

凝胶注模成型技术的研究与进展

王小锋, 王日初, 彭超群, 李婷婷, 罗玉林, 王超, 刘兵

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 对凝胶注模成型技术的研究与进展情况进行综述。阐述成型原理和工艺过程; 总结凝胶体系, 并根据凝胶体系的来源将其分为合成凝胶体系和天然凝胶体系两类; 介绍该技术在粗颗粒粉体材料、复合材料、多孔材料、功能材料和粉末冶金等领域的应用研究情况; 探讨凝胶注模成型技术存在的问题和研究发展方向。

关键词: 凝胶注模; 成型技术; 凝胶体系; 应用

中图分类号: TG 174.443

文献标识码: A

Research and development of gelcasting

WANG Xiao-feng, WANG Ri-chu, PENG Chao-qun, LI Ting-ting, LUO Yu-lin, WANG Chao, LIU Bing

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The research and development of gelcasting techniques are reviewed. The principles and processes of this forming technology are discussed. Gel systems are summed up and divided into synthetic and natural gel systems according to the source of gel systems. Applications are commented. Finally, the problems and development of gelcasting technology are also pointed out and analyzed.

Key words: gelcasting; forming technique; gel system; application

20 世纪 90 年代初期, 美国橡树岭国家重点实验室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)的 JANNEY 和 OMATETE 发明了一种新的陶瓷成型技术——凝胶注模成型技术^[1-3]。该技术将传统的陶瓷工艺与聚合物化学巧妙地结合起来, 是一种新型的制备高品质复杂形状陶瓷件的近净成型技术^[4-7]。

与其他成型技术相比较, 凝胶注模成型技术具有一系列的优点^[4-7]: 1) 适用范围广, 对粉体无特殊要求; 2) 可实现近净尺寸成型, 制备出复杂形状的部件; 3) 坯体强度高, 明显优于传统成型工艺所制的坯体, 可进行机械加工; 4) 坯体有机物含量低; 5) 坯体和烧结体性能均匀性好; 6) 工艺过程易控制; 7) 成本低廉。因此, 该成型技术一经提出就成为国内外研究的热点, 被应用于制备各种陶瓷部件, 特别是制备形状复杂的陶瓷零部件^[4, 6-7]。随着凝胶注模成型技术的不断改进和完善, 一系列凝胶体系也被提出, 如热可

逆凝胶体系等^[8], 相应的凝胶形成机理也由最初的化学反应过程拓展为物理反应过程。此外, 它已不仅仅作为一种重要的先进陶瓷成型方法, 而且应用到了粉末冶金领域, 如用于制备镍基合金等^[9]。因此, 有必要对凝胶注模成型技术的研究与发展进行系统的归纳、分析和总结。

本文作者从粉体成型技术的角度, 阐述凝胶注模成型技术的成型原理和工艺过程; 并根据凝胶体系的来源进行分类; 综述了凝胶注模成型技术的应用研究情况; 最后, 分析了发展中存在的问题。

1 凝胶注模成型技术的基本原理与工艺流程

凝胶注模成型技术将传统的粉体成型工艺与有机聚合物化学结合, 将高分子单体聚合的方法灵活地引

入到粉体成型领域中,通过制备低黏度、高固相体积分数的悬浮液来实现净尺寸成型高强度、高密度均匀坯体。其基本思想是采用具有三维网络结构的高分子物质将分散均匀的粉体悬浮液中的颗粒包裹使之原位固定,从而得到具有粉体与高分子物质复合结构的坯体。实际上,凝胶注模的坯体就是一种粉体与高分子有机物的复合材料。该方法的基本原理是在低黏度、高固相体积分数的粉体-溶剂悬浮液中,加入有机单体,然后,通过某种手段如在催化剂和引发剂的作用下^[6]或通过加热或冷却^[8]等方式使浓悬浮液中的有机单体化学交联聚合或物理交联成三维网状结构,从而使悬浮体原位固化成型。

该工艺包括如下几个过程:首先,将粉料和分散剂加入到溶剂(水溶液或非水溶液)中,通过球磨和超声振荡等方式配成粉体悬浮浆料;其次,将有机单体和交联剂溶于悬浮浆料中,借助真空球磨工艺排除浆料中的气泡,降低悬浮液黏度,增加浆料的流动性,制备出低黏度高固相体积分数的浓悬浮液;注模前依次加入引发剂(或引发剂与催化剂,或固化剂等使有机单体发生凝胶反应的物质),充分搅拌均匀后,将浆料注入模具中;然后,在一定的温度条件下引发有机单体发生凝胶反应,浆料黏度随反应的进行急剧增加,从而导致浆料中的粉体被原位包裹、固化成型,最终形成具有一定强度和柔韧性的三维网状结构,得到含一定溶剂的坯体;脱模后,在一定的温度和湿度条件下干燥,得到较高强度的坯体(如需要,可进行适当的机加工修坯),最后将干坯排胶(使坯体内的凝胶等有机物质分解、挥发)并烧结,得到致密部件,具体工艺流程如图1所示^[4]。

2 凝胶注模成型技术的研究进展

根据所采用的溶剂是否为水溶液,将凝胶注模分

为水系凝胶注模和非水系凝胶注模^[6]。前者是在后者的基础上发展起来的,是一种可望普遍推广的成型方式;而后者则主要适用于那些与水发生化学反应的系统。

2.1 非水系凝胶注模成型技术

早在1985年JANNEY等^[1,6]就开始了非水系凝胶注模工艺的研究,采用的溶剂为醇、酮、醚和烃等有机溶剂。表1所示为较合适的非水系凝胶体系所使用的溶剂、单体及相应的引发剂和增塑剂(为提高坯体塑性而加入)。

2.2 水系凝胶注模成型技术

与非水系凝胶注模成型技术相比,水系具有以下优点:1)以水作为溶剂,使凝胶注模成型技术与传统成型方法更接近;2)使干燥过程更简单;3)可降低凝胶前驱物的黏度;4)可避免使用有机物所带来的环境污染问题。因此,水系凝胶注模成型技术这种环境友好型工艺更容易被工业界所接受。

JANNEY和OMATETE^[7]于1987年开始进行水系凝胶注模工艺的研究。在尝试了多种水溶性的有机单体后,最后确定采用丙烯酰胺作为聚合单体,随后运用该单体成功制备氧化铝、石英、硅、碳化硅、氮化硅、塞隆(sailon)、氧化锆以及陶瓷基复合材料等一系列陶瓷材料^[4,6-7],如 Si_3N_4 涡轮转子和 Al_2O_3 天线罩^[4]。

凝胶注模成型技术的出现引起世界各国研究人员的极大关注。总的来说,主要研究集中在如下两方面:凝胶注模在各种材料与领域中的运用研究;新凝胶体系的开发及相关工艺条件的研究。

2.3 凝胶体系

凝胶体系是凝胶注模的核心技术之一,因为它在

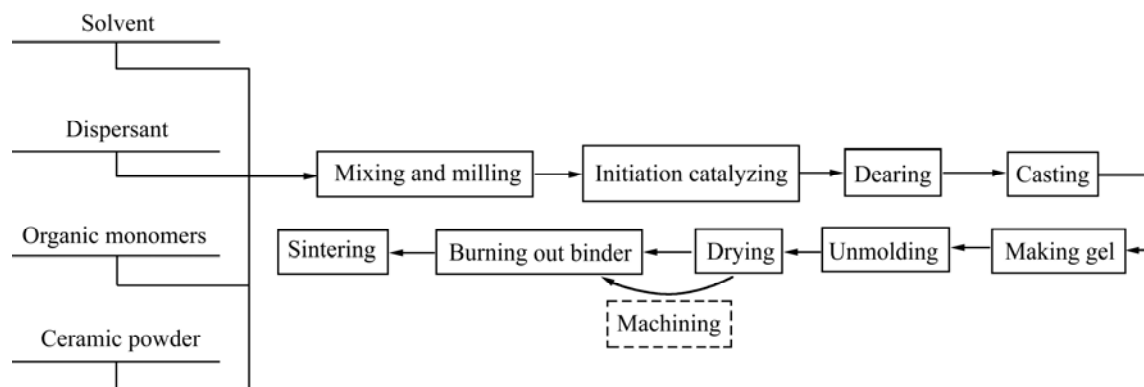


图1 凝胶注模成型技术的工艺流程图^[4]

Fig.1 Process flowchart of general gelcasting

表 1 非水系凝胶体系及相应的引发剂和增塑剂^[6, 10]

