瓷粉体制备方面的论文;说它困难,因为我国陶瓷粉体产业至今仍比较落后,在粉体质量和一致性方面总存在这样那样的问题,甚至连氧化铝、氧化锆、氮化硅、碳化硅、钛酸钡这些用量最大的几种简单陶瓷粉体,也不得不从国外进口来满足更高水平陶瓷材料科研和生产的需要。因此,急需发展一些生产成本低、生产效率高、环境污染少、能保证产品的质量和稳定性、适合于工业化大生产的粉体合成新技术,这对提升我国先进陶瓷产业的水平有极其重要的作用。

陶瓷不同于金属或塑料等,它不是先制得材料然后再进一步加工成制品或零件的,由于其脆性和难加工性,一般是通过粉体成型、烧结后直接获得的,因此陶瓷材料、陶瓷制品、陶瓷零件往往成了统一用语。也由于这一缘故,人们习惯于把陶瓷粉体制成坯体的过程称为“成型”而非“成形”。陶瓷产品种类、形状有千千万万,但常用的坯体成型技术目前仅有十种左右,对陶瓷产品的质量和生产效率起着极大的作用。因此,陶瓷产品的制备技术常用其成型方法命名。如注浆法生产大尺寸石英陶瓷辊棒、石英陶瓷坩埚、氧化铝和氧化锆薄壁致密陶瓷坩埚;干压法生产氧化铝磁控管壳、耐磨衬板、纺织用陶瓷摩擦片;冷等静压法生产氧化铝陶瓷真空开关管壳、氧化锆陶瓷缸套、研磨介质球、球阀、氮化硅陶瓷轴承球;泥料挤制法生产氧化铝陶瓷辊棒、高铝绝缘瓷基体、堇青石蜂窝陶瓷载体、蓄热体;流延法生产氧化铝陶瓷基片、氮化铝陶瓷基片、片式陶瓷电容器、电感器;热压铸法生产氧化铝陶瓷真空开关管壳、水阀片、咖啡豆磨头等,足见坯体成型技术在陶瓷生产中的重要性。不断改进已有成型技术,发展新的成型技术,可以有效地提高生产效率和产品质量、降低生产成本和能源消耗、改善环境和工人劳动条件,意义重大。

烧结是将粉料坯体变成块状材料的手段,即将“粉”变“瓷”的过程,烧结工艺决定了陶瓷材料最终的显微结构和性能,无疑是陶瓷制备中极其重要的工序。烧结工艺方法很多,如根据对粉体(坯体)是否施加压力可分为无压(常压)烧结和压力烧结;如根据气氛条件不同又可分为氧化气氛烧结、还原气氛烧结、真空烧结;如根据烧结过程中粉体是否发生化学反应也可分为固相烧结、液相烧结和反应烧结等。但无论何种烧结工艺,其最重要的参数仍被认为是烧结温度,只有在一定温度条件下,才能使粉体变成陶瓷体。这也是我国最早出现的“瓷都”都是在那些有丰富木材或煤炭的地方,即有“火”才有陶瓷。烧结工艺在陶瓷产品的生产中耗能最多,为达到节能降耗的目的,选择合理的节能设备和节能烧结工艺在当前更有重要的实际意义。

20世纪90年代初,美国橡树岭国家实验室的M. A. Janny和O. O. Omattete发明了一种陶瓷坯体的注凝(Gel-casting)精密成型技术(M. A. Janney: Method for Molding Ceramic Powders, U. S. Patent 4894194, 1990; M. A. Janney and O. O. Omattete: Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-Based Gel Casting, U. S. Patent: 5028362, 1991; O. O. Omattete, M. A. Janney, R. A. Strehlow: Gelcasting - A New Ceramic Forming Process, Ceram. Bull., 1991. 10, 1641 - 1648)。该技术将传统的陶瓷注浆成型技术与高分子化学理论巧妙结合。该技术制备陶瓷产品具有设备投资费用少、生产工艺过程简化、坯体微观结构均匀、产品质量好等优势,是一种既可生产简单形状陶瓷制品,又可生产近净尺寸复杂形状陶瓷制品的普适性工艺。注模

