

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0243-07

高可靠性陶瓷部件胶态注射成型关键技术及装备^①

杨金龙, 戴春雷, 马 天, 马利国, 黄 勇

(清华大学 材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 结合注射成型和凝胶注模成型技术的优点, 发明了陶瓷胶态注射成型技术, 实现了水基非塑性浆料的注射成型, 并研制了胶态注射成型机, 实现了浆料先分储后混合, 能连续化自动注射成型。结果表明: 通过调节工艺中的各项参数和添加适当的助剂, 可以实现陶瓷浆料的可控固化; 加入应力缓释剂调节高分子网络结构, 能有效降低坯体中的内应力, 制备出大尺寸陶瓷部件; 利用胶态注射成型技术与设备, 不仅能实现规模化大批量生产, 而且产品具有较高的可靠性, 具有广阔的应用前景。

关键词: 胶态注射成型; 凝胶注模成型; 注射成型; 可控固化

Key technique and equipment on colloidal injection moulding of high reliability ceramic

YANG Jir-long, DAI Chun-lei, MA Tian, MA Li-guo, HUANG Yong

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Colloidal injection moulding of ceramics (CIMC) is a new ceramic forming technique, which combines the advantages of gel-casting and injection moulding. It can inject a plastic slurry into the mould. The equipment of CIMC was designed and produced. The results show that all kinds of factors which effect solidification of slurry is studied and then we can control solidification course. Internal stress of green body is also studied and large-size ceramic component can be got by adding moderator. So high performance ceramics with complex shape is manufactured by CIMC technique with high reliability, high automation and low cost.

Key words: colloidal injection moulding; gel-casting; injection moulding; controllable solidification

高性能陶瓷材料面临的主要问题除了其本身所固有的脆性之外, 其可靠性差, 再现性难以控制和制造成本高等已成为限制其广泛应用的最为突出的问题。为了解决这些问题, 陶瓷成型工艺的研究正受到越来越广泛的重视。因为它是陶瓷材料及复杂部件制备的关键环节, 在材料的制备工艺中起着承上启下的作用, 是目前限制高性能陶瓷产业化的主要问题之一。陶瓷的成型工艺分为干法成型和胶态成型两大类。干法成型的坯体均匀性差, 难以克服颗粒的团聚, 适合于制备形状简单的制品。胶态成型工艺, 是把陶瓷颗粒分散在液体介质中, 制备出

一定体积分数的悬浮体, 然后通过不同的凝固技术而成型一定密度的坯体的方法。在各种胶态成型工艺中, 注射成型和凝胶注模成型被认为是最有可能解决高性能陶瓷工业化生产的成型方法。然而, 它们本身固有的一些缺点却阻碍了工艺的实际应用。

陶瓷的注射成型(Injection Moulding)发展于 20 世纪 70 年代末 80 年代初, 在研制全陶瓷无水冷绝热发动机的背景下, 受到各国政府、研究机构和产业界的广泛重视。该工艺源于铸造技术, 它通过添加大量有机物来实现瘠性物料的塑性成型^[1]。因此, 传统的注射成型工艺虽然可以快速自动地进行

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50232010); 国家“八六三”计划资助项目(2001AA337060)

作者简介: 杨金龙(1966-), 男, 副教授。

通讯作者: 杨金龙, 电话: 010-62315505, 13701130509; E-mail: jlyang@mail.tsinghua.edu.cn

批量化生产,制备复杂形状的陶瓷部件,但由于其有机物含量较高,使得排胶始终是制约其应用的一个关键环节,至今尚未完全突破。凝胶注模成型技术(Gelcasting)是由美国橡树岭国家实验室在 20 世纪 90 年代初发展的一种胶态成型工艺^[2]。先将陶瓷粉料分散于有机单体和交联剂的水溶液中制备出低粘度、高固相体积分数的浆料,然后加入引发剂和催化剂,利用有机单体的交联反应,将陶瓷粉料颗粒原位均匀地凝固在高分子弹性体中。利用该成型工艺能近净尺寸成型复杂形状陶瓷部件,得到坯体的均匀性好、强度高,且有机物含量低,利于排胶,烧结性能优异。然而目前凝胶注模成型工艺自动化程度较低,不适应规模化生产的要求。

针对以上的情况,本课题组提出了一种新的陶瓷成型方法——陶瓷胶态注射成型(Colloidal injection moulding of ceramic, 简称 CIMC),不仅避免了传统陶瓷注射成型使用大量有机物所造成的脱脂困难,而且实现了陶瓷胶态成型的注射过程,使手工浇注通过注射成型设备来实现^[3,4]。通过研究工艺中各种影响浆料固化的因素,加入适当的助剂,实现了陶瓷浆料的可控固化,并能成型大尺寸陶瓷部件,同时又保证了产品的质量稳定性和重复性。

