

基于疏水作用的陶瓷浆料自发凝固成型研究进展

王士维

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 自发凝固成型是一种新型的陶瓷浆料原位固化成型方法, 通过吸附在陶瓷颗粒表面的分子链间弱作用(氢键, 疏水作用)实现浆料的固化, 具有普适性和适于常温大气环境操作的特点, 已成为先进陶瓷制备领域的研究热点。本文简述发现兼具分散和凝固功能的阴离子型高分子分散剂的历程, 以及自发凝固成型与其它原位固化成型的异同。在此基础上, 基于疏水作用设计合成了系列自发凝固成型剂, 进而满足以不同尺寸颗粒为原料的致密陶瓷和泡沫陶瓷的自发凝固成型。综述了面向实际应用所开发的陶瓷无界面连接、晶粒定向构造、干燥脱水等关键技术, 以及致密陶瓷和泡沫陶瓷制备等研发进展, 展望了未来自发凝固成型的发展方向。

关键词: 自发凝固成型; 注凝成型; 陶瓷浆料; 疏水作用; 氧化铝; 致密陶瓷; 泡沫陶瓷; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Progress of Spontaneous Coagulation Casting of Ceramic Slurries Based on Hydrophobic Interaction

WANG Shiwei

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Spontaneous coagulation casting (SCC) is a novel *in-situ* ceramic forming method, not only universal for various ceramics but also working well at room temperature in air. Here presents the finding of SCC, involving an anion dispersant which acts as both dispersing and coagulating agent. Then, the difference between SCC and other *in-situ* coagulation methods in principle was elucidated. In SCC, particles participate in the formation of organic network which originates from hydrophobic interaction and hydrogen bonding among the dispersant molecular chains. The ceramic gel formed by SCC is a physical gel and possesses low density which is conducive to water transportation and stress relaxation during drying. In contrast, the one by conventional gelcasting is a chemical gel in which particles are fixed by a dense organic network. Based on the hydrophobic interaction, this review focuses on the design and synthesis of a series of SCC agents to meet the demand of forming dense and porous ceramics from particles with different sizes. That is, an anion dispersant is hydrophobically modified by a surfactant with a short or long chain. The obtained two agents are used for preparation of dense and porous ceramics, respectively. Progress of key technologies in this area including ceramic joining without interface, construction of grain orientation, drying, preparation of dense ceramics and porous ceramics, by SCC is summarized. Typically, alumina disc with a diameter up to 1010 nm and alumina parts with complicated shape such as dome and guide are shown. Future development of SCC is

收稿日期: 2022-01-11; 收到修改稿日期: 2022-03-03; 网络出版日期: 2022-03-10

基金项目: 上海市优秀技术带头人项目(14XD1421200); 国家自然科学基金(51772309); 国家重点研发计划(2017YFB0310500, 2017YFB0310600)

Shanghai Excellent Technology Leader Project (14XD1421200); National Natural Science Foundation of China (51772309); National Key R&D Program of China (2017YFB0310500, 2017YFB0310600)

作者简介: 王士维(1964-), 男, 研究员. E-mail: swwang51@mail.sic.ac.cn

WANG Shiwei (1964-), male, professor. E-mail: swwang51@mail.sic.ac.cn

also proposed to enable SCC to be a more universal forming technology for advanced ceramics with a large and/or complicated dimension.

Key words: spontaneous coagulation casting; gelcasting; ceramic slurry; hydrophobic interaction; alumina; dense ceramics; porous ceramics; review

随着我国装备制造业的发展, 尖端半导体设备和国防武器装备等高端应用领域对大尺寸和复杂形状先进陶瓷部件的需求飞速增长, 对产品的种类要求也呈现多样性的特点。例如, 用于载运液晶显示屏的氧化铝陶瓷板, 长度大于 2 m^[1]; 机载光电吊舱光学窗口为球罩结构, 且超半球结构^[2]等。上述需求给先进陶瓷的制备工艺提出了新课题。

成型是先进陶瓷制备过程中最为重要的步骤之一, 是提高陶瓷部件可靠性、降低成本的关键。成型方法决定素坯的微结构均匀性, 进而决定陶瓷部件的微结构均匀性, 而且成型方法直接关系到陶瓷部件的加工成本。对于大尺寸和复杂形状陶瓷部件而言, 成型过程对陶瓷部件的可靠性和加工成本的影响更为显著。新型成型技术一直是先进陶瓷领域研究人员不断探索的目标, 目前已实现应用的成型方法有冷等静压、注浆和浆料原位固化等。

原位固化成型的基本原理是陶瓷浆料中有机物分子之间发生物理或化学作用形成三维网络(如图 1(a)所示, 类似聚酯豆腐), 或改变颗粒表面电荷至等电点而发生凝固(类似卤水豆腐), 从而原位固定陶瓷颗粒形成湿坯。与经典的冷等静压和注浆成型相比, 原位固化成型具有突出的优点: 1)素坯微结构更均匀, 为制备高可靠性陶瓷部件提供了基本保证; 2)素坯密度高, 有利于后续预烧和烧结等工艺; 3)近净尺寸成型, 可以降低机械加工成本和难度等。原位固化成型是低成本制备高可靠性先进陶瓷部件最具研究价值的成型方法, 已成为陶瓷科学家们的研究热点。原位固化成型包括 1991 年美国橡树岭国家实验室发明的注凝成型(凝胶注模成型^[3-5])、1995 年苏黎世联邦工学院发明的直接凝固成型^[6]和 2011 年中国科学院上海硅酸盐研究所发明的自发凝固成型^[7]。

基于自由基聚合反应的“五元”注凝成型(需要使用五种添加剂: 分散剂、单体、交联剂、引发剂和催化剂等)报导以来^[3], “三元”(PVA-Organotitanate^[8]、PVA-DHF^[9]、PVA-Dialdehydes^[10]、Chitosan-DHF^[11]和 Epoxy-Amine^[12])和“二元”(Glycerol Monoacrylate^[13]和 3-O-acrylic-D-glucose^[14])等新的注凝体系相继问世。人们还尝试用天然高分子(Agar^[15]、Alginate^[16]、Protein^[17]、Agarose^[18]和 Gelatine^[19])替代人工合成的有机添加剂。

直接凝固注模成型结合了胶体化学和生物酶技术。首先调节高固含量浆料陶瓷颗粒表面电位远离等电点, 然后在较低温度下添加尿素和尿素酶。随后升温激活尿素酶, 诱导尿素分解改变浆料的 pH, 使颗粒表面电位接近等电点, 颗粒间排斥力减小从而实现浆料的凝聚固化。杨金龙等^[20]发明了高价反离子压缩双电层的方法, 丰富了直接凝固注模成型的内涵。迄今, 国内近百家研究单位开展了注凝成型和直接凝固成型方面的研究工作和工程化应用工作, 已出版了五部专著^[20-24]。

自 2003 年开始, 作者带领团队开展陶瓷原位固化成型技术的探索研究, 开发了基于亲核加成聚合反应的环氧-多胺(Epoxy-Amine)注凝体系, 报导了 Al₂O₃ 致密陶瓷^[25]、半透明 Al₂O₃ 陶瓷^[26]、泡沫 Al₂O₃ 陶瓷^[27]、Y₂O₃ 陶瓷^[28]、AlN 陶瓷^[29]以及 SiC 陶瓷^[30]等注凝成型研究。其中, 注凝成型制备致密氧化铝陶瓷和半透明氧化铝薄板(图 1(b)), 以及注凝成型结合机械发泡的泡沫氧化铝陶瓷技术已在洛阳欣珑陶瓷有限公司实现应用。

