

凝胶注模成型钛酸铝陶瓷工艺及其性能研究

岳 茵

河南省陶瓷砖产品质量监督检验中心 河南安阳 456300

摘要: 钛酸铝陶瓷 (Al_2TiO_5) 具有低热膨胀系数、高熔点、优良的抗热震性等特点, 在诸多领域具有潜在应用价值。然而由于成型技术的制约, 难以制备形状复杂且尺寸精准的陶瓷部件。此外, 该材料强度较低且在一定温度范围内易分解的缺陷又限制了其应用。本课题的目的是采用低毒性凝胶体系以研究钛酸铝陶瓷材料的凝胶注模成型工艺, 并对该材料的强度和热稳定性进行改性探讨。

关键词: 凝胶注模成型; 钛酸铝; 流变性; 添加剂; 性能

Study on the Technology and Properties of Aluminum Titanate Ceramics by Gel Injection Molding

Yin Yue

Henan Province Ceramic Tile Product Quality Supervision and Inspection Center, Anyang, Henan 456300

Abstract: Aluminum titanate ceramics (Al_2TiO_5) have the characteristics of low thermal expansion coefficient, high melting point and excellent thermal shock resistance, and have potential application value in many fields. However, due to the limitation of molding technology, it is difficult to prepare ceramic parts with complex shapes and precise dimensions. In addition, the material's low strength and easy decomposition within a certain temperature range limit its application. The purpose of this subject is to study the gel injection molding process of aluminum titanate ceramic materials by using a low-toxicity gel system, and to modify the strength and thermal stability of the material.

Keywords: Gel injection molding; Aluminum titanate; Rheology; Additives; Properties

1 陶瓷材料胶态成型技术简介

陶瓷材料成型就是对已制备好的坯料, 通过一定的方法迫使坯料发生变形, 制备具有一定形状和尺寸, 且内部结构均匀、致密度高的坯体的一种工艺。陶瓷材料的成型过程不仅容易产生缺陷, 而且难以通过后续工艺进行弥补, 因此, 陶瓷成型工艺的优化对于制备高性能产品尤为关键。成型工艺应当满足以下要求: ①具有可重复性以及较高的可靠性; ②能制备出尺寸、形状精确的复杂陶瓷零部件; ③坯体应具有工艺要求的机械强度; ④坯体结构均匀, 具有较高的致密度。而陶瓷材料胶态成型技术具有成本低、操作简单以及可净尺寸成型复杂形状陶瓷零件等优点, 在国内外受到广泛关注^[1]。本节将简单介绍几种传统胶态成型技术与新型胶态成型技术的基本工艺及成型原理。

2 钛酸铝陶瓷的基本性质

2.1 低热膨胀性

由固体材料热膨胀理论分析得知, 晶体材料在受热过程中晶格质点的热振动决定了该材料的热膨胀性能。质点在热振动期间, 邻近粒子的引力和斥力对其产生不平衡的相互作用, 这种作用力使得各热振动质点间的平均距离增加。而且温度越高, 相邻质点间的平均距离就增加的越多, 致使材料晶格常数变大, 晶体受热膨胀。钛酸铝陶瓷材料在a、b两轴上符合上述热膨胀理论, 但除此之外, 钛酸铝的热膨胀性还存在以下显著^[2]。

2.2 低热稳定性

Al_2TiO_5 陶瓷在750 ~ 1300℃温度范围内易分解成其母相氧化物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 TiO_2 (金红石型)。其热分解机理一般用离子半径学说^[18]来解释: 由晶体结构可知, Al^{3+} 是以铝氧八面体的形式存在于 Al_2TiO_5 中, Al^{3+} 的半径为0.51Å, Al^{3+} 与 O^{2-} 的离子半径之比为0.38, 而八面体结构只有当离子半径的比值 r^+/r^- 在0.412 ~ 0.732范

