

《非金属材料制备及组织性能综合实验》实验讲义

实验 1 陶瓷粉体的测试实验

一、实验目的

了解陶瓷粉体性能评价的方法及特点；

二、实验原理

陶瓷粉体性能是大量组成颗粒的集体行为，又受颗粒的影响。

2.1 颗粒形状尺寸

颗粒的性能来自两部分，一是由其物理、化学结构决定的性能；二是由其形状尺寸决定的性能，这里要讨论的是第二种性能。

如果用显微镜观察组成粉体组成的颗粒，颗粒大小不一，但是可以归为两种形态单颗粒（或基本颗粒或一次颗粒）、由若干单颗粒搭接而成的较大颗粒（称之为团聚颗粒，也称二次颗粒）。团聚颗粒可以分解为单颗粒。单颗粒是组成粉体的基本颗粒。但是单颗粒会团聚成团聚颗粒。一般规律是单颗粒越小，团聚趋向越明显。

颗粒团聚既有热力学原因，也有动力学原因。热力学原因是，颗粒表面上原子能量较高，因而具有表面能，而形成团聚颗粒后，系统总表面能下降。动力学原因是颗粒间存在某种力的作用：带相反电荷颗粒间有静电力、有磁性颗粒间的磁力、不同颗粒的分子间力（即范德华力）、机械咬合力，如果颗粒间有润湿液体而出现毛细管力等。

团聚颗粒是通过某种力将单颗粒结合起来的，如果结合力很强，团聚颗粒不易分拆，这种团聚称之为硬团聚；如果结合力很弱，这种团聚称之为软团聚。

颗粒形状尺寸是粉体的重要性能指标，在考虑颗粒形状尺寸是要特别注意颗粒的团聚问题。在大多数工程应用中，为了简化问题，忽略颗粒的形状，把颗粒看成是一个球体，用当量直径（即粒径）表示其尺寸。

颗粒形状尺寸的测量方法有：

a) 显微观察

用显微镜观察粉体，可以区分单颗粒与团聚颗粒。

b) 筛分析

由标准筛对颗粒过筛，标准筛按照孔径大小进行分号，如 50 目、100 目、200 目、300 目筛等。“目”即单位英寸长度范围出现的孔个数。“目”数越大，孔径越小。筛分析不能区分单颗粒与团聚颗粒。

c) 沉降法

颗粒在液体中的沉降速率 U 与颗粒的直径 D 有关，成正比：

$$U \propto D$$

把颗粒分散到液体中，可以通过沉降速率测得颗粒的尺寸。它不能区分单颗粒与团聚颗粒。

d) 比表面积(BET)法

使颗粒表面饱和吸附一层截面积已知气体（通常为氮气），根据气体用量可以计算出粉体的总表面积，除以粉体的重量可得比表面积 S (m^2/g)。若把颗粒看成是一个球体，用当量直径 D 表示其尺寸，直径与比表面积的关系为：

$$D = 6 / S \rho$$

这里 ρ 表示粒径真密度。团聚颗粒的内表面只要与大气相通也被纳入比表面积计算，故通常据此方法得到的粒径比筛分法、沉降法要小，更接近单颗粒。

2.2 粉体粒径分布

组成粉体的颗粒若直径相同，该粉体称之为单组份粉体；若直径不同，该粉体称之为多组份粉体。一般粉体为多组份粉体。要反映多组份粉体的粒径，通常用图表法给出粒径的分布范围。具体有以下表示方法。

a) 频度分布（微分法）

由实验测得不同粒径范围的颗粒数或质量，换算成百分数。

b) 累积分布（积分法）

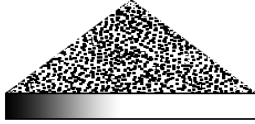
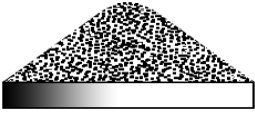

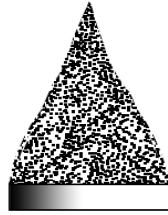
由实验测得不同粒径范围的颗粒数或质量，并据此进一步计算不大于某一粒径的颗粒数或重量的总数。