1 实验

1.1 原料

选用河南鑫源公司的氧化铝粉,体积矩平均粒径为 3 μm 。有机单体为丙烯酸胺(AM),交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酸胺(MBAM),引发剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED),分散剂为柠檬酸铵,其它化学试剂包括氯化钾、氢氧化钠、硫酸、硫酸铜、对苯二酚、邻苯二酚、酚噻嗪等,以上所有试剂均为化学纯。

1.2 实验方法

预混液由适量单体丙烯酸胺、交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酸胺溶解于去离子水中配置。引发剂为 5%(质量分数)的过硫酸铵水溶液。将 Al_2O_3 粉料加入预混液中球磨,用柠檬酸铵作分散剂,配制成 50%(体积分数)的浆料。把一定量的预混液或陶瓷浆料加入容器,再将容器置于恒温水浴中,待其温度达到恒温水温度后,加入催化剂、引发剂,使其聚合。同时,利用温度探头测试固化过程中体系的温度变化,通过计算机实时采集数据并分析处

理,得到反应过程的温度-时间曲线。整个装置采用自行设计的凝胶点测试装置,恒温水循环系统温度控制精度为 0.1 $^{\circ}\text{C}$,温度探头采集精度为 0.1 $^{\circ}\text{C}$,采集速度设为 1 次/ $\text{s}^{[5]}$ 。由于丙烯酰胺的聚合反应是一放热反应,其聚合热为 82.8 kJ/mol,因此我们可以通过测定体系温度的变化来确定聚合过程。若忽略浆料与恒温水间的热传导,则可以计算出转化率随时间的变化。我们通常定义从引发剂、催化剂加入到体系温度开始上升的时间为诱导期(Idle time),从体系温度开始升高到体系温度开始下降的时间为反应期(Reaction time)。

2 结果与讨论

2.1 胶态注射成型

陶瓷的注射成型与胶态成型的主要差别在于陶瓷的注射成型属于塑性成型,胶态成型属于浆料成型。由于陶瓷浆料是瘠性料,没有可塑性,因而胶态成型无法采用传统的陶瓷注射成型的思路。针对这个问题,本课题组提出了陶瓷胶态注射成型技术(CIMC),即利用专有的注射设备与胶态原位成型工艺所提供的新型固化技术,实现陶瓷材料的胶态注射成型,如图 1 所示。该工艺区别于普通的胶态成型和传统的注射成型,实现了水基非塑性浆料的注射成型,既具有胶态原位凝固成型坯体均匀性好,有机物含量低的特色,又具有注射成型自动化程度高的优点,是高技术陶瓷产业化的途径之一。

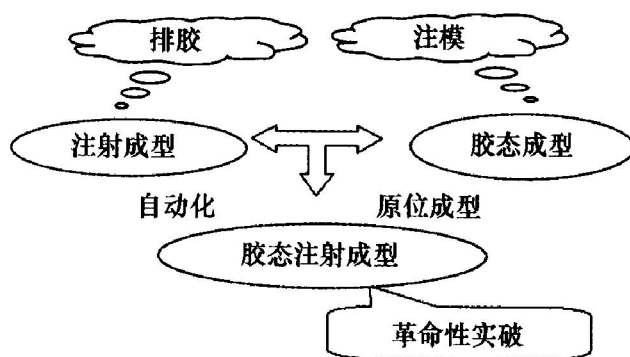


图 1 陶瓷胶态注射成型的工艺流程图

该工艺的流程如图 2 所示。为了防止浆料过早固化,本工艺采用浆料先分储后混合的思路。首先分别配制 A 料和 B 料,将陶瓷粉料、分散剂、有机单体和催化剂加入到去离子水中球磨制备成 A 料,将陶瓷粉料、分散剂、引发剂加入到去离子水中球磨制备成 B 料。两者储存在不同的容器中,成型时充分混合后注入模具型腔,保压一定时间。脱模取

出成型的坯体, 经过干燥、排胶、烧结, 得到陶瓷制品。此工艺流程是利用凝胶注模成型的原理来制备陶瓷坯体的。实际上, 依托本成型技术, 还可以将其它胶态成型工艺(如 DCC)与注射成型结合, 亦可发展出对应的胶态注射成型工艺。

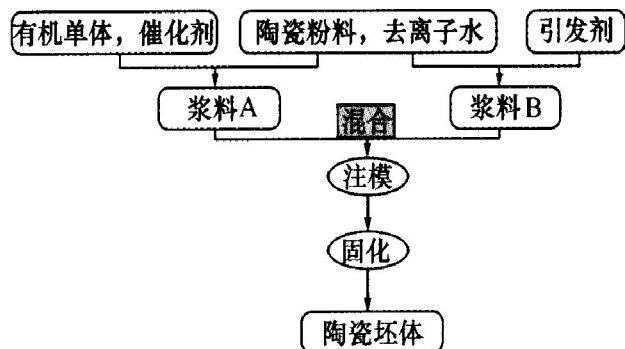


图 2 陶瓷胶态注射成型工艺流程

如果良好的工艺没有精良的设备作保证, 很难满足生产工艺的再现性和重复性, 也无法保证产品质量的可靠性。因此, 工艺设备是保证工艺过程实现的关键环节, 而且设备的制造对工艺过程的产业化尤为重要。本课题组已经研制开发了 I 型和 II 型陶瓷胶态成型机, 并在此基础上进一步开发了 II 型陶瓷胶态注射成型机, 实现了胶态成型的可控固化, 真正实现了胶态注射成型的连续化和自动化, 满足了批量规模生产的要求。应用该设备, 作者制备了氧化锆增韧氧化铝陶瓷及氮化硅陶瓷等制品, 制品的强度和高韦伯模数见图 3。