Table 1 Gel systems, initiations and plastics in nonaqueous solvent

Solvent	Monofunctional monomer		Difunctional monomer		Initiator	Plasticiser
	Abbreviation	Functionality	Abbreviation	Functionality		
Alcohol	MAM	Acrylamide	PEGDMA		AZIP	Polyethyleneglycol
	NVP	Vinyl	MBAM	Acrylamide	AZIP	Polyethyleneglycol
	MPEGMA	Acrylate	DEBAM	Acrylamide	AIBN	Glycerol
	AA/MAA	Acrylate	Alkyl dimacrylate	Acrylate	Organic azo nitrogen compounds	Some polymers
Ether	MAM	Acrylamide	PEGDMA	Acrylate	AIBN	Polyethyleneglycol
	NVP	Vinyl	MBAM	Acrylamide	Organic azo nitrogen compounds	Polyethyleneglycol
	MPEGMA	Acrylate	DEBAM	Acrylamide		Glycerol
	AA	Acrylate	Alkyl dimacrylate	Acrylate		Some polymers
	MAA	Acrylate	Difunctional acrylate			Propylene oxide adduct
	HEMA	Acrylate				Propylene oxide adduct
	HPMA	Acrylate				Propylene oxide adduct
Ketene	MAM	Acrylamide	PEGDMA		AIBN	Polyethyleneglycol
	NVP	Vinyl	MBAM	Acrylamide	Organic azo nitrogen compounds	Polyethyleneglycol
	Styrene	Vinyl				Propylene oxide adduct
Hydrocarbon	NVP	Vinyl	PEGDMA	Acrylate	Organic azo nitrogen compounds	Some polymers
	Styrene	Vinyl	MBAM	Acrylamide		

很大程度上决定了坯体的均匀性、强度和可加工性等性能，因此，对它的研究一直是凝胶注模成型技术中的研究热点。根据凝胶的来源可将凝胶体系分为天然凝胶体系和合成凝胶体系。

2.3.1 合成凝胶体系

合成凝胶体系的特点是浓悬浮液中的有机单体能够在引发剂与催化剂或加热等的引发作用下，通过高分子化学反应(如自由基聚合反应)合成凝胶。其中有机单体包括至少一个单功能团单体(称作单体)和一个多功能团单体(起交联作用，称作交联剂)^[1-3]。有机单体应满足以下性能^[4, 6]：1) 单体与交联剂必须在溶剂中可溶(前者质量分数至少为 20%，而后者至少为 2%)，特别是当溶剂为水时；如果它们在溶剂中的溶解度过低，有机单体就不是溶液聚合，而是溶液沉淀聚合；这样就不能成型出密度均匀的坯体，并且还会影响坯体的强度；2) 有机单体的加入不影响浓悬浮液的流动性，若单体和交联剂会降低浆料的流动性，那么就难以制备高固相、低黏度的浓悬浮液；3) 有机单体稀溶液形成的凝胶应具有一定的强度、优良的硬度和韧性，这样才能起到原位定型作用，从而制备的坯

体在湿态(湿坯)和干态(干坯)都具有较好的力学性能，保证能够顺利地脱模及进行后续必要的机加工；4) 有机单体应该是无毒性或低毒性的；5) 有机单体的价格要求低廉，这样才能大规模地应用于工业化生产。

经过十多年来的研究，学者们开发出一系列适合凝胶注模成型技术工艺的凝胶体系。具体合适的单功能团单体如下：丙烯酰胺(AM)、甲基丙烯酰胺(MAM)、羟甲基丙烯酰胺(HMAM)、烷基丙烯酰胺(如甲基丙烯酰胺、乙基丙烯酰胺、丙基丙烯酰胺)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲氧基-聚(乙烷基乙二醇)甲基丙烯酸(MPEGMA)、丙烯酸烷基酯(如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯)、甲基丙烯酸烷基酯(如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯)、烷氧基丙烯酸烷基酯、烷氧基甲基丙烯酸烷基酯、丁二烯、二甲苯基乙基丙烯酸甲酯(HEMA)、羟丙基丙烯酸甲酯(HPMA)、苯乙烯、甲基苯乙烯、N-乙基吡咯烷酮(NVP)、二甲基丙烯酰胺(DMMA)等。合适的多功能团单体如下：丙基丙烯酸甲酯、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)、聚(乙烷基乙二醇)双甲基丙烯酸((PEGDMA)等。

为使单体(单组元凝胶体系)或单体与交联剂(多组元凝胶体系)发生凝胶反应,需加入引发剂。目前采用的引发剂主要如下:过硫酸铵(APS)、过硫酸钠、过硫酸钾、双氧水、过氧化苯甲酸、偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮双氰基戊酸钠、偶氮(2-(2-咪唑啉)丙烷)盐酸钠(AZIP),偶氮(2-脒基丙烷)盐酸盐(AZAP)等。为了加速单体聚合,可以采用加热及紫外光、红外光、可见光、电子束辐照及压应力等方法,也可以使用催化剂如 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)等。此外,为了改善坯体的可加工性,通常加入增塑剂。对于不同的单体体系,应使用不同的引发剂。表 2 所列凝胶注模工艺可供选择的单体体系及相应的引发剂和增塑剂。

JANNEY 等^[4, 6]在凝胶体系的研究上做了大量工作,表 2 是在考察了 150 多种凝胶体系后得到的凝聚体系。他们首先采用的凝胶体系为 AM-MBAM 体系,该体系具有反应可控性强、适应性强、生成的凝胶强度高和原料价格低、来源广等优点,是使用最广泛的凝胶体系。目前,该体系已被用于工业化生产^[11]。但因为 AM 和 MBAM 均具有神经性毒性,接触后极易被皮肤吸收,所以又开发了低毒性水系凝胶体系。

低毒体系中运用得最为广泛的是 MAM-MBAM

和 MAM-PEG(1000)DMA^[4]。对于 MAM-MBAM 水溶液,单体(含 MAM 与 MBAM)的质量分数为 12%~20%,其中 MAM 与 MBAM 的质量比为 2:1~6:1。对于 MAM-PEG(1000)DMA 水溶液,单体(含 MAM 与 PEG(1000)DMA)的质量比通常为 1:1 和 3:1,但 MAM 与 PEG(1000)DMA 的质量比通常为 1:1 和 3:1。因为 PEG(1000)DMA 的相对分子量比 MBAM 的高很多,所以单体比例要低一些。

CAI 等^[22-23]采用 HEMA-MBAM 体系制备了强度为 17 MPa 的 Al₂O₃ 坯体后,又在该体系中加入 PVP。发现 PVP 的加入不仅可以抑制表面起皮现象,而且使坯体均匀性和强度等都大幅度提高。他们认为由于 HEMA 与 PVP 之间形成交叉凝胶,从而产生分子间氢键作用,使得坯体强度提高。类似的情况也出现在 MAM-MBAM 体系中。MA 等^[24]在采用该体系制备 Al₂O₃ 时发现,PVP 的加入能够使坯体的强度提高近 30%。此外,他们还研究了 PVP 对浆料黏度、凝胶时间和坯体与烧结体微观组织结构的影响。

CHEN 等^[14]采用二甲基丙烯酰胺(DMMA)和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)组成的凝胶体系,在偶氮(2-(2-咪唑啉)丙烷)盐酸钠(AZIP)的引发下,制备了羟基磷灰石。产物经干燥烧结后,材料相对密度

表 2 水系合成凝胶体系采用的单体及相应的引发剂和增塑剂^[10-21]

Monofunctional monomer		Difunctional monomer		Initiator	Plasticiser
Abbreviation	Functionality	Abbreviation	Functionality		
AM	Acrylamide	MBAM	Acrylamide	APS/TEMED	Glycerol
AA	Acrylate				
HMAM	Acrylamide	PEG(XXX)DMA	Acrylate	APS	Polyethyleneglycol
HAM	Acrylamide	MBAM	Acrylamide	APS/TEMED	Polyethyleneglycol
NVP	Vinyl	DEBAM	Acrylamide	H ₂ O ₂	Glycerol
MPEG(XXX)DAM	Acrylate			AZIP	Polysorbate adduct
AA/MAA	Acrylate			AZAP	Propylene oxide adduct
MAM		PEG(XXX)DMA	Acrylate	AZIP	
MAM		MBAM	Acrylamide	APS/TEMED	
HEMA	Acrylate	MBAM	Acrylamide	APS/TEMED	
DMMA	Acrylamide	MBAM	Acrylamide	AZIP	
SPGE-DPTA ¹⁾ (Epoxy resin-curing agent)					
Urea-Formaldehyde ¹⁾					
Sodium alginate-calcium iodate-calcium phosphate ¹⁾					

XXX=Relative molecular mass of PEG moiety, ranges from 200 to 4 000; 1) Without demarcation of monomers in these systems

达到 96.7%，抗弯强度、硬度和弹性模量分别为 (84.6 ± 12.6) MPa、 (138 ± 7) GPa 和 (4.44 ± 0.35) GPa。采用该体系制备的羟基磷灰石的性能优于采用 AM-MBAM 制备的。