2.3 粉体的流动性

粉体介于块状固体和液体之间，具有一定的流动性，这种流动性对粉体物质的加工、输送、包装、存储等方面的工作具有重要意义。评价粉体的流动性有多种方法，最常用的方法有以下几种。

a) 休止角

粉体在一个平面上堆积成一个圆锥体，在静平衡状态下其自由表面母线与水平面所呈的最大夹角定义为休止角。显然液体的休止角为 0；块状固体的休止角为 90 度；粉体的休止角， $0 < \alpha < 90$ 度。 α 越小，粉体的流动性越好(见图 1)。休止角也称安息角、自然坡度角等。

流动性良好的粉体		流动性不好的粉体	
理想堆积形	实际堆积形	理想堆积形	实际堆积形
			

b) 崩溃角

给测量休止角的堆积粉体以一定的冲击，使其表面崩溃后圆锥体的底角称为崩溃角。

c) 平板角

将埋在粉体中的平板向上垂直提起，粉体在平板上的自由表面（斜面）和平板之间的夹角与受到震动后的夹角的平均值称为平板角。在实际测量过程中，平板角是以平板提起后的角度和平板受到冲击后除掉不稳定粉体的角度的平均值来表示的。平板角越小，粉体的流动性越强。一般地，平板角大于休止角。

d) 分散度

粉体在空气中分散的难易程度称为分散度。测量方法是将 10 克试样从一定高度落下后，测量接料盘外试样占试样总量的百分数。分散度与试样的分散性、漂浮性和飞溅性有关。如果分散度超过 50%，说明该样品具有很强的飞溅倾向。

e) 流速

定义为粉体由标准漏斗流出的速率（g/min 或 M³/min）。在测量流速的实际操作中，一般是测量在规定时间（如 2 分钟）内流出粉体的量（体积、质量）。流出粉体的量越多，流速越高，流动性越好。

2.4 粉体的堆积密度

粉体堆积时，颗粒之间有大量空隙，所形成的密度比致密块体要小。影响

粉体的堆积密度的因素很多，如颗粒本身的密度、颗粒的形状尺寸、形成堆积体的方法等。通常评价粉体的堆积密度有：

a) 松装密度

粉体在自然充填容器时形成的堆积密度。

b) 振实密度

粉体在振动条件下充填容器时形成的堆积密度。振动会提供颗粒额外的能量，填充堆积体中的空隙，故振实密度要大于松装密度。

2.5 粉体比表面积测试

氮吸附法测定固体比表面积是依据气体在固体表面的吸附规律。在恒定温度下，在平衡状态时，一定的气体压力，对应于固体表面一定的气体吸附量，改变压力可以改变吸附量。平衡吸附随压力而变化的曲线称为吸附等温线，对吸附等温线的研究与测定不仅可以获取有关吸附剂与吸附质性质的信息，可以计算固体的比表面积。其原理：

a) Langmuir 吸附等温方程——单层吸附

吸附剂（固体）表面是均匀的，吸附粒子之间的相互作用力可以忽略，吸附层是单分子层。

$$\frac{P}{v} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

式中， v ——气体吸附量， V_m ——单层饱和吸附量， P ——吸附质（气体）压力， b ——常数

以 $1/v$ 对 $1/P$ 作图，为一直线，根据斜率和截距可求出 b 和 V_m ，只要得到单分子层饱和吸附量 V_m 即可求得比表面积 S_g 。

$$S_g = \frac{4.36V_m}{W} \quad (1)$$

W 为样品质量

b) BET 吸附等位方程——多层吸附（标准方法）

认为物理吸附是按多层方式进行，不等第一层吸满就可以有第二层吸附，第二层上又可能产生第三层吸附，吸附平衡时，各层达到各层的吸附平衡。

BET 吸附等温方程：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \frac{P}{P_0}$$

V ——气体吸附量， V_m ——单分子层饱和吸附量， P ——吸附质压力， P_0 ——吸附质饱和蒸汽压， C ——常数

以 $P/V(P_0-P)$ 对 P/P_0 作图，且 $1/(\text{截距} + \text{斜率}) = V_m$ ，代入 (1)，即求得比表面积。用 BET 法测定比表面，最常用的吸附质是氮气，吸附温度在其液化点（-195 °C）附件，低温可避免化学吸附。相对压力控制在 0.05——0.35 之间，低于 0.05 时不易建立多层吸附平衡，高于 0.35 时，发生毛细凝聚作用，吸附等温线偏离直线。

