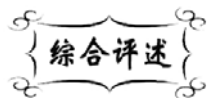


中图分类号: O614
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 06-0398-19
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.06.002



自发凝固成型研究进展

毛小建, 陈 晗, 赵 瑾, 岛井骏藏, 王士维

中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 201899

摘要: 自发凝固成型是上海硅酸盐研究所首创的一种新型陶瓷成型方法, 以改性的水溶性异丁烯与马来酸交替共聚物作为陶瓷浆料的添加剂, 静置后浆料自发凝固获得陶瓷坯体。该共聚物既作为分散剂, 同时又作为自发凝固的助剂。本文回顾了自发凝固成型技术的发展历史, 阐述了自发凝固成型的研究进展, 梳理了影响自发凝固成型过程的因素, 分析了自发凝固成型的内在机理, 总结和展望了自发凝固成型的应用前景。

关键词: 自发凝固成型; 浆料; 陶瓷成型; 注凝成型

Spontaneous Coagulation Casting: history and its development

MAO Xiao-Jian, CHEN Han, ZHAO Jin, SHIMAI Shun-Zo, WANG Shi-Wei,
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201899, China

Abstract: Spontaneous coagulation casting (SCC) is a novel ceramic shaping method developed by Shanghai Institute of Ceramics in past decade. The modified alternating copolymer of isobutylene and maleic acid is used as an additive for ceramic slurry. After casting, the flowable slurry transforms spontaneously to a solid wet body. The water-soluble copolymer acts both as a dispersing agent and as an auxiliary agent for spontaneous solidification. In this paper, the development history of spontaneous coagulation casting method is reviewed, the research progress is expounded, the influence factors are summarized, the transform mechanism is analyzed, and the application prospect is prospected.

Key words: Spontaneous coagulation casting; Slurry; Ceramic forming; Gel-casting

湿法成型^[1]是一类重要的陶瓷成型方法, 其特征是实现浆料 (悬浮液) 向湿坯的转变。根据固化方式, 湿法成型主要可以分为两种类型: 一种是通过固液分离的途径获得湿坯, 包括注浆成型^[2]、

收稿日期: 2019-01-09

收到修改稿日期: 2019-05-17

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB0310500); 国家自然科学基金 (51772309)。

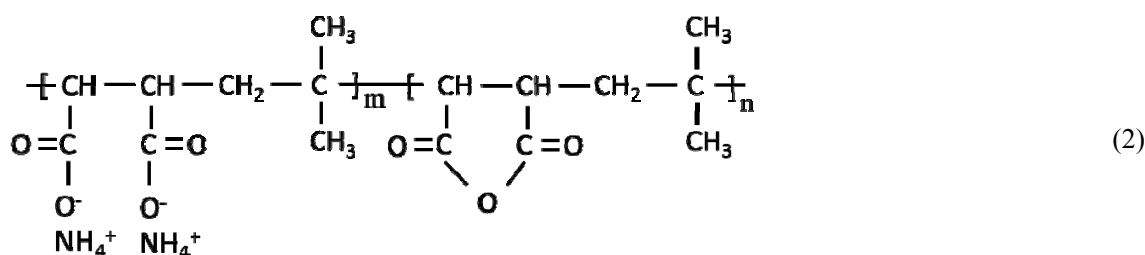
第一作者: 毛小建 (1980 -), 男, 江苏南通人, 研究员。E-mail: maoxiaojian_sic@hotmail.com。

通讯作者: 王士维 (1964 -), 男, 安徽五河人, 研究员。E-mail: swwang51@mail.sic.ac.cn。

Isobam 外观为白色粉末, 是一种碱性水溶性聚合物, 通常是以氢氧化钠、氨和胺的反应物水溶液使用。大量羧酸根在分子中并排排列使得 Isobam 具有优异的分散效果, 这是传统的水溶性聚合物如聚乙烯醇和纤维素衍生物等不具备的。标准型 Isobam 用作具有优异耐热性和硬度的粘合剂。

1.2 铵盐型 PIBM

与常规水溶性聚合物不同, Isobam 通过与碱反应使用。这些碱溶液可以很容易地从低粘度到高粘度以及从酸性到碱性进行调节。Isobam-600 的分子量约为 6000, 是所有规格 Isobam 中分子量最低的。Isobam-600 常用作分散剂和表面活性剂。Isobam-600-AF 是 Isobam-600 的铵盐改性产品, 部分马来酸酐基团与氨水反应形成羧酸铵盐^[14]。Isobam-600-AF 具有较好的水溶性, 其化学式为:



1.3 酰胺-铵盐型 PIBM

Isobam-104 是 Isobam 的酰胺-铵盐类型, 其分子量为 55000 ~ 65000。它具有标准型 Isobam 的特征并且可溶于水, 水溶液的 pH 呈中性。Isobam-104 分子中含有羧酸铵和酰胺基团, 如下式所示:

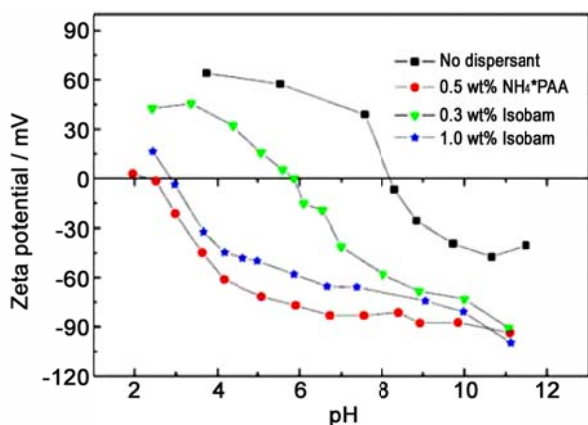
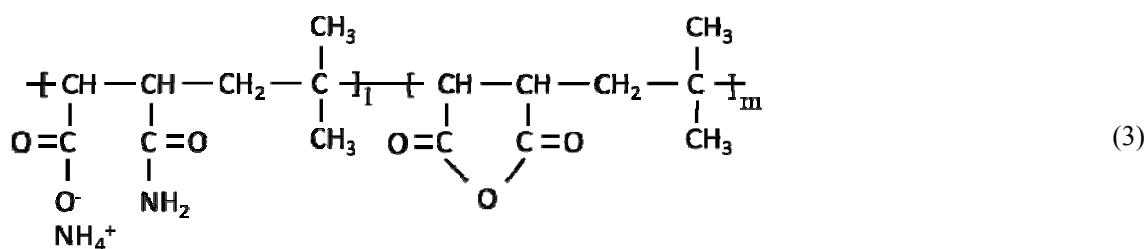


图 2 Isobam 添加量对氧化铝颗粒 Zeta 电位的影响^[13]
Figure 2 Effect of Isobam content on zeta potential of alumina particles^[13]

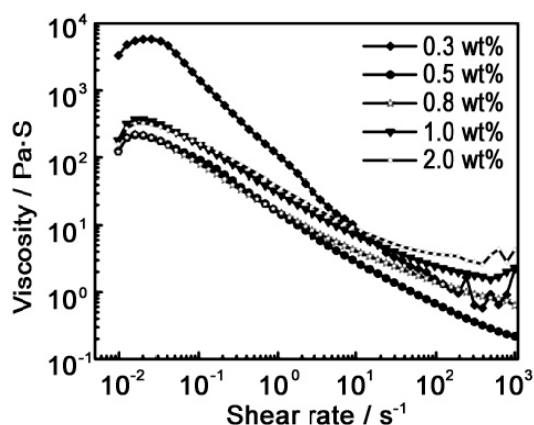


图 3 Isobam-104 加入量对氧化铝浆料流变性影响^[15]
Figure 3 Viscosity of alumina slurries versus Isobam-104 content^[15]

2 基于 Isobam 的浆料及其凝固行为

2.1 浆料的流变性

与常用的分散剂聚丙烯酸铵类似, Isobam 分子结构中含有大量 $-\text{COO}^-$ 基团, 能够使得氧化铝颗粒表面带负电荷。

杨燕等人^[13,15]研究了 Isobam-104 对氧化铝陶瓷浆料的分散效果。如图 2 所示, 在 Isobam-104 水溶液中氧化铝颗粒的表面负电荷数量增多, 等电点对应的 pH 值减小。图 3 是浆料的流变性随 Isobam 含量的变化关系, 可以看出随着 Isobam-104 加入量的增加, 浆料粘度减小, 然后略有增加。这一变化规律与常规的陶瓷分散剂对浆料流变性的影响相似^[16]。

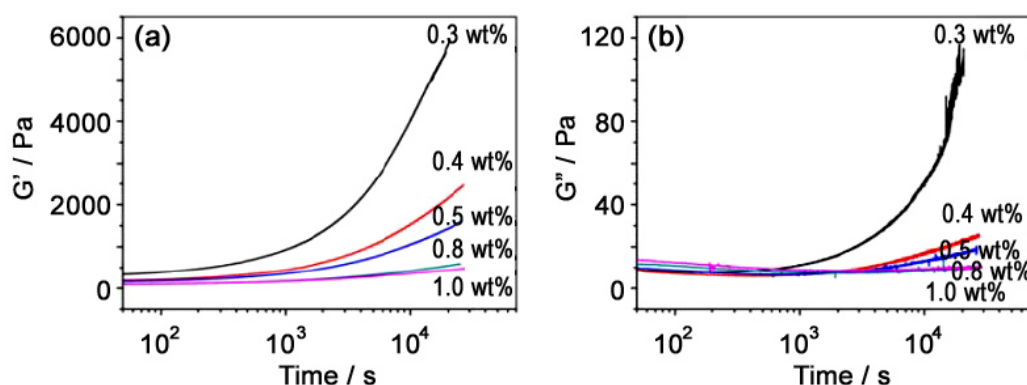


图 4 Isobam 含量对氧化铝浆料 (50 vol%) 的 (a) 储能模量和 (b) 耗能模量的影响^[13]
Figure 4 Effect of Isobam content on the evolution of (a) storage modulus and (b) loss modulus of alumina slurries (50 vol%)^[13]