MAO 等^[15-16]提出了一种环氧树脂凝胶体系：山梨醇聚甘油醚(Sorbitol polyglycidyl ether, SPEG)-二丙烯三胺(Dipropylene triamine, DPTA)，其中，DPTA 作为固化剂。该体系的聚合机理为亲核加成反应，因此，不仅能够避免因氧阻聚产生表面起皮现象，而且能避免磨具材料产生的阻聚。他们采用该体系制备了 Al_2O_3 和 SiC 坯体。研究表明，当质量分数为 15% 的 SPEG 中加入 3.4% 的固化剂 DPTA 时，所得坯体的弹性模量最高。

PRABHAKARAN 等^[17-18]利用尿素和甲醛作为预混液，尿素和甲醛衍生出的羟甲基脲可在室温下发生聚合，从而使 Al_2O_3 浆料成型，干燥脱水后的坯体相对密度为 65%~71%。此外，还可将丙烯酸加入尿素和甲醛预混液，使丙烯酸和羟甲基脲同时发生聚合反应，2 种聚合产物通过酯基相联结，形成三维网状高分子结构，最终得到透明的凝胶。反应生成的聚丙烯酸还可以阻止羟甲基脲缩聚产物的沉积。丙烯酸加入后，制备的 Al_2O_3 坯体强度随丙烯酸的含量增高而增加，当丙烯酸含量高于 50% 时，径向压缩强度大于 7 MPa。用传统的工具和设备加工的坯体表现出良好的性能(如车、磨和钻孔)，烧结后可达到理论密度的 97%^[25]。

藻酸盐(Alginate)是一种无毒的聚合物，可与多价金属离子螯合发生凝胶化。研究发现，在不含多价金属离子的条件下，当 $\text{pH} < 3$ 时也可发生凝胶化。SANTACRUZ 等^[26]将其用于凝胶流延法制备陶瓷薄片，当陶瓷薄片预成型后，可通过在溶液中浸泡进行凝胶化反应。XIE 等^[19]用藻酸钠和磷酸钙制备了陶瓷坯体，JIA 等^[20]和 WANG 等^[21]还将其用于 Al_2O_3 及 SiC 陶瓷的成型。他们采用的基本工艺过程如下：在注模前先在体系中加入 Ca^{2+} 的螯合剂 $(\text{NaPO}_3)_6$ ，以抑制凝胶化的发生，同时，螯合剂和 Ca^{2+} 的互相作用形成三维网状结构，从而保持浆料的稳定性，最后，加入己二酸来释放出 Ca^{2+} ，使凝胶化反应得以进行。上述工艺中，有机物在坯体中的含量相当少，可以省去脱脂过程；所用的原料无毒、容易获得，整个过程均使用水做溶剂，所以该工艺具有非常广泛的应用前景。

2.3.2 天然凝胶体系

天然凝胶体系的特点是浓悬浮液中的有机单体在冷却等物理作用方式下，通过物理交联形成凝胶。研究过的天然凝胶体系如下：琼脂糖^[27-30]、明胶^[31-32]、果胶^[33]、爱尔兰台胶^[34]、壳聚糖^[35]和蛋白质^[36-38]等。

琼脂糖、明胶和琼胶等从动植物中提取的天然大分子都具有良好的凝胶特性，即加热时溶解，冷却时形成凝胶。它们已在食品、医药、精细化工等领域得到广泛应用。近年来，琼脂糖、明胶及琼胶的凝胶变化特性也被成功用于凝胶注模成型过程。选择天然凝胶大分子作凝胶剂是陶瓷原位凝固胶态成型技术的一个环保、可行的发展方向。

OLHERO 等^[27]研究了琼脂和半乳干露聚糖凝胶能力的协同作用，发现两者能够形成很强的凝胶，可以得到密度较高的坯体。谢志鹏等^[28-29]采用琼脂糖大分子开展了各种形状复杂陶瓷部件的成型工作，获得了表面光洁、内部孔隙尺寸小和密度分布均匀的陶瓷坯体，并由此烧结出均匀、致密、无明显缺陷的涡轮转子等异型陶瓷部件。ADOLFSSON 等^[30]研究了 35%(体积分数) Zr_2O_3 和 0.7%(质量分数)琼脂糖组成的悬浮体，在所测温度范围内表观黏度小于 1 Pa·s，可成型各种形状复杂的陶瓷部件，成型坯体内部孔隙尺寸均匀，干燥强度可达 3.2 MPa。琼脂糖凝胶体系具有以下优点：1) 琼脂糖凝胶大分子是天然水溶性大分子，无毒，环保可行；2) 有机物含量很少和分解温度低，烧结前不需单独进行脱脂；3) 坯体强度高。但该体系也存在缺点：注模前浆料需要升温至一定温度(40~80 °C)，容易造成部分水分蒸发，所以，给工艺带来不便。

明胶(Gelatine)凝胶体系^[31-32]的基本原理是利用尿素作为氢键阻断剂，阻止热明胶溶液冷却至室温时的凝胶转化，待球磨、真空除泡等工艺操作完成后，再加入尿酶使尿素分解，使明胶大分子重新获得形成氢键的能力，完成凝胶化转变，形成网络结构，实现原位凝固成型。酶催化明胶原位凝固成型的优点如下：1) 除泡后成型，所得坯体具有均匀显微结构和光洁表面；2) 明胶大分子加入量少(约为陶瓷粉料质量分数的 0.5%)，因此，干燥后无需脱脂便可直接进行烧结。

采用天然果胶体系的凝胶注模成型工艺与其他凝胶体系一样，均可成型制备出均匀致密显微结构和光洁表面的坯体。坯体强度可满足一般机械加工的要求。胡正水等^[33]采用凝胶大分子果胶，制备出固相体积分数高达 58%，黏度为 397.3 mPa·s 的浓悬浮体。

BENGISU 等^[34]提出了壳聚糖(chitosan, DHF)凝胶体系，首先将壳聚糖溶解于乙酸，壳聚糖上的氨基($-\text{NH}_2$)与戊二醛上的羰基($>\text{C}=\text{O}$)发生反应生成亚胺键($>\text{C}=\text{O}$)，成为交联网状结构，得到凝胶。

他们采用该体系只需室温交联即可制备复杂形状的 Al_2O_3 和 ZrO_2 坯体, 坯体表面光洁无可见缺陷。JOHNSON 等^[35]采用该体系制备了 Al_2O_3 陶瓷, 研究了浆料流变行为和凝胶特性, 发现随 DHF 浓度的增加和温度的升高, 凝胶化时间和坯体的强度均增加。该体系的缺点是戊二醛具有毒性。

LYCKFELDT 等^[36]提出蛋白质成型制备陶瓷的概念后, DHARA 等^[37]将之运用到凝胶注模成型技术上, 他们采用蛋白质在高温下变性生成凝胶的特点, 将其作为凝胶体系制备了 Al_2O_3 陶瓷。

除了在凝胶体系上的发展之外, 凝胶注模成型技术在工艺上也有一定的进展。KONG 等^[38]对该工艺进行改进, 提出可以通过硅溶胶的加入而省略除气工序。与其他成型方法联用, 产生新的成型方法: 黄勇等^[39]将其与流延成型技术联用, 提出了胶态流延成型技术; CHEN 等^[40]在磁场下运用凝胶注模技术制备了具有晶粒取向的 $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 铁电陶瓷; MONTGOMERY 等^[41]提出一种新型凝胶注模成型工艺热可逆凝胶注模成型技术(Thermoreversible gelcasting, TRG), 该工艺包含一个快速可逆的交联过程以形成聚合物网络。与普通 Gelcasting 工艺的不同之处在于该交联过程是物理过程, 而非化学过程。其中所使用的可逆聚合物凝胶为一种三嵌段共聚物, 中间嵌段可以选择性地溶于有机溶剂中。当温度低于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 三元共聚物的端部嵌段聚集在纳米尺寸的球形区域, 无规则分布于溶剂中, 中部的线型嵌段起桥联作用将这些球形区连接在一起, 这些球形区域就相当于物理交联点。温度升高至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以上后, 端嵌段聚集集体解聚, 成为具有流动性的流体。这种聚合物在加入高含量的陶瓷粉末后仍能保持其热可逆性, 因此, 注浆后形成的坯体还可以重新加热再次注浆, 减少了因坯体损坏而引起的浪费。他们采用聚丁基丙烯酸(PtBA)作为三维嵌段聚合物和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为端部嵌段聚合物, 制备了高致密的 Al_2O_3 陶瓷。图 2 所示为在凝胶化温度以下 PtBA-PMMA 形成交联网络的示意图。

3 凝胶注模成型技术的应用

3.1 在粗粒度粉体中的应用

在凝胶注模成型技术的开发初期, 许多研究工作的重点是采用亚微米及微米级($<10\text{ }\mu\text{m}$)的陶瓷粉末原料制备精细陶瓷和复杂形状的陶瓷部件, 后来发展到用粒径分布宽的粗颗粒体系($10\sim 1\,000\text{ }\mu\text{m}$)陶瓷和高级耐火材料^[42-44]。