吸附层数 n

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{P/(P_0 - P)}{\{(1/C)[1 - (P/P_0)] + P/P_0\}} \quad (2)$$

由上式可知，吸附表面的吸附层数受两个因素影响，其一是吸附质相对压力 P/P_0 ；其二是 C 值， C 值越大，吸附层数越多，因此 C 值提供了与吸附剂吸附能力相关的信息。

三、实验设备与材料

实验设备： 电子天平、BT-1000 型粉体综合特性测试仪和 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪。

四、实验方法和步骤

4.1 粉体综合特性测试

实验步骤：

采用 BT-1000 型粉体综合特性测试仪（如图 2 所示）测试粉体的综合性能。

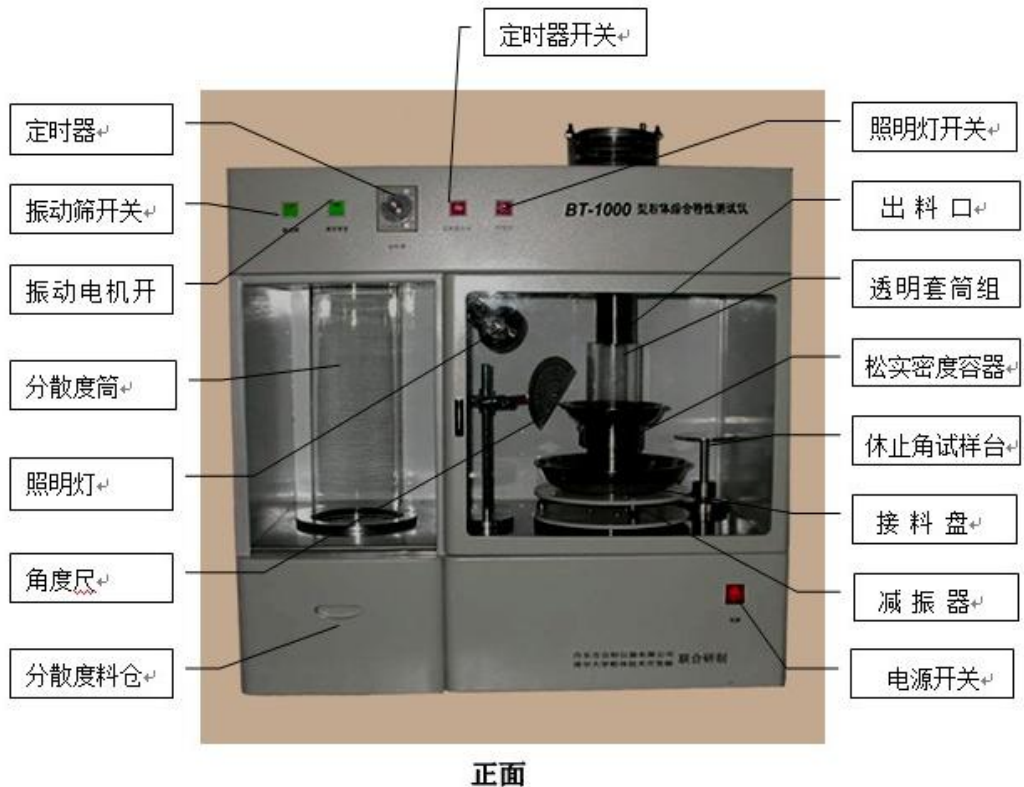


图 1 BT-1000 型粉体综合特性测试仪结构

1) 休止角 (θ_r)、崩溃角 (θ_f) 的测定

a) 放置休止角器具

将减振器放到仪器中央的定位孔中、再放上接料盘和休止角试样台, 见图 3。如果发现休止角试样台不水平, 请调整减振器上的三个螺丝的高度, 使休止角试样台的上平面处于水平状态。