2.2 凝固行为

2.2.1 Isobam 含量的影响

含有适量 Isobam 的水基陶瓷浆料在静置的过程中会发生凝固现象。这种固化过程比一般的注凝成型缓慢, 通常可以以小时为单位衡量变化的过程。整个凝固过程需要 10 h 以上。如图 4 所示, 杨燕等人的研究^[13]表明, Isobam 使用量越少, 浆料固化过程的储能模量和耗能模量就越大。可以判断浆料固化不是因 Isobam 分子间形成交联网络, 更可能的原因是浆料发生某种絮凝作用。

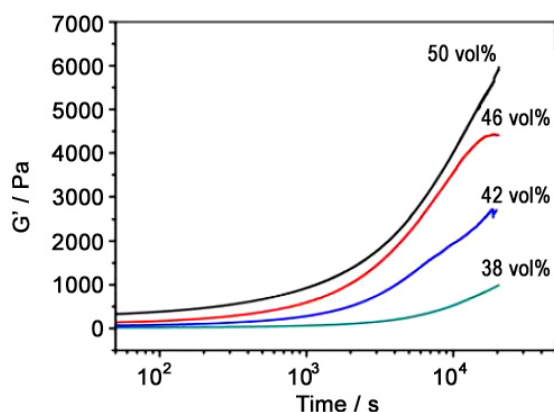


图 5 不同固含量氧化铝浆料的储能模量随时间变化规律 (Isobam 含量 0.3 wt%)^[13]

Figure 5 Variation of storage modulus for alumina slurries with different solids (Isobam content: 0.3 wt%)^[13]

Isobam 作为分散剂的用量越大, 浆料的稳定性越好, 越难以发生凝固。因此, 在研究自发凝固成型工艺时, Isobam 的用量需要考虑浆料的粘度和凝固过程的平衡, 既保持良好的流动性又能够获得较好的凝固强度。

2.2.2 固含量的影响

图 5 是不同固含量浆料在凝固过程中储能模量随时间的变化规律。起始阶段, 浆料均处于流体状态, 储能模量都非常小。随着时间增加, 在 2000 s 左右储能模量开始快速增长, 并且浆

料的固含量越大, 储能模量增长越快。因此可以推测固相颗粒对凝固过程发挥重要作用, 这些分散的颗粒与吸附在其表面的 Isobam 分子链共同参与凝固过程。这一点与一般意义上的注凝成型不同, 后者是利用某种三维的网络形成水凝胶使得浆料凝固, 而无须固相颗粒参与。

2.2.3 不同规格 Isobam 的影响规律

Isobam 作为一类高分子化合物, 其分子量、改性方式等会影响到 Isobam 的性能。Sun 等人^[17]研究了 Isobam-600-AF、Isobam-104 及其混合物对氧化铝浆料流变行为的影响。从图 6 可以看出, Isobam-600-AF 具有更好的分散性, 原因是 Isobam-600-AF 具有最小的分子链长。图 7 显示 Isobam-104 能够使得浆料固化过程中的储能模量快速增加, 即 Isobam-104 具有更好的固化性能。Sun 等人同时还建议采用 Isobam-600-AF 与 Isobam-104 两者按照 2:1 的方式混合, 这样既能保证良好的流动性又能获得更好的固化性能。另外, 作者也比较了相同分子量的 Isobam-104 和 Isobam-104-WS 对自发凝固成型效果的影响。其中 Isobam-104-WS 是标准型 Isobam 的铵盐改性物, 没有酰胺基团存在。从图 8 可以看出两种浆料的流变性相似, 说明两者具有相似的分散性能。但是,

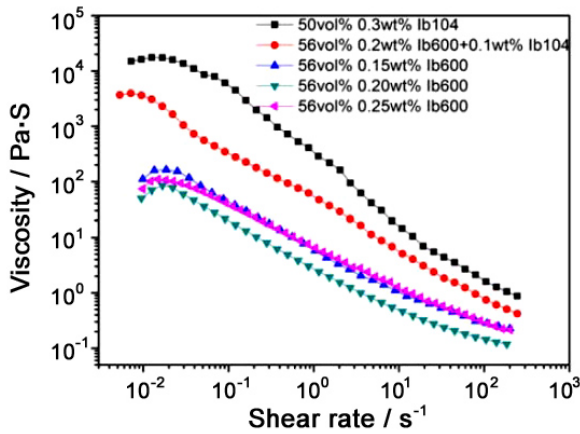


图 6 不同 Isobam 类型及其用量对氧化铝浆料流变性的影响^[17]

Figure 6 Influence of Isobam type and content on the rheology of alumina slurries^[17]

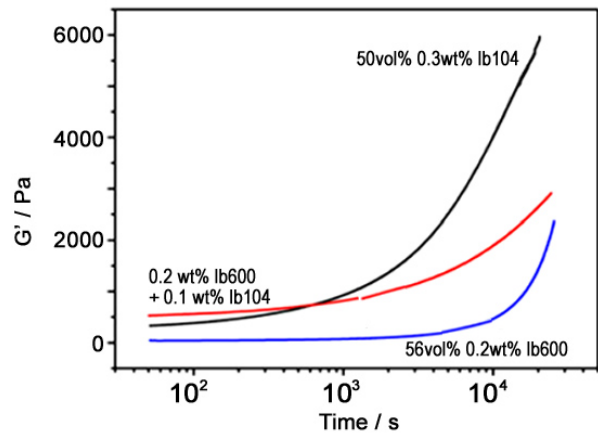


图 7 不同 Isobam 类型及其用量对氧化铝浆料储能模量的影响^[17]

Figure 7 Variation of storage modulus for the slurries with different Isobam types and contents^[17]

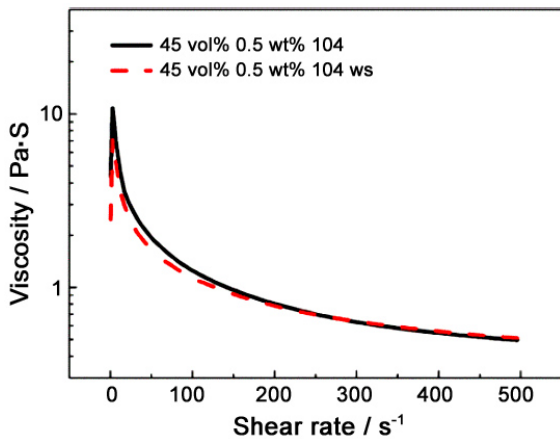


图 8 不同类型 Isobam 对氧化铝浆料粘度的影响
Figure 8 Influence of Isobam type on the rheology of alumina slurries

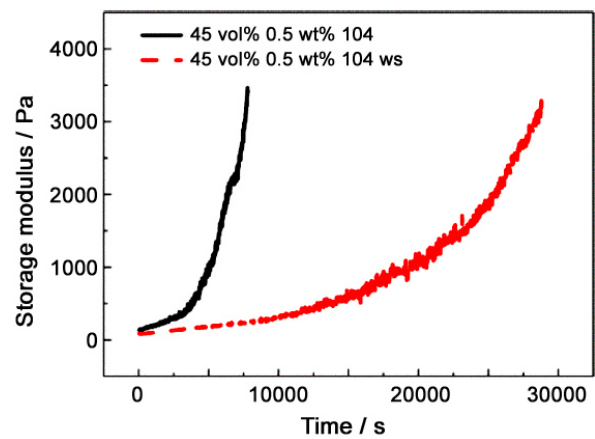


图 9 不同类型 Isobam 对氧化铝浆料储能模量的影响
Figure 9 Influence of Isobam type on the storage modulus variation of alumina slurries

两者对浆料的固化性能存在差异明显。如图 9 所示, 固含量同为 45vol%、添加量同为 0.5 wt% 的浆料, 添加 Isobam-104 的浆料储能模量增加速度显著快于 Isobam-104-WS。原因可能是 Isobam-104-WS 改性物中含有羧酸铵基团, 而 Isobam-104 除了含有羧酸铵还含有酰胺基团。因此, 推测酰胺基团是影响浆料凝固的重要因素。

2.2.4 Isobam 水溶液放置时间的影响

我们研究了 Isobam-104 水溶液放置时间对浆料性能的影响, 即将 Isobam 水溶液放置一段时间后再加入陶瓷粉配制浆料。由图 10 和图 11 可以看出, Isobam-104 水溶液放置时间对浆料的流变性没有明显影响, 但是对浆料静置时储能模量的变化有着明显的影响。如图 11 所示, 使用放置 24 h 后的 Isobam-104 水溶液配置的浆料, 其储能模量随时间增长缓慢, 也就是说放置后的 Isobam-104 水溶液固化性能变差。这期间可能的原因是导致浆料凝固的某种变化因素在水溶液放置过程中已经发生。这种变化预先发生后, 导致浆料凝固所需的作用变弱, 但并没有改变 Isobam 分子的整体电荷, 因此 Isobam 的分散性能没有发生变化。

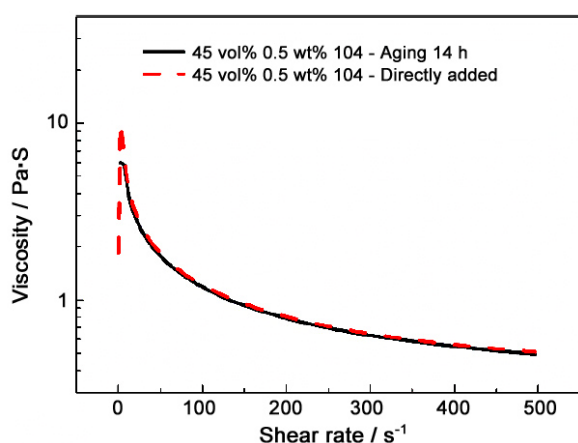


图 10 Isobam 溶液静置时间对氧化铝浆料粘度的影响
Figure 10 Setting time of Isobam solution on the rheology of alumina slurries