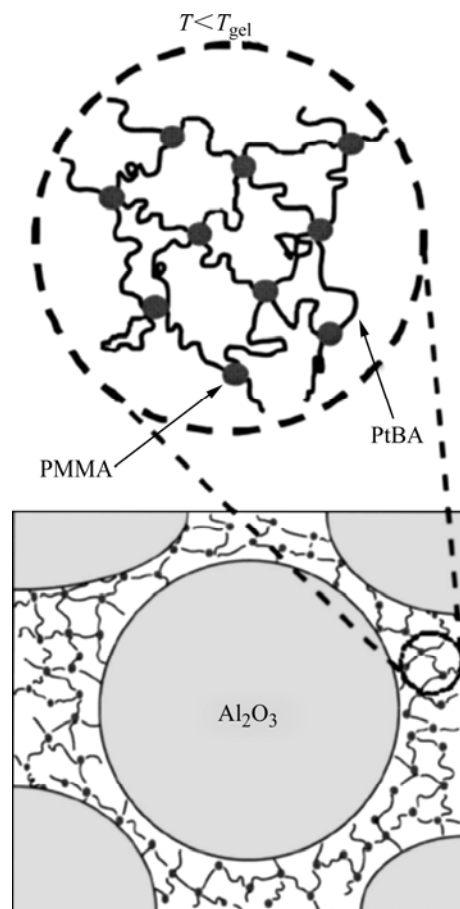


图2 在凝胶化温度以下时 PtBA-PMMA 形成交联网络的示意图^[42]

Fig.2 Schematic illustration of gel network in PtBA-PMMA gel system when $T < T_{\text{gel}}$

YI 等^[42-43]研究了粗颗粒陶瓷的凝胶注模成形工艺, 采用粒度为 $350\text{ }\mu\text{m}$ 的 SiC/Si 混合粉体, 制备了固相体积分数为 70% 的高浓悬浮液, 所得坯体强度高达 55.4 MPa ; 采用固相体积分数为 75% 的重结晶 SiC 浓悬浮液制备的 SiC 坯体强度为 39 MPa 左右; 制备了固相体积分数高达 63% 的氧化锆浓悬浮液, 并浇注出形状复杂、密度均匀的氧化锆陶瓷坯体, 其体密度为 4.12 g/cm^3 , 抗弯强度为 21.43 MPa 。

茹红强等^[44]研究了毫米级大颗粒耐火材料的凝胶注模成型。首先, 采用化学反应包覆制备毫米级大颗粒; 然后, 通过粒度级配的方法制备固相体积分数高达 80% 的浆料; 最后, 采用凝胶注模成型耐火材料。他们采用该方法制备了 Sialon-SiC、Sialon-刚玉和 Si_3N_4 -SiC 等耐火材料。

采用凝胶注模成型技术制备粗颗粒体系的陶瓷或耐火材料的关键是高固相体积分数浆料的制备。因为

当浆料中固相体积分数足够高时,一方面可避免或减缓浆料中粗颗粒的沉降;另一方面有利于提高素坯和产品的密度^[45]。

3.2 在复合材料领域中的应用

随着对凝胶注模成型技术的深入研究及其在单组元陶瓷材料方面的成功应用,人们开始了复合材料成型的研究探索工作,通过各种各样的手段(诸如粉体表面改性、超声波辅助分散、复合分散剂的选择等)来提高复相陶瓷浆料的固相体积分数及均匀性,取得较为满意的效果。

凝胶注模成型技术被用来成型 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷^[46] 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$ ^[47] 等复合陶瓷,还可用来制备纳米复相陶瓷。GANESH 等^[48] 运用固相体积分数为 46%, 含 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Y_2O_3 3 种粉末的浆料,通过凝胶注模成型,在 1 750 °C 保温烧结 4 h 后成功制备了性能优良的 $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6\text{-0.5SiO}_2$ 陶瓷坩埚坯体(约 500 mL),其照片如图 3 所示。



图 3 凝胶注模成型的 $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6\text{-0.5SiO}_2$ 陶瓷坩埚坯体照片(容量约 500 mL)^[48]

Fig.3 Photo of $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6\text{-0.5SiO}_2$ green crucible with volume of about 500 mL made by aqueous gelcasting route

采用凝胶注模成型技术制备复合材料体系最大的难点是如何制备出固相体积分数高、流动性好、分散均匀的浆料。因为不同粉料的等电点不同,在同一分散体系中等电点一般不易重合或接近,各种粉料很难同时达到较好的分散,往往是一种粉料(或几种)得到较好分散,而另外一种或几种分散较差。

3.3 在多孔材料领域中的应用

凝胶注模成型用于制备多孔陶瓷尤其是微孔陶瓷具有下述优点: 1) 可使坯体强度大幅度提高,从而提高产品成品率; 2) 提高微孔孔径的均匀性,控制过滤精度; 3) 减少有机物的使用量,避免了传统制备多孔陶瓷的成型工艺(如热压铸),由于大量有机物排除所带来的问题。

通过在陶瓷浆料中加入造孔剂,然后注模成型坯体是一种制造多孔陶瓷元件的简便方法。曹小刚等^[49] 采用石墨粉作为造孔剂,加入到已经分散良好的氧化铝浆料中混合均匀,进行凝胶注模成型,在 1 520 °C 保温烧结 2 h 后,得到分布均匀、孔径为 15~30 μm 的多孔氧化铝陶瓷。

另一种制备多孔陶瓷的方法是在凝胶注模工艺中加入发泡剂。SEPULVEDA^[50] 介绍了该方法制备氧化铝泡沫陶瓷的成型工艺。将陶瓷粉料、有机单体、水和分散剂等充分混匀,制成陶瓷浆料,然后,加入表面活性剂充模、发泡,固化后脱模、干燥烧成。采用该方法制备的泡沫陶瓷强度很高,即使在孔隙率大于 90% 时坯体仍具有较好的强度,这是其他成型方法无法达到的。此外,因为浆料中有机物用量少,不会因有机物的排除而留下大的裂纹,导致制品开裂、粉化及强度下降。制备的泡沫陶瓷气孔率达到 40%~90% (开口和闭口气孔),孔径为 10 μm ~2 mm,强度最高可达 26 MPa,较其他方法制备的泡沫陶瓷在性能上有较大提高。但该工艺存在的缺点是控制较为复杂,各工艺参数如发泡时间、气孔大小及连续化作业等仍需系统研究。唐竹心等^[51-53] 系统研究了采用该方法制备微孔梯度陶瓷材料的工艺。他们的研究表明,采用该方法成型的坯体的不同粒度层的界面清晰、缺陷少、结合强度高;粒度、孔径在横向呈均匀分布,在纵向呈梯度分布,各层材料的收缩一致,确保了孔梯度陶瓷材料的稳定烧成;此外,由于浆料均匀性高,使得坯体烧成温度低、收缩变形少。MENG 等^[54] 也应用该方法制备了 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-8}$ 多孔陶瓷。

在医药领域,凝胶注模成型技术也开始用于制备作为药物载体的多孔陶瓷。羟基磷灰石具有很好的生物相容性和多孔结构,因此,可以用于生物医药领域,如可作为药物释放的载体(但要求孔隙率小于 78.29%),或用作人体骨骼修复材料等。NETZ 等^[55] 采用凝胶注模成型法制备了不同孔隙率的羟基磷灰石多孔陶瓷。SEPULVEDA 等^[56] 也采用该方法制备了孔隙率为 72%~90% 的羟基磷灰石多孔陶瓷,且抗压强度和弹性模量分别为 1.6~5.8 MPa 和 3.6~21.0 GPa。

凝胶注模成型技术制备多孔陶瓷具有制作过程简

单、易操作, 坯体结构均匀、性能优异, 排胶和烧结过程一步完成等显著优点, 因此, 该工艺制备多孔陶瓷必然具有广阔的应用前景。

3.4 在功能材料领域中的应用

美国橡树岭国家实验室成功将凝胶注模成型技术用于氮化硅陶瓷工业化生产^[10], 极大地推动了其发展和应用。学者们广泛地开展了凝胶注模成型技术用于功能陶瓷方面的研究。其中研究得比较深入的是压电陶瓷(PZT), 因为凝胶注模技术十分适合制备形状复杂的压电陶瓷产品, 且能很好地满足其批量生产的要求。压电陶瓷的电性能对其化学组成变化极为敏感, 痕量的其他元素或杂质就可能使其电性能发生较大变化。因此, 运用凝胶注模技术制备压电陶瓷的关键是选取合适凝胶体系以及分散剂等添加剂, 从而严格地控制陶瓷的化学成分。GUO 等^[57-58]采用 AM-MBAM 凝胶体系制备了压电陶瓷($\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, PZT), 研究凝胶体系和分散剂(柠檬酸铵、聚丙烯酸铵、聚丙烯酸钠)对 PZT 电性能的影响。研究表明, 通过烧结可以完全去除的物质, 如 AM-MBAM 反应生成的聚丙烯酰胺、分散剂柠檬酸铵和聚丙烯酸铵等对电性能没有影响, 但分散剂聚丙烯酸钠中的 Na^+ 离子, 由于不能烧除而残留在陶瓷内, 导致烧结体的电性能恶化。GUO 等^[59]还将凝胶注模成型技术与激光选区烧结成型技术(SLS)结合, 制备复杂形状、高尺寸精度的 PZT 瓷件。ZHOU 等^[60]也采用 AM-MBAM 凝胶体系制备了无铅压电陶瓷($0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$, BNBT6), 发现 BNBT6 陶瓷的结构均匀且致密度高达 97%, 压电和介电性能优异。