3 传统胶态成型技术

3.1 注射成型

注射成型又称注塑成型,是瘠性物料与有机添加剂混合挤压成型的方法,它由塑料工业移植过来的。其工艺过程如下:陶瓷粉料与有机添加剂的选择→料与添加剂混合→注射成型→冷凝固化→脱脂→烧结。陶瓷粉料与添加剂中有机物的含量直接影响坯料的成型性能以及烧结收缩性能。提高有机物含量,可使成型性能得到改善,但会增大烧结收缩,为了提高部件形状、尺寸的精确度,要求尽量减少有机添加剂用量。而为了使坯料有良好的流动性,必须使陶瓷粉末粒子完全被树脂包裹,通常有机物含量在20%~30%,特殊的可高达50%左右。有机物含量低则固相体积分数高,随着固相体积分数增加浆料粘度迅速增大。注射成型所得坯体强度主要依赖于有机添加剂的塑化作用,但这些有机物须在烧结之前得到排除。去除有机添加剂的工序称作为脱脂。在脱脂过程中会出现颗粒重排、有机物富集等现象,从而降低坯体的均匀性,甚至导致坯体开裂,因此设计合理的脱脂工艺成为注射成型技术的关键之一。针对脱脂工艺国内外做了大量研究工作。目前采用的脱脂方法主要有化学萃取脱脂、溶剂脱脂、加热脱脂以及虹吸脱脂等,其中加热脱脂法由于具备工艺简单且易于控制等优点已成为最常用的去除有机物的方法。

3.2 新型胶态成型技术

直接凝胶注模成型^[30, 31](简称DCC)是由瑞士L.Gaucker教授和T.Graule博士所发明的一种净尺寸原位凝固胶态成型技术,这种方法把陶瓷工艺学、生物酶技术以及胶态化学相互贯穿,通过生物酶催化内部化学反应(增加离子强度或改变悬浮液PH值)使得分散颗粒的表面电荷降低、总势能下降,导致悬浮液由高度分散变为不稳定的凝聚态,从而在范德华力的作用下原位聚沉凝固。根据胶体化学DLVO理论,在介质中,胶体颗粒的总势能是双电层排斥能与范德华吸引能之和。在远离等电点,颗粒表面的双电层斥力其主导作用,胶粒稳定分散,此时若增加与颗粒表面电荷相反的离子强度或改变PH值接近等电点,都会减小颗粒间排斥能而增加范氏吸引能,从而控制陶瓷悬浮液的分散或凝聚状态,使其原位凝固。DCC成型工艺不引入或只引入少量的有机添加剂(<1wt%),坯体无需脱脂处理,密度均匀且相对密度较高,适用于成型尺寸大、形状复杂的陶瓷零件。但是,由于该工艺的固化是通过化学反应完成,需要精确控制反应起始时间与速度,工艺过程较复杂,同时该成

型工艺的悬浮液的固相体积分数不够高,湿坯强度较低且干燥时容易发生变形^[31]。

3.3 温度诱导絮凝成型

温度诱导絮凝成型^[32]是由瑞典的L.Bergstrom教授发明的,该方法利用了胶体的空间位阻稳定特性,其成型基本原理为:选择特定分散剂,且它在有机溶剂中的溶解度随温度而变化,分散剂分子的一端吸附于颗粒表面,另一端伸向有机溶剂中,起空间位阻稳定作用。首先在有机溶剂中加入适量分散剂配制成预混液,再将陶瓷粉料加入以制备高固相体积分数的悬浮液,浆料注模后,降低温度,分散剂的功能随之消失,粉料颗粒聚集,粘度上升引发原位凝固成型。成型后的坯体在-20℃、压力降至100~1000Pa的条件下,通过冷冻干燥法使溶剂升华并去除,然后在550℃左右使分散剂通过氧化降解的形式排除。该成型技术的主要优点是有机载体的用量特别少,且成型后报废坯体还可作为原料回收使用。

3.4 凝胶注模成型

凝胶注模成型^[34, 35, 36](简称GC)是美国橡树岭国家实验室Mark A. Janney教授等人发明的,它将传统陶瓷工艺与化学理论有机融合,把高分子化学单体聚合方法运用到陶瓷成型工艺中,先将有机单体、交联剂、分散剂等添加剂配制成预混液,再将陶瓷粉料分散其中制备出低粘度、高固相体积分数的浆料,经抽真空处理后,加入引发剂和催化剂,然后将浆料注入非多孔模具中,有机单体发生交联反应聚合成三维网状结构,并将陶瓷颗粒原位黏结,从而固化成型。GC工艺的主要特点是:①成型坯体强度高,可机加工成形状复杂零件;②净尺寸成型,可避免或减少烧成后的机加工;③有机物含量少,易排胶;④陶瓷浆料具有高固相体积分数(>50vol%),坯体干燥、烧结收缩小;⑤原位凝固成型,体组分均匀,缺陷少;⑥适用性强,可用于成型各种陶瓷粉料,并能一步成型各复杂零件;⑦工艺成本低,对模具材料无特殊要求,可采用金属、石膏、塑料或玻璃等;⑧其缺点主要在于湿坯干燥条件苛刻,干燥过程易出现应力开裂,且工艺自动化程度也不高。