图3 放置休止角器具



图4 加料

b) 加料

关上仪器前门, 准备好试样, 将定时器调到 3 分钟左右, 如图 4, 开振动筛盖, 打开仪器的电源开关和振动筛开关, 用小勺在加料口徐徐加料, 物料通过筛网、出料口洒落到试样台上, 形成锥体。

c) 休止角的测定

当试样落满试样台并呈对称的圆锥体后，停止加料，关闭振动筛电源，将测角器置于试样托盘左侧并靠近料堆，与圆锥形料堆的斜面平齐，测定休止角，见图5。测量休止角时应从三个不同位置测定休止角，然后取平均值，该平均值为这个样品的休止角（ θ_r ）。

d) 崩溃角的测定

测完休止角后，用两手指轻轻提起试样台中轴上的崩溃角振子，高度为距离顶部大约10mm左右，然后张开手指使振子自由落下，使试样台上的堆积的试样受到振动，圆锥体的边缘崩塌落下，见图5。如此振动三次，然后再用测角器测定三个不同位置的休止角，其平均值即为崩溃角（ θ_f ）。



图5 崩溃角、休止角测定过程示意图（从三个不同的角度测量）

2) 分散度（ D_s ）的测定

a) 将分散度卸料控制器拉到右端并卡住，关闭料斗，如图6。

b) 用天平称取试样10g，通过漏斗把试样均匀加到仪器顶部的分散度入料料斗中，如图7。

c) 将接小料盘（ $\Phi 100\text{mm}$ ）置于分散度测定筒正下方的分散度测定室内的定位圈中，关上抽屉。然后瞬间开启卸料阀，使试样通过分散度筒自由落下，如图8。

d) 这样试验二次，取出接料盘，称量残留于接料盘的粉末，取其平均值，再用下式求分散度 D_s ，



3) 通用松装密度(ρ_a)的测定



a) 将透明
见图 7。

图6 关闭料斗、放料及加料

套筒与密度容器连接好，



图7 连接密度组件

b) 准备与加料



图8 准备与加料

将减振器、接料盘、通用松装密度垫环、密度容器、出料口漏斗安装好（如果粉体的流动性不好可以不安装出料口漏斗）。打开振动筛开关，在振动筛上加料，使样品通过筛网、出料口使粉体撒落到密度容器中，当充满密度容器后停止加料，见图 8。

c) 样品处理

当粉体充满密度容器后即可停止加料，关闭振动筛，取出密度容器，用刮板将多余的料刮出，并用毛刷将外面的粉扫除干净，用天平称量容器与粉体的总质量，如图 9。

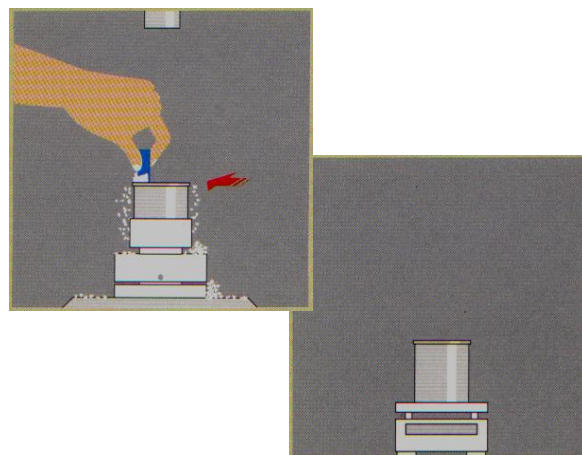


图9 样品处理

d) 连续试验 3 次。设 3 次的平均总质量为 G ，密度容器的重量为 G_1 (该重量应事先称量好)，用下式计算松装密度 ρ_a ：

$$\rho_a = (G - G_1) / 100$$

4) 振实密度(ρ_p)的测定

a) 将透明套筒与密度容器连接好, 如图 7。

b) 将振实密度用升降顶棒和密度容器组件安装好, 打开振动筛开关, 在振动筛上加料, 使样品通过筛网、出料口、透明套筒充满密度容器, 如果试样过筛困难, 可用料铲直接装入, 如图 10。