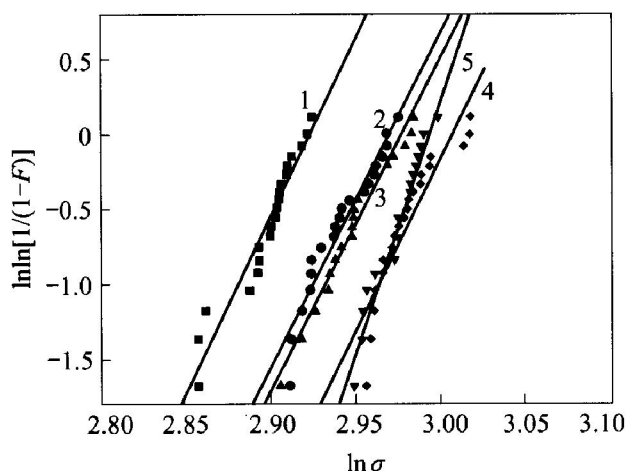


图 3 陶瓷制品的强度和韦伯模数

II 型陶瓷胶态注射成型机的结构如图 4 所示, 它实现了反应物先分储后混合的思路: 反应体系先分储于不同容器中, 通过计量泵计量并以一定的速度和压力通过静态混合器, 实现了混合的充分性和均匀性; 并有抽真空装置, 有效地避免了气泡的混

入。特殊设计的注模方式既保证了浆料完全注入模具中, 又避免了窝气、缺注等缺陷的产生, 并可连续重复进行。模具根据成型陶瓷产品的不同, 采用不同结构, 浇道分布保证组份能充分注满模腔, 模具浇口与混合输出管能方便联接与拆卸。模架采用液压驱动结构, 有可动模板用以固定模具, 合模高度根据模具的厚度确定。自动化的控温和控压系统保证了工艺过程的精确性和稳定性, 同时对料罐管道及预混合器实现了自动清洗, 避免了剩余浆料的固化阻塞。

2.2 陶瓷浆料的可控固化

胶态注射成型工艺的关键技术之一在于陶瓷浆料的可控固化。当 2 种浆料经过喷嘴和静态混合器混合后, 引发剂过硫酸铵和催化剂 N, N, N', N' -四甲基乙二胺反应开始产生自由基, 使得丙烯酰胺单体逐渐聚合, 浆料的粘度变大直至完全固化。因此, 必须在陶瓷浆料粘度增大之前将其注入模具, 既要保证陶瓷浆料的快速固化, 又要为工艺提供足够的可操作时间。这就要求我们仔细研究影响浆料固化的各种因素, 以达到可控固化的目的。

2.2.1 影响固化过程的内部因素

陶瓷浆料是一个复杂的多相体系, 包括陶瓷粉体、分散剂、有机单体、交联剂、无机离子等成分, 它们对聚合过程都有一定的影响。可以通过调节陶瓷浆料中这些化学物质, 对固化过程进行调控, 故而称它们为影响固化的内部因素。

通常陶瓷粉体都含有不同程度的可溶性杂质离子。其中还原性离子, 如 Fe^{2+} , SO_3^{2-} , 与引发剂发生氧化还原反应, 会显著加速引发剂的分解, 缩短聚合诱导期^[6]。而 Fe^{3+} , Cu^{2+} 等高价离子, 则会对聚合反应起到阻聚作用, 延长诱导期。以 Cu^{2+} 为例, 对于过硫酸铵引发的丙烯酰胺聚合, 它在常温下有明显的影响, 如图 5 所示。当 Cu^{2+} 浓度很低时, 它能缩短聚合反应的诱导期; 但当其浓度超过一定值(如图中所示的 0.2 mmol/L) 时, Cu^{2+} 则主要起阻聚作用。这是因为一方面 Cu^{2+} 与催化剂四甲基乙二胺络合, 螯合生成 $[Cu(C_6H_{16}N_2)_2]^{2+}$ ^[7], 使催化剂反应活性降低; 另一方面 Cu^{2+} 也会和自由基起电子转移反应, 直接消耗自由基, 从而对聚合反应起到阻聚作用。研究还发现, 不参与反应的离子当离子强度较大时, 对聚合反应的诱导期也有一定的影响。随着离子强度增加, 聚合反应的诱导期和反应期都随之延长, 这主要是由“笼壁效应”引起的^[8]。引发剂过硫酸铵与四甲基乙二胺反应生成多

