

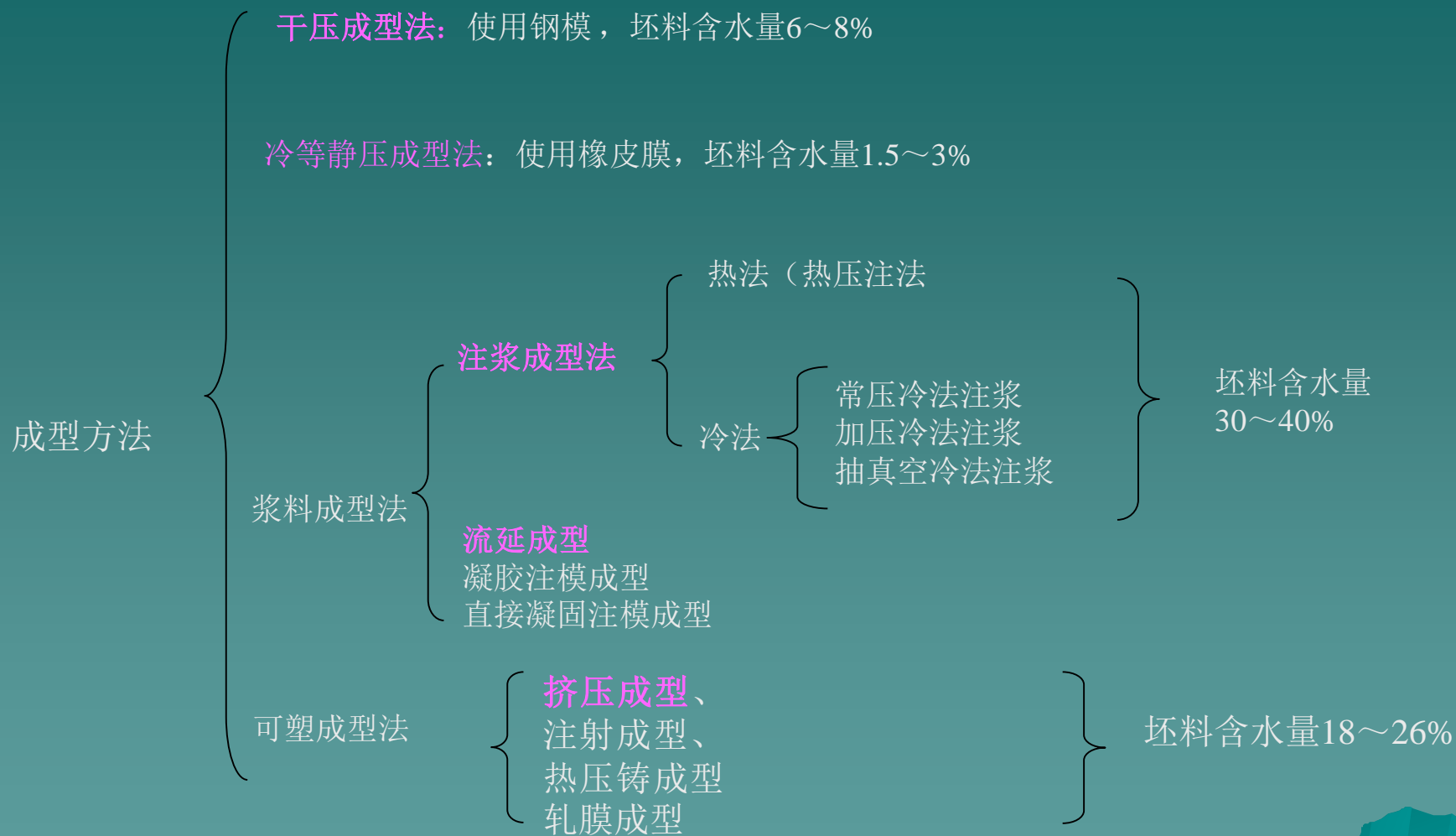
1. 陶瓷制备的基本流程？举出制备陶瓷常用的几种设备。
2. 影响球磨机粉碎效率的主要因素有哪些？
3. 湿化学法合成粉体的主要方法有哪些？简述共沉淀法的原理及主要影响因素

第四章 陶瓷坯体的成形

课后习题

1. 列举陶瓷坯体的基本成型方法。
2. 试分析注浆成型过程中影响泥浆流动性和稳定性因素有哪些？
3. 干压成型中，怎样的粉体有利于获得高密度的成型坯体？
4. 简述干压制成型过程中坯体易于出现层裂的原因。
5. 弹性后效定义
6. 简述成型对烧结有哪些影响？
7. 简述干燥过程的不同阶段及影响因素。

4.1.1 成型方法分类



第一节 概述

陶瓷的成型技术对于制品的性能具有重要影响。新型陶瓷成型方法的选择，应当根据制品的性能要求、形状、尺寸、产量和经济效益等综合确定。

4.1.1 成型方法的比较

表 3-1 各种成型技术的比较

成型方法	成型用料	制品形状	均匀性	效率	成本
干压成型	造粒粉料	扁平形状	偏差	高	低
冷等静压	造粒粉料	圆管、圆柱形、球状体	好	中等	中等
注浆成型	浆料	复杂形状, 大尺寸	较好	较低	低
流延成型	浆料	<1 mm 厚截面	好	高	中等
凝胶注模	浆料	复杂形状, 厚截面, 大尺寸	较好	低	较低
直接凝固注模	浆料	复杂形状厚截面	好	低	较低
挤出成型	塑性料	圆柱圆筒形, 长尺寸制品	中等	高	中等
热压铸	黏塑性料	复杂形状, 小尺寸	较好	高	较低
注射成型	黏塑性料	复杂形状, 小尺寸	好	高	中等

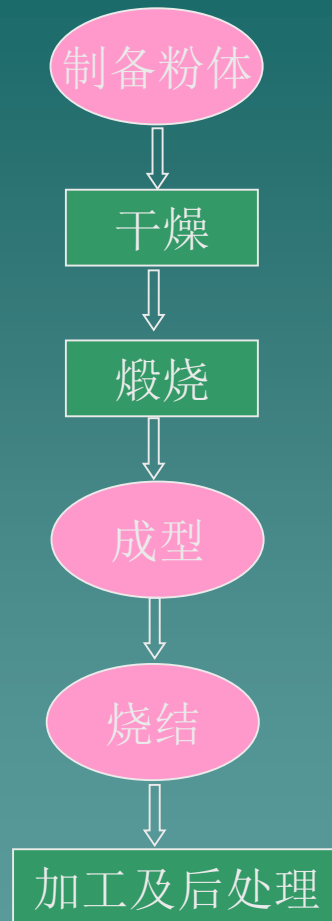
4.1.3 成型方法的选择

以图纸或样品为依据，确定工艺路线，选择合适的成型方法。选择成型方法时，要从下列几方面来考虑：

- (1) 产品的形状、大小、厚薄等。
- (2) 坯料的工艺性能。
- (3) 产品的产量和质量要求。
- (4) 成型设备要简单，劳动强度要小，劳动条件要好。
- (5) 技术指标要高，经济效益要好。