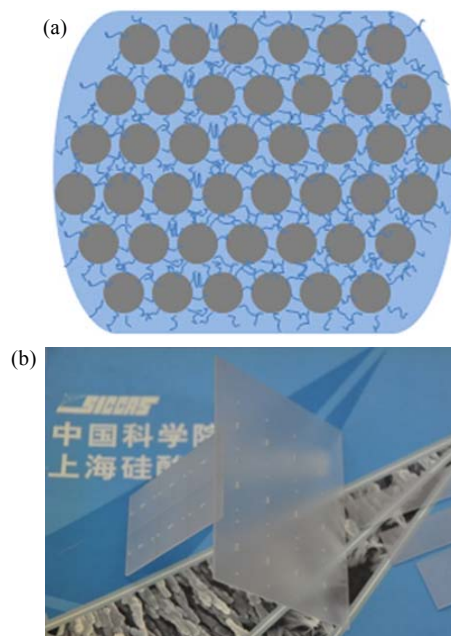


图 1 三维有机网络固化陶瓷颗粒示意图(a)和半透明 Al₂O₃ 薄板照片(100 mm×100 mm×1 mm) (b)

Fig. 1 Schematic diagram of ceramic particles solidified by three-dimensional organic network (a) and photo of translucent Al₂O₃ sheet (100 mm × 100 mm × 1 mm) (b)

2011 年, 本研究团队发现 Al_2O_3 陶瓷浆料的自发凝固现象^[7], 并于 2013 年进行了首次报导^[31], 随后开展了自发凝固成型的普适性和凝固机理研究。目前, 自发凝固成型已成功应用于半透明 Al_2O_3 陶瓷^[32]、YAG 透明陶瓷^[33]、 MgAl_2O_4 透明陶瓷^[34]、 Y_2O_3 透明陶瓷^[35]、AION 透明陶瓷^[36]和 AlN 陶瓷^[37]的成型, 有关凝固机理的研究结果见相关报道^[38]。自发凝固成型引起美国陆军实验室^[39]、Alfred 大学^[40]、清华大学^[41]等国内外科研发机构的广泛关注, 应用于多种先进陶瓷的成型研究。

本文主要介绍自发凝固现象以及与其它原位固化成型的异同, 在此基础上, 综述近几年中国科学院上海硅酸盐研究所基于疏水作用设计的系列自发凝固成型剂, 进而满足以不同尺寸颗粒为原料的致密陶瓷和泡沫陶瓷的成型; 利用自发凝固湿坯的黏弹性开展陶瓷连接、自发凝固结合压滤强化脱水制备高密度素坯以及结合模板法制备类单晶高透氧化铝陶瓷等最新研究成果。

1 自发凝固成型机理及拓展设计

1.1 自发凝固成型及其机理

实际生产中, 本团队研发的环氧-多胺注凝技术使用了三种添加剂用于制备致密氧化铝陶瓷, 制备泡沫氧化铝陶瓷还需添加发泡剂。为简化操作步骤, 降低生产成本, 本课题组在系统考察前人所做的注凝体系基础上, 提出了陶瓷浆料的分散与固化一体化的研究思路。陶瓷浆料的制备离不开分散剂, 如果分散剂分子链上含有具备分散功能的官能团和其它官能团, 这些官能团在颗粒分散悬浮之后相互发生物理或化学作用, 形成有机网络即可固化浆料。在这一思想指导下, 本研究团队找到了一种异丁烯与马来酸酐共聚物的酰胺-铵盐(简称为 PIBM, 分子量 55000~65000, 商品名 Isobam 104), 它具有烷基、酰胺、羧酸铵和酸酐等多种官能团(分子结构简式如图 2(a)所示, $m/n = 1:1$)。研究发现, 它同时具备分散和固化的功能^[7,31]。利用该凝胶体系成型陶瓷材料, 分散剂与固化剂合一, 只需一种添加剂, 简化工艺流程, 适于常温空气环境下操作, 且添加量小、无毒害。

关于 PIBM 的凝胶固化机理, 本研究团队最初的认识是: 吸附于氧化铝陶瓷颗粒表面上的高分子分散剂之间通过氢键等分子间作用力形成网络, 从而固化陶瓷颗粒^[31]。Lu 等^[41]认为固化是通过高分子的桥连; 华盛顿大学 Marsico 等^[42]通过红外光谱

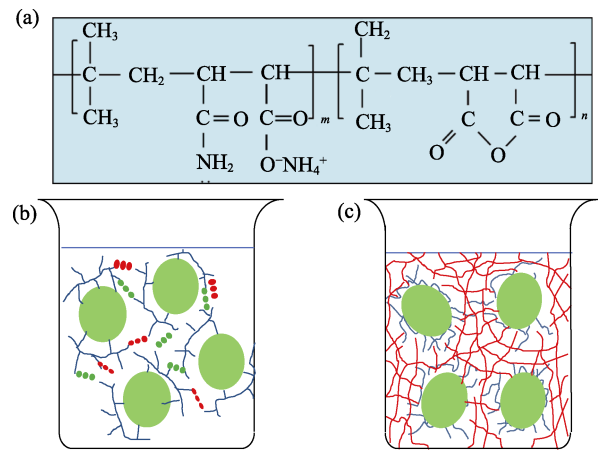


图 2 PIBM 分子结构简式(a)以及自发凝固(b)和注凝(c)所制备坯体中颗粒间低密度和高密度有机网络示意图

Fig. 2 Simplified structure of PIBM molecule (a) and schematic diagrams of organic network with low and high density by spontaneous coagulation casting (b) and gelcasting (c), respectively

研究发现, 凝胶体系没有形成化学键而是形成一种弱连接, 从而认为该体系是通过一种新的固化机制进行固化的。本课题组系统研究了 PIBM 的含量和规格、PIBM 水溶液放置时间、浆料固含量、高价反离子、碱和温度等因素对浆料固化的影响规律, 表征了浆料的特性、PIBM 吸附及其相互作用^[38]。结果表明: 自发凝固的基本机制是氧化铝颗粒参与形成凝胶网络, 吸附在相邻颗粒上的 PIBM 分子链之间通过疏水缔合和氢键等分子间作用力发生聚合, 从而原位固化颗粒形成湿坯(图 2(b)), 所形成的网络密度低。而传统的注凝成型, 陶瓷颗粒不参与凝胶网络, 化学聚合反应形成有机网络固化被分散的颗粒, 所形成的有机网络密集, 如图 2(c)所示。而直接凝固成型, 通过调节浆料 pH 至等电点, 浆料失稳而固化, 不涉及有机网络。

1.2 自发凝固剂设计合成

1.2.1 致密陶瓷自发凝固剂

高固含量、低黏度的浆料有利于制备高颗粒堆积密度的坯体, 减少干燥收缩和烧结收缩, 降低干燥和烧结过程中变形开裂的风险。研究发现, 对于中位粒径(D_{50})约 $0.5 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉体, 采用 Isobam 104 作为陶瓷浆料的分散剂和固化剂, 浆料的固含量最高只能达到体积分数 50%。究其原因, 该分散剂分子链较长, 分散能力较弱。孙怡^[43]在 PIBM 自发凝固成型体系的改性研究中发现, 短链分散剂(Isobam 600AF, 分子量约为 6000)比长链分散剂分散能力强, 但固化能力弱。通过在氧化铝浆料中添加四甲基氢氧化胺(TMAH, $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^-$), 可延缓因固含量高引起的剪切增稠现象(图 3(a)), 浆料的

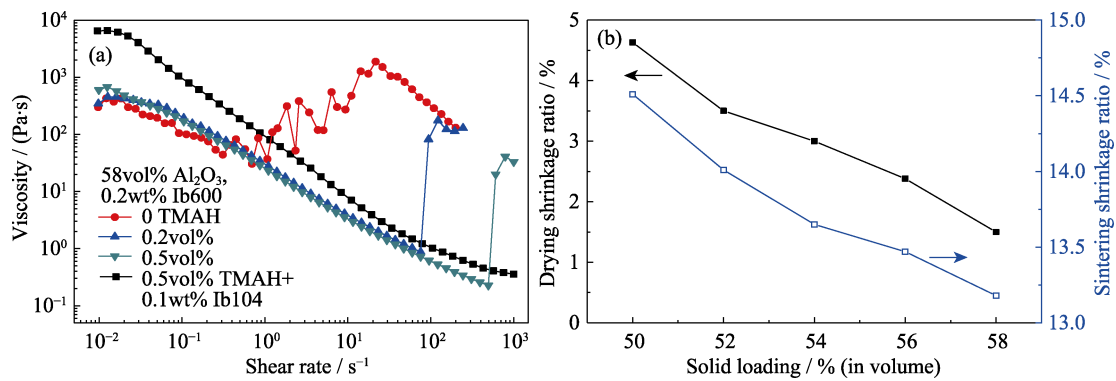


图 3 TMAH 含量对氧化铝浆料流变性的影响(a)以及浆料固含量对陶瓷坯体干燥及烧结收缩率的影响(b)^[43]