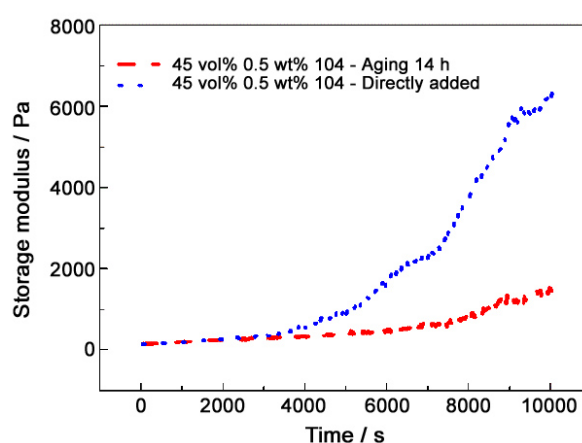


图 11 Isobam 溶液静置时间对氧化铝浆料储能模量的影响
Figure 11 Setting time of Isobam solution on the storage modulus of alumina slurries

2.2.5 高价反离子的影响

彭翔^[18]研究了添加高价离子对氧化铝浆料凝固过程的影响。图 12 是添加不同浓度 Mg^{2+} 离子的氧化铝浆料在固化过程中储能模量的变化情况。随着 Mg^{2+} 浓度增加, 储能模量增长速度明显加快, 这说明 Mg^{2+} 离子能促进自发凝固成型进程。

类似地, 我们也研究了含有不同价态电解质对浆料流变性及凝固过程的影响规律。从图 13 可以看出, 加入电解质后浆料的粘度增加, 并且阳离子价态越高浆料的粘度越大。可能的原因是, Isobam 分子中并排的两个羧酸根与高价离子形成络合结构, 使得 Isobam 分子电负性减弱, 导

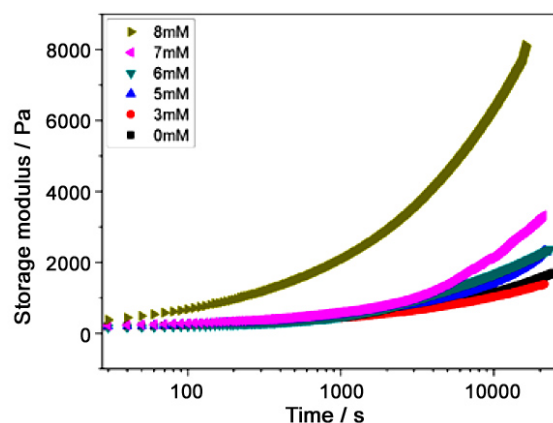


图 12 不同镁离子浓度对浆料储能模量影响关系^[18]
Figure 12 Effect of Mg^{2+} content on the storage modulus of alumina slurries^[18]

致颗粒表面的电荷排斥力减小。图 14 是浆料凝固过程中储能模量随时间的变化规律。显然, 阳离子价态越高, 储能模量增加越快, 说明高价离子有利于浆料的凝固。这一规律与杨金龙等人^[19]利用高价反离子发展直接凝固成型的研究结果类似。根据 Schulze-Hardy 电价规则^[20]: 当加入电解质发生聚沉时, 引起溶胶聚沉的是与胶体粒子带电符号相反的离子, 即反离子。电解质的临界聚沉浓度与其反离子价态的六次方成反比。反离子的价态越高, 其聚沉能力越强。

舒夏等人^[21]研究了掺有 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷浆料自发凝固成型过程, 其中 AlN 颗粒预先经过抗水化处理。从图 15 可以看出, 如果添加的 Y_2O_3 颗粒未经过抗水化处理, 则浆料的储能模量增加速度远远快于经过抗水化处理的 Y_2O_3 颗粒。原因是没有包裹的 Y_2O_3 颗粒在水中缓慢溶解并发生水解反应, 释放出三价 Y^{3+} 离子。 Y^{3+} 离子的释放导致浆料的稳定性变差, 促进了自发凝固的进程。

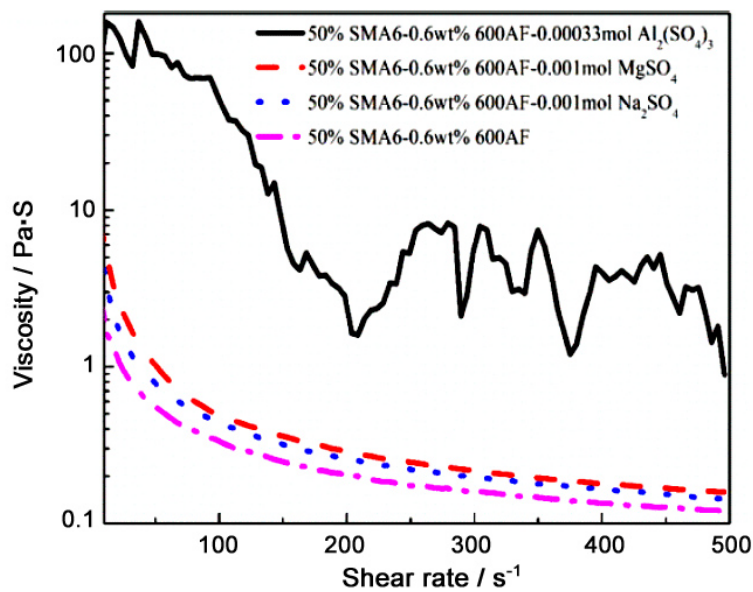


图 13 添加不同正离子对氧化铝浆料流变性的影响
Figure 13 Effect of electrolyte type on the rheology of alumina slurries

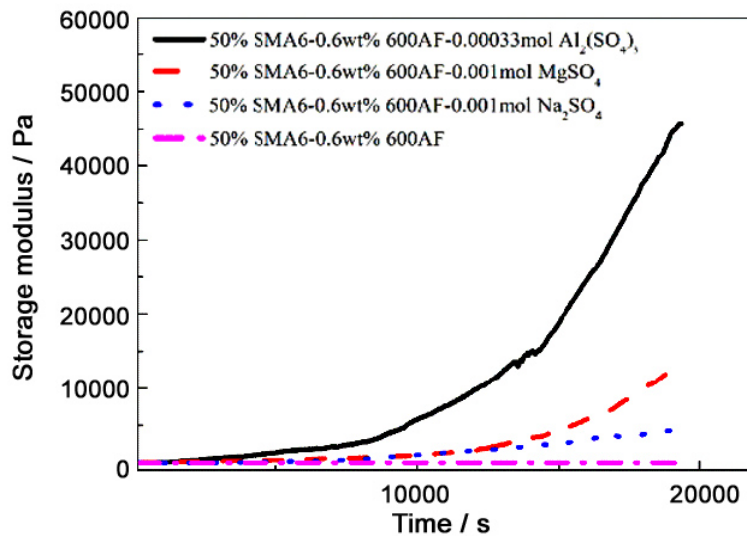


图 14 添加不同正离子对浆料储能模量的影响
Figure 14 Effect of cation type on the storage modulus of alumina slurries

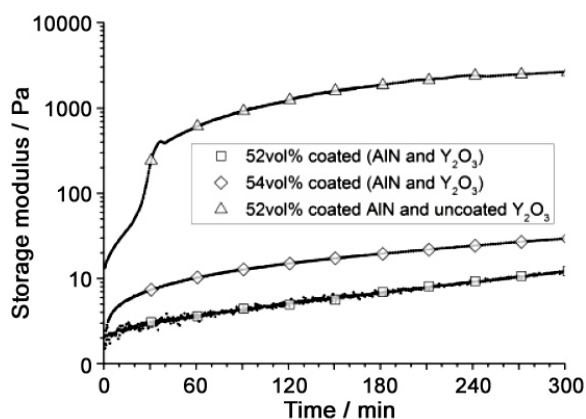


图 15 不同 AlN 浆料的储能模量随时间变化曲线^[21]
Figure 15 Evolution of storage modulus for different AlN slurries^[21]

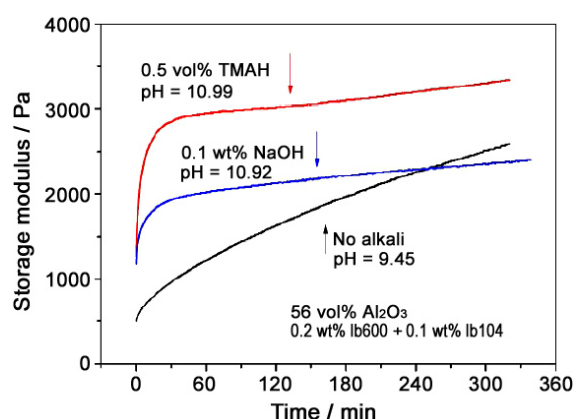


图 16 碱对氧化铝浆料储能模量的影响规律^[22]
Figure 16 Effect of alkali on the storage modulus of alumina slurries^[22]