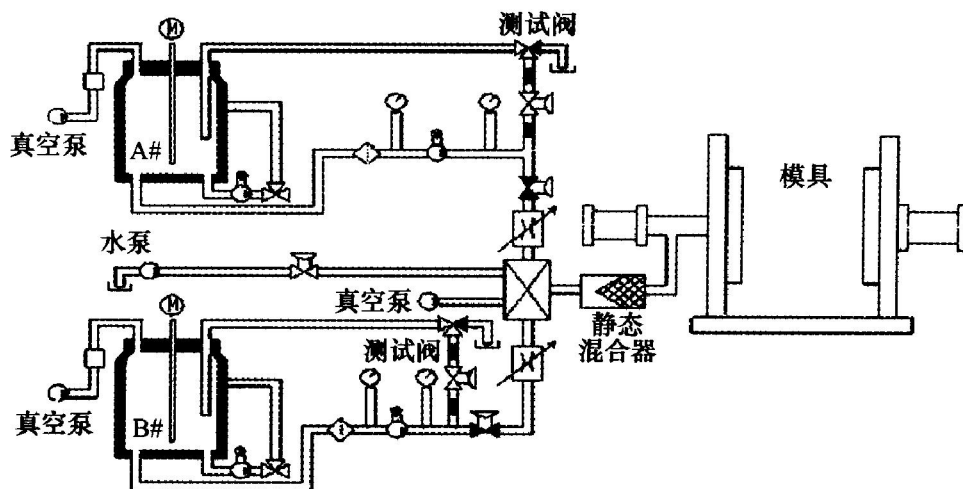
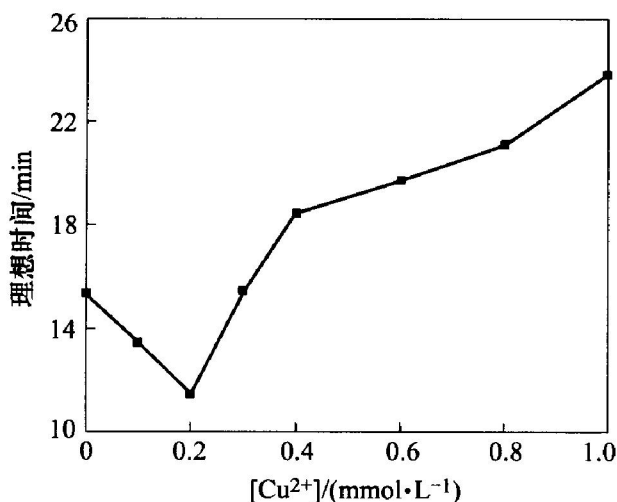


图4 陶瓷胶态注射成型机流程图

个初级自由基^[9]，这些初级自由基处于溶剂分子和杂质离子的包围中，而随着离子强度增加，自由基周围的电荷密度也随之增加，对其扩散的限制也相应增强，这就使得初级自由基会进行“一级再结合”，从而在引发单体前就可能先发生偶合反应而生成稳定物质。

图5 Cu^{2+} 浓度对丙烯酰胺聚合过程的影响

由于受到不同分散剂和陶瓷粉料中各种离子的影响，不同陶瓷浆料的 pH 值会有很大的不同。陶瓷浆料的 pH 值对采用的过硫酸铵-四甲基乙二胺氧化还原引发体系的引发效率有显著的影响。利用硫酸(H_2SO_4)和氢氧化钠(NaOH)调节预混液的 pH 值，得到聚合诱导期与预混液 pH 值的关系如图 6 所示。从图中可以看出：在中性值附近，当 $4 < \text{pH} < 9$ 时，pH 值对聚合诱导期的影响很小；当 $\text{pH} > 9$ 时，碱性越强，反应进行得越慢，诱导期和反应期都相应延长；当 $\text{pH} < 4$ 时，氢离子对引发剂的分解起加速作用，但当其浓度超过一定值 ($\text{pH} <$

1.7 时)， $[\text{H}^+]$ 的增加反而使得引发剂分解速率迅速变慢，诱导期急剧变长。进一步提高浆料的酸性，浆料就不能聚合了。这主要是由于四甲基乙二胺上的氮原子有未共电子对，能接受质子，因此具有碱性，当环境酸性过强时，四甲基乙二胺会优先与氢离子反应，不能再与过硫酸铵发生氧化还原反应。