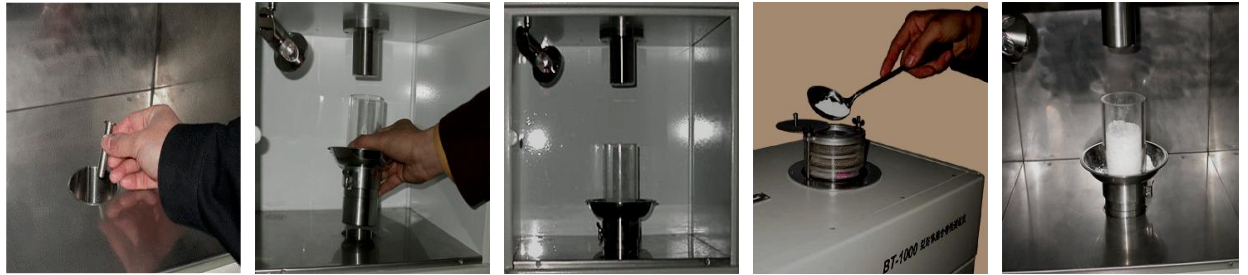


图10 振实密度操作过程示意图

c) 当试样高度达到透明套筒中央时即可停止加料, 关闭振动筛, 将定时器调整到 6 分钟位置, 打开振动电机开关, 连续振动, 待振动自动停止后再重新启动振动电机, 在振动过程中观察透明套筒中的粉体表面, 如果粉体表面还在下降, 就要继续振动下去, 直到粉体表面不再下降后停止振动, 取出透明套筒, 用刮刀刮平, 并用毛刷将容器外面的粉轻轻扫除干净, 用天平称量容器与粉体的总质量, 如图 11。

d) 对于同一个样品, 每次的振动的的时间或振动次数要相同。即记录好第一次测试时的振动时间或振动次数, 以后测试时就不必观察粉体表面的下降情况了。

e) 连续测试 3 次。设 3 次的平均总质量为 G , 密度容器的重量为 G_1 (该重量应事先称量好), 用下式计算振实密度 ρ_p :

$$\rho_p = (G - G_1) / 100$$

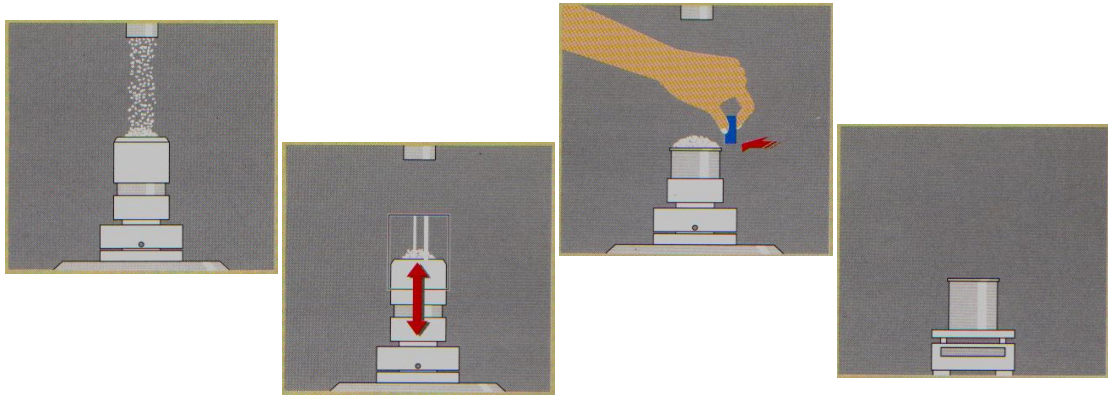


图11 振实密度的样品处理过程示意图

4) 压缩度 (C_p) 的计算

测定松装密度 ρ_a 和振实密度 ρ_p 后，就可以计算压缩度 C_p 了：

$$C_p = (\rho_p - \rho_a) / \rho_p \times 100\%$$

压缩度反映粉体的流动特性。压缩度越大，粉体的流动性就越差。

4.2 采用氮气吸附直接对比法测试

a) 称量样品

把样品装入洗净的样品管内，用天平准确称量，然后放入烘箱内进行烘干，根据样品要求处理一定时间后取出样品管，重新称量样品的重量

b) 安装样品管

把仪器上的样品管铜接头取下来，分别套在样品管的两边，再在样品管的两边各套上密封圈（密封圈离样品管顶端 0.4cm），然后把铜接头接上仪器的样品管固定接头，拧紧，把四个样品管从左至右或从右至左依次安装到仪器上，标准样品一定要装在左或右侧的第一个位置。

c) 通气

分别检查纯氮气和纯氦气气瓶的分压阀，如果分压阀是关闭的，就可以打开氧气的总阀，然后打开分压阀，调节分压阀的氧气表到 0.2Mpa，此时打开数显流量表的电源开关，数显流量表开始显示流量。

d) 打开仪器电源

打开仪器电源，把电压调节到 10V，然后调节电流到不能调节为止，然后继续缓慢调节电压看到电流表指示 100mA 为止，此时观察仪器上面的数显，等它到平衡后调节数显到 0。