4.2 成型与成型前后工艺的关系

陶瓷制备流程



成型的目的：获得致密、均匀的坯体。

- ◆ 粉体制备、成型、烧结为关键步骤。

4.2 成型与成型前后工艺的关系

4.2.1 成型对粉体的要求:

a) 粉末的硬度和可塑性

□可塑性:物质在外力或高温等条件下,发生形变而不开裂的性质。

□金属和陶瓷的区别

金属:金属键,原子间的结合力是失去价电子的金属正离子和期间大量运动着的自由电子之间的吸引力。--软、可塑性较好。

陶瓷:主要为离子键和共价键,一般为这两种键的混合形式。

这种键合的特点,造成了陶瓷材料中不同元素的原子和离子必须占据特定的配位位置,晶体结构比金属复杂得多,可动的独立滑移系少且不满足产生塑性变形的 Von Mises条件。 ---高硬度、可塑性差、脆性很大。

表 2-1 金属粉末硬度与压制压力的关系

金属粉末	松装密度/ $g \cdot cm^{-3}$	硬度(HB)	一定相对密度所需压制压力/MPa	
			80%	90%
铝	3.98	3.5	25	63
铜	3.50	5.0	52.5	105
钨	3.51	49.0	225	380
铁	2.70	70.0	285	500

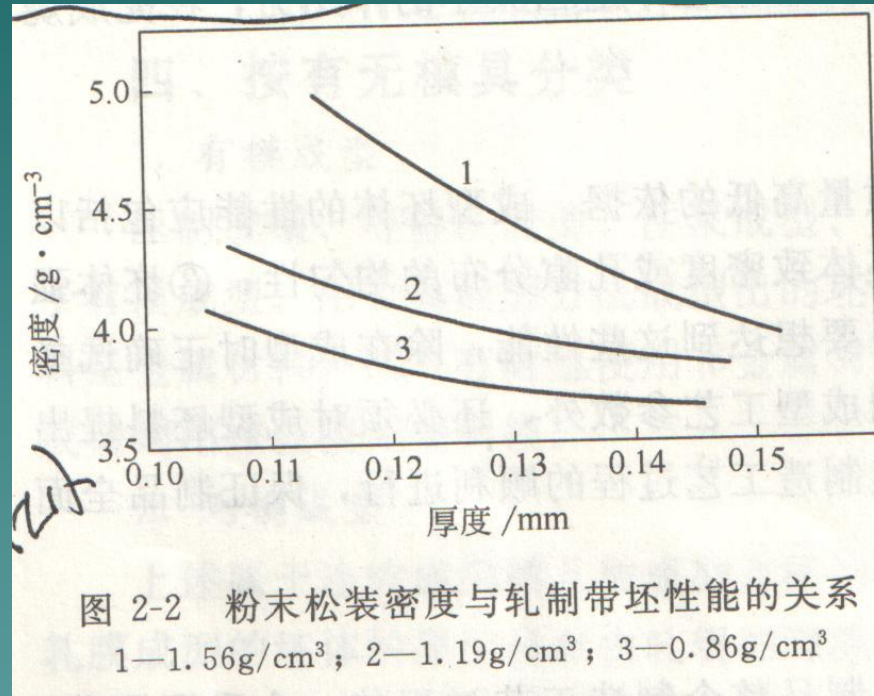
17

●陶瓷的高硬度、可塑性差:成型压力较大,但是太大难进一步提高致密度,反而造成坯体开裂。成型压力一般为50-120MPa.

第二节 成型与成型前后工艺的关系

4.2.1 成型对粉体的要求

b) 松装密度

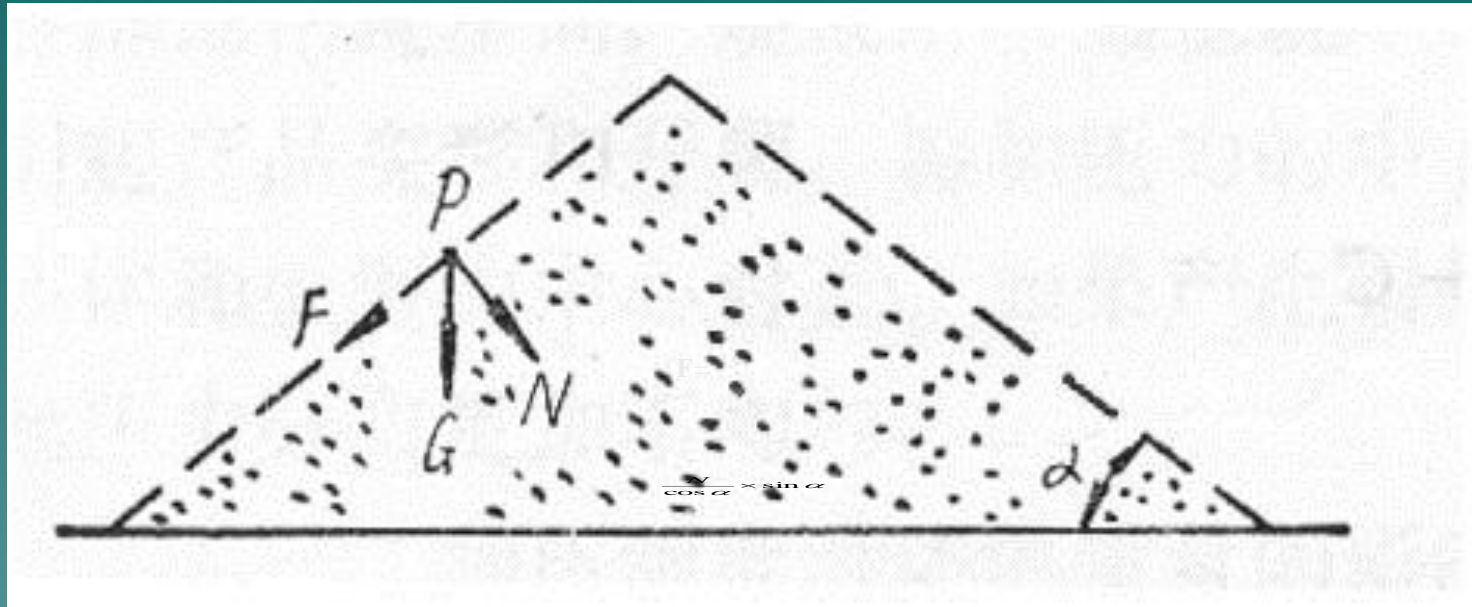


- 松装密度越低，颗粒间的气孔率就越高；采用相同压力时，获得的成型坯体密度就越低。

第二节 成型与成型前后工艺的关系

4.2.1 成型对粉体的要求

c)、粉料的流动性—固定漏斗法



粉料自然堆积的外形

$$F = \frac{N}{\cos \alpha} \times \sin \alpha = N \times \operatorname{tg} \alpha$$

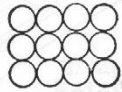
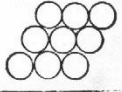