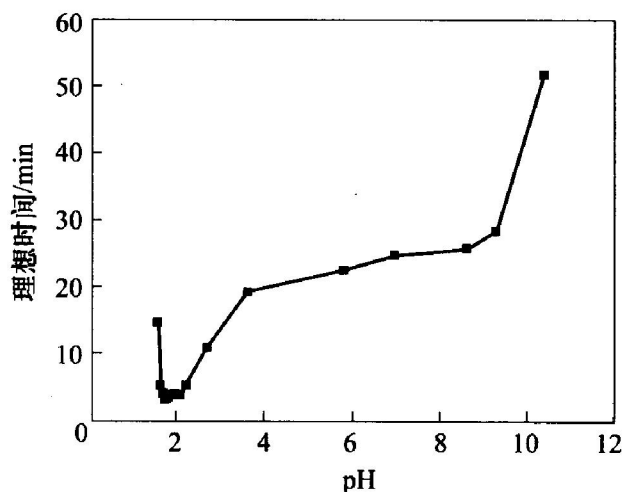


图6 pH 值对聚合诱导期的影响

研究发现，预混液对浆料固化过程也有影响。预混液是将单体丙烯酰胺、交联剂 N, N'-亚甲基双丙烯酰胺按一定比例溶解于去离子水中制备。在其它条件相同时，丙烯酰胺浓度越高，聚合速率越快，当浓度大于 40% (质量分数) 后，反应速率的增幅趋于平稳^[10]。此外，丙烯酰胺如果存放时间过长或存放条件不合适，很容易发生水解，生成丙烯酸。实验发现，即使很少量的丙烯酸也会对聚合体系的固化过程产生很大的影响。图 7 所示为丙烯酸浓度对丙烯酰胺聚合过程的影响，由图 7 可以看出，浆料中存在微量的丙烯酸会大大缩短反应进

程, 当丙烯酸浓度为 15 mmol/L 时, 丙烯酰胺聚合体系的诱导期最短。若超过这个浓度, 继续增加丙烯酸就会减慢反应进程, 丙烯酸浓度越高, 聚合体系的诱导期和反应期就越长。当丙烯酸的浓度很大时, 反应的诱导期会极大地延长。

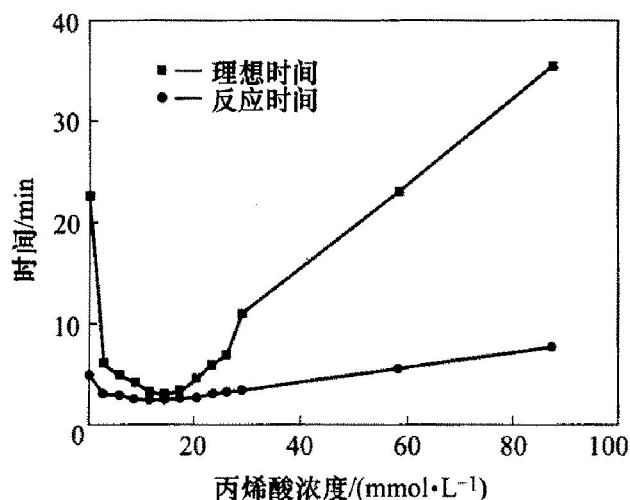


图 7 丙烯酸浓度对丙烯酰胺聚合过程的影响

2.2.2 影响固化过程的外部因素

在胶态注射工艺中, 为了实现陶瓷浆料的可控固化, 必须调整各项工艺参数和助剂。引发剂、催化剂的加入量, 固化温度和压力, 呈装浆料的容器材料和加入的阻聚剂都会影响浆料的固化过程。同时通过它们可以实现浆料的可控固化, 因此将它们称为影响固化的外部因素。

引发剂和催化剂的加入量是控制浆料固化过程的主要因素之一。随着加入的引发剂浓度的升高, 引发速率加快, 聚合诱导期随之缩短, 二者大致呈线性关系。当引发剂加入量过少(小于 0.25 mmol/L 时), 由于溶于浆料中的氧阻聚, 聚合反应不完全, 坯体质量很差。如果不加入催化剂, 仅加入引发剂, 浆料可以稳定很长时间而不发生固化; 加入催化剂后, 引发剂分解活化能降低导致引发剂分解速率常数增大, 加快了自由基生成速率, 浆料的聚合诱导期变短; 随催化剂加入量的增大, 陶瓷浆料能在很短时间内完成固化。

温度和压力同样对浆料固化有巨大影响^[11]。图 8 显示体积分数为 40% 的 Al_2O_3 陶瓷浆料在不同温度和压力情况下的固化过程。由图中可以看出, 固化温度升高, 聚合诱导期缩短, 反应速度加快。如常压下浆料的诱导期从固化温度 25 °C 时的 21 min 降低到固化温度为 36 °C 时的 4 min, 降低了 5 倍左右。因此, 温度能够促进凝胶反应的进行, 缩短诱导期。在不同的固化温度下, 随着反应外加压