固体燃料电池(Solid oxide fuel cells, SOFCs)是一种清洁、高效和高容量的未来能源, 流延成型技术是制备固体燃料电池薄片阳极材料的主要方法。但流延成型存在诸如采用甲苯等易挥发毒性有机溶剂等弊端, 因此, 人们开展了凝胶注模成型技术制备 SOFCs 阳极基板材料的研究。刘晓光等^[61]研究了用作 SOFCs 阳极基板的 YSZ(氧化钇稳定的氧化锆)薄片材料的凝胶注模成型制备技术。他们优化了浆料稳定性和黏度产生影响的工艺参数: 分散剂加入量、pH 值和固相体积分数等, 制备的坯体均匀性好, 致密度高。HUANG

等^[62]以平均粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的 NiO 粉体搭配平均粒径 $5.1\text{ }\mu\text{m}$ 的 YSZ 粉末为原料, 采用凝胶注模技术制备多孔 NiO-8YSZ 薄片材料。结果表明, 材料的均匀性和多孔连通性均较好, 电导率测试结果符合要求, 完全可用作 SOFCs 阳极基板材料。PRABHAKARAN 等^[63]采用该方法制备了此材料, 他们的研究结果与 HUANG 等的一致。所不同的是, 他们采用的凝胶体系为尿素-甲醛, 而 HUANG 等采用的是 MAM-MBAM 凝胶体系。

3.5 在粉末冶金领域中的应用

凝胶注模成形最初是用于陶瓷材料近净尺寸成形技术, 它适用于成形大尺寸、复杂形状的部件。近年来, 凝胶注模成型技术正逐渐被用于粉末冶金领域。

JANNEY^[9]对比分析了凝胶注模成型技术运用在金属粉末体系与陶瓷粉末体系中的差异, 他认为主要原因是两种粉体材料的物理和化学性质存在很大不同。氧化铝和氮化硅等陶瓷粉体粒度($0.2\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$)和密度($2\sim6\text{ g/cm}^3$)均小于金属粉体的粒度($20\sim100\text{ }\mu\text{m}$)和密度($7\sim9\text{ g/cm}^3$); 金属粉体较活泼、易氧化, 以及存在某些对聚合反应有影响的金属离子如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Al^{3+} 和 Ca^{2+} 等。这些差异决定了其在凝胶注模成型工艺中的不同表现。

粗的金属粉体虽然更容易分散, 有利于得到高固相体积分数的悬浮液浆料, 但是容易造成粉体在悬浮液中的沉降, 导致料浆絮凝和胀性流动; 金属粉体的密度大, 同样也会造成沉降, 并且使坯体因过重而不利于处理坯体的搬运和表面卷曲、变形等问题; 活泼的金属粉体容易与溶剂发生反应; 排胶工艺对熔点较低金属粉末的性能可能产生不利影响。当然也存在有利的方面, 采用粗粉制备的坯体内空隙较大, 因此, 可在较快的速度下进行干燥, 利于减少干燥过程中产生的毛细作用力, 从而减少坯体变形和开裂等。JANNEY^[9]认为消除这些不利因素的关键就是开发出适宜金属粉体成形的凝胶体系。

美国橡树岭国家实验室对镍基超耐热合金粉和工具钢粉 H13 的水系凝胶注模成形工艺进行了大量研究, 表 3 所列为制备 Ni-362-3 合金的配方。他们选用粒径小于 $44\text{ }\mu\text{m}$ 的镍基超合金粉, 以水溶性凝胶注模

表 3 水系凝胶注模成型制备 Ni-362-3 合金的配方^[9]

Table 3 Batch formulation for aqueous gelcasting alloy Ni-362-3

<i>m</i> (Ni-362-3)/g	<i>m</i> (MAM)/g	<i>m</i> (NVP)/g	<i>m</i> (MBAM)/g	<i>m</i> (Water)/g	<i>V</i> (APS)/mL	<i>V</i> (TEMED)/μL
355.2	2.74	2.74	0.92	25.6	160	16

Note: 1) Monomer crosslinker ratio is 6:1; 2) Nominal solids loading is 60%(volume fraction); 3) Mass fraction of APS solution is 10%. 4) Initiator and catalyst are poured into slurry before casting

工艺成形出各种形状如圆形、方形、五角形的 Ni-362-3 合金, 并且采用流动性较好的浆料制得形状复杂的涡轮机叶轮^[12]; 经凝胶注模成形后的 H13 钢坯体可以用电脑数字控制三轴铣床进行机加工; 烧结后, 其烧结体密度最高可达理论密度的 91%^[64]。

STAMPFL 等^[65]将 MoldSDM(Mold shape deposition manufacturing)模具制造工艺与凝胶注模成型技术相结合, 在快速分层制备的蜡模内通过浇注高固相体积分数的金属粉末料浆, 成功制备出形状复杂的不锈钢叶轮, 烧结后该叶轮的微观结构及力学性能优良, 可与传统粉末冶金工艺制件媲美。图 4 中(a)、(b)和(c)所示分别为 MoldSDM 模具制造工序, 该工艺制备的蜡模和采用该工艺与凝胶注模结合制备的不锈钢叶轮。

采用该方法制备了铁合金^[66]、铝合金^[67]、铜合金^[68]、316L 不锈钢^[69]等材料。采用的有机单体为丙烯酰胺(AM), 交联剂为 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM), 引发剂为过硫酸铵(APS), 催化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺(TEMED)分散剂为自制的 DP-1 或柠檬酸铵, 溶剂为去离子水或无水乙醇。在铁合金和铜合金的凝胶注模成形中, 刘卫华等研究了分散剂、固相体积分数对浆料流变性的影响。通过制取低黏度、高固相体积分数的铁基粉末浆料, 并对干燥过程及烧结制度进行了研究, 铜合金坯体和铁合金坯体分别在 910 和 1 180 °C 的温度下烧结后, 均可得到力学性能优良的零

件。在相同材料成分的前提下, 采用凝胶注模成型技术制备的铁基零件的性能可以达到甚至超过传统粉末冶金工艺制备的。

LI 等^[70]将非水系凝胶注模成型技术应用到硬质合金领域。他们往溶剂甲苯中加入单体 HEMA/EM, 交联剂 MBAM 和 WC-8%(质量分数)Co(YG8)复合粉, 在分散剂 Solsperse-6000 (ICI Co. USA)的作用下制备了固相体积分数为 51%的浆料, 最后在甲基甲苯胺(Methyltoluidine)和过氧化苯甲酰(Benz peroxide)的催化和引发下, 制备了 YG8 坯体。干燥后在 1 400 °C 下真空烧结 2 h, 制得 WC-8%Co 硬质合金, 与传统硬质合金生产工艺(如干压成型或注射成型)所制备的产品相比, 其性能相差不大。图 5 所示为他们采用凝胶注模成型技术制备的 WC-8%Co 硬质合金维拉斯像^[70]。

凝胶注模成型技术在粉末冶金领域的运用需解决如下问题: 1) 低黏度、高固相体积分数的金属粉体悬浮液浆料的制备; 针对金属粉体密度、粒度较大, 难制备高浓度悬浮料浆问题, 有必要借鉴其他金属粉末湿法成形技术的经验, 通过大量的对比实验, 选择能够将浆料中的金属粉末有效悬浮分散的分散剂; 此外, 由于不同金属粉末的物化性质存在较大差异, 能够将其有效悬浮分散的分散剂各不相同, 这就需要针对特定的金属粉末分别进行分散剂效能的对比实验, 并在大量试验基础上确定最佳的分散剂组合及其配比。2) 防止金属粉末氧化变质: 在制备悬浮液浆料时, 较