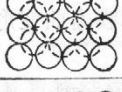

休止角越小，流动性越好。

第二节 成型与成型前后工艺的关系

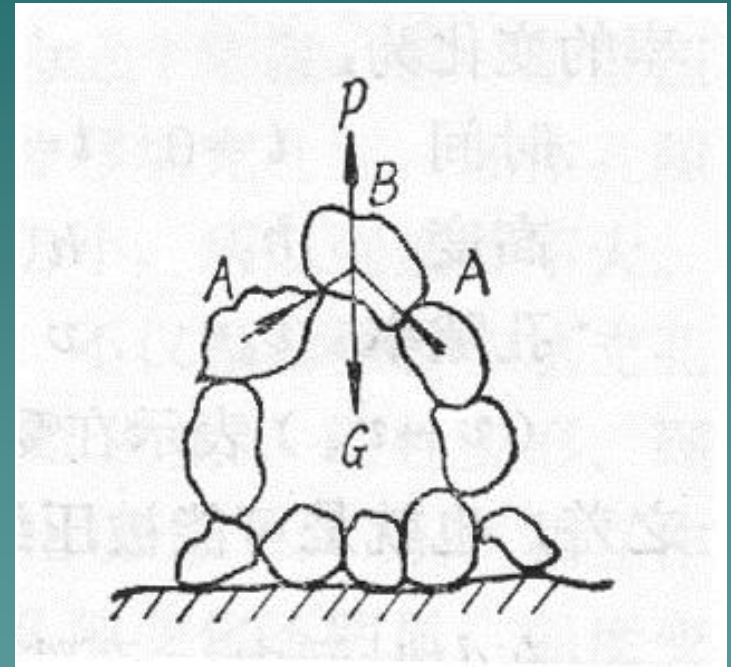
4.2.1 成型对粉体的要求

d) 颗粒的大小、形状---粉料的拱桥效应(或称桥接)

- 球形颗粒有利于提高流动性和松装密度。
- 颗粒粒度分布窄的高于粒度分布宽的松装密度。

堆积形式	图 像	配 位 数	孔 隙 率 %
立 方		6 (上面一个、下面一个) (同一平面四个)	47.64
单 斜		8 (上面一个、下面一个) (同一平面六个)	39.55
双 斜		10 (上面二个、下面二个) (同一平面六个)	30.20
棱 锥		12 (上面四个、下面四个) (同一平面四个)	25.95
四 面		12 (上面三个、下面三个) (同一平面六个)	25.95

等径球体堆积形式及孔隙率



粉料自由堆积的空隙率往往比理论计算值大得多，就是因为实际粉料不是球形，加上表面粗糙，以及附着和凝聚的作用，结果颗粒互相交错咬合，形成拱桥型空间，增大了空隙率。这种现象称为拱桥效应

第二节 成型与成型前后工艺的关系

4.2.1 成型对粉体的要求

e) 颗粒表面的物理化学性质

Al_2O_3 的注浆成型举例:

瘠性的 Al_2O_3 颗粒, 要使其在水中分散和悬浮, 必须对颗粒进行盐酸处理, 改变颗粒的表面带电性质。表面带负电的 Al_2O_3 微小颗粒, 经盐酸处理后表面生成一层 AlCl_3 , AlCl_3 水解成 AlCl^{2+} 和 AlCl_2^+ , 使 Al_2O_3 表面带正电, 再吸附OH⁻形成直径更大的胶团, 颗粒间相互排斥, 不易聚合, 在水中的分散性和悬浮性大为改善, 流动性增加。

4.2 成型与成型前后工艺的关系

◆ 成型对粉体的要求：

- 1) 分散性好
- 2) 球形颗粒、
- 3) 颗粒大小适度，
- 4) 颗粒大小有一定级配。

烧结活性高：颗粒要小、无定形颗粒

4.2 成型与成型前后工艺的关系

4.2.2 成型对干燥工艺的影响

- a) 压制成型、等静压成型、轧制成型：由于坯体中含液体很少甚至没有，一般不需专门的干燥工艺；
- b) 挤压成型：坯体径向和轴向的干燥收缩率有明显差别，距中心轴线愈远的部位所受挤制压缩愈大，致密度较高，干燥收缩比中心轴线处小；
- c) 注浆成型：靠近石膏模的部位较为致密，远离的部位较为疏松；石膏模具各处的吸水性也可能有差别；坯体形状越复杂，干燥收缩的不均匀性也越大。

□必须根据不同成型方法的坯体收缩特点来确定坯体干燥制度。

□对于含水量高的胶态成型和可塑成型，干燥制度尤为重要。

4.2 成型与成型前后工艺的关系

4.2.3 成型对烧结的影响

a) 成型方法的影响：一般压制成型、等静压成型、轧制成型的坯体密度大于挤压、轧膜、注浆等成型坯体的密度；

b) 成型压力的影响（闭气孔，均匀性）：较高的坯体致密度和强度有利于增加陶瓷烧结致密度，但是成型压力过大，导致闭气孔的产生，**烧结过程中，闭气孔膨胀，阻止坯体致密化，严重时产生层裂；**

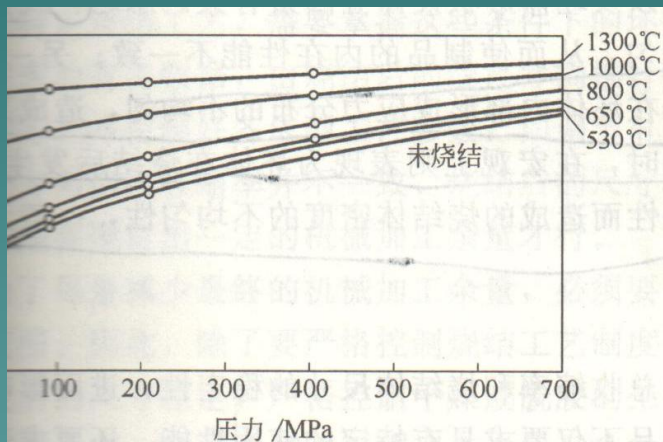


图 2-3 不同温度下烧结的压坯密度与成型压力的关系

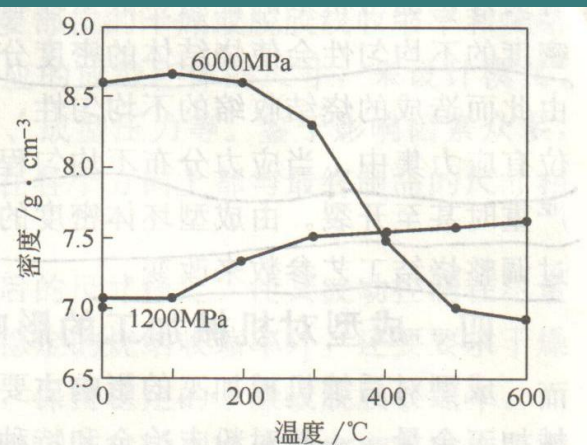


图 2-4 不同轧制压力下铜粉压坯密度与烧结温度的关系（粒度 $1\mu\text{m}$ ，真空中）

c) 成型坯体密度均匀性的影响：密度不均匀的坯体导致烧结体**变形，翘曲甚至开裂**。成型过程中的大颗粒，硬团聚或中空颗粒导致烧结时的**大气孔**。可通过过筛除去大颗粒；喷雾干燥和添加剂来消除中空颗粒；避免使用硬团聚粉料。