力的增加, 固化过程均呈加速趋势, 如在固化温度 25 °C 下的诱导期从常压时的 21 min 降低到压强为 83 MPa 时的 9 min, 反应期从常压时的 9 min 降低到压强为 83 MPa 时的 5 min。因此, 外加压力能够促进凝胶反应的进行, 缩短诱导期, 增大聚合速率。在实际操作中, 利用温度和压力的综合作用, 可以有效地控制浆料的固化过程。在适当的压力和温度下, 可使固化反应能在短时间内迅速完成。外加压力易于控制, 且可控范围大, 不会在浆料内产生梯度, 因而更易于实现浆料固化的可控性。

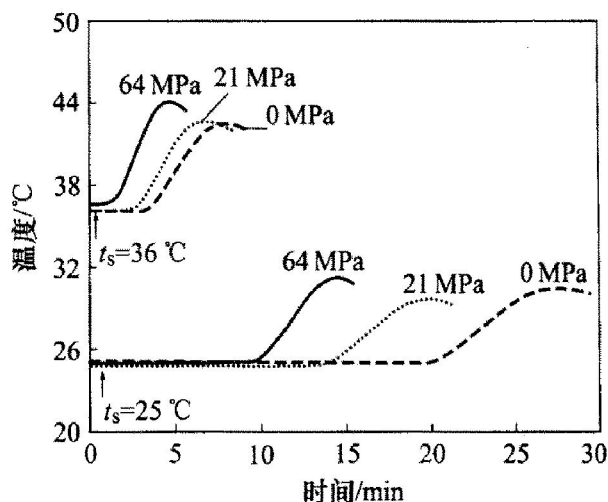


图 8 不同温度、压力条件对氧化铝浆料固化过程的影响

实验研究中发现, 呈放陶瓷浆料的容器材料也可能影响固化过程。胶态注射成型中, 加入了催化剂和引发剂的浆料在注入模具之前是在静态混合器中混和的, 注模前还要经过很多管道。如果这些部件使用了铜或铜合金, 即使浆料的温度很低, 也很容易提前固化, 这是由于铜与空气中的氧反应会生成氧化铜和氧化亚铜。研究表明, 氧化铜对聚合过程没有任何影响, 但微量的氧化亚铜能极大地缩短聚合诱导期并加速聚合过程。25 °C 下加入 0.01 g 氧化亚铜, 聚合诱导期从原来的 16 min 缩短为 2 min, 使得浆料在尚未注模前就固化了, 这是由于氧化亚铜和引发剂过硫酸铵会发生氧化还原反应, 生成自由基。同时, N, N, N', N'-四甲基乙二胺和 Cu^{2+} 反应生成螯合物 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2)_2]^{2+}$, 使得反应生成的部分 Cu^{2+} 与四甲基乙二胺发生配合, 从而促进了反应的进行。

在胶态注射成型中, 溶解在浆料中的氧气有显著的阻聚作用, 分子氧能和自由基起加成反应, 形成反应活性较低的过氧自由基, 使得聚合反应停止^[12]。但高固相含量的陶瓷浆料中含水量较低, 溶于其中的氧气也不多, 因此溶解的氧很容易在抽真

空时消耗掉。如果使用的陶瓷粉料中含有微量的还原性离子,浆料在注模前很难有足够的操作时间,甚至在真空除气时就提前固化了。为了解决这个问题,可以加入适量的阻聚剂,既能保证浆料不在注模前固化,又不影响注模后陶瓷坯体的成型。研究发现,1:5~1:2的酚噻嗪-邻苯二酚复合体系在Gelcasting工艺的整个使用温度段都具有良好的阻聚效果,如表1所示,可以明显地延长体系的诱导期。诱导期间,阻聚剂浓度较大,聚合速率可以忽略不计,诱导期长短与阻聚剂的用量基本成正比。等到阻聚剂浓度显著降低以后,聚合反应与阻聚剂的消耗相互竞争,链的自由基有所增长,体系开始聚合。当最后微量阻聚剂耗尽以后,体系恢复正常聚合,聚合速率基本保持不变,同时体系聚合度微有下降,但变化不大。

表1 酚噻嗪-邻苯二酚浓度的阻聚效果

编号	环境温度/ ℃	酚噻嗪 浓度/ (mmol· L ⁻¹)	邻苯二酚 浓度/ (mmol· L ⁻¹)	诱导期 τ / min	抑制系数 k
1	30	0	0	2.6	1
2	30	0.025	0.125	5.8	0.7
3	30	0.050	0.250	7.2	0.6
4	60	0	0	0.5	1
5	60	0.025	0.125	1.2	0.8
6	60	0.050	0.250	1.8	0.7

2.3 内应力的产生与消除

胶态注射成型工艺与传统的注射成型相比,明显提高了坯体的密度均匀性。传统注射成型密度分布的标准离差为0.7%,而胶态注射成型的离差仅为0.2%^[3]。但胶态注射成型的坯体仍有可能在排胶阶段开裂。这主要是由于胶态注射成型工艺采用有机单体聚合的固化机制,在陶瓷浆料凝胶固化以及生坯干燥过程中,坯体各部分收缩不一致就可能产生内应力,内应力在后续的排胶或烧结过程释放出来就会造成坯体的宏观开裂,因而密度均匀的陶瓷坯体也可能因为坯体内的残余应力而在后续工艺中开裂。