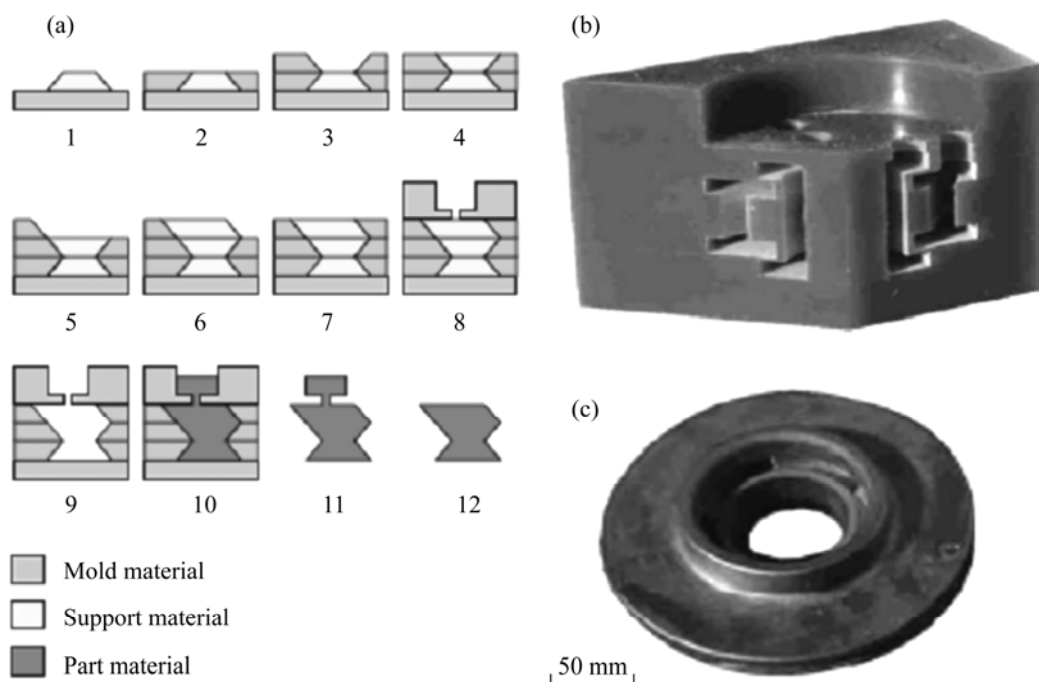


图 4 MoldSDM 模具制造工序^[65]

Fig.4 Processing steps for MoldSDM (a), section of wax mold(b)and stainless steel impeller(c)

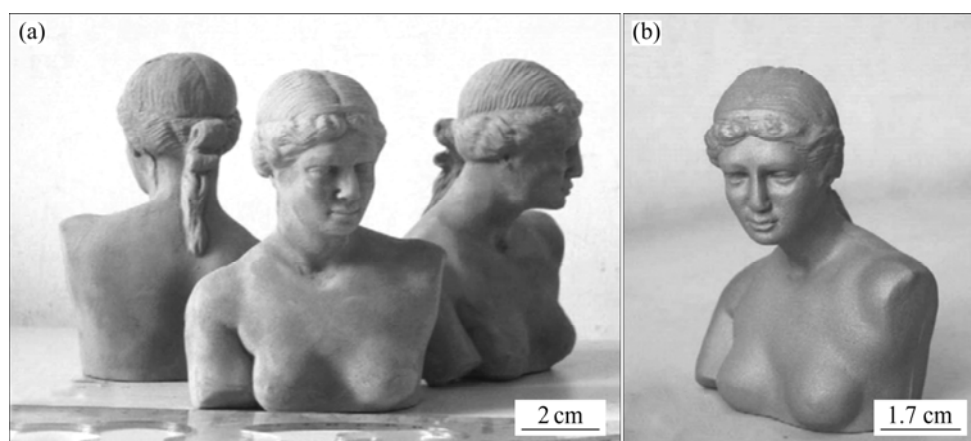


图5 采用凝胶注模成型技术制备的 WC-8%Co 硬质合金维拉斯像^[70]

Fig.5 Venus portraits prepared by gelcasting of WC-8%Co: (a) Green body; (b) Sintered portrait

活泼的金属粉体易氧化,因此,选择合适的溶剂及凝胶体系,必要时可考虑添加抗氧化剂。坯体成型后应尽快通过真空干燥等手段除去残留的溶剂,尽量减少溶剂对粉体性能的影响。3) 降低金属离子对凝胶反应的影响。如前所述,金属离子对聚合反应存在促进或抑制作用,因此,必须通过大量实验摸索出各种金属离子对反应的影响规律,然后加以控制;或通过加入适当的化学试剂等方法,预先对粉体处理去除对凝胶反应有影响的金属离子;或采用对金属离子不敏感的凝聚体系;实际上解决上述问题最主要还是开发出适合金属粉体凝胶注模成型的凝胶体系,包括凝胶单体和溶剂等。

最近,LI等^[71]研究发现,具有热作用凝胶特性的纤维素醚(CE)及其羟烷基衍生物,如羟乙基甲基纤维素(HEMC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)等,很适合用于金属粉体凝胶的注模成型。他们采用该凝胶体系制备了表面光滑、结构均匀的铁粉坯体,坯体强度约为2.5 MPa,如图6所示。

4 存在的问题与前景展望

凝胶注模成型技术是一种易近净成型复杂部件且普适性很强的粉体成型技术。经过20多年来的发展,其制备工艺技术和应用研究都取得了很大进展。但存在的一些问题也逐渐暴露出来,主要有以下3个方面。

1) 制备浆料的问题

制备高固相体积分数、低黏度的粉体悬浮液浆料是凝胶注模成型技术中最主要的工艺之一。粉体在溶剂(水或有机溶剂等)中的分散又是其核心内容。目前,

单组元粉体的分散问题,由于可以借鉴注浆成型、流延成型和喷雾干燥等已有技术,能够基本上得到解决。但由于各组元粉体的等电点不同,多组元的分散问题还未能很好地解决,限制了凝胶注模技术在复合材料,特别是功能复合陶瓷中的应用与发展。此外,金属粉体的分散问题也一直未能解决,这是凝胶注模技术在粉末冶金领域一直未能广泛应用的主要原因之一。如何解决以上这些问题是今后的研究重点。

2) 开发新型的凝胶体系

凝胶体系的开发以及相应工艺的完善一直是研究的重点。到目前为止,针对丙烯酸胺凝胶体系以及相应工艺的研究已取得了较大的进展,在某些领域已经用于工业化生产。但丙烯酸胺凝胶体系的毒性限制了其大规模应用。近十多年来,众多研究者虽然开发出了一系列凝胶体系,但这些体系总是在某一方面存在问题,如坯体强度不够等。此外,在某一特殊的应用领域也要求开发出其适用的凝胶体系,如功能陶瓷领域要求使用可烧除无残留的凝胶体系,粉末冶金领域要求凝胶体系与金属粉体无反应等。本文作者认为,在凝胶注模成型技术的整个发展和应用过程中,凝胶体系及其相应工艺将一直是开发和研究的重点。

3) 加速工业化应用的进程

随着研究的深入,凝胶注模成型技术在成型技术上和工艺稳定性上都已经较完善,完全适于大规模工业化。美国的联合信号公司(Allied-Signal Inc.)和我国的博航电子材料有限公司已经走在了前列,前者主要采用该技术制备 Si_3N_4 陶瓷涡轮转子等产品,而后者则制备 Al_2O_3 陶瓷基片。此外,为加速凝胶注模成型技术的工业化应用,必须根据制备工艺,开发相应的自动化控制设备。美国联合信号公司已经开发出了

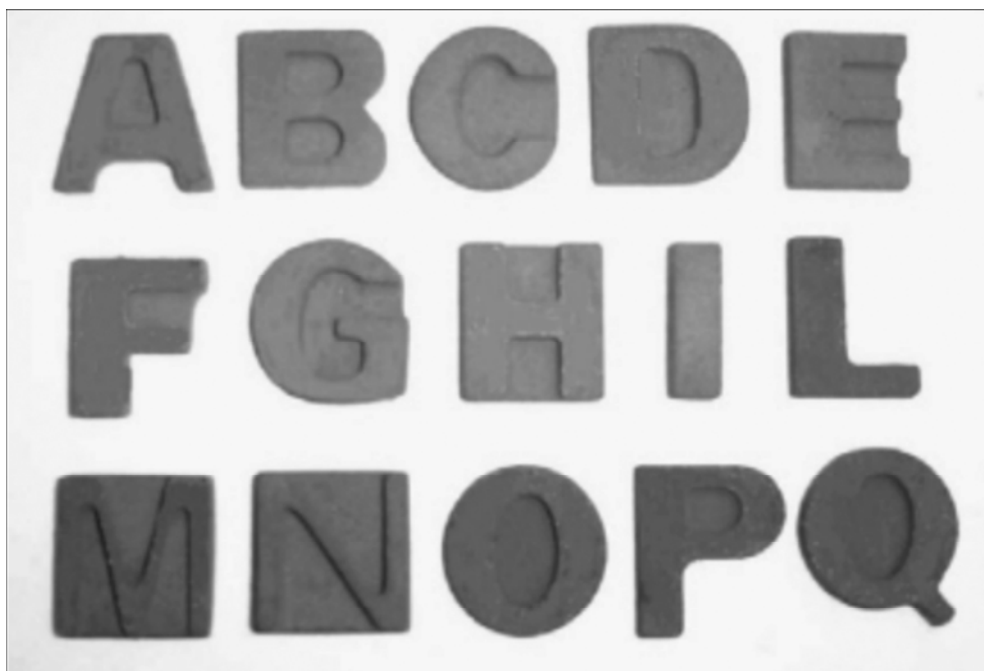


图6 采用 HPEM 热凝胶体系制备的铁粉凝胶注模坯体^[7]