Fig. 3 Effect of TMAH content on the rheology of alumina slurry (a), and effect of slurry solid content on drying and sintering shrinkage (b)^[43]

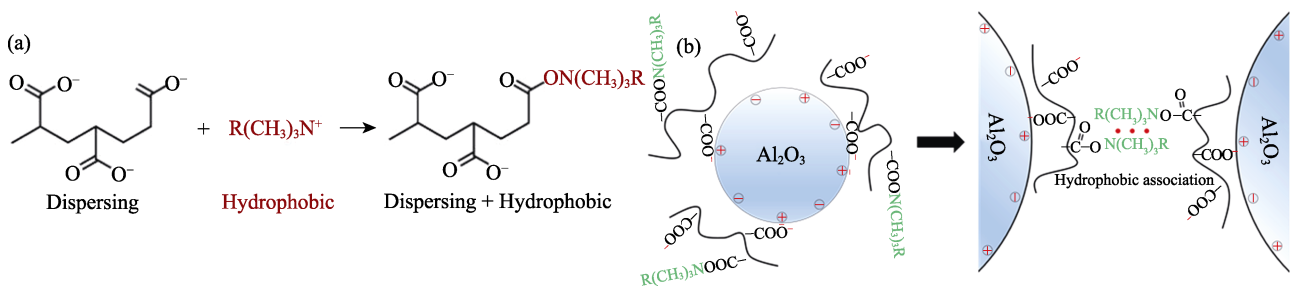


图 4 疏水基团对自发凝固成型的影响

Fig. 4 Effect of hydrophobic groups on spontaneous coagulation

(a) Hydrophobic modification reaction; (b) Schematic diagram of ceramic particle dispersion and hydrophobic association curing mechanism

固含量可以提高到体积分数 58%，实现浆料的固化。所制备坯体的干燥收缩率从 4.63% 下降到 1.5% (图 3(b))，烧结收缩率从 14.51% 下降到 13.18% (图 3(b))，显著降低了干燥和烧结过程中由于收缩率过大而变形开裂的风险。

由上述可知，分散剂的疏水性是自发凝固成型的重要机制。据此，本研究团队设计合成了集分散和凝胶固化于一体的系列自发凝固剂，用于致密陶瓷的原位固化成型。在分散剂的分子链上接枝疏水基团，赋予分散剂疏水缔合能力，从而在陶瓷颗粒之间形成物理凝胶。分散剂和接枝疏水基团的链长可以任意调节，满足不同粒度陶瓷颗粒的高固含量浆料制备和原位凝胶固化。图 4(a) 是合成分散剂和凝胶固化双功能试剂的反应方程式，图 4(b) 是陶瓷颗粒分散和自发凝胶固化机理示意图。陶瓷颗粒吸附阴离子型分散剂后表面带负电荷，颗粒在静电排斥和空间位阻的作用下稳定分散。颗粒静置时，吸附在颗粒表面的分散剂之间由于疏水缔合和氢键等作用形成物理凝胶网络，固化陶瓷颗粒，从而形成具有弹性的湿坯。

以四甲基氯化铵对凝固能力弱的 Isobam 600AF 进行疏水改性。如方程式(1)所示，Isobam 600AF 分

子链上的 $-\text{COO}^-$ 与四甲基氯化铵的 $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ 结合，从而获得疏水性^[44]。

经不同有机铵盐改性后，Isobam 600AF 在水中的溶解情况如表 1 所示。Isobam 600AF 经过短链的四甲基氯化铵、四乙基氯化铵以及甲基三丁基氯化铵改性后依然可以溶于水，但是经过八烷基三甲基氯化铵和十二烷基三甲基氯化铵疏水改性后难溶于水。值得注意的是，虽然八烷基三甲基氯化铵的分子量比甲基三丁基氯化铵的小，但其疏水链较长，使得修饰后的 Isobam 600AF 难溶于水。

图 5(a) 给出了 TMAC、TEAC 和 MTAC 三种疏水剂改性后颗粒的 Zeta 电位。未经疏水改性，Isobam 600AF 分散颗粒的等电点 (pH_{IEP}) 约为 1。经过疏水改性后，等电点向右移动，MTAC 和 TEAC 改性颗粒的 $\text{pH}_{\text{IEP}}=2.6$ ，TMAC 改性颗粒的 $\text{pH}_{\text{IEP}}=3.2$ 。同时，当浆料 pH 在中性范围内，经 TMAC 改性颗粒的 Zeta 电位略小于 MTAC 或 TEAC 改性颗粒，这是因为引入的疏水链会中和 Isobam 链上的部分负电荷^[45]，TMAC 的链比 MTAC 或 TEAC 的链更短，更容易与 Isobam 链结合，并具有更强的中和作用^[46]。尽管引入疏水链会中和 Isobam 600AF 链上部分负电荷，经过疏水改性后的颗粒 Zeta 电位的绝对值仍然很高

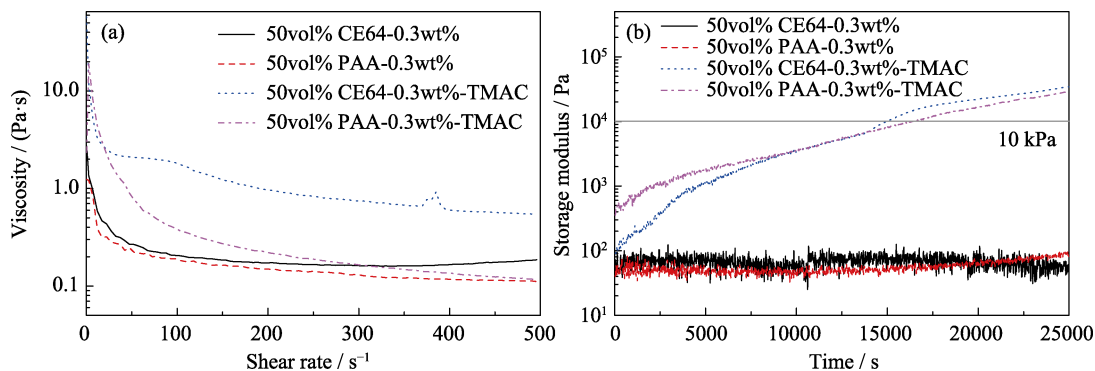


图 6 TMAC 对添加 PAA 和 CE-64 所配制氧化铝浆料粘度(a)和储能模量(b)的影响^[47]

Fig. 6 Effect of TMAC on viscosity (a) and storage modulus (b) of alumina slurry prepared by adding PAA and CE-64^[47]

分散性降低,配制的浆料中出现了剪切增稠现象。这可能是因为 PAA 是高聚物,一个 PAA 链上约有 85 个 $-\text{COO}^-$ 基团,部分与疏水链相连(方程式(2)),其余的依然可以起到分散作用;而 CE-64 分子只有 2~3 个 $-\text{COO}^-$ 基团,当与疏水链相连后,其分散能力大大下降。从储能模量图(图 6(b))中可以看出,疏水改性前,两种分散剂都不具有固化能力;疏水改性后,两者都可以固化浆料。