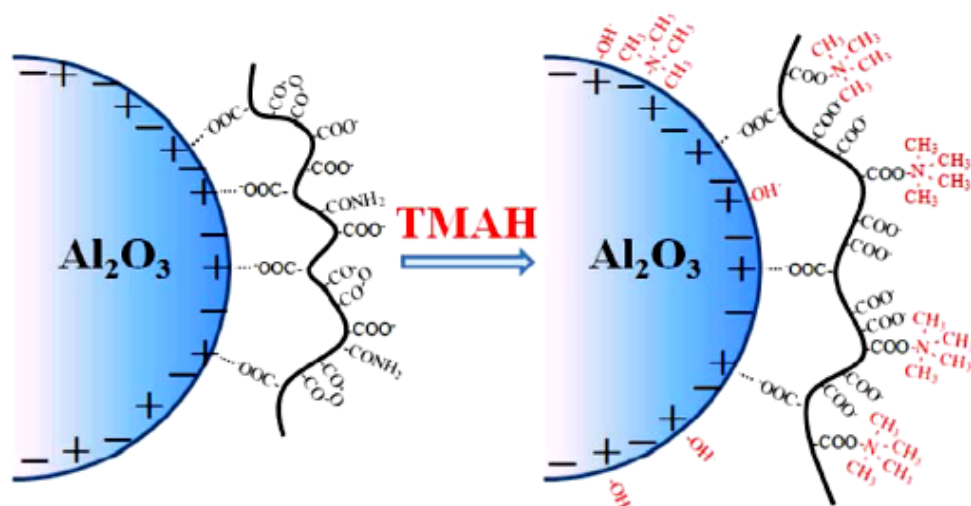


图 17 TMAH 对氧化铝颗粒分散的作用机制^[22]
Figure 17 Mechanism molding of TMAH on alumina particle dispersion^[22]

2.2.6 不同碱的影响

Zhang 等人^[22]研究了添加四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和氢氧化钠 (NaOH) 对氧化铝浆料自发凝固成型过程的影响。从图 16 中可以看出,原本基于 Isobam 的浆料在凝固时储能模量随时间基本呈现出线性缓慢增加的过程。添加了 NaOH 的浆料在初始阶段储能模量较快增长,而添加 TMAH 的浆料储能模量在初始阶段急剧增加,然后增加缓慢。可见,添加 NaOH 及 TMAH 可以大大缩短自发凝固成型所需时间。

添加 TMAH 的浆料具有更高的储能模量,可能的原因如图 17 所示^[22]:水溶液中的四甲基铵离子能够与 Isobam 中的部分 NH_4^+ 离子发生置换反应,而四甲基铵离子携带的四个甲基使得 Isobam 分子疏水性显著增强。这些疏水性的片段倾向于聚集在一起,通过范德华力将不同的 Isobam 分子连接在一起。

2.2.7 温度的影响

孙怡^[23]研究了温度对自发凝固成型进程的影响规律。如图 18 所示,随着温度升高,浆料储能模量的增加速度急速增强。可见,温度是促进自发凝固成型的重要影响因素。因此,可以通过调节温

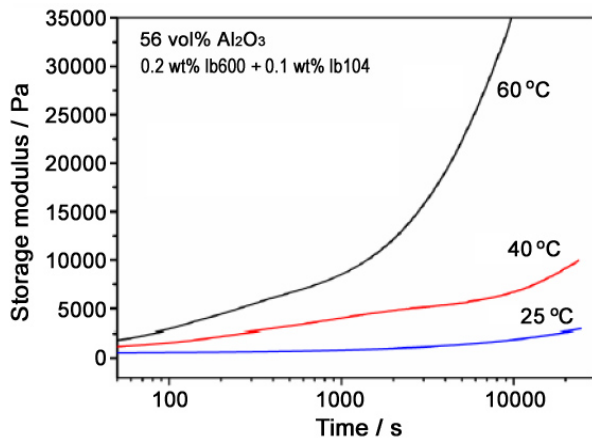


图 18 温度对氧化铝浆料储能模量的影响^[23]
Figure 18 Influence of temperature on the storage modulus of alumina slurries^[23]

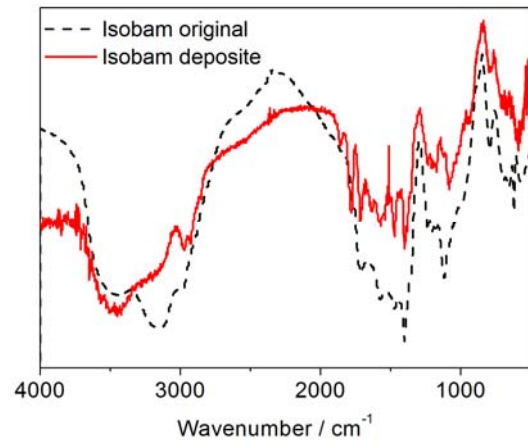


图 19 Isobam-02K-AF 的红外吸收曲线
Figure 19 Infrared transmission of original and deposite Isobam-02K-AF powder

度控制自发凝固成型的进程。一般情况下, 温度增加会促进化学变化的动力学进程。

3 自发凝固机理分析

到目前为止, 还没有足够确切的证据证明自发凝固成型过程中的物理化学变化机制。但是, 根据已有的工作我们仍然可以给出合理的解释。研究结果证实, 如果增加 Isobam 用量, 凝固过程的储能模量增幅反而变得缓慢, 如图 4 (a) 所示, 即不利于自发凝固成型。这一规律与一般注凝成型机理不同, 后者是利用单体水溶液的凝胶化形成水凝胶而固定粉体颗粒获得素坯, 随着有机物用量增加其凝固的进程加速, 储能模量也增加更快。

自发凝固成型的凝固过程需要粉体的参与, 固含量越高凝固越快, 如图 5 所示, 这一点与 DCC 工艺特性^[10]相似。而不同的地方在于, DCC 是通过某种条件的变化改变陶瓷颗粒表面的双电层厚度和电动电位使得稳定的浆料发生凝固而获得素坯; 自发凝固成型则是 Isobam 分子与水和陶瓷颗粒的共同作用下浆料发生凝固的过程。从图 9 可以判断, Isobam 分子在水溶液中发生了缓慢的变化, 这个变化应该是自发凝固成型的关键机制所在。

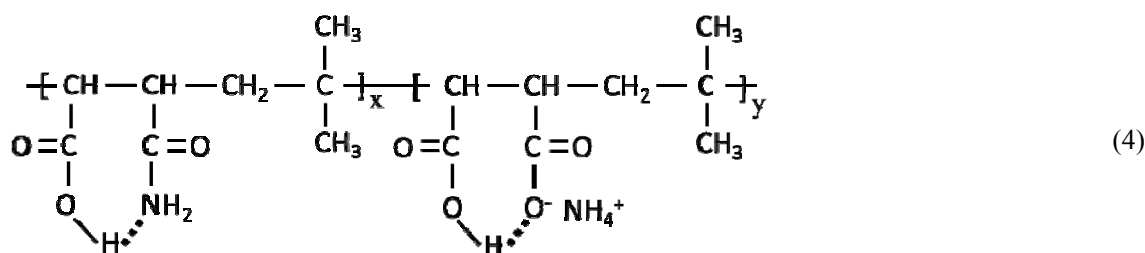
3.1 凝固周期中的变化过程

Isobam 在添加到浆料中时存在溶解吸附的过程, 这些变化在浆料混合阶段已经完成, 不会在静置凝固时发生。Isobam 中存在马来酸酐基团, 在浆料配置过程中会发生水解形成羧酸。图 19 给出了 Isobam-02K-AF 的红外吸收光谱。可以看出, 随着 Isobam 的溶解, 酸酐的特征双峰 1720 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 转变为一个吸收峰, 说明其水解反应能够在较短时间完成。

3.2 铵根离子迁移引起疏水作用机制

溶解在浆料中的 Isobam 分子会在水中逐渐舒展开来, 这种变化需要较长的时间。此外, 自发凝固成型所使用的 Isobam 均为改性后的产品, 其中的羧酸铵基团能够发生电离, 电离后的 NH_4^+ 离子能够与不同位置的 $-\text{COO}^-$ 结合, 最终的结果是 NH_4^+ 基团的位置发生变化。这种变化随着 Isobam 分子链的舒展陆续进行, 所导致的结果是 Isobam 分子链亲水疏水情况发生变化。这样, 疏水性的分子链段相互聚集, 形成范德华力结合, 从而导致浆料发生凝固。此外, 酰胺基团能够与相邻的羧酸

通过氢键形成七元环的稳定结构。这样就能够促进本来相邻位置的羧酸铵电离，电离出的 NH_4^+ 基团可与水解的马来酸酐基团结合发生位置转移，如式 (4) 所示：



由于 NH_4^+ 电离程度非常弱，这种 NH_4^+ 位置变化引起的亲疏水性变化需要很长时间，可能是自发凝固成型的主要机制。

如果预先将 Isobam 溶解在水中，则上述变化能够在水溶液中预先进行。由于 Isobam 分子链的电荷不发生改变，这种 NH_4^+ 位置转移不改变其分散性。但是，由于在水溶液中已经发生 NH_4^+ 位置变化，导致部分 Isobam 分子发生疏水性聚集，形成 Isobam 分子团簇。这些 Isobam 分子将以团簇的形式吸附于颗粒表面，使得凝固阶段的 Isobam 分子间作用力减弱。从而，预先溶解的 Isobam 溶液的自发凝固性能减弱，如图 11 所示。

随着温度升高，羧酸铵的电离程度增加，位置转移的速度变快，因此自发凝固成型进程加快，与实验结果 (图 18) 吻合。此外，球磨混料使得浆料温度升高，部分 NH_4^+ 以氨气的形式挥发，使得 Isobam 分子中羧酸铵基团减少，亲水性变弱，这也是浆料固化的诱因之一。

四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的加入能够使得自发凝固成型在更短的时间内完成 (如图 16 所示)，在一定程度上可以理解为改变了原来的自发凝固成型进程甚至是变化机制。因为四甲基氢氧化铵能够与水解后的马来酸酐发生中和反应，形成马来酸基团的四甲基铵盐，如图 17 所示。四个甲基的引入使得 Isobam 分子链的疏水性发生显著改变，Isobam 分子间由于疏水性导致的范德华力增加，因此凝固进程远远快于自发凝固过程。