Fig.6 Green body gelcasted by HPMC system

年产 10 000 只涡轮转子的凝胶注模自动控制设备, 美国集成系统公司(Integrated Systems Inc.)也基于热空气干燥理论开发出了坯体干燥自动化控制设备, 而我国尚未在这方面开展工作。

综上所述, 凝胶注模成型技术作为一种制备高可靠性、复杂形状部件的粉体成型方法, 从根本上变革了传统的粉体成型工艺。在过去的十多年里, 凝胶注模成型技术无论是其工艺技术的研究, 还是应用领域的研究都取得了较大的进展。目前, 凝胶注模成型技术的研究重点应是研究高固相体积分数、低黏度悬浮浆料的制备, 特别是多组元浆料的制备; 开发新型的凝胶注模体系, 使成型条件更易实现, 工艺更稳定, 操作更简单。此外, 凝胶注模成型技术的工业化推广和工艺自动化控制设备的开发也是今后的主要发展方向。随着研究的深入, 该技术必将面向低成本、实用化、高效率、高可靠性和高重复性的工业化方向发展。

REFERENCES

- [1] JANNEY M A. Method for molding ceramic powders: US 4894194[P]. 1990-01-16.
- [2] JANNEY M A, OMATETE O O. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting: US 5028362[P]. 1991-06-02.
- [3] JANNEY M A, OMATETE O O. Method for molding ceramic powders using a water-based gelcasting process: US 5145908[P]. 1992-09-08.
- [4] JANNEY M A, NUNN S D, WALLS C A, OMATETE O O, OGLE R B, KIRBY G H, MCMILLAN A D. The handbook of ceramic engineering[M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [5] Anonymous. Gelcasting, an alternative to current ceramic processes[J]. Research and Development, 1995, 37(9): 29.
- [6] OMATETE O O, JANNEY M A, STREHLOW R A. Gelcasting—A new ceramic forming process[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1991, 70(10): 1641–1649.
- [7] <http://www.ornl.gov/info/ornlreview/rev28-4/text/gelcast.htm>
- [8] MONTGOMERY J K, DRZAL P L, SHULL K R, FABER K T. Thermoreversible gelcasting: A novel ceramic processing technique[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(5): 1164–1168.
- [9] JANNEY M A. Gelcasting superalloy powder[C]// Proceedings of the international conference on powder metallurgy in aerospace. New York: Defense and Demanding Applications, 1995: 139–146.
- [10] OMATETE O O, JANNEY M A, NUNN S D. Gelcasting: From laboratory development toward industrial production[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(2): 407–413.
- [11] JANNEY M A, OMATETE O O, WALLS C A, NUNN S D, OGLE R J, WESTMORELAND G. Development of low-toxicity gelcasting systems[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(3): 581–591.
- [12] KOKABI M, BABALUO A A, BARATI A. Gelation process in low-toxic gelcasting systems[J]. Journal of the European

- Ceramic Society, 2006, 26(15): 3083–3090.
- [13] GILISSEN R, ERAUW J P, SMOLDERS A, VANSWIJGENHOVEN E, LUYTEN J. Gelcasting: A near net shape technique[J]. *Materials and Design*, 2000, 21(4): 251–257.
 - [14] CHEN Bi-qin, ZHANG Zhao-quan, ZHANG Jing-xian, DONG Man-jiang, JIANG Dong-liang. Aqueous gel-casting of hydroxyapatite[J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 435/436: 198–203.
 - [15] MAO Xiao-jian, SHIMAI S, WANG Shi-wei, DONG Man-jiang. Gelcasting of alumina using epoxy resin as gelling agent[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(3): 986–988.
 - [16] DONG Man-jiang, MAO Xiao-jian, ZHANG Zhao-quan, LIU Qian. Gelcasting of SiC using epoxy resin as gel former[J]. *Ceramic International*, 2009, 35(4): 1363–1366.
 - [17] PRABHAKARAN K, PAVITHRAN C. Gelcasting of alumina using urea-formaldehyde: I. Preparation of concentrated aqueous slurries by particle treatment with hydrolyzed aluminium[J]. *Ceramics International*, 2000, 26(1): 63–66.
 - [18] PRABHAKARAN K, PAVITHRAN C. Gelcasting of alumina using urea formaldehyde: II. Gelation and ceramic forming[J]. *Ceramics International*, 2000, 26(1): 67–71.
 - [19] XIE Zhi-peng, HUANG Yong, CHEN Ya-li, JIA Yu. A new gel casting of ceramic by reaction of sodium alginate and calcium iodate at increased temperatures[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2001, 20(13): 1255–1257.
 - [20] JIA Yu, KANNO Y, XIE Zhi-peng. New gelcasting process for alumina ceramics based on gelation of alginate[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22(12): 1911–1916.
 - [21] WANG Xiu, XIE Zhi-peng, HUANG Yong, CHEN Bi-qin. Gelcasting of silicon carbide based on gelation of sodium alginate[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(8): 865–871.
 - [22] CAI Kai, HUANG Yong, YANG Jin-long. A synergistic low-toxicity gelcasting system by using HEMA and PVP[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(12): 3332–3337.
 - [23] CAI Kai, HUANG Yong, YANG Jin-long. Alumina gelcasting by using HEMA system[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(7): 1089–1093.
 - [24] MA Jing-tao, YI Zhong-zhou, XIE Zhi-peng, ZHOU Long-jie, MIAO He-zhou, ZHANG Bao-qing, LIN Xu-ping. Gelcasting of alumina with a mixed PVP-MAM system[J]. *Ceramics International*, 2005, 31(7): 1015–1019.
 - [25] PRABHAKARAN K, PAVITHRAN C. Gelcasting of alumina from acidic aqueous medium using acrylic acid[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(8): 1115–1119.
 - [26] SANTACRUZ I, GUIURREZ C A, NIETO M V, MORENO R. Application of alginate gelation to aqueous tape casting technology[J]. *Materials Research Bulletin*, 2002, 37(4): 671–682.
 - [27] OLHERO S M, TARI G, COIMBRA M A, FERREIRA J M F. Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(4): 423–429.
 - [28] 谢志鹏, 杨金龙, 陈亚丽, 黄勇. 琼脂糖凝胶大分子在陶瓷原位凝固成型中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27(1): 16–21.
 - [29] XIE Zhi-peng, YANG Jin-long, CHEN Ya-li, HUANG Yong. Application of agarose gel molecules to in-situ ceramic consolidation molding process[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27(1): 16–21.
 - [30] ADOLFSSON E. Gelcasting of zirconia using agarose[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 1897–1902.
 - [31] CHEN Ya-li, XIE Zhi-peng, HUANG Yong. Alumina casting based on gelation of gelatine[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, 19(2): 271–275.
 - [32] XIE Zhi-peng, CHEN Ya-li, HUANG Yong. A novel casting forming for ceramics by gelatine and enzyme catalysis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(3): 253–257.
 - [33] 胡正水, 邓斌, 侯耀永, 戚凭. 果胶大分子在陶瓷凝胶注模成型工艺中的应用研究[J]. *材料导报*, 2000, 14(Z10): 54–57.
 - [34] HU Zheng-shui, DENG Bing, HOU Yao-yong, QI Ping. Application of pectin macromolecules in ceramic gelcasting process[J]. *Materials Review*, 2000, 14(Z10): 54–57.
 - [35] BENGISU M, YILMAZ E. Gelcasting of alumina and zirconia using chitosan gels[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(4): 431–483.
 - [36] JOHNSON S B, DUNSTAN D E, FRANKS G V. Rheology of cross-linked chitosan-alumina suspensions used for a new gelcasting process[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(7): 1699–1705.
 - [37] LYCKFELDT O, BRAND J, LESCA S. Protein forming—A novel shaping technique for ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20(14/15): 2551–2559.
 - [38] DHARA S, BHARGAVA P. Egg white as an environmentally friendly low-cost binder for gelcasting of ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(12): 3048–3050.
 - [39] KONG De-yu, YANG Hui, WEI Su, LI Dong-yun, WANG Jia-bang. Gel-casting without de-airing process using silica sol as a binder[J]. *Ceramics International*, 2007, 33(2): 133–139.
 - [40] 黄勇, 张立明, 杨金龙, 谢志鹏, 汪长安, 陈瑞峰. 先进陶瓷胶态成型新工艺的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(2): 129–136.
 - [41] HUANG Yong, ZHANG Li-ming, YANG Jin-long, XIE Zhi-peng, WANG Chang-an, CHEN Rui-feng. Research progress of new colloidal forming processes for advanced ceramics[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2007, 35(2): 129–136.
 - [42] CHEN Wei-wu, KINEMUCHI Y, WATARI K. Preparation of