1.2.2 泡沫陶瓷自发凝固剂

泡沫陶瓷制备方法包括复制模板造孔法、膨胀微球造孔法、乳状液造孔法和直接发泡法^[48]。直接发泡法是在浆料体系中加入表面活性剂,降低浆料体系的表面张力,在机械搅拌作用下向陶瓷浆料中引入气泡,表面活性剂或颗粒吸附在气液界面,形成具有一定稳定性的泡沫浆料,再经固化、干燥和烧结得到泡沫陶瓷。直接发泡法既可以制备开孔泡沫陶瓷,也可以制备闭孔泡沫陶瓷,气孔结构取决于湿泡沫的稳定性。对于稳定性较差的湿泡沫,如表面活性剂或蛋白质稳定泡沫,气泡在表面张力的作用下容易发生粗化和合并,导致气泡尺寸增大和液膜破裂,制备的泡沫陶瓷通常为开孔结构。对于稳定性较好的湿泡沫,如颗粒稳定泡沫,泡沫陶瓷通常具有闭孔结构。经典的颗粒稳定泡沫制备泡沫陶瓷工艺使用短链的两性分子,如正丁酸和没食子酸丙酯。这些疏水修饰剂在水溶液中具有较高的溶解度,有助于对高浓度的颗粒悬浮液进行疏水修饰。但是,由此制备的湿泡沫在直接干燥过程中容易出现开裂等问题,需要额外的凝胶体系来固化泡沫结构,如直接凝固成型(DCC)^[49]、丙烯酰胺凝胶体系^[50]、羧甲基纤维素(CMC)^[51]、PVA-DHF 凝胶体系^[52]等。这些制备泡沫陶瓷使用的添加剂种类多,增加了制备工艺的复杂性和成本,还会引起泡沫结构变化。

本课题组在发展致密陶瓷自发凝固成型的基础

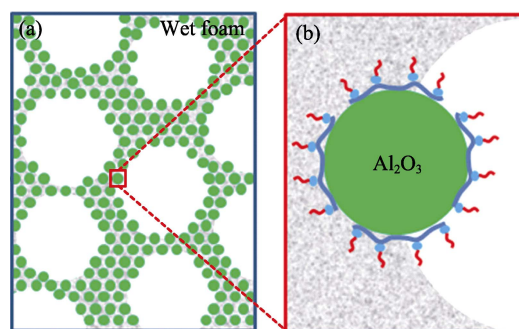


图 7 疏水化的陶瓷颗粒稳定泡沫示意图(a)及其局部放大图(展示颗粒表面疏水修饰的分散剂) (b)

Fig. 7 Schematic diagram of stabilized foam with hydrophobized ceramic particles (a) and corresponding magnification part (showing a modified dispersant on a particle) (b)

上,将自发凝固剂的设计思路应用于泡沫陶瓷的稳定固化成型,即在分散剂分子链上接枝长链的表面活性剂暨疏水剂(疏水反应方程式见图 4(a)),合成集分散、发泡和固化于一体的“一剂多能”泡沫陶瓷成型剂。通过机械发泡,疏水化的陶瓷颗粒吸附在气液界面陶瓷颗粒之间形成疏水缔合凝胶(图 7(a)),图 7(b)为局部放大图,形成原理同图 4(b)。在静置和干燥过程中气泡十分稳定,不会发生合并或结构塌陷,可以制备孔隙率和孔结构可控的泡沫陶瓷。

2 自发凝固成型技术的拓展应用

2.1 陶瓷无界面连接

类似于食品凝胶,PIBM 自发凝固形成的氧化铝陶瓷湿坯有脱水收缩现象(Syneresis)^[53],即在密闭无蒸发的情况下,水从湿坯中脱出,坯体产生收缩。当氧化铝陶瓷浆料经原位固化形成宏观整体的陶瓷湿坯后,坯体内部还存在活性反应基团,通过 PIBM 分子链中 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 以及 NH_4^+ 等官能团

的氢键以及 PIBM 憎水基团的疏水作用, 有机网络间还能够持续进行凝胶固化, 坯体收缩排出水分, 得到的坯体具有黏弹性和塑性。

利用该特性, 彭翔等^[54]发明了一种新的陶瓷坯体连接方法, 在不利用任何黏结剂的条件下, 直接进行陶瓷坯体的连接, 从而保证连接处显微结构的均匀性。具体做法如图 8(a, b)所示, 将氧化铝陶瓷浆料注入模具, 密封后放入 50 °C 烘箱进行原位固化和脱水收缩。取出脱水收缩不同时间的样品, 脱模后用手术刀切平陶瓷凝胶的连接面, 然后将两块陶瓷凝胶直接进行对接。连接后的陶瓷凝胶放在室温下干燥后再进行高温烧结。

连接氧化铝陶瓷的抗弯强度如图 8(c)所示, 陶瓷的抗弯强度随脱水收缩时间的延长而减小。这主要是因为脱水收缩时间越长, 固化越充分, 凝胶网络的交联度就越高。相应地, 陶瓷凝胶连接面上分子链的相互作用力减小, 连接能力变弱, 导致连接界面产生缺陷。脱水收缩 10 h 连接的氧化铝陶瓷的平均抗弯强度达到 468.5 MPa, 与母材抗弯强度值 (470 MPa) 非常接近。连接陶瓷凝胶可以制备不同形状的陶瓷制品。该连接方法可以为大尺寸/复杂形状陶瓷的制备提供一种新思路。

2.2 自发凝固结合压滤制备高性能氧化铝陶瓷

自发凝固成型湿坯干燥时间长是原位固化成型湿坯的共性问题, 为解决这个问题, 本课题组提出对自发凝固成型湿坯进行压滤(Pressure filtration, PF)

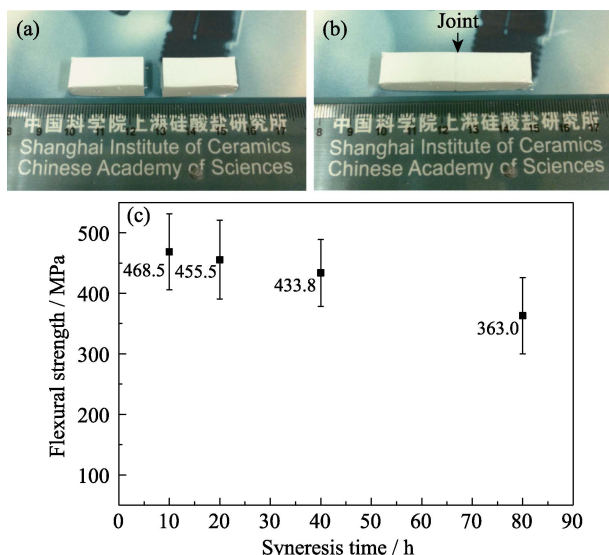


图 8 氧化铝陶瓷坯体无界面连接前(a)和连接后(b)的照片和脱水收缩时间对陶瓷烧结后(1600 °C×2 h)抗弯强度的影响(c)^[54]
Fig. 8 Pictures of wet green bodies before (a) and after (b) joining, and effect of syneresis time on flexural strength of sintered samples (1600 °C×2 h) derived from wet green bodies (c)^[54]

辅助脱水的方法, 以缩短干燥时间。狄正贤等^[55]采用具有自发凝固特性的 PIBM 分散剂制备氧化铝浆料, 研究压力大小和保压时间对脱水率的影响, 发现在 0.4 MPa 下加压 2 h 可以实现快速高效脱水。在上述工艺条件下, 研究了压滤对固含量体积分数为 50%~56%的浆料所成型坯体的密度和干燥收缩的影响, 发现通过压滤辅助, 干燥时间缩短 42%以上, 干燥线收缩从 4.6%~2.4%降低到约 0.5%(图 9(a))。同时, 压滤可以提高坯体密度, 降低坯体上下表面的密度差(图 9(b))。这表明压滤辅助自发凝固成型是一种有效的脱水方法, 能够降低干燥开裂风险, 制备结构均匀的素坯和陶瓷。

狄正贤等^[56]进一步研究了不同特性的分散剂 (PIBM 和 PAANH₄)对所制备坯体的颗粒堆积密度和密度差的影响。与采用 PAANH₄制备的湿坯相比(图 10(a)), 采用 PIBM 制备的湿坯的体积密度更高, 上下表面的密度差更小(高度~23 mm)。为揭示这种差异的形成原因, 狄正贤等设计了用于收集浆料中团聚体的装置, 并研究了两种分散剂所制备的浆体中团聚体的成因、尺寸分布和形貌等, 发现 PIBM 分散的浆料中含有粒径分布较宽、平均粒径较大、球形度较高的团聚体, 经压滤后形成颗粒堆积密度较高、堆积结构较均匀的湿坯。采用 PIBM 制备的大尺寸陶