3.3 粉体离子析出的作用机制

我们发现，高价正离子也是促进自发凝固进程的有效因素。舒夏等人^[21]研究了 Y_2O_3 对 AlN 陶瓷自发凝固成型的影响，显然未经处理的 Y_2O_3 颗粒在浆料中与水反应游离出的 Y^{3+} 离子能够促进自发凝固成型进程。由于高价正离子能够与并排的羧酸根发生络合作用，使得 Isobam 疏水性增强，这种促进作用符合疏水聚集的机理分析。当然，高价离子还能诱发絮凝作用，导致浆料的分散性发生变化，表现的结果是浆料粘度增加，如图 13 所示。Schulze-Hardy 电价规则认为电解质的临界聚沉浓度与其反离子价态的六次方成反比，反离子的价态越高，其聚沉能力越强。

我们发现不同粉体的自发凝固成型过程存在显著差异。基于上述分析，我们认为陶瓷粉体中缓慢水解释放出的离子 (包括杂质离子) 应该是 Isobam 发生自发凝固作用的另一个可能机制。杨金龙等人^[24]的研究发现氧化铝颗粒等电点对应的 pH 值随时间的延长从 5.6 缓慢增加到 9.2 (图 20)，认为氧化铝的等电点随水合程度变化。在酸性浆料中，氧化铝的 Zeta 电位需要球磨时间长达 160 h 才能趋于稳定。而在碱性浆料中，氧化铝的 Zeta 电位几乎不随时间变化。杨金龙等人认为这是氧化铝颗粒表面的水合作用速度引起的。

通常，陶瓷颗粒表面水合作用的程度太弱，往往被忽视。但是，这种水合作用会对自发凝固成型过程中产生重要影响 (甚至是本质性影响)。陶瓷颗粒表面的水合作用形成氢氧化物，游离出的高

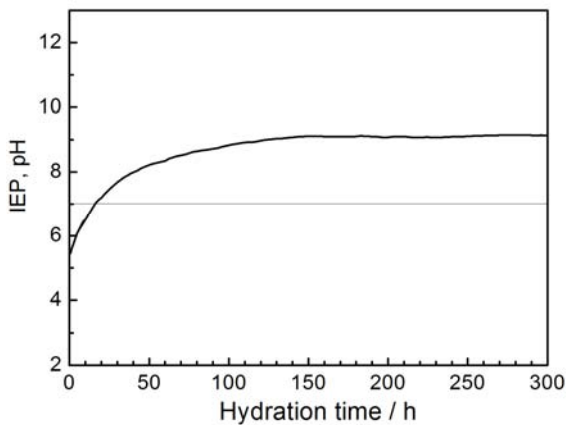


图 20 氧化铝的等电点随时间的变化曲线^[24]
Figure 20 Zeta potential of alumina vs time^[24]

价正离子导致原本稳定的浆料体系发生絮凝作用。不同粉体颗粒表面的水合程度不同, 因此对 Isobam 作为分散剂的用量也有所影响。在自发凝固成型浆料体系中, 随着高价离子的缓慢电离, 浆料发生絮凝作用逐渐失去流动性, 发生自发凝固。起初这种变化在剪切应力作用下会发生可逆变化, 即重新获得流动性, 这种特性与直接凝固成型相似。

Peter 等人^[25]研究了氧化铝颗粒在水中的表面状态, 认为其完全水化后的表面结构是由一层氧原子层覆盖在压缩的双铝原子层上。这种结构介于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 之间。在这个氧原子层外还有一层半有序的氧原子层, 被认为是吸附

水导致的。而未水化的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面最外层是由铝原子层构成的。由此, 可以认为氧化铝颗粒在浆料中缓慢反应形成水解层, 这与杨金龙等人发现的 Zeta 电位随时间变化的结果相吻合。因此, 这种表面水解作用能够缓慢地释放出三价 Al^{3+} 离子, 进而改变浆料的稳定性形成自发凝固现象。这也很容易解释为什么 Isobam 用量增加, 浆料的储能模量反而变化缓慢。因为, 更多的 Isobam 能够保持浆料的稳定性, 而不受游离出的 Al^{3+} 离子影响, 发生絮凝现象。

4 自发凝固成型素坯的特性

4.1 脱水收缩

彭翔等人^[18]研究发现, 自发凝固成型的湿坯在密封静置过程中会发生脱水收缩现象, 即湿坯的体积发生收缩, 部分水分被排出, 如图 21 所示。图 22 显示了脱水速度与固含量的关系。显然固含量越低, 脱水速度和脱水量越高。因为固含量减小后, 颗粒间间距变大, 坯体有更大的收缩空间。

图 23 比较了自发凝固成型以及注凝成型分别获得的湿坯脱水收缩过程。显然, 注凝成型坯体具有较小的脱水收缩量。该体系中陶瓷颗粒间的水溶液形成了水凝胶, 水分子处于亲水性三维高分子

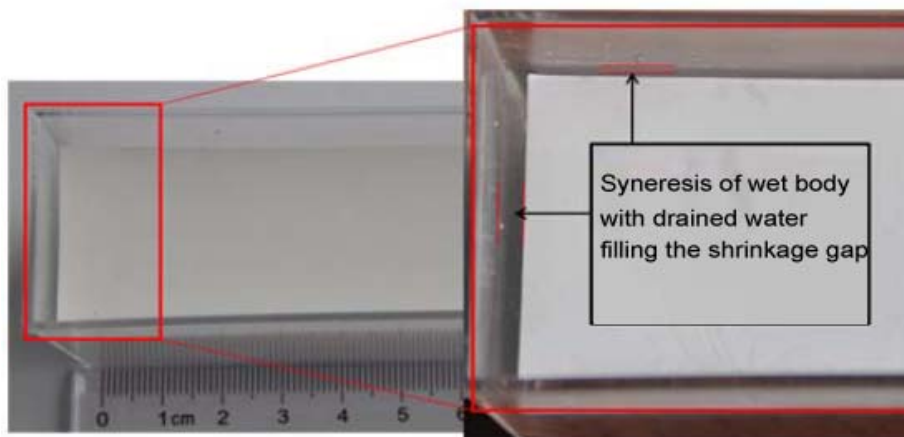


图 21 氧化铝湿坯脱水收缩照片^[18]
Figure 21 Syneresis of alumina wet body^[18]

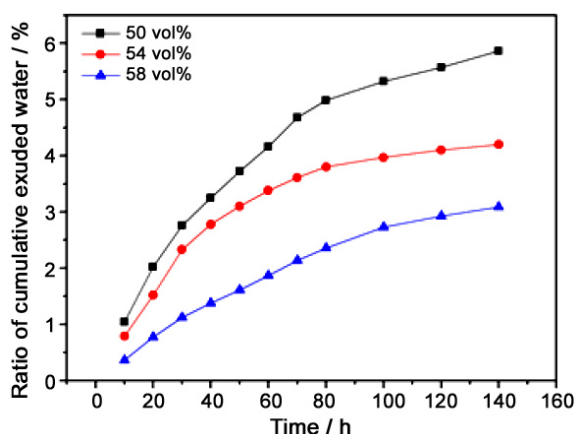


图 22 不同固含量的氧化铝湿坯的脱水收缩曲线^[18]
Figure 22 Exuded water content during sintering for alumina bodies with different solids^[18]

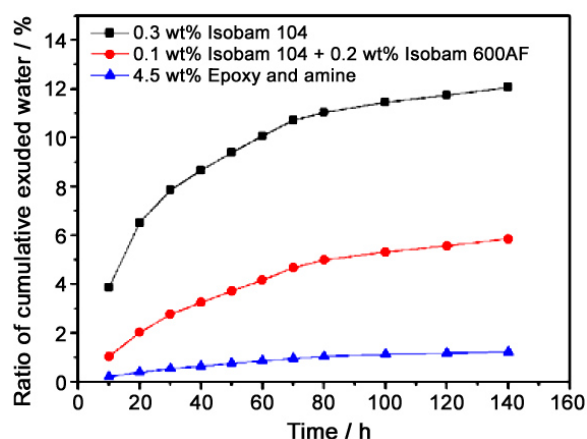


图 23 不同添加剂的氧化铝湿坯的脱水收缩曲线^[18]
Figure 23 Syneresis behavior of wet aluminabodies with different consolidation reagents^[18]

网络中，不易排出。而 Isobam 分子链中有较多的非极性基团，表现出一定的疏水性；同时自发凝固成型过程也没有形成稳定三维高分子网络，因此更容易将湿坯中的水分排出。此外，使用 Isobam-104 得到的素坯比使用混合有 Isobam-600-AF 的湿坯表现出更强的脱水性。可能的原因是 Isobam-104 中存在的酰胺基团比 Isobam-600-AF 中的羧酸铵基团具有更强的疏水性，疏水基团聚集作用更强，促进了脱水过程。脱水收缩能够减少后期干燥过程中的水分蒸发量，对湿坯干燥有利。

4.2 干燥

彭翔^[18]研究了自发凝固成型获得的素坯的干燥行为。从图 24 可以看出，相比于注凝成型的素坯，自发凝固成型的素坯在干燥过程中变形量小。因为自发凝固成型素坯中，陶瓷颗粒间不是通过三维的高分子网络结合在一起，而是通过范德华力作用；素坯有一定的塑性，因此可以通过塑性变形释放干燥过程中的应力。此外，脱水收缩过程中，自发凝固成型的湿坯比注凝成型的湿坯有更大的脱水量和收缩量，减小了干燥过程中的收缩量，有利于减小变形。因此，自发凝固成型技术能够有效解决湿法成型素坯的干燥变形问题。