凝胶分为有机料浆注模凝胶成型技术和水基料浆注模凝胶成型技术。前者主要适用于那些与水发生化学反应的系统,后者可望普遍推广应用于多种陶瓷粉体的成型。

丙烯酰胺体系的水基料浆注凝成型技术因其原料成本低、操作简便、坯体质量好,受到国内外广大陶瓷工作者的极大重视。据报道,1996年美国橡树岭国家实验室的研究者将注凝成型技术在实际生产中进行了推广应用,并获得当年美国年度成果推广奖。有三家公司获得了该技术的许可使用。另外,在日本、德国该技术也已开始得到应用。国内浙江大学、天津大学、北京航空材料研究院、清华大学、中科院上海硅酸盐研究所、华中科技大学、南京工业大学等许多单位都先后对此项技术进行了研究报道。目前,该技术在国内外研究应用已比较多,被广泛用于氧化铝、氧化锆、ZTA、莫来石、赛隆、熔融石英、碳化硅、氮化硅、碳化硼、PZT、PTC、钛酸钡、钛酸铝等多种陶瓷及其复合材料的研究应用,并实现了多项产品的工程化生产,显示出广阔的应用前景。

作者课题组于1995年开始进行注凝技术的探索研究和在先进陶瓷材料中的应用研究,并对此技术产生了浓厚的兴趣,先后培养有多名硕士研究生和博士研究生从事这方面的研究工作。曾获准一项“863”计划项目“氧化铝陶瓷基片水基凝胶法低成本制备技术(715-006-0150)”和三项国家自然科学基金项目:“功能复合粉体的凝胶固相反应技术研究(59872033)”、“典型先进材料的强韧化设计与实现(19891198-05)”、“半水基注模凝胶法制备大尺寸陶瓷零件研究(50672091)”的支持。通过对这些项目的执行,作者及课题组进一步把注凝技术成功应用于陶瓷粉体的合成,对注凝成型工艺也有了更好的掌握,申报获准了十多项相关发明专利。在从事上述各项研究工作的同时,作者课题组还积极与国内多家企业进行技术合作,甚至直接创办生产企业进行科技成果转化。从1996年起,曾先后在张家口特种陶瓷厂、北京大华陶瓷厂、株洲硬质合金厂、山东工业陶瓷设计研究院、淄博博航电子陶瓷有限责任公司、淄博启明星新材料有限公司、福建省智胜矿业有限公司、山东合创明业精细陶瓷有限公司等十几家企业推广应用注凝技术,进行大尺寸氧化铝研磨球、氧化铝真空开关管壳、氧化铝陶瓷刀具、石英陶瓷坩埚、氧化铝陶瓷基片、氧化锆陶瓷粉体、氧化锆日用陶瓷刀、氧化铝陶瓷坩埚、微电机陶瓷轴、整体弧形氧化铝防弹陶瓷板等许多产品的开发应用。其中,有些项目取得了满意的效果,而有些则不够成功。总结这么多年的推广应用经验,作者感到,陶瓷的注凝技术作为一项创新性工艺,在实际应用于陶瓷材料制备中,涉及到原材料选择、材料组分设计、料浆配制与处理、模具设计制造、浇注方式、凝胶固化技术、坯体脱水干燥、有机物烧除及最终烧结等一系列内容,任何一个环节都决定着该技术成败。而

且,陶瓷种类和产品形状千差万别,在应用注凝技术时常会遇到不同的关键问题要解决,以达到提高生产效率和保证产品质量的目的。但是,目前我国还缺少一本系统介绍注凝技术方面的专业书籍,给注凝技术的推广应用带来了一定的困难,这也是作者编写本书的初衷。