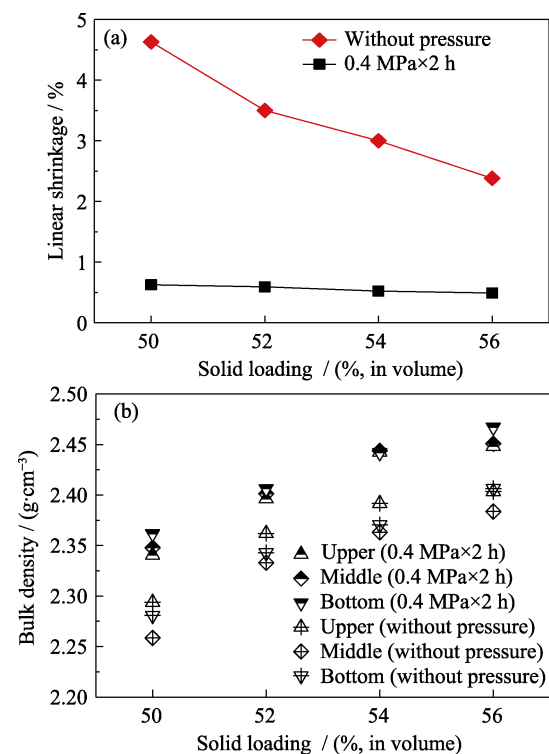


图 9 氧化铝陶瓷凝胶和压滤后样品干燥的线性收缩率(a)和干燥后素坯的密度分布(b)^[55]
Fig. 9 Linear shrinkage (a) and bulk density distribution (b) of the gelled and pressure-filtrated samples after drying^[55]

瓷(280 mm×130 mm×20 mm)几乎没有变形, 而采用 PAANH₄ 制备的湿坯在烧结后变形严重(图 10(b))。

在自发凝固成型制备半透明氧化铝陶瓷的研究中, 陈晗等^[57]采用 0.1~0.4 MPa 的压力辅助脱水, 保压时间 1 h, 湿坯的干燥曲线如图 11(a)所示。湿坯的初始水分含量为 20%, 并随着压力增大而减少, 经过 0.4 MPa 压力作用, 湿坯中的水分含量降低至 14.5%, 湿坯水分含量低有利于缩短干燥过程。自发凝固成型体系固化是基于物理作用实现的固化, 颗粒间的相互作用力较弱, 当有外力作用时, 颗粒能够重排, 水分在颗粒间运输。未经压力作用的湿坯干燥完成的时间约为 64 h, 随着压力从 0.1 MPa 增大到 0.4 MPa, 湿坯的干燥时间依次为 44、40、35、30 h, 表明压滤可以有效地加速干燥过程, 同时也有助于解决因干燥导致的变形、开裂等问题。

将干燥后的素坯置于 1860 °C 下真空烧结 6 h, 对制得的陶瓷进行光学性能表征, 样品厚度为 1 mm, 结果如图 11(b)所示。其中, 无压样品的透过率为 27.1%@650 nm, 压力从 0.1 MPa 增大到 0.4 MPa, 制备的样品透过率依次为 28.8%、32.5%、31.3%和

30.8%, 加压样品的透过率优于无压样品。由此可以看出, 引入压力辅助脱水, 不仅提高了干燥效率, 而且提高了素坯密度, 最终提升了氧化铝透明陶瓷的透过率。

2.3 自发凝固结合模板法制备类单晶结构透明氧化铝

如前所述, 对自发凝固浆料进行压滤辅助脱水, 可以制备出高密度的半透明氧化铝陶瓷, 但透过率仅有 30%左右, 这是因为氧化铝本征的双折射问题没有解决。为解决低对称体系透明陶瓷晶界双折射问题, 最有效的方法包括减小晶粒尺寸和构造晶粒定向。Krell 等^[58]利用超细氧化铝粉体结合热等静压制备的亚微米晶氧化铝陶瓷, 消除了部分双折射效应, 使透过率提升到 50%左右, 但透过率在紫外波段迅速下降。毛小建等^[59]通过磁场辅助注浆成型制备具有 *c* 轴定向结构的氧化铝透明陶瓷, 透过率提升至 60%左右。随后, 易海兰等^[60]优化工艺, 使氧化铝透明陶瓷的透过率提高至 70%, 而且在紫外光波段也具有较高的透过率。磁场定向已成为低对称性陶瓷体系实现高透过率的一种新方

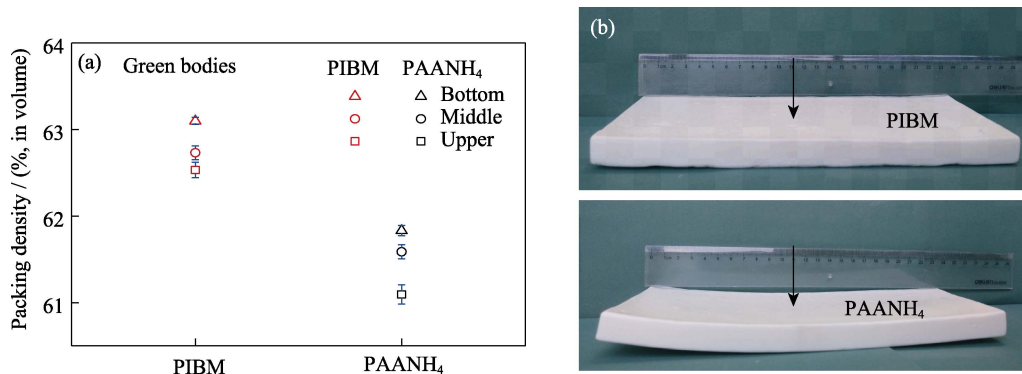


图 10 不同分散体系制备的陶瓷素坯的密度差(a)和烧结后样品 (280 mm×130 mm×20 mm)的照片(b)^[56]
Fig. 10 Density difference of ceramic green bodies prepared by different dispersion systems (a) and photos of sintered samples (280 mm×130 mm×20 mm)(b)^[56]

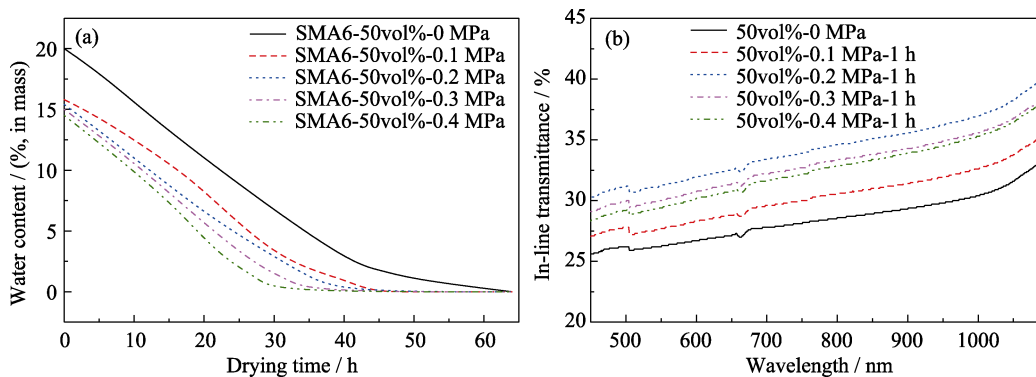


图 11 不同压力下湿坯的干燥曲线(a)和制备的陶瓷直线透过率(样品厚 1 mm)(b)^[57]
Fig. 11 Drying curves of wet bodies under different pressures (a) and in-line transmittance of corresponding ceramics (1 mm thick) (b)^[57]