4 凝胶注模成型工艺过程及关键技术

4.1 凝胶注模成型工艺过程

凝胶注模成型工艺是一种成本低、坯体缺陷少、实用性强的陶瓷坯体净尺寸成型技术,其工艺过程包括以下几部分:首先将一定量的有机单体、交联剂、分散剂以及增塑剂等添加剂溶于所需溶剂中,配制成一定浓度

的预混液；再将陶瓷粉料加入预混液中进行球磨处理，制备出高固相、低粘度的陶瓷浆料；随后浆料经抽真空除气，然后加入定量的引发剂和催化剂并搅拌，浆料注入多孔模具中；在引发剂、催化剂作用下引发有机单体聚合，促进浆料原位凝固形成湿坯；湿坯脱模、干燥后，在一定的升温制度下排胶并烧结，最终获得致密零件。

4.2 凝胶注模成型工艺关键技术

凝胶注模成型工艺的各项特点使得其在成型净尺寸、复杂形状的陶瓷部件方面存在很大的优势，然而在整个成型工艺过程，仍存在一些需要解决和探讨的关键技术问题。(1) 高固相体积分数、低粘度浆料的制备。固相体积分数直接决定了成型坯体的密度，高固相不仅可以减少坯体在干燥时产生变形和收缩，还可提高烧结密度，因而要尽量提高固相体积分数。然而过高的固相分数会对浆料的流变性及浇注性能产生不利影响，因而需要采用添加分散剂，调节PH值，控制球磨时间等措施来平衡高固相与低粘度之间的矛盾。(2) 气孔与氧阻聚的防止。坯体内气孔的存在不仅降低了陶瓷密度，严重影响了其微观结构，还会引发氧阻聚缺陷的产生。制备浆料时，可在预混液中加入消泡剂以抑制球磨过程中气泡的产生，此外还可采用真空除气、超声振动等方法去除浆料中的气泡。为了防止因氧阻聚而导致的坯体表面起皮或层脱落现象，可加入聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酰胺(PMA)等，它们既能有效抑制氧阻聚的出现，又能改善坯体的塑性。(3) 浆料凝胶反应的控制。通过改变引发

剂、催化剂的加入量及控制温度的变化可有效调节凝胶反应的起始时间与反应速度，从而准确控制浆料凝胶化过程。(4) 湿坯干燥的控制。湿坯干燥的实质是水分扩散与溢出的过程，它受到温度、湿度以及通风条件的影响。为了避免水分不均匀扩散而引起坯体收缩不均，并导致曲翘或裂纹等缺陷，干燥初期应使坯体保持在低温、高湿度的条件下；而当进入干燥中期后则可适当提高温度或降低湿度以缩短干燥周期^[40]。(5) 排胶和烧结。凝胶注模成型工艺需添加有机单体等有机物，但其含量很少，因而对排胶工序的要求并不严格。

5 结语

近年来在钛酸铝陶瓷材料成型方面的研究受到越来越多的关注然而，目前钛酸铝陶瓷凝胶注模成型技术多采用具有很强神经毒性的丙烯酰胺凝胶体系，易对人体及环境带来严重危害，在生产中受到限制。因此，研究低毒甚至无毒的凝胶体系具有重要意义。

参考文献：

- [1] 马战红, 赵秀婷, 任凤章. 莫来石对钛酸铝陶瓷组织性能的影响[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2007, 28(6): 4-6
- [2] 刘智彬, 戴斌煜, 尹志冬, 商景利, 王薇薇. 泡沫陶瓷复合净化锌合金的显微结构特征[J]. 铸造技术, 2011, 32(6): 841-844
- [3] 尹志冬, 戴斌煜, 刘智彬, 商景利, 王薇薇. 高温合金净化技术研究现状[J]. 铸造, 2011, 60(5): 462-465