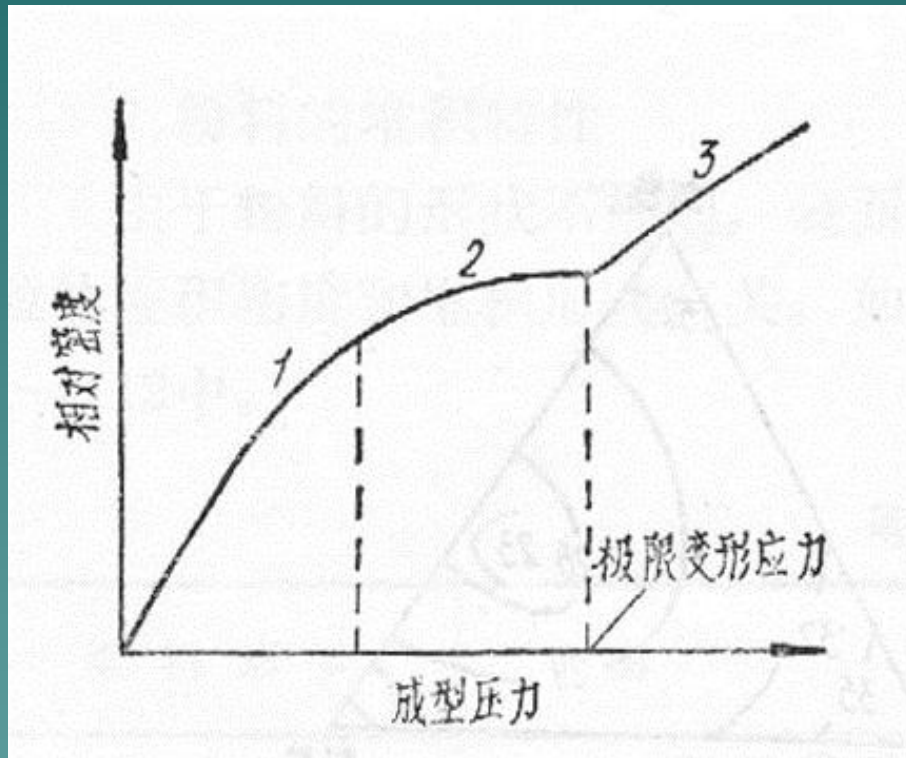
4. 2. 3 常见问题及解决办法

- ◆ 坯体密度不均匀：很难解决。。可以采取高温加压or 热等静压 烧结的措施。
- ◆ 大颗粒：过筛
- ◆ 中空颗粒： 喷雾造粒。
- ◆ 硬团聚颗粒：避免使用
- ◆ 坯体中有闭气孔：减小成型压力

4.3 干压成型

4.3.1 干法压制的基本原理

1、粉末的压制过程



坯体密度与压力的关系

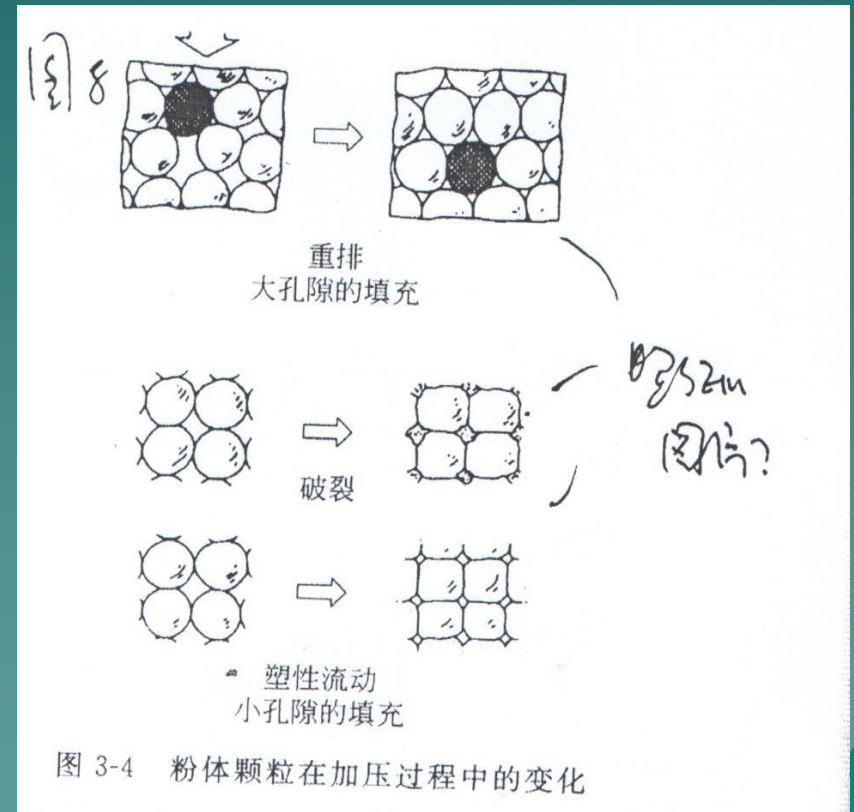


图 3-4 粉体颗粒在加压过程中的变化

对于陶瓷粉末这类塑性变形能力极差的瘠性粉末，在压力较高时发生较大的弹性变形，压力撤出后发生回弹，会导致脆性断裂。因此，陶瓷粉末的成型压力远低于金属粉末，一般控制在**50-100MPa**。与之相应的是陶瓷压坯的密度往往低于金属压坯密度。