法, 但该方法需要磁场强度达到 10 T 以上, 所需设备昂贵, 难以实现大尺寸透明陶瓷的制备和规模生产。

近期, 利用自发凝固成型技术, 陈晗等^[61]在氧化铝陶瓷浆料中引入部分长径比较小的片状氧化铝单晶(简称“片晶”), 利用浆料流动过程中产生的剪切力使其定向, 在烧结过程中作为晶种诱导其它晶粒定向, 制备具有类单晶结构的氧化铝透明陶瓷。如图 12(a)所示, 将氧化铝片晶和等轴状氧化铝粉体所制备的浆料注入 120 mm×35 mm×8 mm 的模具中, 片晶在剪切流下定向排布, 浆料固化后得到片晶定向排布的氧化铝陶瓷素坯。图 12(b)中的小黑点为片晶, 左上角为放大的显微结构图, 可以看到片晶平铺在素坯中, 表明利用浆料流动的剪切力成功实现了片晶的水平排布。

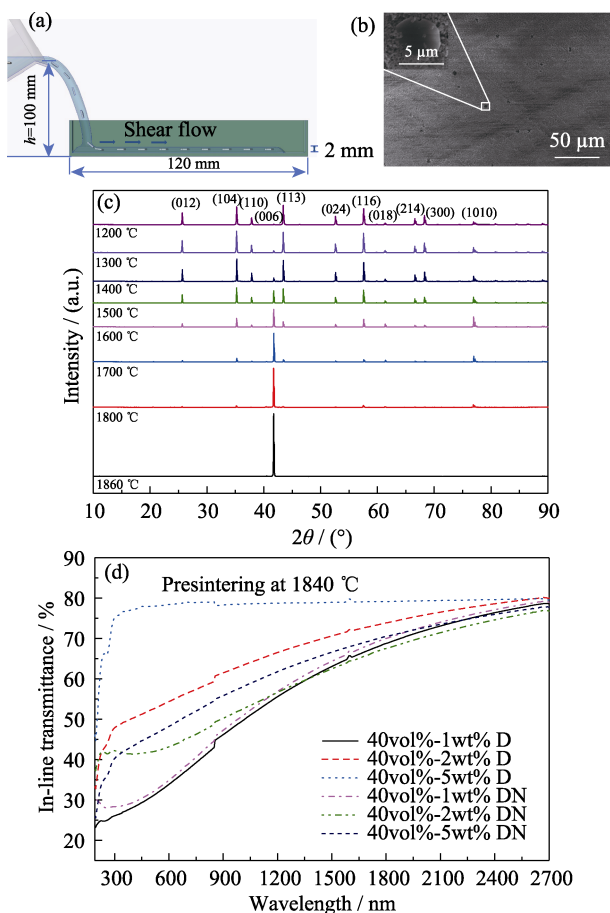


图 12 片晶在剪切流下定向排布的示意图(a)、添加片晶所制备的素坯表面(b)、素坯经不同温度烧结后的 XRD 图谱(c)以及片晶含量和种类对陶瓷直线透过率的影响(样品厚 1 mm) (d)^[61]

Fig. 12 Schematic diagram of orientation of the platelet under shear flow (a), surface of the green body with platelet (b), XRD patterns of the green bodies sintered at different temperatures (c), and the influence of the content and type of the platelet on the linear transmittance of the ceramic (1 mm thick) (d)^[61]

对添加质量分数 1% 的片晶所制备的陶瓷素坯进行不同温度烧结, 烧结产物的 XRD 表征结果如图 12(c)所示。烧结温度为 1200 °C 时, 与素坯类似, 各个衍射峰所对应的峰强没有明显变化, 表明晶粒还未发生定向生长。当烧结温度上升到 1300 °C, (006)晶面衍射峰逐渐增强, 其余衍射峰强度无明显变化。当烧结温度上升到 1600 °C 时, (006)晶面衍射峰已经成为最强峰, (1010)晶面衍射峰成为次强峰。当烧结温度为 1700 °C 时, 定向结构已经基本形成, (1010)晶面衍射峰强度也开始下降。当烧结温度为 1860 °C 时, XRD 谱图中只存在一个衍射峰, 对应 (006)晶面, 这表明类单晶结构已经完成构建。

图 12(d)是所制备样品的直线透过率曲线(样品厚度 1 mm, 烧结条件是 1840 °C 真空预烧 6 h, 然后在 1850 °C@200 MPa 的条件下进行热等静压烧结), 可以看到, 添加质量分数 5% 片晶的样品透过率最高, 达到 78.4%@600 nm, 为目前文献报道的最高值^[62]。

2.4 高强度氧化铝泡沫陶瓷制备

在陶瓷浆料中, PIBM 不仅提供静电排斥和空间位阻的分散作用, 还具有使陶瓷浆料凝胶固化的能力。当加入阴离子表面活性剂(发泡剂)发泡后, 表面活性剂分子在气液界面的吸附能量很小, 泡沫容易发生粗化和液膜破裂等失稳现象, 导致所制备的泡沫陶瓷孔径大且抗压强度较低。例如, 当氧化铝泡沫陶瓷气孔率为 89% 时, 其平均孔径高达 220 μm; 当氧化铝泡沫陶瓷气孔率为 80% 时, 其抗压强度仅为 15 MPa^[63]。

为制备具有较高强度的氧化铝泡沫陶瓷, 赵瑾等^[64-65]以 D_{50} 约为 0.5 μm 的氧化铝粉为原料, 选择 PIBM(Isobam-104)作为自发凝固剂, 阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸三乙醇胺(简称 TLS)和阳离子型表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵(简称 DTAC)作为发泡剂, 对比研究了湿泡沫稳定性对多孔氧化铝陶瓷结构和性能的影响。研究表明, 在湿泡沫中, 阴离子型表面活性剂 TLS 主要发挥表面活性剂稳定泡沫的作用, 而阳离子型表面活性剂 DTAC 作为疏水修饰剂, 嫁接在吸附于氧化铝颗粒表面的 PIBM 分子链上, 提高了颗粒表面的疏水性, 疏水化的颗粒吸附在气液界面, 发挥稳定泡沫的作用, 具有很高的稳定性。DTAC 发泡制备的泡沫陶瓷的平均孔径小于 90 μm, 孔壁致密(图 13(a)), 气孔率为 80.7% 的泡沫陶瓷, 抗压强度高达 30.4 MPa。

与此同时, 赵瑾等^[65]在 PAA 分散的氧化铝浆料中添加 DTAC, 并系统研究了 DTAC 和 PAA 加入量与湿泡沫稳定性的关系。DTAC 与氧化铝颗粒表

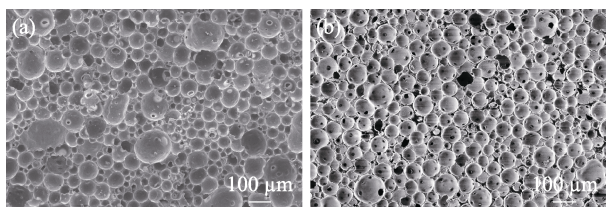


图 13 由疏水化的陶瓷颗粒稳定泡沫所制备的闭孔氧化铝泡沫陶瓷

Fig. 13 Closed-cell alumina foam ceramics prepared by hydrophobized ceramic particles

(a) Coarse-grained^[65]; (b) Fine-grained^[67]

面的 PAA 发生静电作用, 导致颗粒表面 Zeta 电位降低和疏水性增强, 即经 DTAC 疏水修饰的浆料具有凝胶特性。制备的氧化铝泡沫陶瓷气孔率约 80%、平均孔径 50 μm 且孔壁致密, 抗压强度高达 30 MPa。赵瑾^[64]还尝试了以柠檬酸铵(简称 TAC)作为氧化铝颗粒的分散剂, DTAC 作为疏水修饰剂, 制备了气孔率为 87.2%、抗压强度高达 16.2 MPa 的氧化铝泡沫陶瓷。

为进一步提高氧化铝泡沫陶瓷的强度, 汪林英等^[67]以亚微米氧化铝粉为原料, 添加质量分数 0.40% 的 PAA 和 0.020% 的 DTAC, 获得的湿泡沫稳定性最高, 制备的多孔氧化铝陶瓷的气孔率达到 82%(其中 75% 为闭气孔), 气孔平均尺寸为 64 μm, 抗压强度达到 39 MPa, 优于目前已报道的多孔氧化铝陶瓷, 这可归因于致密的孔壁和细小的晶粒(0.7 μm)(图 13(b))。总之, DTAC 疏水修饰阴离子分散剂(Isobam, PAA 或 TAC), 使其兼具发泡和凝胶固化功能, 以此方法制备泡沫陶瓷不仅拓宽了颗粒稳定泡沫的研究范围, 而且使得高气孔率、高强度泡沫陶瓷的制备工艺更加简便。