胶态注射成型中,陶瓷坯体内的残余应力主要缘自于不同步固化产生的内应力。陶瓷浆料不同步固化主要是由于浆料中存在温度梯度所引起的。温度梯度在温度诱导陶瓷浆料固化的过程中普遍存在。所谓温度诱导固化,就是将陶瓷浆料置入热模具中,借助模具提供的热量,引发陶瓷浆料发生凝胶化反应。冷的浆料注入热模具中,势必使模具腔

内存在温度分布上的梯度,尤其是成型大截面部件,由于模具腔空间大而使得这种梯度更为显著。显然,近模具壁处浆料温度较高,受热引发先行固化,随着热量由外向里的传递,浆料的固化也经历了一个由外向内的传递过程。由于固化过程伴随收缩,内应力就在这种固化推移过程中产生。浆料注入模具后,近模具壁处的浆料首先固化,内部后固化的部分其收缩受到外部先固化部分的限制,因此坯体内层呈拉应力状态,外层呈压应力状态。在胶态注射成型工艺中,由于陶瓷浆料的固相含量较高,脱模后陶瓷湿坯的收缩并不显著(一般小于1%),而且湿坯的弹性模量也比较小(为 10^{-1} MPa的量级),但坯体在干燥过程中会有3%~4%的线收缩率,而且随着干燥的进行,坯体的弹性模量逐渐增大,干坯的弹性模量可达GPa量级,这就使得在固化阶段遗留下来的内应力会在干燥阶段进一步发展,形成可观的内应力。由于高分子链的联结作用,在干燥过程中一般不会出现材料的宏观破坏,但由于坯体中心部位经常有较大的残余拉应力,因而,在排胶过程中,当高分子链断裂后,内应力就会释放出来,产生放射状裂纹,如图9所示。

为了降低坯体中的残余应力,在胶态注射成型浆料体系中引入应力缓释剂(Moderator)。图10显示了不同应力缓释剂添加比例对应的陶瓷干坯强度。从图中可以看出,加入应力缓释剂会使坯体变

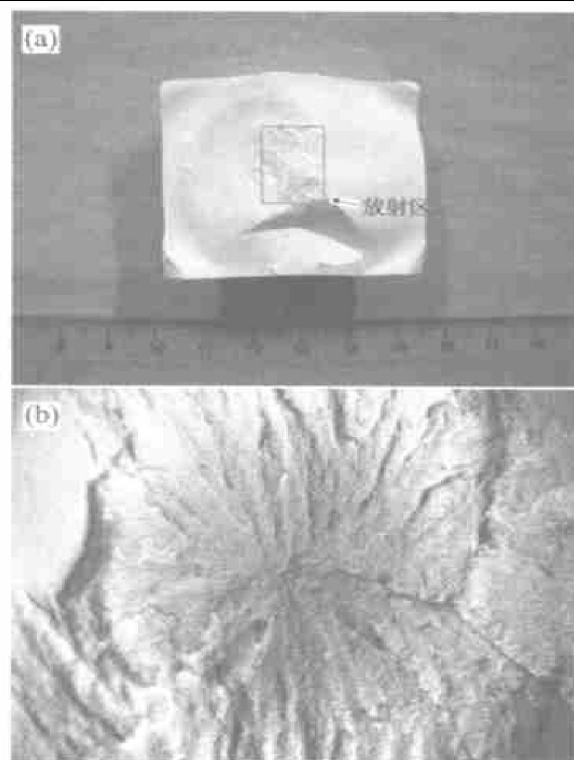


图9 温度梯度下固化坯体排胶后的形貌
(a) 一断面形貌; (b) 一放射区形貌

软, 如果用应力缓释剂替代原来的丙烯酰胺单体, 则坯体强度不足 2 MPa, 而应力缓释剂的添加量在 b 到 a 之间(20% ~ 33%), 对应的坯体强度在 20 MPa 左右, 略低于纯丙烯酰胺体系的坯体强度。坯体强度与应力缓释剂添加量基本上呈线性关系。研究还表明, 应力缓释剂对坯体弹性模量的影响与对强度的影响相似。通常内应力的大小与坯体的弹性模量相关, 加入应力缓释剂适当降低坯体的弹性模量, 可以缓和坯体的内应力, 使得坯体在后续工艺中不开裂。

用 150 mL 烧杯做模具, 分别制备含有不同应力缓释剂的陶瓷坯体(记为 a, b, c, d, e), 应力缓释剂的添加量见图 10。图 11 显示了 5 种氧化铝坯体排胶后的表面形貌。发现不加应力缓释剂或应力缓释剂量不足(如 c, d, e)时, 坯体出现龟裂, 而随着应力缓释剂添加量的增加, 坯体中的内应力得到有效的缓释, 排胶开裂现象得到了抑制。因而, 选择合适的应力缓释剂 HEA 添加量, 既可以使凝胶体系的内应力得到缓解和消除, 又能保证坯体具备一定的生坯强度(约 20 MPa)。