4.3.1 干法压制的基本原理

2、强度的变化

第一阶段强度并不大

第二阶段强度直线提高

第三阶段强度变化也较平坦

4.3.1 干法压制的的基本原理

2、压制过程力的分析

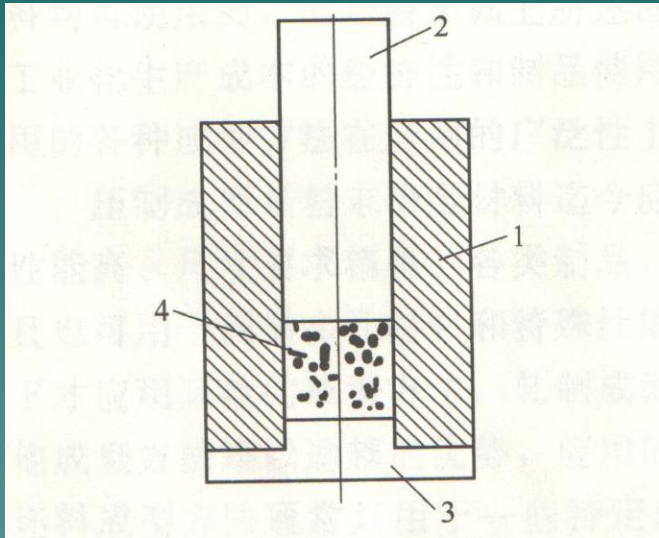


图 3-1 压制成型的过程

1—阴模；2—上模冲；3—下模冲；4—粉体

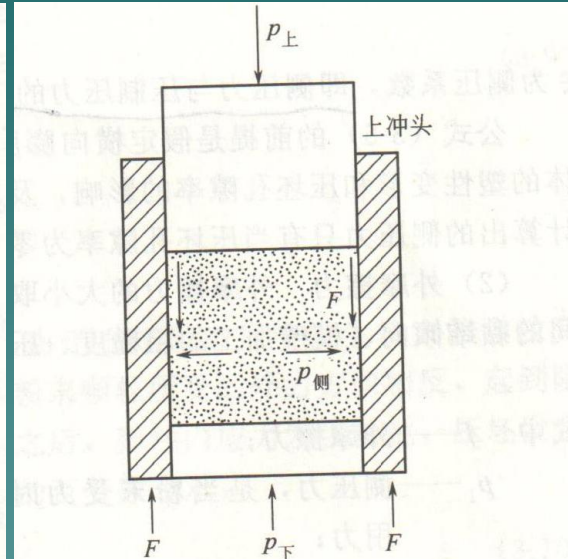


图 3-4 粉末在压模内压缩时的传力情况

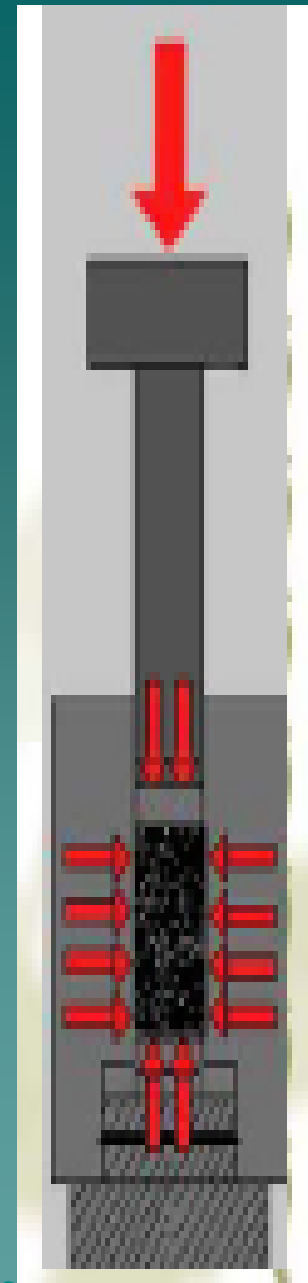
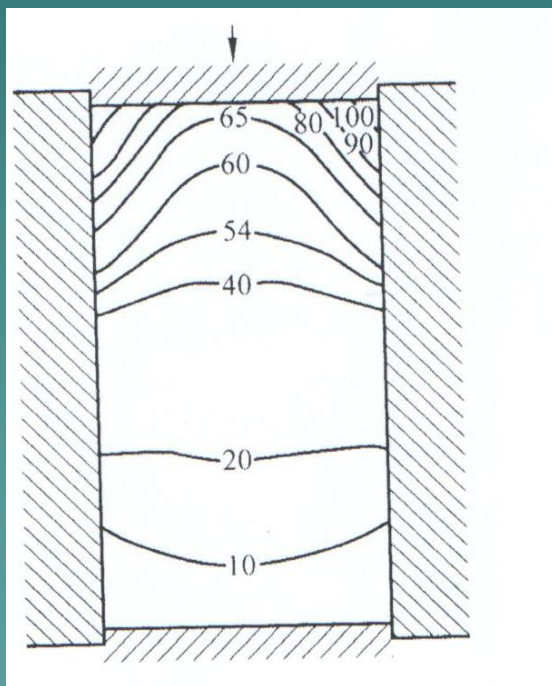


图 3-5 压坯在压模中的受力示意图

4.3.1 干法压制的基本原理

3、坯体中压力的分布

- ◆ 坯体中压力分布不均匀， H/D 比值愈大，则不均匀分布现象愈严重。
- ◆ 对于陶瓷材料而言，由于干压时压力不能太大，所以长径比大的零件往往不用干压成型的方法，而采用等静压成型、挤压成型和注浆成型等方法。



单向加压 坯体中压力的分布

4.3.1 干法压制的的基本原理

4、坯体中密度的分布

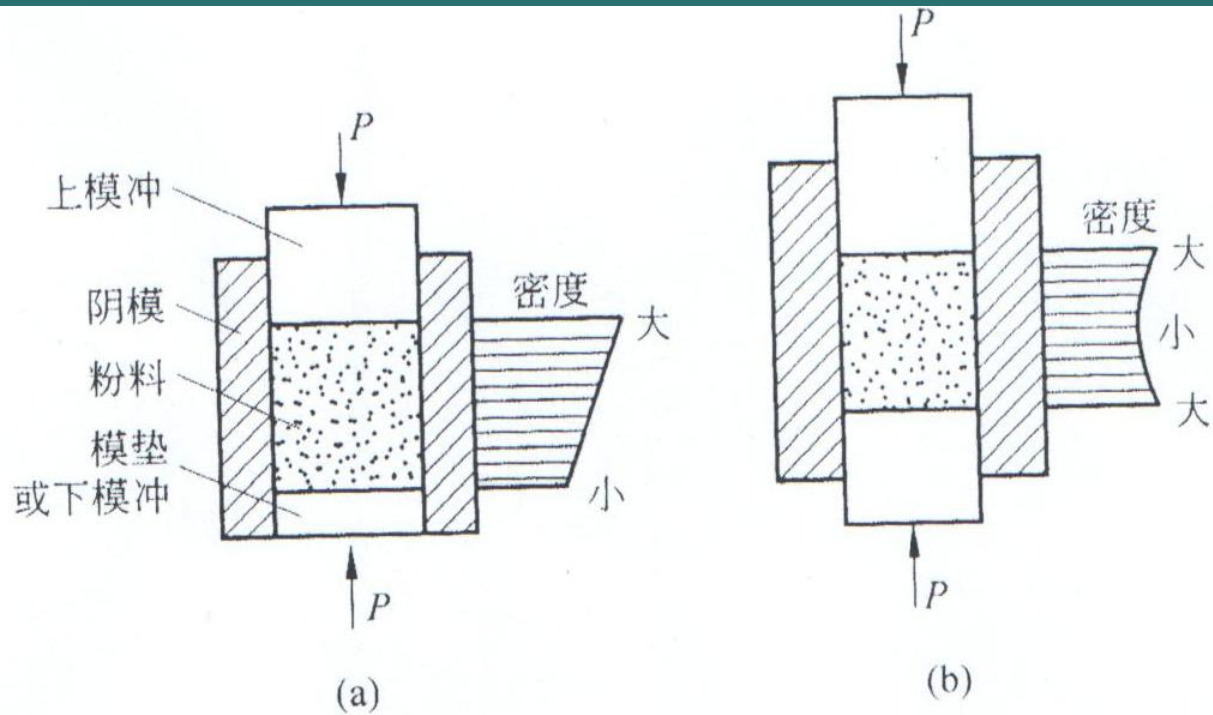
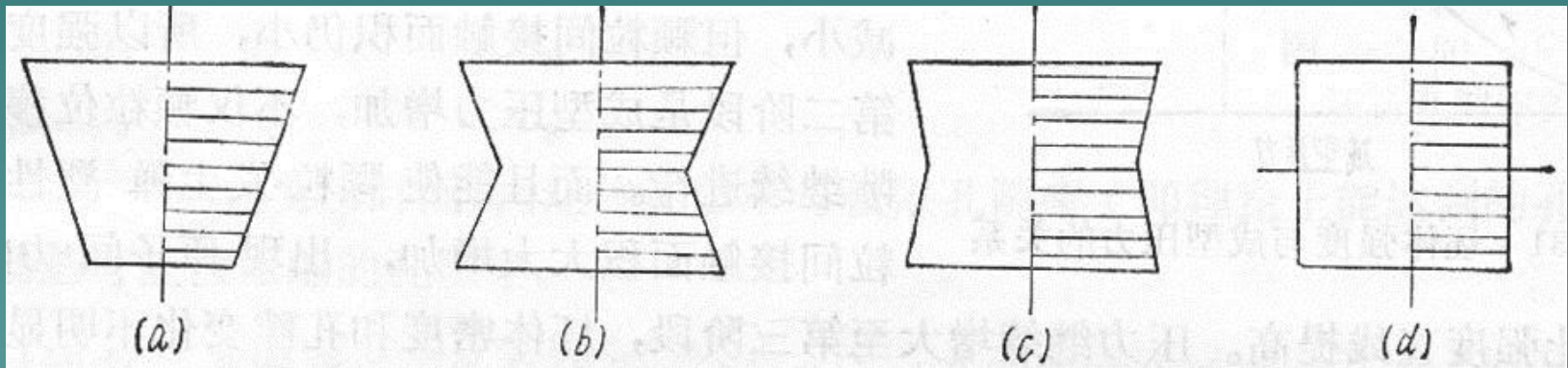