关于 Gel-casting 一词,国内亦称为凝胶铸成型、注模凝胶成型、凝胶注模成型等。在本书内容中,该技术不但用于陶瓷坯体的成型,也用于陶瓷粉体材料合成,此时可能不涉及到模具或成型问题。按其英文原意,并与注浆(Slip-casting)一词类比,作者认为将其译为“注凝”比较贴切。当该技术应用于成型时,则称为注凝成型。

本书不是一本教科书或陶瓷理论的全面论述,主要涉及到注凝技术在陶瓷粉体合成与陶瓷坯体成型方面的应用。主要介绍了作者课题组多年来关于注凝技术在先进陶瓷材料应用研究和产业化方面的经验积累,侧重于应用研究内容。书中部分内容是作者课题组的硕士和博士研究生学位论文研究结果,其中包含了全建峰、刘晓光、袁广江、梁艳媛等博士研究生论文和李斌太、徐荣九、李宝伟、焦春荣、黄浩等硕士研究生论文内容。也有些内容已在有关学术刊物和相应学术会议上发表过,为保持全书的完整性和系统性,将这些内容都汇总在了一起。在本书写作过程中,焦春荣专门对有关内容进行了试验,完善了书中内容。对他们的工作,作者表示深切的感谢。

本书献给作者单位中航工业北京航空材料研究院成立五十五周年。由于时间紧迫和作者水平有限,书中错误在所难免,欢迎读者不吝赐教。

作者

2011 年 3 月

目 录

第 1 章 陶瓷料浆流变学特性及其影响因素	1
1.1 陶瓷料浆的流变学特性	1
1.1.1 料浆的稳定分散性	1
1.1.2 料浆流变学性质	4
1.1.3 陶瓷料浆流变特性的测量与表征	8
1.2 陶瓷料浆特性的影响因素	10
1.2.1 pH 值的影响	10
1.2.2 分散剂的影响	14
1.2.3 固含量的影响	20
1.2.4 球磨工艺的影响	22
参考文献	25
第 2 章 陶瓷料浆的凝胶固化及其影响因素	27
2.1 丙烯酰胺体系的聚合反应	27
2.1.1 凝胶体类型与结合力	27
2.1.2 丙烯酰胺水溶液的凝胶化	29
2.1.3 丙烯酰胺的毒性及安全防护	31
2.2 陶瓷料浆的凝胶固化方法	32
2.2.1 引发剂—加热凝胶法	32
2.2.2 引发剂—催化剂凝胶法	33
2.2.3 氧化—还原凝胶法	35
2.3 影响料浆凝胶固化的因素	36
2.3.1 温度的影响	36
2.3.2 引发剂和催化剂用量的影响	37
2.3.3 单体浓度的影响	38
2.3.4 氧化—还原剂用量的影响	38
参考文献	39
第 3 章 陶瓷材料注凝技术的工艺要点	41
3.1 高固相含量料浆配制	41

3.1.1	料浆配比和体积密度的计算	41
3.1.2	料浆混磨配制工艺	44
3.1.3	多次加料技术	46
3.2	料浆的除气处理	46
3.2.1	筛网过滤除气	46
3.2.2	振动除气	47
3.2.3	真空搅拌除气	47
3.3	凝胶固化的氧阻聚问题及解决办法	48
3.3.1	真空或气氛保护凝胶固化	49
3.3.2	抗氧阻聚剂的应用	49
3.3.3	隔离空气法	49
3.3.4	浇冒口的应用	50
3.4	凝胶坯体的干燥与收缩	51
3.4.1	凝胶坯体的干燥收缩过程	51
3.4.2	影响凝胶坯体干燥收缩的因素	52
3.4.3	介质中脱水干燥技术	54
3.4.4	注凝坯体特性	55
3.5	有机物烧除工艺	57
3.5.1	凝胶坯料的热重分析曲线及有机物烧除工艺	58
3.5.2	注凝废料回收处理	59
	参考文献	59
第4章	凝胶固相反应法合成陶瓷粉体	61
4.1	固相反应法合成陶瓷粉体原理及存在问题	61
4.1.1	固相反应法合成陶瓷粉体	61
4.1.2	凝胶固相反应法合成陶瓷粉体	62
4.2	钛酸锶钡陶瓷粉体	64
4.2.1	钛酸锶钡陶瓷及对粉体原料要求	64
4.2.2	粉体凝胶固相反应合成工艺	64
4.2.3	原料特征及混磨与凝胶化处理效果	65
4.2.4	凝胶固相反应合成过程	65
4.2.5	最终球磨处理效果	69
4.3	偏钛酸镁陶瓷粉体	70
4.3.1	偏钛酸镁陶瓷粉体特点与用途	70
4.3.2	粉体合成工艺	70
4.3.3	凝胶坯体的脱水干燥	70