图 25 是自发凝固成型素坯干燥过程中残余水含量的变化过程^[18]。可以看出，干燥分为两个阶段，第一阶段呈恒定的速度失水，第二阶段失水较慢。这是因为第一阶段主要是表面扩散，失水速度恒定。第二阶段中液面降到颗粒坯体内部，水分主要是由孔隙中往外蒸发扩散，干燥速度变慢。

4.3 排胶

自发凝固成型与注凝成型的显著差异是前者无需大量的有机物形成水凝胶网络，Isobam 用量很小，能够很容易通过素烧的方法排除有机

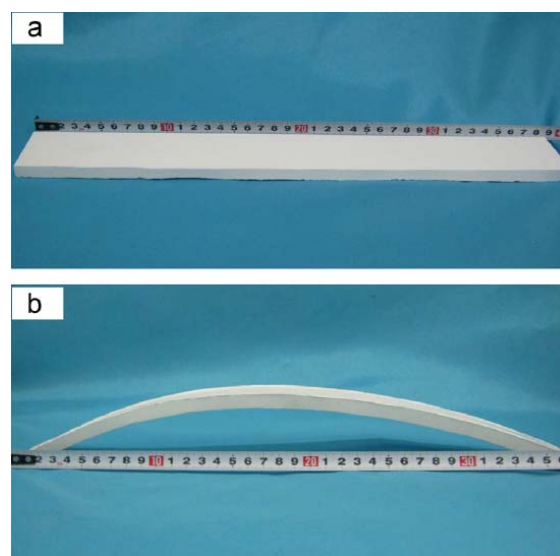


图 24 (a) 自发凝固成型和 (b) 注凝成型获得的氧化铝湿坯干燥变形^[18]

Figure 24 Deformations of wet alumina bodies fabricated by (a) SCC and (b) gel-casting^[18]

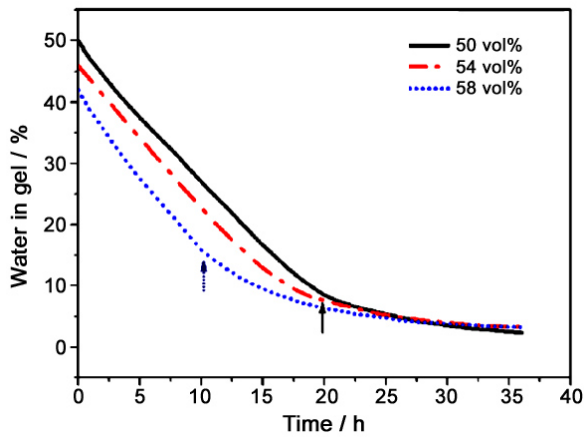


图 25 不同固含量氧化铝湿坯含水量变化规律^[18]
Figure 25 Volume fraction of residual water in wet alumina bodies^[18]

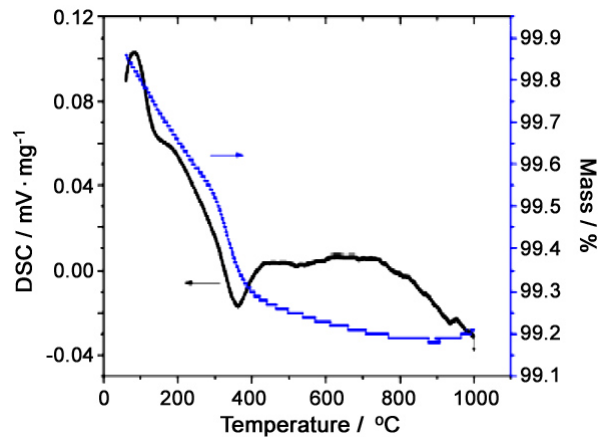


图 26 自发凝固成型氧化铝素坯的 TG-DSC 曲线^[18]
Figure 26 TG-DSC curves of alumina green body fabricated by SCC^[18]



图 27 球形素坯内外温度测量示意图^[18]
Figure 27 Diagram of thermocouple setting in alumina sphere^[18]

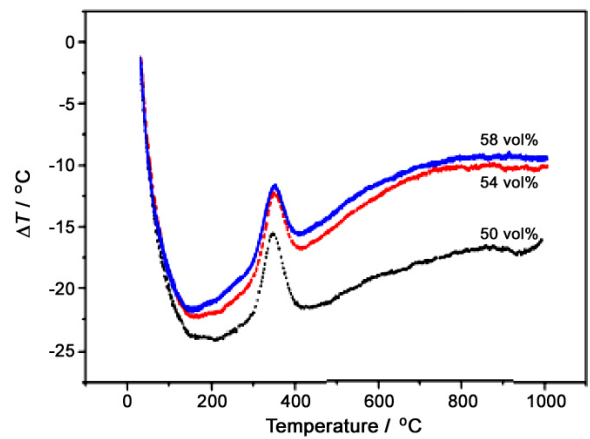


图 28 排胶过程球形素坯内外温差^[18]
Figure 28 Temperature difference for alumina spheres during debinding^[18]

物。彭翔^[18]研究了自发凝固成型氧化铝素坯的热行为, 如图 26 所示。素坯在煅烧过程中的失重主要发生在室温至 400°C 之间, 在 350°C 左右有一个明显的放热峰, 说明 Isobam 在空气中受热氧化, 并在 350°C 附近剧烈氧化。

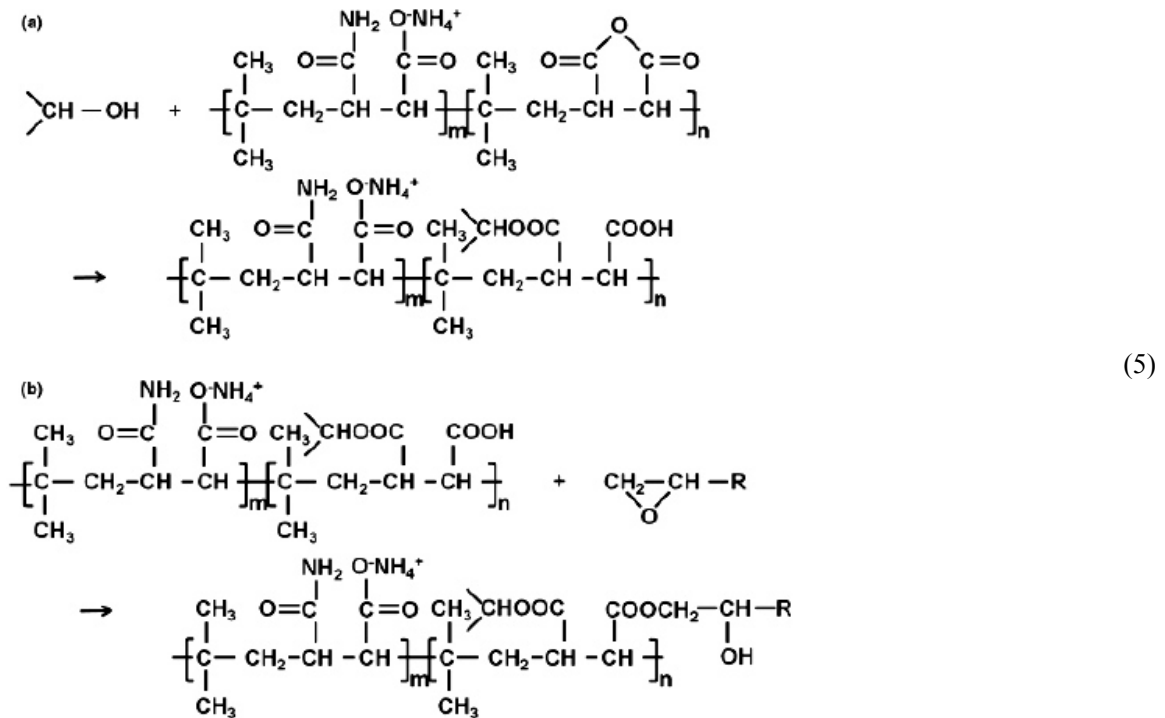
为了研究大尺寸样品排胶过程的特性 (尤其是坯体内外差异), 彭翔^[18]设计了带有测温小孔的球形素坯 (如图 27 所示), 其直径为 70 mm。在素烧过程中将热电偶放置于球体的中心和表层测量温度的变化规律。测试结果如图 28 所示, 开始加热后表面温度迅速升高, 高于中心温度, 这是因为加热过程是热量由外向内的传递过程, 传热过程需要时间, 因此表面温度高于内部温度。在 350°C 附近表面与内部之间的温差减小, 这是因为 Isobam 氧化放热并且内部的热量不易损失导致的。400°C 以后, 内外温差变化平缓。因此, 在大样品预烧过程中, 要注意控制 300°C ~ 400°C 之间的升温速度, 减少温度急剧变化引起的热应力破坏。

彭翔^[18]对比了自发凝固成型素坯与注凝成型素坯的热行为差异。由于注凝成型素坯中含有更多的有机物, 在氧化放热过程中会出现内部温度高于表面温度的情况, 原因是有机物在内部氧化放热难以扩散。这种内外温度的变化容易产生热应力, 导致素坯开裂。