图 3-5 单向和双向加压时压坯密度沿高度的分布
(a) 单向加压；(b) 双向加压

4.3.2 加压制度对坯体质量的影响

1、成型压力的影响

2、加压方式的影响



加压方式和压力分布关系图
(横条线为等密度线)

a—单面加压； b—双面同时加压； c—双面先后加压； d—四面加压

4.3.2 加压制度对坯体质量的影响

3、加压速度的影响

- 陶瓷成型时不会发生塑性变形，加压速度的影响对于小型、薄片状陶瓷不太明显，而对大型、较高和较复杂的压坯则非常重要。
- 在加压过程中，适当地放慢加压速度有利于压坯中气体的排除，对提高压坯的密度是有益的。

4、保压时间和卸压速度的影响

- 压制大型、较高和较复杂的压坯时，适度延长保压时间有利于压力的传递，使得压坯各部分的密度趋于均匀。而且，保压时间的延长有利于让压坯中的气体有充分的时间排除体外。
- 在卸压时，对减压速度加以控制能防止因受压发生弹性形变的颗粒迅速反弹，从而产生层裂。

4.3.3 加压制度对坯体质量的影响

5、添加剂的选用

- (1) 减少粉料颗粒间及粉料与模壁之间的摩擦，这种添加物又称润滑剂；
- (2) 增加粉料颗粒之间的粘结作用，这类添加物又称粘合剂；
- (3) 促进粉料颗粒吸附、湿润或变形，通常采用表面活性物质。

陶瓷常用塑化剂：

聚乙烯醇（PVA），聚乙烯醇缩丁醛（PVB），聚乙二醇（PEG），甲基纤维素（MC），羧甲基纤维素（CMC），乙基纤维素（EC），羟丙基纤维素（HPC）及石蜡。

密度和堆积均匀性。

为了获得良好的造粒粉料，用于喷雾干燥的陶瓷浆料中需加入各种添加剂，主要包括：黏结剂，增塑剂，分散剂，润滑剂，表面活性剂，消泡剂。一些陶瓷粉料造粒所用的添加剂见表 3-2，黏结剂的作用是增加坯体强度，主要有聚乙烯醇，聚乙二醇，微晶石蜡乳液。增塑剂作用主要是提高体系的可塑性并降低黏结剂对水分的敏感性，水分通常也起到增塑剂的作用，但造粒料的水分应严格控制。也可在造粒过程中另外加入润滑剂，润滑剂可增加颗粒之间的滑动，减小颗粒之间及颗粒与模腔之间的摩擦力，有利于脱模和提高坯体密度的均匀性。压制成型的坯体不能粘模，并且须有足够的强度保证顺利脱模和后续操作，黏结剂用量应在能够顺利成型的条件下尽量减少，以降低成本和减少烧结过程中黏结剂的分解气体产生。

注：a. 低黏度级；b. 相对分子质量 400；c. 相对分子质量 2000；d. 胶体尺寸。

表 3-2 部分陶瓷粉料造粒用的添加剂

陶瓷产品	黏结剂	增塑剂	润滑剂
96%氧化铝基板	PVA ^a PEG ^c	PEG ^b 无	硬脂酸镁 滑石 ^d , 黏土 ^d
氧化铝火花塞绝缘子	微晶石蜡乳液	KOH+单宁酸	蜡, 石蜡 ^d , 黏土 ^d
MnZn 铁氧体	PVA ^a	PEG ^b	硬脂酸锌
钛酸钡	PVA ^a	PEG ^b	
滑石瓷	微晶石蜡, 黏土	水	蜡, 滑石 ^d , 黏土 ^d
耐火材料	木质素磺酸 Na/Ca	水	硬脂酸

注：a. 低黏度级；b. 相对分子质量 400；c. 相对分子质量 2000；d. 胶体尺寸。

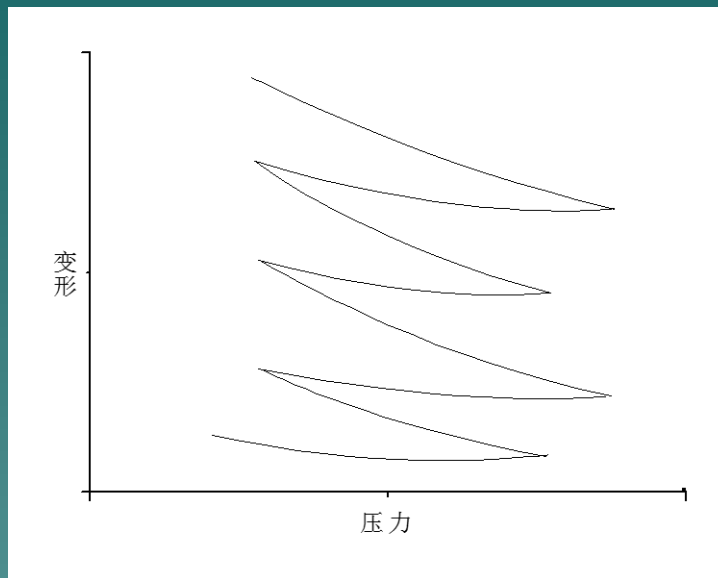
4.3.2 加压制度对坯体质量的影响

塑化剂添加注意事项

- ◆ 选用高分子塑化剂时，应**注意聚合度**。聚合度过大，形成的团体弹性过大，不利于成型，聚合度过小则链短，形成的团粒脆性大，也不利于成型。一般聚乙烯醇的聚合度选择1500-1700为宜，聚乙二醇的聚合度选择400-600为宜。
- ◆ 此外，有些氧化物（如氧化钙，氧化钡、氧化锌、氧化硼等）和盐类（硼酸盐、磷酸盐等）会和聚乙烯醇发生反应生成一种有弹性的络合物，因此，当成型粉料中含有上述物质时，应避免用聚乙烯醇做塑化剂。
- ◆ 陶瓷成型时**塑化剂加入量一般在1%左右**，含水量在3-5%左右。
- ◆ 在**烧结前应将塑化剂排除**。