e) 测定参数的设定

测定参数的设置可以通过点击“设置”，依次点击显示设置、系统参数设置、样品设置；或直接点击设置工具栏中的显示设置、系统参数设置、试样设置。

f) 调整仪器的进气比例

根据数显流量表显示的流量输入软件计算出实际的 p/p_0 ，然后通过数显表下部的氮气流量调节旋钮，调节氮气和氦气的比例，使仪器进入仪器的气体比例为 $p/p_0=2$ 。

g) 把氮气倒入保温杯中，在液氮表面离保温杯顶端将近 10mm 时停止，要保证每个保温杯的液氮面是一样高。把液氮保温杯从左至右或从右至左顺次正确放在升降托盘上，不要让样品管碰到保温杯壁上。

h) 把升降开关打到向右的位置，升降台将升起保温杯，当样品管完全浸入后，升降台会自动停止，把保温杯按顺序一个个升上去，等四个保温杯全部停稳后点击工具栏的“吸附开始”，样品开始进行吸附。

i) 样品管被液氮冷却后，因为 ，空气被吸进传感器中，导致通过传感器的氮氮混合气体比例改变，传感器失去平衡，此时传感器电位计读数为正。

j) 随着氮氮混气逐渐流入，气体氛围恢复为进气时的比例，传感器恢复平衡，即数显的读数为 0，此时，被测样品开始在液氮温度下吸附氮气。数显读数迅速减小至一负值，然后逐渐增大。

k) 被测样品吸附氮气达到平衡后，气体氛围恢复为进气状态，传感器恢复平衡，数显读数为 0，点击“吸附完成”。把仪表面板上的细调数显调节到 0。

l) 升温解吸

被测样品吸附平衡收，即开始升温解吸。解吸应从第一个位置开始依次对被测样品进行升温解吸，顺序不可颠倒。

把标准样品位置升降旋钮转向左到下降的位置，标样液氮保温杯自动降下来，待其停止后 2s 后点击“脱附开始”，主机就进入解吸阶段。

m) 保存文件，结束测试，关闭仪器

4.3 实验纪录表

纪录测量数据

接料盘中粉体质量 $m=$

粉体质量 $G_1=$ 、 $G_2=$ 、 $G_3=$ ， 并求其平均值 $G=$

利用纪录数据完成下表

试样名称		测定人		测定日期				
试样处理								
编号	干燥试样重 $g_0(g)$	休止角 (θ_r)	崩溃角 (θ_f)	分散度 (D_s)	通用松装密度 (ρ_a)	振实密度 (ρ_p)	压缩度 (C_p)	比表面积 (m^2/g)

五、实验思考题

比较休止角、崩溃角的不同，对实验结果进行分析，写出自己的心得体会。

实验 2 烧结体的物理性能检测实验

一、实验目的

- 1、了解陶瓷粉体成型方法；
- 2、了解陶瓷材料的烧结和性能检测的工艺流程，掌握吸水率，表面气孔率，实际密度，线收缩率的测定方法；
- 3、利用实验找出材料的最优烧结工艺，包括烧结温度和烧结时间。

二、实验原理

2.1 烧结实验

在粉体变成的型坯中，颗粒之间结合主要靠机械咬合或塑化剂的粘合，型坯的强度不高。使颗粒直接以离子键、共价键、金属键结合，是提高型坯的强度最有效方法。当颗粒直接以离子键、共价键、金属键结合时，原来颗粒聚结体变成了多晶体，颗粒变成其组成晶粒。型坯在室温以上较高温度下可以自发完成这个过程，这个过程就叫烧结。

陶瓷材料的烧结工艺分为三个阶段：升温阶段、保温阶段和冷却阶段。在升温阶段，坯体中往往出现水分排出、有机粘合剂等分解氧化、液相产生、晶粒重排等微观现象。

冷却阶段是陶瓷材料从最高温度到室温的过程，冷却过程中伴随有液相凝固、析晶、相变等物理化学变化。冷却方式、冷却速度快慢对陶瓷材料最终相的组成、结构和性能等都有很大的影响。