2.5 自发凝固成型制备复杂形状氧化铝部件

在利用自发凝固成型技术成功制备大尺寸平板状氧化铝部件之后^[38], 本课题组最近成功制备了直径达 1010 mm 的高纯氧化铝圆盘(图 14)。同时, 本课题组开展了复杂形状部件的制备技术的探索, 成功制备内径 130 mm、壁厚 5 mm 且带 20 mm 边檐

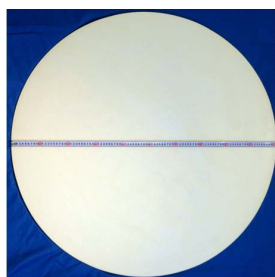


图 14 直径 1010 mm 氧化铝圆盘照片

Fig. 14 Photo of alumina disc with a diameter of $\phi 1010$ mm



图 15 自发凝固成型制备复杂形状氧化铝半球状部件(a)、氧化铝导轨(b)以及氮化铝部件(c)

Fig. 15 Pictures of alumina dome (a) and guide (b), and AlN ceramic heat sink (c) prepared by spontaneous coagulation casting

的半球状氧化铝部件(图 15(a))、200 mm 长氧化铝陶瓷导轨(图 15(b))以及氮化铝热沉(图 15(c)), 为推动自发凝固成型技术走向更广阔的应用领域打下坚实基础。

3 总结与展望

自发凝固成型研究历时十余年, 从最初寻找到一个具有自发凝固特性的阴离子型高分子分散剂, 经过自发凝固机制和普适性研究, 发展到可以在不同的阴离子分散剂分子链上接枝疏水基团, 设计合成系列的集分散/固化和分散/发泡/固化于一体的成型剂, 即成型剂在发挥浆料分散作用之后, 浆料通过疏水缔合形成陶瓷凝胶。接枝短链疏水基团的成型剂可用于致密陶瓷的素坯成型, 接枝长链疏水基团的成型剂可用于泡沫陶瓷的素坯成型。与此同时, 本课题组开展了自发凝固成型体系的实用化技术研究, 例如, 陶瓷无界面连接, 陶瓷凝胶干燥, 自发凝固结合压滤, 自发凝固结合模板晶粒定向, 大尺寸氧化铝研磨盘和载运板及复杂形状部件制备, 以及开孔/闭孔结构可控的泡沫陶瓷成型等技术。部分技术已实现了转移转化, 所制备的氧化铝致密陶瓷和泡沫陶瓷已经在半导体制造、高温设备和微波通信等领域获得实际应用。

自发凝固成型仍有大量的基础研究和工艺改进工作有待开展, 例如, 如何进一步提高浆料固含量, 减少干燥和烧结过程的收缩, 如何进一步加快干燥速率以及制备大尺寸/复杂形状陶瓷部件等。相信自发凝固成型将成为先进陶瓷成型的新型通用技术, 且制备的陶瓷材料具有高性能和低成本的特性。

致谢

感谢中国科学院上海硅酸盐研究所客座教授岛井骏藏博士及同事们和全体研究生们。特别感谢江西中科特瓷新材料有限公司、山东合创明业精细陶瓷有限公司和洛阳欣珑陶瓷有限公司等承接本团队相关技术开发!

参考文献:

- [1] 鈴木宏, 内村勝次, 藤原徳仁. セラミックス大型部品用浸透Vプロセスの開発. 素形材, 2007, **12**: 21–24.
- [2] www.surmet.com/products and applications/Domes and IR optics/index.php. 2021-12-22.
- [3] OMATETE O O, JANNEY M A, STREHLOW R A. Gelcasting—a new ceramic forming process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70**: 1641–1649.
- [4] YANG J L, YU J L, HUANG Y. Recent development in gelcasting of ceramics. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2011, **31**(4): 2569–2591.
- [5] TALLON C, FRANK G V. Recent trends in shape forming from colloidal processing: a review. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2011, **119**(1387): 147–160.
- [6] GRAULE T J, BAADER F H, GAUCKLER L J. Casting uniform ceramics with direct coagulation. *Chemtech*, 1995, **25**(6): 31–31.
- [7] 杨燕, 岛井骏藏, 周国红, 等. 一种制备陶瓷坯体的方法. CN103130509B.
- [8] MORISSETTE S L, LEWIS J A. Chemorheology of aqueous-based alumina-poly(vinyl alcohol) gelcasting suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(3): 521–528.
- [9] CHABERT F, DUNSTAN D E, FRANKS G V. Cross-linked polyvinyl alcohol as a binder for gelcasting and green machining. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(10): 3138–3146.
- [10] HANSEN E W, HOLM K H, JAHR D M, *et al.* Reaction of poly(vinyl alcohol) and dialdehydes during gel formation probed by ¹H N.M.R.—a kinetic study. *Polymer*, 1997, **38**(19): 4863–4871.
- [11] JOHNSON S B, DUNSTAN D E, FRANKS G V. A novel thermally activated crosslinking agent for chitosan in aqueous solution: a rheological investigation. *Colloid Poly. Sci.*, 2004, **282**: 602–612.
- [12] MAO X J, SHIMAI S, DONG M J, *et al.* Gelcasting of alumina using epoxy resin as gelling agent. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(3): 986–988.
- [13] TALLON C, JACH D, MORENO, *et al.* Gelcasting of alumina suspensions containing nanoparticles with glycerol monoacrylate. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **29**: 875–880.
- [14] WIECINSKA P, SZAFRAN M, SAKKA Y, *et al.* Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2010, **30**(8): 1795–1801.
- [15] FANELLI A J, SILVERS R D, FREI W S, *et al.* New aqueous injection molding process for ceramic powder. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(10): 1833–1836.
- [16] JIA Y, KANNO Y, XIE Z P. Fabrication of alumina green body through gelcasting process using alginate. *Mater. Lett.*, 2003, **57**(16): 2530–2534.
- [17] LYCKFELDT O, BRANDT J, LESCA S. Protein forming—a novel shaping technique for ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**(14/15): 2551–2559.
- [18] ADOLFSSON E. Gelcasting of zirconia using agarose. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 1897–1902.
- [19] CHEN Y L, XIE Z P, HUANG Y. Alumina casting based on gelation of gelatin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(2): 271–275.
- [20] 杨金龙, 许杰, 干科. 陶瓷浓悬浮体新型固化技术及其原理. 北京: 清华大学出版社, 2020.
- [21] 卜景龙, 刘开琪, 王志发, 等. 凝胶注模成型制备高温结构陶瓷. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [22] 杨金龙, 黄勇. 陶瓷新型胶态成型工艺, 2版. 北京: 清华大学出版社, 2010.
- [23] 陈大明. 先进陶瓷材料的注凝技术与应用. 北京: 国防工业出版社, 2011.
- [24] 王小锋, 王日初. 氧化铍陶瓷的凝胶注模成型. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [25] MAO X J, SHIMAI S, DONG M J, *et al.* Gelcasting of alumina using epoxy resin as a gelling agent. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(3): 986–988.
- [26] MAO X J, SHIMAI S, DONG M J, *et al.* Gelcasting and pressureless sintering of translucent alumina ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(5): 1700–1702.
- [27] MAO X J, SHIMAI S, WANG S W. Gelcasting of alumina foams consolidated by epoxy resin. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2008, **28**(1): 217–222.
- [28] JIN L L, MAO X J, WANG S W, *et al.* Optimization of the rheological properties of yttria suspensions. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(2): 925–927.
- [29] XUE J F, DONG M J, LI J, *et al.* Gelcasting of aluminum nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93**(4): 928–930.
- [30] DONG M J, MAO X J, ZHANG Z Q, *et al.* Gelcasting of SiC using epoxy resin as gel former. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(4): 1363–1366.
- [31] YANG Y, SHIMAI S, WANG S W. Room-temperature gelcasting of alumina with a water-soluble copolymer. *J. Mater. Res.*, 2013, **28**(11): 1512–1516.
- [32] SHIMAI S Z, YANG Y, WANG S W, *et al.* Spontaneous gelcasting of translucent alumina ceramics. *Optical Materials Express*, 2013, **3**: 1000–1006.
- [33] QIN X, ZHOU G H, YANG Y, *et al.* Gelcasting of transparent YAG ceramics by a new gelling system. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(8): 12745–12750.
- [34] ZHANG P, LIU P, SUN Y, *et al.* Aqueous gelcasting of the transparent MgAl₂O₄ spinel ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, **646**: 833–836.
- [35] SUN Y, SHIMAI S, PENG X, *et al.* Fabrication of transparent Y₂O₃ ceramics via aqueous gelcasting. *Ceram. Int.*, 2014, **40**(6): 8841–8845.
- [36] WANG J, ZHANG F, CHEN F, *et al.* Fabrication of aluminum oxynitride (γ -AlON) transparent ceramics with modified gelcasting. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, **97**(5): 1353–1355.
- [37] SHU X, LI J, ZHANG H L, *et al.* Gelcasting of aluminum nitride using a water-soluble copolymer. *J. Inorg. Mater.*, 2014, **29**: 327–330.
- [38] MAO X J, CHEN H, ZHAO J, *et al.* Research progress in spontaneous solidification molding. *Modern Technical Ceramics*, 2019, **40**(6): 398–416.
- [39] 美国陆军实验室. <http://www.arl.army.mil/arlreports/2016/ARL-TR-7620.pdf>. [2021-12-22].
- [40] YANG Y, WU Y. Tape-casted transparent alumina ceramic wafers. *Journal of Materials Research*, 2014, **29**(19): 2312–2317.
- [41] LU Y J, GAN K, HUO W L, *et al.* Dispersion and gelation behavior of alumina suspensions with Isobam. *Ceram. Int.*, 2018, **44**(10): 11357–11363.
- [42] MARSICO C A, ORLICKI J A, BLAIR V L. Investigation of room-temperature super-stabilized suspension casting system mechanism. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103**(3): 1514–1519.
- [43] 孙怡. 多官能团一元凝胶体系的改性及应用研究. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [44] CHEN H, SHIMAI S, ZHAO J, *et al.* Hydrophobic coagulation of alumina slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2021, **104**(1): 284–293.
- [45] PRABHAKARAN K, RAGHUNATH S, MELKERI A, *et al.* Novel coagulation method for direct coagulation casting of aqueous alumina slurries prepared using a poly(acrylate) dispersant. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91**(2): 615–619.
- [46] GONZENBACH U T, STUDART A R, TERVOORT E, *et al.* Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(1): 16–22.