4.3.2 加压制度对坯体质量的影响

- ◆ 5、水分的影响
- ◆ 6、弹性后效



加荷卸荷压力与变形的关系示意图

□弹性后效定义：对于不易发生塑性变形的陶瓷及硬质合金粉末，由于在压制过程中发生较大的弹性变形，这时压坯内部发生很大的弹性内应力，其方向与粉末颗粒所受的外力方向相反，起到阻止颗粒变形的作用。在去除压制压力把压坯压出模具之后，弹性内应力发生松弛，压坯发生弹性膨胀，称为弹性后效。

□1) 颗粒越细; 2) 坯体形状越复杂; 3) 压坯密度越大; 4) 轴向比径向越大; 5) 粉体塑性变形能力越差，弹性后效越大。

4.3.2 加压制度对坯体质量的影响

7. 模具的设计

◆ 陶瓷模具一般选用冷作模具钢，高合金不变形钢、高速工具钢等高硬度、高强度的材料。

◆ 模具的加工应考虑：

- 1) 模腔表面和模冲工作表面的粗糙度；
- 2) 腔体的平行度；
- 3) 模具出口的锥度；
- 4) 阴模与模冲间的间隙和配合；
- 5) 出气孔；

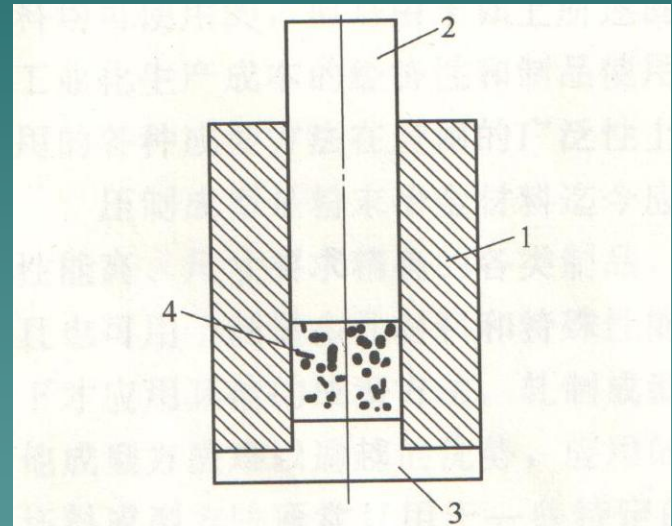


图 3-1 压制成型的过程

1—阴模；2—上模冲；3—下模冲；4—粉体

干压成型

- ◆ 一套好的模具
- ◆ 粉料的硬度、可塑性
- ◆ 粉料的颗粒大小、形状、流动性、松装密度等
- ◆ 优化成型制度（成型压力，加压方式、加压速度、保压时间、卸压速度、添加剂选择等）

4.3.3 干压成型缺陷及控制

干压成型坯体中常见的缺陷有分层、裂纹、表层剥离等。几种典型的缺陷,如分层、帽盖式表层剥离、周边剥离,如图 3-7 所示(James,1995)。

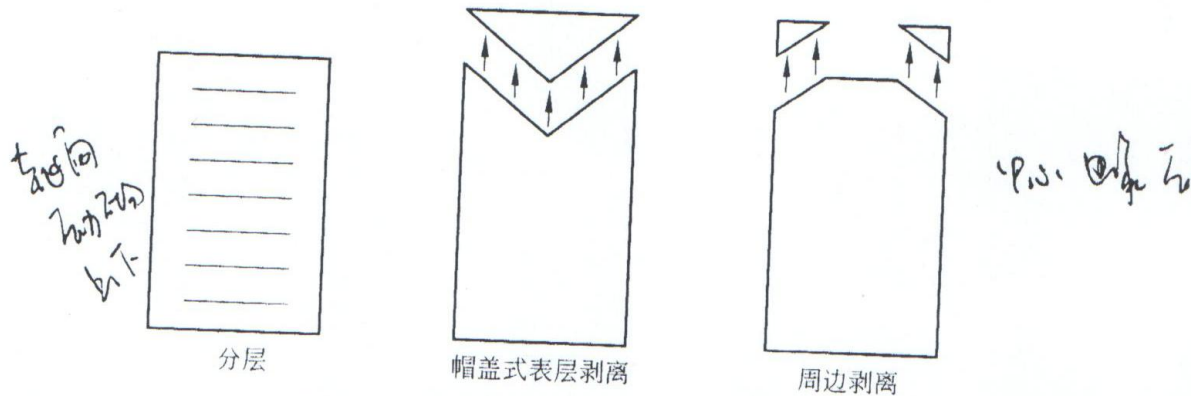


图 3-7 干压成型坯体中常见的成型缺陷

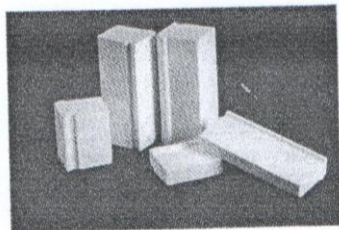
□分层和裂纹产生原因：轴向压力不均，导致脱模时坯体各部分不一致的弹性回复引起的。
解决办法（从减小弹性回复、减小压力不均、增加坯体强度三方面）：

- 1) 模壁光滑且具有进口锥度和排气孔的模具；
- 2) 减小加压压力；
- 3) 在模壁上润滑剂；
- 4) 添加粘结剂，提高坯体强度

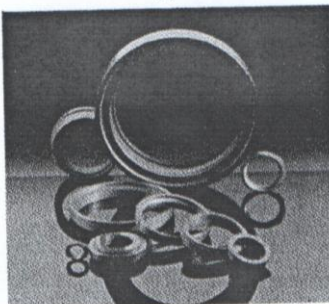
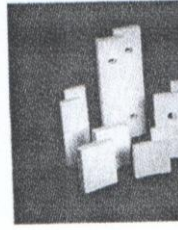
□帽盖式表层剥离：原因及解决办法和分层类似；坯料和压头粘结会加剧这种缺陷的产生

□周边剥离：原因及解决办法和分层类似。

干压制品及造粒控制



(a)



(c)