4.3.4	粉体合成结果及影响因素	72
4.3.5	合成粉体的性质与应用	75
	参考文献	76
第5章	平面六角结构钡(锶) 锌钴铁氧体吸波剂粉体	77
5.1	铁氧体吸波剂材料	77
5.1.1	微波吸收剂	77
5.1.2	铁氧体吸收剂作用机理	78
5.1.3	铁氧体吸收剂晶体结构	79
5.1.4	铁氧体吸收剂材料参数的影响因素	81
5.2	铁氧体吸收剂研究进展	82
5.2.1	尖晶石型铁氧体	82
5.2.2	磁铅石型铁氧体	82
5.3	W 平面六角结构铁氧体粉体合成制备工艺	84
5.3.1	成分设计与原材料	84
5.3.2	粉体合成工艺	84
5.4	制备工艺参数对粉体的相结构与电磁性能的影响	85
5.4.1	煅烧工艺对粉体相结构与电磁性能的影响	85
5.4.2	粉碎工艺对粉体相结构与电磁性能的影响	89
5.4.3	热处理工艺对粉体相结构与电磁性能的影响	91
5.5	成分调整对粉体电磁性能的影响	94
5.5.1	Zn 和 Co 比例的确定	94
5.5.2	以 Sr 取代 Ba 的研究	96
5.5.3	Fe 含量的确定	96
5.6	粉体涂层的吸波性能	98
5.6.1	铁氧体吸收剂的本征电磁参量与内禀磁导率	98
5.6.2	吸收剂模拟电计算和单层吸收板测试	100
	参考文献	104
第6章	氧化钇部分稳定氧化锆陶瓷粉体的合成与应用	106
6.1	氧化钇部分稳定氧化锆陶瓷粉体及其现有生产技术	106
6.1.1	氧化锆陶瓷	106
6.1.2	对氧化锆陶瓷粉体要求	106
6.1.3	氧化锆陶瓷粉体现有生产技术	107
6.2	粉体凝胶固相反应合成工艺	109
6.2.1	原料选择与配比计算	109
6.2.2	预混磨工艺	110