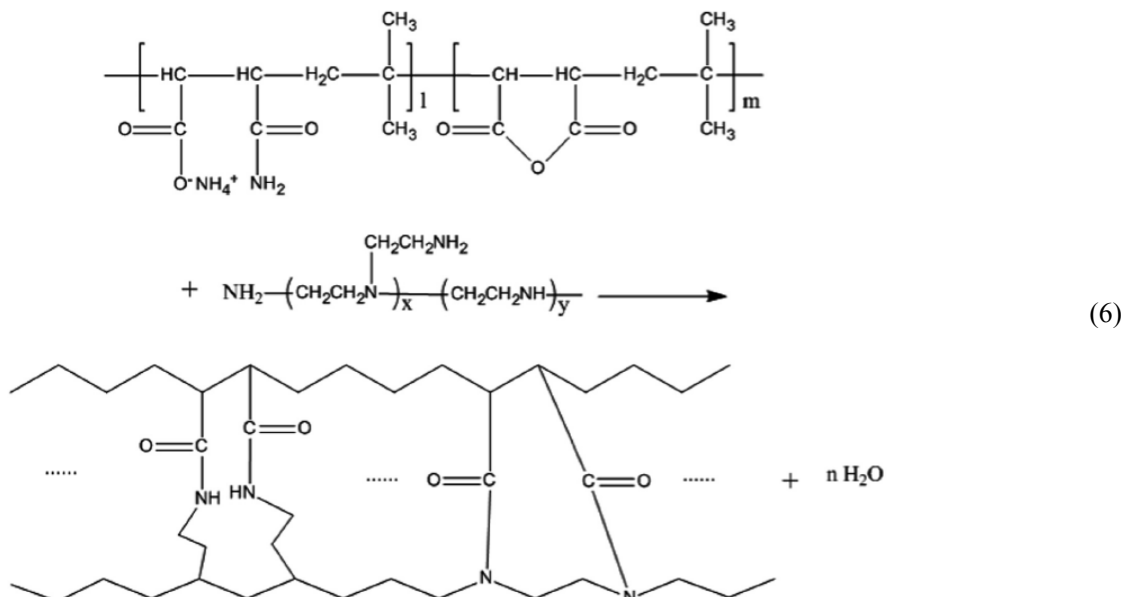
5 Isobam 与其它试剂联合作用

5.1 基于 Isobam 的注凝成型

由于 Isobam 中存在马来酸酐活性基团, 能够与其它活性物质发生反应, 形成三维网络从而固化陶瓷浆料。Sun 等人^[26]采用 Isobam 与环氧稀释剂 (乙二醇缩水甘油醚) 作为添加物, 通过环氧基与羧基的酯化反应形成三维网络固化陶瓷浆料。由于三维高分子网络的形成, 这种方法与注凝成型相似, 具有较强的素坯强度和刚度。反应机理如式 (5) 所示:



Wang 等人^[27]采用 Isobam-110 和聚乙烯亚胺 (PEI) 作为添加剂开发了新的注凝成型方法制备莫来石陶瓷。其原理是马来酸酐基与亚胺基发生反应形成酰胺。基于上述反应的动力学过程, 浆料的凝固在 60°C 下 2 h 即可完成。反应机理如式 (6) 所示:



Su 等人^[28,29]将 Isobam-104 加入到传统的基于丙烯酰胺单体的注凝成型体系中, 同时作为分散剂和凝固剂, 制备了 B₄C 陶瓷。

5.2 Isobam 与其它分散剂共用

Lu 等人^[30]利用 Isobam 自发凝固成型技术制备氧化铝陶瓷时, 在浆料中加入了柠檬酸铵 (TAC) 作为分散剂, 能有效降低浆料的粘度, 从而提高浆料中的固含量。Zhang 等人^[31]在自发凝固成型制备 YAG 陶瓷素坯过程中在浆料中也添加了 0.1 wt% ~ 0.5 wt% 的柠檬酸铵, 浆料粘度显著减小, 进而可以提高浆料的固含量。

6 自发凝固成型技术的应用

自从自发凝固成型技术问世以来, 国内的清华大学、武汉科技大学、四川大学、电子科技大学、北京航天材料与工艺研究所、北京航空航天大学、江苏师范大学、中国工程物理研究院以及国外的美国陆军实验室、美国 Alfred 大学、美国东北大学和伊朗设拉子理工大学等^[32-39]近 20 家研究机构和课题组采用该方法开展了多种先进陶瓷的制备研究。

Zhang 等人^[40]将该方法用于镁铝尖晶石透明陶瓷的成型。其中优化的 Isobam 的用量是 0.7wt%, 主要原因是所用尖晶石粉体比表面积为 18.9 m²/g, 需要更多的 Isobam 吸附在尖晶石颗粒表面。Yao 等人^[41]使用氧化铝和氧化钇为原料制备 YAG 透明陶瓷。由于 Y₂O₃ 易发生水合反应促发自发凝固进程, 因此 Yao 将浆料的 pH 值调节到 9, 并且在混料阶段使用了 25°C 水浴。即使如此, 该体系在凝固过程中储能模量快速增大, 佐证了颗粒表面水解作用是 Isobam 自发凝固成型的重要机制之一。

上海硅酸盐研究所将自发凝固成型方法成功应用于透明氧化铝^[42]、氧化钇^[43]等透明陶瓷的成型, 说明该方法能够获得高品质素坯, 满足透明陶瓷的成型需要, 烧结后的样品如图 29 所示。



图 29 自发凝固成型获得的透明陶瓷样品^[34,35]
Figure 29 Transparent ceramics fabricated by SCC^[34,35]

结合浆料发泡的方法, 自发凝固成型还能应用于泡沫浆料的固化, 制备泡沫陶瓷 (图 30)。杨燕等人、张小强等人^[44-46]利用该方法开发了泡沫氧化铝。孙怡等人^[48]成功制备了硅酸钡泡沫陶瓷。Ren 等人^[48]利用该方法获得了闭气孔的多孔莫来石陶瓷, 提高了多孔陶瓷强度。

Yang 等人^[37]还将自发凝固成型发展为水基流延成型, 成功开发了半透明氧化铝陶瓷片。自发凝固成型还可以与注浆成型相结合, 进一步提高素坯的密度和强度。Chen 等人^[49]通过研究不同类型 Isobam 对浆料流变性的影响, 采用两种 Isobam 混合制备了适合压滤的浆料, 在 0.1 MPa 的小压力下成型素坯, 烧结得到高透过率的半透明氧化铝陶瓷。

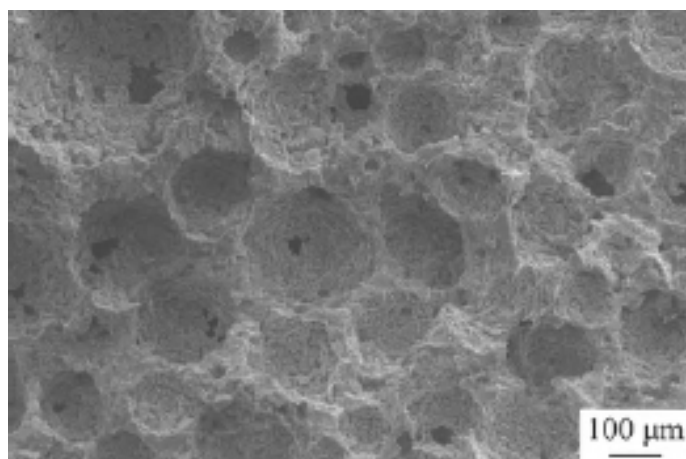


图 30 自发凝固成型获得的泡沫陶瓷样品^[39]
Figure 30 Ceramic foams manufactured by SCC^[39]

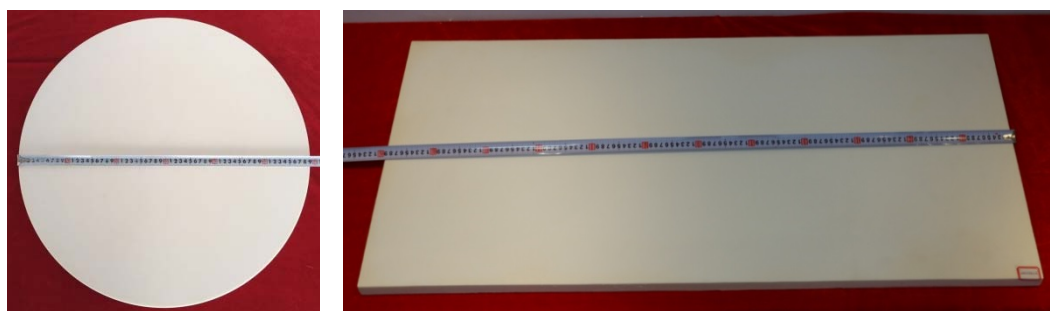


图 31 自发凝固成型制备的高纯氧化铝研磨盘
Figure 31 High-purity alumina grinding disc prepared by SCC

上海硅酸盐研究所王士维研究团队致力于自发凝固成型的应用研究工作^[50]。以自发凝固成型为核心技术，成立了江西中科特瓷新材料有限公司，开展大尺寸高纯氧化铝陶瓷部件的产业化工作。目前，该公司建成了中试生产线，掌握了自发凝固成型大尺寸氧化铝研磨盘的干燥、脱粘和高温烧结等关键技术，制备了 $\phi 600$ mm 及 1180 mm \times 490 mm 等多种规格的高纯氧化铝研磨盘 (图 31)，为规模化生产奠定了坚实基础。

7 结束语

成型是陶瓷材料最为重要的工艺过程之一，直接影响到最终产品的品质和质量。本文介绍了一种由我国学者发明的自发凝固成型新技术，在水基浆料中添加改性异丁烯与马来酸交替共聚物，既作为分散剂又作为自发凝固助剂，静置后浆料自发凝固形成一种粘弹性湿坯。凝固机理被认为是吸附在陶瓷颗粒表面的 Isobam 分子由于疏水性变化，相互聚集发生范德华力的作用。分子链长、改性结构、溶液放置时间、高价正离子、固含量以及温度等因素是影响自发凝固进程的重要因素。该成型技术具有操作简单、添加物含量少、成本低、绿色环保等优点；并且所得素坯密度分布均匀，干燥不易变形，排胶热效应小；自报道以来已经被全球多个研究机构用于先进陶瓷的研制，未来必将发展成为一种高品质、低成本的陶瓷成型技术。