保温阶段指型坯在升到的最高温度（通常也叫烧结温度）下保持的过程。粉体烧结涉及组成原子、离子或分子的扩散传质过程，是一个热激活过程，温度越高，烧结越快。在工程上为了保证效率和质量，型坯烧结的保温阶段的最高温度很有讲究。烧结温度与材料的结晶化学特性有关，晶格能大，键力强，质点结合牢固，高温下质点移动困难，不利于烧结。烧结温度与材料的熔点有关系，对陶瓷而言是其熔点的 0.7—0.9 倍，对金属而言是其熔点的 0.4—0.7 倍。

高的烧结温度容易带来粗大的晶粒和高的工艺成本，通常希望尽可能降低烧结温度，一般采取的措施有：

- a) 采用粒度较小的粉体

粒度越细，比表面积越大，增加了烧结的推动力，从而降低烧结温度。

b) 适当掺杂

在制备材料的粉体中加入少量的添加物，它们在烧结过程中通过多种方式降低烧结温度：或固溶于主晶相中，产生晶格缺陷，活化晶格，有利于固相扩散；或促使液相形成或改变液相的性质，促成液相传质；或抑制晶粒过分长大。

c) 延长保温时间

d) 采用特殊烧结气氛

采用分子量小的（如氢气、氩气、真空）气体作烧结气氛一般有利于坯体的致密化；特殊气氛会有针对性增加坯体中的晶体缺陷，促进扩散传质。

d) 在烧结的同时对坯体施加压力

在实际烧结过程中，影响烧结的因素不是彼此孤立的，而是相互影响和相互制约的。故具体的烧结温度不能由理论推导，应由实验来确定。常见的烧结工艺有：

1) 常压烧结

又称无压烧结，指坯体在大气压状态下、没有额外外界压力条件下进行的烧结。陶瓷及金属的烧结通常就是采用这种工艺。

2) 压力烧结

指在有额外外界压力条件下进行的烧结。在烧结过程中对坯体施加一定的外力（一般在 $10^4 \sim 40 \text{MPa}$ ），使材料加速流动、重排和致密化。热压烧结驱动力比常压烧结大 $20 \sim 100$ 倍，烧结温度降低 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 左右。

热压烧结根据加压方式不同，有连续和不连续热压烧结、等静压烧结之分。连续和不连续热压烧结加压方式同干压成型，只是装料方式上有不同；等静压烧结则是等静压成型工艺和高温烧结相结合的技术，解决了普通热压无横向压力和压力不均，造成坯体密度不均的问题。热等静压烧结的主要设备是高压釜。发热体通常置于釜内，用氮气或氩气作为热与压力的传输介质，粉体坯密封在耐高温的、具有良好塑性和强度的金属或玻璃薄层中模套。

3) 活化烧结

又称强化烧结，即在烧结过程中，采用某些物理或化学的方法，使反应物的原子或分子处于高能状态，利用这种高能状态的不稳定性作为活化烧结的新的驱

动力。活化烧结的物理方法有电场烧结、磁场烧结以及超声波或辐射等；化学方法有氧化还原反应、分解反应和气氛烧结等。

成型坯经烧结后，一般尺寸减少、强度增加，究其原因其密度增加。尺寸收缩用“烧收率”来评价。烧收率定义为：

$$\text{烧收率}(\%) = (L_0 - L) / L_0$$

这里 L_0 表示成型坯尺寸， L 表示烧成坯尺寸。烧成坯的密度有三个概念，一是实际密度（简称密度），它等同一般意义的密度，即单位体积中含有的物质质量；二是真密度（又称理论密度），假定烧成坯中不含有气孔时应具有的密度；三是相对密度，定义为实际密度与其真密度之比，用百分数表示。烧成坯中多少含有气孔，其实际密度要低于真密度，相对密度小于 100%。烧成坯中所含分为两类，一是与大气连通的气孔，称为开气孔，一是与大气不连通的气孔，称为闭气孔。区分这两类气孔有实际意义。这样引入两个概念，开气孔率，定义为开气孔体积与烧成坯表观体积之比（用百分率表示）；总气孔率（简称气孔率），定义为总气孔体积与烧成坯表观体积之比（用百分率表示）。总气孔率与相对密度相加应为 100%。烧成坯由于含有开气孔，遇水时，开气孔以毛细管作用吸收水份，从而使烧成坯多少具有有一点吸水性。定义烧成坯的吸水率为可吸收水的重量与烧成坯经 110℃ 干燥后之重量比，用百分率表示。