- grain-oriented $\text{Sr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ferroelectric ceramics by magnetic alignment[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(1): 381–384.
- [41] MONTGOMERY J K, DRZAL P L, SHULL K R. Shull, FABER K T. Thermoreversible gelcasting: A novel ceramic processing technique[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(5): 1164–1168.
- [42] YI Zhong-zhou, XIE Zhi-peng, MA Jing-tao, HUANG Yong, CHENG Yi-bing. Study on gelcasting of silicon nitride-bonded silicon carbide refractories[J]. *Materials Letters*, 2002, 56(6): 895–900.
- [43] YI Zhong-zhou, XIE Zhi-peng, MA Jing-tao, HUANG Yong, CHENG Yi-bing. Study on gelcasting and properties of recrystallized silicon carbide[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(4): 369–376.
- [44] 茹红强, 巩甘雷, 左 良, 张 宁, 孙旭东, 薛向欣, 王 涛. 一种应用毫米级大颗粒制造耐火材料的凝胶注模成型方法: CN 1569748A[P]. 2005-01-26.
- RU Hong-qiang, GONG Gan-lei, ZUO Liang, ZHANG Ning, SUN Xu-dong, XUE Xiang-xing, WANG Tao. A gelcasting forming method for refractory materials with micrometer grade powder: CN 1569748A[P]. 2005-01-26.
- [45] 谢志鹏, 黄 勇. 凝胶铸技术在陶瓷成型应用中的新发展[J]. *陶瓷学报*, 2001, 22(3): 142–146.
- XIE Zhi-peng, HUANG Yong. New progress of gel-casting technology application in ceramic progress[J]. *Journal of Ceramics*, 2001, 22(3): 142–146.
- [46] LIU Xiao-lin, HUANG Yong, YANG Jin-long. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composites prepared by gelcasting[J]. *Ceramics International*, 2002, 28(2): 159–164.
- [47] 张巨先, 高陇桥. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$ 纳米复合材料化学制备工艺研究[J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(6): 550–553.
- ZHANG Ju-xian, GAO Long-qiao. Study on chemical processing for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}_p$ nano-composites[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 29(6): 550–553.
- [48] GANESH I, THIYAGARAJAN N, JANA D C, BARIK P, SUNDARAJAN G. An aqueous gelcasting route to dense $\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_7\text{-0.5SiO}_2$ ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(5): 1566–1571.
- [49] 曹小刚, 田杰漠. 多孔氧化铝陶瓷的凝胶注模成型[J]. *功能材料*, 2001, 32(5): 523–525.
- CAO Xiao-gang, TIAN Jie-mo. Gelcasting of porous alumina ceramics[J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, 32(5): 523–525.
- [50] SEPULVEDA P. Gelcasting foams for porous ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, 76(10): 61–65.
- [51] 唐竹兴, 王树海, 陈达谦, 江培秋, 吴伯麟, 赵宏伟. 注凝成型微孔梯度陶瓷材料制备新工艺的研究(I)[J]. *硅酸盐通报*, 2001, 20(2): 23–29.
- TANG Zhu-xing, WANG Shu-hai, CHEN Da-qian, JIANG Pei-qiu, WU Bo-lin, ZHAO Hong-wei. Preparation of micro-porous gradient ceramics by gel-casting(I)[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 20(2): 23–29.
- [52] 唐竹兴, 王树海, 陈达谦, 江培秋, 吴伯麟, 赵宏伟. 注凝成型微孔梯度陶瓷材料制备新工艺的研究(II)[J]. *硅酸盐通报*, 2001, 20(3): 8–13.
- TANG Zhu-xing, WANG Shu-hai, CHEN Da-qian, JIANG Pei-qiu, WU Bo-lin, ZHAO Hong-wei. Preparation of micro-porous gradient ceramics by gel-casting(II)[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 20(3): 8–13.
- [53] 唐竹兴, 王树海, 陈达谦, 江培秋, 吴伯麟, 赵宏伟. 注凝成型微孔梯度陶瓷材料制备新工艺的研究(III)[J]. *硅酸盐通报*, 2001, 20(5): 11–15.
- TANG Zhu-xing, WANG Shu-hai, CHEN Da-qian, JIANG Pei-qiu, WU Bo-lin, ZHAO Hong-wei. Preparation of micro-porous gradient ceramics by gel-casting(III)[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2001, 20(5): 11–15.
- [54] MENG Guang-yao, WANG Huang-ting, ZHONG Wei-jun. Preparation for porous ceramics by gelcasting approach[J]. *Material Letter*, 2001, 45(3): 224–227.
- [55] NETZ D J A, SEPULVED P, PANDOLFELLI V C, SPADARO A C C, ALENCASTRE J B, BENTLEY M V L B, MARCHETTI J M. Potential use of gelcasting hydroxyapatite porous ceramic as an implantable drug delivery system[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2001, 213(1/2): 117–125.
- [56] SEPULVEDA P, ORTEGA F S, INNOCENTINI M D M, VICTOR C P. Properties of highly porous hydroxyapatite obtained by the gelcasting of foams[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, 83(12): 3021–3024.
- [57] GUO Dong, CAI Kai, LI Long-tu, NAN Ce-wen, GUI Zhi-lun. Gelcasting of PZT[J]. *Ceramics International*, 2003, 29(4): 403–406.
- [58] GUO Dong, CAI Kai, LI Long-tu, GUI Zhi-lun. Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(7): 1131–1137.
- [59] GUO Dong, CAI Kai, LI Long-tu, NAN Ce-wen, GUI Zhi-lun. Gelcasting based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(6): 383–387.
- [60] ZHOU Dong-xiang, LI Hui, GONG Shu-ping, HU Yun-xiang, HAN Ke. Sodium bismuth titanate-based lead-free piezoceramics prepared by aqueous gelcasting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91(9): 2792–2796.
- [61] LIU Xiao-guang, LI Guo-jun, TONG Jian-feng, CHEN Da-ming. Low-cost fabrication for ZrO_2 -based electrolyte thin-substrate by aqueous gel-casting[J]. *Journal of Rare Earths*, 2004, 22(4): 514–517.
- [62] HUANG Wen-lai, ZHU Qing-shan, XIE Zhao-hui. Gel-cast anode substrates for solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power*

- Sources, 2006, 162(1): 464–468.
- [63] PRABHAKARAN K, MELKERI W A, BEIGH M O, GOKHALE N M, SHARMA S C. Preparation of a porous cermet SOFC anode substrate by gelcasting of NiO-YSZ powders[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(2): 622–625.
- [64] JANNEY M A, REN Wei-Ju, KIRBY G H, NUNN S D, VISWANATHAN S. Gelcast tooling: Net shape casting and green machining[J]. Materials and Manufacturing Processes, 1998, 13(3): 389–403.
- [65] STAMPFL J, LIU H C, NAM S W, SAKAMOTO K, TSURU H, KANG S, COOPER A G, NICKEL A, PRINZ F B. Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries[J]. Mater Sci Eng A, 2002, 334(1/2): 187–192.
- [66] JIA Cheng-chang, LIU Wei-hua, GUO Zhi-meng. Application of the gel casting process in iron powder metallurgy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 13(1): 29–33.
- [67] 史延涛, 胡学晟, 贾成厂, 韩跃朋. 铝基材料的凝胶注模成形[J]. 粉末冶金工业, 2007, 17(6): 28–32.
- SHI Yan-tao, HU Xue-sheng, JIA Cheng-chang, HAN Yue-peng. Gel-casting on aluminium based alloys[J]. Powder Metallurgy Industry, 2007, 17(6): 28–32.
- [68] LIU Wei-hua, JIA Cheng-chang, SHI Yan-tao, HAN Yue-peng. Copper base materials prepared by gel-casting process[J]. Rare Metals, 2008, 27(1): 78–82.
- [69] LI Yan, GUO Zhi-meng, HAO Jun-jie. Gelcasting of 316L stainless steel[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2007, 14(6): 507–511.
- [70] LI Yan, GUO Zhi-meng. Gelcasting of WC–8wt%Co tungsten cemented carbide[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26(5): 472–477.
- [71] LI Yan, GUO Zhi-meng, HAO Jun-jie, REN Shu-bin. Gelcasting of metal powders in nontoxic cellulose ethers system[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 20(8): 457–462.
- (编辑 龙怀中)