参考文献

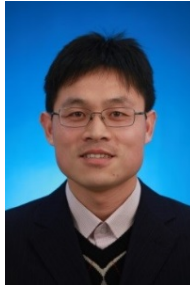
- [1] LANGE F F. Powder processing science and technology for increased reliability [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 22: 3–15.
- [2] TILLER F M, TSAI C D. Theory of filtration of ceramics: I, slip casting [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1986, 69: 882–887.
- [3] LANGE F F. Forming a ceramic by flocculation and centrifugal casting; 美国, US4624808 [P]. 1986–11–25.
- [4] JABBARI M, BULATOVA R, TOK A I Y, et al. Ceramic tape casting: a review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2016, 212: 39–61.
- [5] NOVICH B E, PVATT D H. Consolidation behavior of high-performance ceramic suspensions [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73: 207–212.
- [6] LYCKFELDT O, FERREIRA J M F. Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation’ [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18: 131–140.
- [7] XIE Z P, YANG J L, HUANG D, et al. Gelation forming of ceramic compacts using agarose [J]. *British Ceramic Transactions*, 1999, 98: 58–61.
- [8] YOUNG A C, OMATETE O O, JANNEY M A, et al. Gelcasting of alumina [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74: 612–618.
- [9] MAO X, SHIMAI S, DONG M, et al. Investigation of new epoxy resins for the gel casting of ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 1354–1356.
- [10] GRAULE T J, BAADER F H, GAUCKLER L J. Casting uniform ceramics with direct coagulation [J]. *Chemtech*, 1995, 25: 31–37.
- [11] http://www.kuraray.com/products/chemical/pdf/isobam_catalog_en.pdf
- [12] 杨燕, 岛井骏藏, 周国红, 等. 一种制备陶瓷坯体的方法; 中国, CN103130509 [P]. 2015–08–19.
- [13] YANG Y, SHIMAI S, WANG S. Room-temperature gelcasting of alumina with a water-soluble copolymer [J]. *Journal of Materials Research*, 2013, 28: 1512–1516.
- [14] NORDQVIST D, HEDENQVIST M S. Properties of amylopectin/montmorillonite composite films containing a coupling agent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104: 4160–4167.
- [15] SHIMAI S, YANG Y, WANG S, et al. Spontaneous gelcasting of translucent alumina ceramics [J]. *Optical Society of America*, 2013, 3: 1000–1006.
- [16] DAVIES J, BINNER J G P. The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20: 1539–1553.
- [17] SUN Y, SHIMAI S, PENG X, et al. A method for gelcasting high-strength alumina ceramics with low shrinkage [J]. *Journal of Materials Research*, 2014, 29: 247–251.
- [18] 彭翔, 大尺寸氧化铝陶瓷的注凝成型研究[D]. 上海: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [19] YANG J, XU J, WEN N, et al. Direct coagulation casting of alumina suspension via controlled release of high valence counterions from thermo-sensitive liposomes [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96: 62–67.
- [20] HALL S B, DUFFIELD J R, WILLIAMS D R. A reassessment of the applicability of the DLVO theory as an explanation for the Schulze-Hardy rule for colloid aggregation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 143: 411–415.
- [21] 舒夏, 李军, 张海龙, 等. 水溶性共聚物为交联剂的凝胶注成型 AIN 陶瓷的研究[J]. *无机材料学报*, 2014, 29: 327–330.
- [22] ZHANG J, SUN Y, SHIMAI S, et al. Effect of TMAH on the rheological behavior of alumina slurries for gelcasting [J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, 5: 261–265.
- [23] 孙怡, 多官能团一元凝胶体系的改性及应用研究[D]. 上海: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [24] 杨金龙, 黄勇, 司文捷, 等. α -Al₂O₃ 直接凝固注模成型工艺的研究[J]. *硅酸盐学报*, 1997, 5: 18–23.
- [25] ENG P J, TRAINOR T P, BROWN G E, et al. Structure of the hydrated α -Al₂O₃ (0001) surface [J].

- Science, 2000, 288: 1029–1033.
- [26] SUN Y, PENG X, SHIMAI S, et al. Improved strength of alumina ceramic gel and green body based on addition-esterification reaction [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2016, 13: 1159–1163.
- [27] WANG Y, ZHOU Y, CHENG H, et al. Gelcasting of sol–gel derived mullite based on gelation of modified poly(isobutylene-alt-maleic anhydride) [J]. Ceramics International, 2014, 40: 10565–10571.
- [28] CHEN R, QI J, SU L, et al. Rapid preparation and uniformity control of B₄C ceramic double-curvature shells: aim to advance its applications as ICF capsules [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 762: 67–72.
- [29] SU L, CHEN R, HUANG Z, et al. Geometrical morphology optimisation of laser drilling in B₄C ceramic: from plate to hollow microsphere [J]. Ceramics International, 2018, 44: 1370–1375.
- [30] LU Y, GAN K, HUO W, et al. Dispersion and gelation behavior of alumina suspensions with Isobam [J]. Ceramics International, 2018, 44: 11357–11363.
- [31] ZHANG L, YAO Q, YUAN Z, et al. Ammonium citrate assisted surface modification and gel casting of YAG transparent ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44: 21921–21927.
- [32] WANG J, ZHANG F, CHEN F, et al. Fabrication of aluminum oxynitride (γ -AlON) transparent ceramics with modified gelcasting [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97: 1353–1355.
- [33] WAN T, YAO D, HU H, et al. Fabrication of porous Si₃N₄ ceramics through a novel gelcasting method [J]. Materials Letters, 2014, 133: 190–192.
- [34] WAN T, YAO D, YIN J, et al. A novel method for preparing Si₃N₄ ceramics with unidirectional oriented pores from silicon aqueous slurries [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37: 3285–3291.
- [35] WANG X, XIANG H, LIU J, et al. Gelcasting of Yb₃Al₅O₁₂ using a nontoxic water-soluble copolymer as both dispersant and gelling agent [J]. Ceramics International, 2016, 42: 421–427.
- [36] YIN J, LI Y, WU Y. Near-net-shape processed ZnS ceramics by aqueous casting and pressureless sintering [J]. Ceramics International, 2016, 42: 11504–11508.
- [37] YANG Y, WU Y. Tape-casted transparent alumina ceramic wafers [J]. Journal of Materials Research, 2014, 29: 2312–2317.
- [38] WANG F, YIN J, YAO D, et al. Fabrication of porous SiC ceramics through a modified gelcasting and solid state sintering [J]. Materials Science and Engineering A, 2016, 654: 292–297.
- [39] DENG X, WANG J, LIU J, et al. Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting [J]. Ceramics International, 2015, 41: 9009–9017.
- [40] ZHANG P, LIU P, SUN Y, et al. Aqueous gelcasting of the transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 646: 833–836.
- [41] YAO Q, ZHANG L, JIANG Z, et al. Isobam assisted slurry optimization and gelcasting of transparent YAG ceramics [J]. Ceramics International, 2018, 44: 1699–1704.
- [42] SUN Y, SHIMAI S, PENG X, et al. Gelcasting and vacuum sintering of translucent alumina ceramics with high transparency [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 641: 75–79.
- [43] SUN Y, SHIMAI S, PENG X, et al. Fabrication of transparent Y₂O₃ ceramics via aqueous gelcasting [J]. Ceramics International, 2014, 40: 8841–8845.
- [44] YANG Y, SHIMAI S, SUN Y, et al. Fabrication of porous Al₂O₃ ceramics by rapid gelation and mechanical foaming [J]. Journal of Materials Research, 2013, 28: 2012–2016.
- [45] 张小强, 孙怡, 岛井骏藏, 等. 水溶性环氧树脂对注凝成型 Al₂O₃ 泡沫陶瓷结构和性能的影响[J]. 无机材料学报, 2015, 30: 1085–1088.
- [46] 茅茜茜, 李军, 张海龙, 等. 泡沫前驱体碳热还原氮化法合成氮化铝粉体[J]. 无机材料学报, 2017, 32: 1115–1120.
- [47] 孙怡, 刘常华, 周国红, 等. 凝胶注模成型和机械发泡工艺制备多孔硅酸锆陶瓷的显微结构和抗压性能[J]. 机械工程材料, 2015, 39: 94–97.
- [48] REN J, YING W, ZHAO J, et al. High-strength porous mullite ceramics fabricated from particle-stabilized foams via oppositely charged dispersants and surfactants [J]. Ceramics International, 2018, 45: 6385–6391.

[49] CHEN H, SHIMAI S, ZHAO J, et al. Pressure filtration assisted gel casting in translucent alumina ceramics fabrication [J]. *Ceramics International*, 2018, 44: 16572–16576.

[50] http://www.sic.cas.cn/xwzx/kydt/201809/t20180904_5062619.html

※ ※



毛小建, 上海硅酸盐研究所研究员。主要从事透明陶瓷及陶瓷成型技术研究, 发表论文 50 余篇, 申请发明专利 30 余项。2011 年度上海市科学技术奖 (二等) 获得者, 2014 年度上海市青年科技启明星获得者, 2016 年日本 NIMS 访问学者, 2017 年获上海硅酸盐研究所百人计划资助。



王士维, 上海硅酸盐研究所研究员。在传承碳-石英复合材料和高热导氮化铝陶瓷的基础上, 开展了透明陶瓷与发光以及陶瓷成型新方法的研究。积极创新, 坚持“研以致用”理念, 4 项成果获得成功转化; 2 个项目成果获得部级二等奖。共发表 SCI 论文 190 余篇, 申报中国发明专利 50 项, 授权 37 项。