- [47] 陈晗. 类单晶结构氧化铝透明陶瓷的形成机制及制备. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2021.
- [48] ZHAO J, MAO X J, WANG S W. Alumina ceramic foams with controllable cell structure prepared by direct foaming. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2019, **47(9)**: 1222–1234.
- [49] GONZENBACH U T, STUDART A R, TERVOORT E, *et al.* Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(1)**: 16–22.
- [50] YANG J L, LIN H, XI X Q, *et al.* Preparation of particle-stabilized foam slurry and porous alumina ceramics. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2008, **36(2)**: 220–223.
- [51] YU J L, YANG J L, LI S, *et al.* Preparation of Si_3N_4 foam ceramics with nest-like cell structure by particle-stabilized foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2012, **95(4)**: 1229–1233.
- [52] CHUANUWATANAKUL C, TALLON C, DUNSTAN D E, *et al.* Producing large complex-shaped ceramic particle stabilized foams. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96(5)**: 1407–1413.
- [53] 彭翔. 大尺寸氧化铝陶瓷的注凝成型研究. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2016.
- [54] PENG X, SHIMAI S, SUN Y, *et al.* Wet green-state joining of alumina ceramics without paste. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2015, **98(9)**: 2728–2731.
- [55] DI Z, SHIMAI S, ZHAO J, *et al.* Dewatering of spontaneous-coagulation-cast alumina ceramic gel by filtrating with low pressure. *Ceram. Int.*, 2019, **45(10)**: 12789–12794.
- [56] DI Z, SHIMAI S, ZHAO J, *et al.* Density difference in pressure-filtrated wet cakes produced from spontaneous gelling slurries. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2020, **103(2)**: 1396–1403.
- [57] CHEN H, SHIMAI S, ZHAO J, *et al.* Pressure filtration assisted gel casting in translucent alumina ceramics fabrication. *Ceram. Int.*, 2018, **44(14)**: 16572–16576.
- [58] KRELL A, BLANK P, MA H W, *et al.* Processing of high-density submicrometer Al_2O_3 for new applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86(4)**: 546–553.
- [59] MAO X J, WANG S W, SHIMAI S, *et al.* Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(10)**: 3431–3433.
- [60] YI H L, MAO X J, ZHOU G H, *et al.* Crystal plane evolution of grain oriented alumina ceramics with high transparency. *Ceram. Int.*, 2012, **38(7)**: 5557–5561.
- [61] CHEN H, SHIMAI S, ZHAO J, *et al.* Highly oriented $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ transparent ceramics shaped by shear force. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 2021, **41(6)**: 3838–3843.
- [62] CHEN H, ZHAO J, SHIMAI S, *et al.* High transmittance and grain-orientated alumina ceramics fabricated by adding fine template particles. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11(4)**: 582–588.
- [63] YANG Y, SHIMAI S, SUN Y, *et al.* Fabrication of porous Al_2O_3 ceramics by rapid gelation and mechanical foaming. *Journal of Materials Research*, 2013, **28(15)**: 2012–2016.
- [64] 赵瑾. 表面活性剂疏水修饰陶瓷颗粒制备泡沫陶瓷. 北京: 中国科学院大学博士学位论文, 2018.
- [65] ZHAO J, YANG C, SHIMAI S, *et al.* The effect of wet foam stability on the microstructure and strength of porous ceramics. *Ceram. Int.*, 2018, **44**: 269–274.
- [66] ZHAO J, SHIMAI S, ZHOU G H, *et al.* Ceramic foams shaped by oppositely charged dispersant and surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, **537**: 210–216.
- [67] WANG L Y, SHIMAI S, WANG S W, *et al.* High-strength porous alumina ceramics prepared from stable wet foams. *Journal of Advanced Ceramics*, 2021, **10(4)**: 852–859.

我与郭景坤先生

1993–1996 年, 我跟随郭景坤先生攻读博士学位, 有机会初步了解碳-石英复合材料的全制备工艺流程。毕业留所工作一年后, 郭先生推荐我到日本东北大学金属材料研究所平井研究室工作两年, 在那里我结识了一些日本



2018 年 4 月郭先生家留影

(左: 王士维; 中: 郭景坤先生; 右: 周国红)

和国内留学的优秀学者, 接触到了当时先进的快速烧结技术, 涉足的氧化铝陶瓷成为二十多年来课题组研发的主要陶瓷体系之一。如期回国后, 我先后承担了小尺寸和大尺寸碳-石英复合材料的批量生产任务, 使我有更多机会向先生请教, 有机会聆听这种复合材料体系在研发过程中遭遇到的课题面临中止的尴尬、搭建 1 比 1 烧结装备的困扰和 1 比 1 烧蚀验证的惊心动魄, 最终在全所人员的努力下, 碳-石英复合材料的研发取得了巨大成功。碳-石英复合材料是典型的从基础问题(1972 年郭先生任课题组长, 解决陶瓷脆性问题)出发到材料研究, 再到工程化应用的全链条研发案例, 凝聚了郭先生和前辈们勇于担当、勇于创新 and 勇于坚持的精神。这种精神引导着我们踏实科研, 在传承碳-石英复合材料基础上, 发展了透明陶瓷和湿法成型新方法, 努力践行“研”以致用。

(王士维)