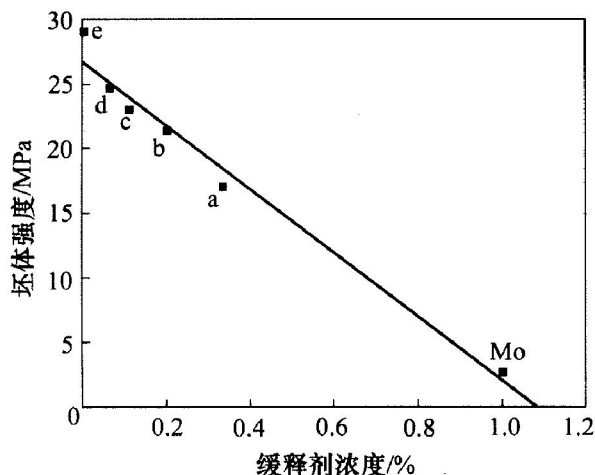


图 10 应力缓释剂和坯体强度的关系

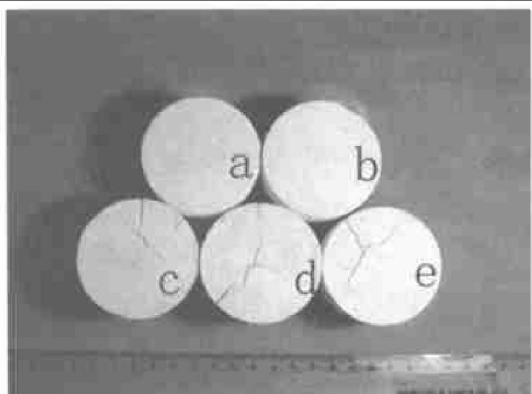


图 11 应力缓释剂对坯体排胶开裂的抑制作用

3 结论

高性能陶瓷产业化面临的关键问题是如何实现批量化生产和提高材料可靠性。本课题组提出了陶瓷胶态注射成型新工艺, 实现了水基非塑性浆料的注射成型, 并研制出胶态注射成型机。该设备实现了浆料先分储后混合的思路, 能连续化自动注射成型。通过调节工艺中的各项参数和添加适当的助剂, 可以实现陶瓷浆料的可控固化。加入应力缓释剂调节高分子网络结构能有效降低坯体中的内应力, 制备出大尺寸陶瓷部件。利用胶态注射成型技术与设备, 不仅能实现规模化大批量生产, 而且产品具有较高的可靠性, 具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] WEI Wen-Cheng, WU Rong-Yuan, HO Sahr-Jai, Effects of pressure parameters on alumina made by powder injection moulding[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20: 1301 - 1310.
- [2] Omatete, Janney M A, Stehlow R A. Gelcasting-a new ceramic forming process[J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70(10): 1641 - 1649.
- [3] YANG Jir-long, SU Liang, MA Li-guo, et al. Colloidal Injection Moulding of Ceramics[J], Key Engineering Materials, 2002, 224 - 226: 667 - 672.
- [4] 马利国. 陶瓷水基胶态注射成型新工艺的关键技术与应用研究[D]. 北京: 清华大学, 2003.
- [5] 马利国, 黄 勇, 杨金龙, 等. 凝胶注模成型固化过程及其影响因素——陶瓷浆料凝胶点测定及其影响因素的研究[J]. 成都大学学报, 2002, 21(2): 5 - 10.
- [6] ZHAO Lei, YANG Jir-long, MA Li-guo. Influence of minute metal ions on the idle time of acrylamide polymerization in gelcasting of ceramics[J]. Mater Lett, 2002, 56(6): 990 - 994.
- [7] 钟兴厚, 徐绍龄, 吕云阳, 等. 无机化学丛书[M]. 第 6 卷. 北京: 科学出版社, 1990.
- [8] 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合[M]. 北京: 化学工业出版社, 1983.
- [9] 郭新秋, 丘坤元, 冯新德, 等. 过硫酸盐和 N, N', N'-四甲基乙二胺体系引发烯类聚合机理的研究[J]. 高分子学报, 1998(2): 152 - 156.
- [10] 向军辉, 黄 勇, 谢志鹏, 等. Al₂O₃ 凝胶固化成型的影响因素[J]. 无机材料学报, 2001, 11(6): 1101 - 1107.
- [11] 苏 亮, 杨金龙, 马利国, 等. 压力诱导陶瓷胶态注射成型新工艺[J]. 稀有金属材料与工程. 2002, 31(1): 122 - 125.
- [12] 周菊兴, 董永祺. 不饱和聚酯树脂——生产及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

(编辑 李艳红)