图 3-1 干压成型制备的部分陶瓷产品

(a) 球磨机用陶瓷内衬; (b) 氧化铝陶瓷衬板; (c) 碳化硅陶瓷密封环;

3.2.2 成型添加剂及造粒控制

为达到工业生产中产品质量稳定和快速压制的要求,粉料在充模过程中具有良好的流动性是非常重要的,亚微米或微米级陶瓷原粉的流动性不是很好,通常需要经过造粒来提高其流动性。批量化生产都采用喷雾干燥法造粒,对于实验室的小批量实验用料,也可采用手工造粒,即粉料与黏结剂溶液混合后充分研磨,使之混合均匀。但手工造粒不仅费工费时而且造粒质量与操作者有很大关系。由于粉料颗粒性质对流动充模和压缩成型性能有显著影响,因此必须在造粒过程中对其进行控制,主要包括:

- (1) 颗粒尺寸及形状,造粒尺寸为 $30\sim 200\ \mu\text{m}$, 形状接近球形的颗粒通常具有较好的流动性,如图 3-2 所示;
- (2) 颗粒堆积密度,高的堆积密度的颗粒具有良好的充模和压缩性能;
- (3) 粉体颗粒间的摩擦力和颗粒表面与模壁的摩擦力,低的摩擦力有助于提高粉体颗粒堆积

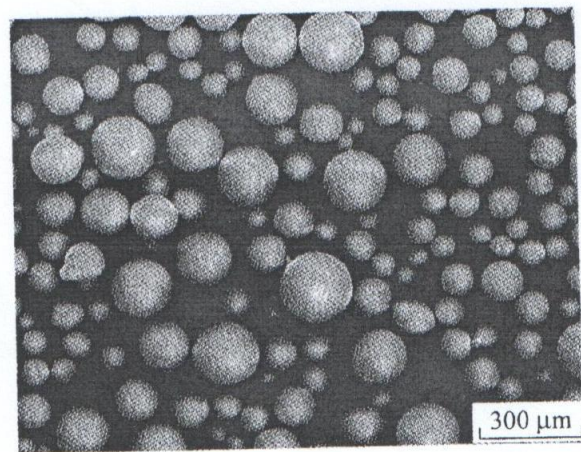


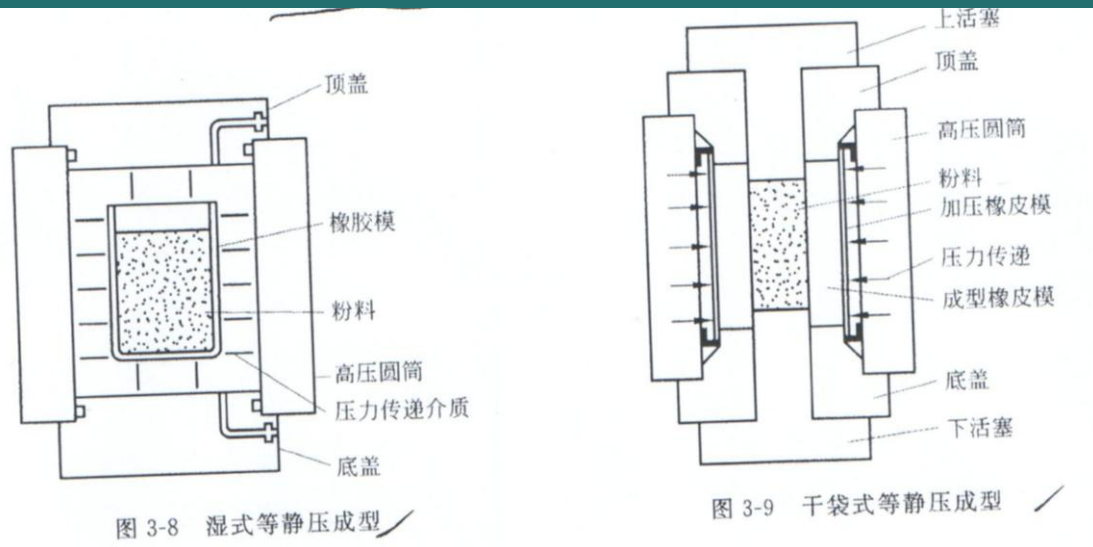
图 3-2 氧化锆粉末喷雾造粒后的球形颗粒

... 颗粒摩擦物, 颗粒堆积...

... 颗粒堆积, 图 5

第四节 冷等静压成型

4.4.1 分类：湿袋式和干袋式。



湿袋式：适合实验室和一定规模的生产。
干袋式：适合大规模连续化工业生产。

2.4.2 等静压成型的优点：

- 能成型具有凹形、空心、细长件及其它复杂形状的零件。
- 成型压力大—500MPa
- 坯体密度均匀，强度高。
- 模具成本低廉。

第四节 冷等静压成型

4.4.3 等静压成型的缺陷和控制

- 1) 填充不均匀而形成的颈部，这和粉料流动性差有关；
- 2) 粉料填充不均匀或装料的橡胶袋无支撑而导致的不规则表面
- 3) 湿式等静压中因模具橡胶袋太硬或因粉料压缩性太大而形成的“象脚”形；
- 4) 湿式等静压中因橡胶模具无支撑而形成的“香蕉”形；
- 5) 成型中轴向弹性回弹形成的压缩裂纹，硬粉料更是如此；
- 6) 由于压缩裂纹而形成分层，这来源于不合适的或过厚的橡胶材料或较弱的坯块；
- 7) 不规则表面形状：与密封橡胶袋材料不合适或太厚，坯体强度低或小的角半径有关；由于不充分的弹性而形成的轴向裂纹。

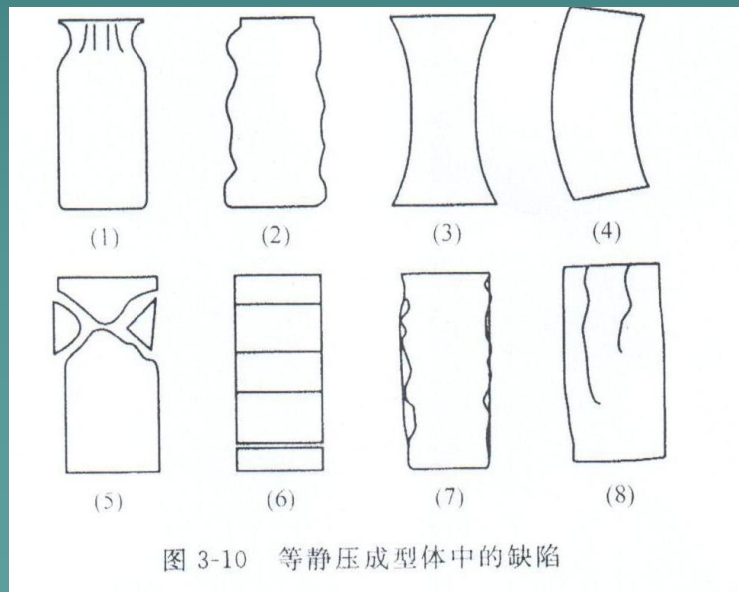


图 3-10 等静压成型体中的缺陷