6.2.3	料浆的快速凝胶化与干燥	110
6.2.4	煅烧合成工艺	111
6.2.5	粉体的研磨处理	111
6.3	凝胶固相反应法合成粉体的特点	113
6.3.1	合成粉体的相结构	113
6.3.2	合成粉体性能指标	115
6.4	合成粉体直接滚制法生产 TZP 小球	116
6.4.1	氧化锆陶瓷研磨介质小球	116
6.4.2	氧化锆陶瓷研磨介质小球的制备方法	118
6.4.3	直接滚制法生产 TZP 小球	118
6.5	水基注凝法生产日用氧化锆陶瓷刀	120
6.5.1	高品质日用氧化锆陶瓷刀	120
6.5.2	水基料浆注凝成型法生产氧化锆陶瓷刀	121
6.5.3	影响氧化锆陶瓷微观结构的因素	122
6.5.4	氧化锆陶瓷性能及其影响因素	126
6.5.5	氧化锆陶瓷刀的锋利度和耐磨性	128
	参考文献	129
第 7 章	氧化铝陶瓷基片水基注凝法生产技术	130
7.1	现有薄片状陶瓷材料生产工艺简介	130
7.1.1	轧膜工艺	130
7.1.2	流延工艺	131
7.2	水基料浆注凝法生产氧化铝陶瓷基片	133
7.2.1	厚膜电路用 96 氧化铝陶瓷基片的配方设计	133
7.2.2	氧化铝陶瓷基片水基料浆注凝成型工艺	135
7.2.3	水基注凝法生产氧化铝陶瓷基片关键技术	138
7.2.4	水基注凝法 96 氧化铝陶瓷基片性能	140
7.2.5	水基注凝法生产氧化铝陶瓷基片产业化	141
7.3	水基料浆流延凝胶法生产氧化铝陶瓷基片	142
7.3.1	水基料浆流延凝胶法原理	142
7.3.2	水基料浆流延凝胶法黏结剂选择及效果	142
7.3.3	水基料浆流延凝胶制备氧化铝陶瓷基片的工艺过程	145
7.3.4	水基流延凝胶氧化铝陶瓷坯片质量的影响因素	146
7.3.5	水基流延凝胶成型坯片的微观结构	148
7.3.6	水基流延凝胶法氧化铝陶瓷基片及其性能	151
	参考文献	153

第8章 注凝—热压法生产层状陶瓷复合材料	154
8.1 层状陶瓷复合材料研究进展	154
8.1.1 层状陶瓷复合材料简介	154
8.1.2 层状陶瓷复合材料制备方法	156
8.1.3 层状陶瓷复合材料力学性能	158
8.2 层状碳化硅陶瓷复合材料	163
8.2.1 层状 SiC 陶瓷复合材料制备工艺	163
8.2.2 SiC/W 层状复合材料的结构与性能	167
8.2.3 SiC/BN 层状陶瓷复合材料的结构与性能	170
8.2.4 SiC/BN 层状陶瓷复合材料的增韧机制	175
8.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ 层状陶瓷复合材料	180
8.3.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ 层状陶瓷复合材料制备工艺	180
8.3.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ 层状陶瓷复合材料的性能及其影响因素	182
8.3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LaPO}_4$ 层状陶瓷复合材料断裂过程中的裂纹扩展路径	184
参考文献	185
第9章 水基料浆注凝法制备轴类和管壳类陶瓷零件技术	187
9.1 轴类和管壳类陶瓷零件常用生产技术	187
9.1.1 等静压成型法	187
9.1.2 泥料挤制法	189
9.1.3 热压铸法	191
9.2 水基料浆升液注凝法生产微电机用陶瓷轴	193
9.2.1 微电机用陶瓷轴及其现有生产技术	193
9.2.2 升液注凝法成型陶瓷轴坯技术	195
9.2.3 注凝轴坯的无变形干燥技术	197
9.2.4 陶瓷轴的控形烧结技术	199
9.2.5 几种工艺生产陶瓷轴的比较	199
9.3 水基料浆注凝法生产真空开关用氧化铝陶瓷管壳	202
9.3.1 真空开关管	202
9.3.2 陶瓷管壳技术要求及其现有生产技术	203
9.3.3 注凝成型模具设计与操作	206
9.3.4 管壳凝胶坯体的防变形干燥与烧结	208
9.3.5 注凝法制备陶瓷管壳需进一步解决的问题	210
参考文献	211

第 10 章 半水基和非水基料浆注凝技术及应用	213
10.1 陶瓷材料的半水基料浆注凝技术	213
10.1.1 半水基料浆注凝技术原理及特点	213
10.1.2 半水基陶瓷料浆特性及其影响因素	215
10.1.3 半水基陶瓷料浆的凝胶固化与坯体溶剂脱除	219
10.2 半水基注凝法生产整体弧形氧化铝防弹陶瓷面板	222
10.2.1 人体防弹衣防弹插板	222
10.2.2 整体弧形氧化铝防弹陶瓷面板制备技术	224
10.2.3 半水基注凝法生产整体弧形氧化铝防弹陶瓷面板工艺 要点	224
10.2.4 半水基注凝法氧化铝防弹陶瓷板的性能	226
10.3 陶瓷材料的非水基料浆注凝技术及应用	229
10.3.1 陶瓷材料的非水基注凝技术简介	229
10.3.2 非水基注凝法制备氧化镁—钛酸锶钡压控陶瓷基板	229
10.3.3 氧化镁—钛酸锶钡陶瓷基板的微观结构与性能	232
参考文献	235
第 11 章 水溶性环氧树脂体系发泡注凝法制备多孔陶瓷	237
11.1 多孔陶瓷的结构与性能	237
11.1.1 多孔陶瓷及其分类	237
11.1.2 多孔陶瓷的结构	238
11.1.3 多孔陶瓷的性能	240
11.1.4 多孔陶瓷的应用	243
11.2 多孔陶瓷的制备方法	245
11.2.1 多孔陶瓷的常用制备方法	245
11.2.2 多孔陶瓷的新型制备方法	247
11.3 发泡注凝法制备高气孔率多孔陶瓷	251
11.3.1 水溶性环氧树脂及其固化剂	251
11.3.2 水溶性环氧树脂体系注凝技术	253
11.3.3 发泡注凝法制备氧化铝多孔陶瓷	254
11.3.4 影响多孔陶瓷结构与性能的因素	256
参考文献	259

第1章 陶瓷料浆流变学特性及其影响因素

陶瓷坯体的注凝成型是在传统的注浆成型的基础上发展起来的新技术。与注浆成型的原理不同,它不是通过多孔模具吸水后使陶瓷粉体互相靠近固化定型,而是通过外加有机单体和交联剂的聚合反应形成高分子网络结构而将陶瓷粉体原位固化定型。在此过程中,并不发生溶剂介质的散失,其体积基本不发生收缩变化,凝胶坯体的初始体积密度基本保持料浆本身的体积密度。因此,获得具有高固相含量、低黏度、良好流动性、稳定分散的陶瓷料浆是注凝技术的首要任务。可以毫不夸张地说,陶瓷注凝技术的成败取决于高品质陶瓷料浆的配制。本章从介绍陶瓷料浆流变学特性入手,分析影响陶瓷料浆流变学的主要因素,这也是陶瓷料浆配制技术的基础。

1.1 陶瓷料浆的流变学特性

1.1.1 料浆的稳定分散性^[1-5]

陶瓷料浆的稳定分散一般包括润湿、机械粉碎和分散稳定三个过程。润湿是颗粒与空气,颗粒与颗粒界面被颗粒和溶剂、分散剂等有机助剂界面取代的过程;而机械粉碎是大颗粒细化、团聚体解聚并被润湿、包裹吸附的过程;分散稳定是胶态颗粒在静电斥力与空间位阻斥力等作用下屏蔽范德华力,不再聚集的过程。

关于陶瓷颗粒在料浆中稳定分散机理可分为如下几种:

1. 双电层(静电)稳定机理

20 世纪中叶,苏联的 Derjaguin 和 Landau 与荷兰的 Verwey 和 Overbeek 分别提出了憎液胶体稳定性的定量理论,后被统称为 DLVO 理论。该理论主要讨论了颗粒表面电荷与稳定性的关系。根据 DLVO 理论,体系的稳定性是通过范德华(van der waals)引力势能和双电层斥力能的平衡来调控的。两颗粒间的作用势能:

$$V_T = V_A + V_R \quad (1-1)$$

式中: V_T 为两颗粒总势能; V_A 为范德华吸引势能; V_R 为双电层排斥势能。

静电稳定是指通过调节 pH 值和外加电解质等方法,使颗粒表面电荷增加,形成双电层,通过 Zeta 电位增加使颗粒间产生静电斥力,实现体系的稳定,如图 1-1 所示,静电斥力使颗粒之间保持距离 D ,彼此无法接近而稳定悬浮。