2.2 性能检测

材料是否烧结良好，需要一定的检测手段。烧结的致密程度一般表现在密度是否高、材料内部的气孔的多少、表面的气孔多少和大小以及吸水能力的强弱。在本实验中，主要考察材料表面气孔率、相对密度、吸水率以及线收缩率。

2.2.1 目测

很多的实验，在烧结的过程中，可能由于很多的原因而出现表面裂纹，有些会出现表面的凹陷，所以，烧结后检测的第一步就是目测试样。如果出现以上的问题，则试样肯定是不合格的，其他的实验可以不用做了。目测的项目有是否出现表面裂纹、是否有变形现象，是否表面出现凹陷或者突出。

2.2.2 密度测试

试样经 110℃ 干燥之后之重量与试样总体积之比，用 g/cm^3 表示。材料烧结好坏的一个重要方面就是密度是否接近理论密度。在烧结过程中，随着晶界的

不断移动，伴随着液相和固相传质的进行，颗粒间的空隙会逐渐在表面消失，其中会有些气孔保留，大多数的气孔会逐渐缩小甚至消失。达到良好烧结的标准就是气孔率小，密度接近理论密度。

例如原料采用 99%的氧化铝，则理论密度为 3.9g/cm^3 （全部按照 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 来计算）。

2.2.3 线收缩率

在烧结后，最直观，最明显的变化就是尺寸的巨大收缩，如果在变形量很小的情况下，线收缩率越大，说明样品烧结得越致密。一般的收缩率有体积收缩率和线收缩率两种，由于工具简便，准确度较高，所以线收缩率是比较常见的测试方法。取几个比较具有代表性的尺寸（对圆片状的样品来说，取直径 d 和高度 h ），计算每一个尺寸的缩小尺寸和原尺寸的百分比，然后平均。

2.2.4 表面气孔率

和密度相关的量，如果气孔率越大，则密度就越小。而表面气孔率可以在很大程度上反映材料的致密程度。如表面有很多的开口气孔，则材料的烧结就是不致密的。

其定义是一定表面的气孔的体积和材料的总体积的比，用百分数来表示。

2.2.5 吸水率

吸水率——试样孔隙可吸收水的重量，与试样经 110°C 干燥之后之重量之比，用百分率表示。

和表面气孔率相似，如果表面气孔越多，吸取水的能力就越强。和表面气孔率一起更加准确的表示材料的致密程度。

三、实验设备与材料

实验原料：陶瓷粉 200g、蒸馏水一箱、瓷盘一个、游标卡尺一个、25ml 比重瓶五个、承烧板若干。

实验设备： 1350°C 烧结炉和 1600°C 烧结炉各一台、电子天平一台、干压成型模具一套、压机一台。

四、实验方法和步骤

4.1 成型与烧结

1、成型

烧结实验用的试样可以由各种成型方法制得。在本实验室的其他实验中，可以选择的方法有流延成型，丝网印刷，模压成型，热压注成型四种。除开模压成型，其他成型方法均需要脱脂步骤。

将每一种不同原料配方的坯体根据方案制备一定数量（比如有三个烧结温度，则可以做 12 个左右的试样，每一个温度有 4 个完全相同原料的试样）。

2、 烧结前准备

在放入烧结炉前，对样品的重量，尺寸进行测量，比如对于圆片状坯体，尺寸上需要测定的有：试样高度 h ，试样的直径 R ；如果是方形试样，则需要测定的尺寸有长 l 、宽 w 、高 h 。记录这些数据以备在烧结后测定材料的烧结收缩。

将制好的坯体放在承烧板上，各个样品不相互接触，承烧板要求表面洁净，放样品的面光滑平整，在预定烧结温度下，本身不和样品发生任何物理和化学反应。将试样有顺序的放入炉中，记录好各自的位置。

3、 烧结

关好炉门，对烧结炉进行程序设计。升温过程中，常温-700℃采用手动控制，升温速率大约是 0.5-1℃/min。700-1600℃升温速率一般为 2℃/min。降温时采用自然降温。200℃是可以打开炉门空冷。

烧结的保温时间一般为 120min。

等待样品冷却后，就进入下一步的工作，性能检测。

4.2 性能检测

性能检测的项目包括目测、样品的密度、相对致密度、表面气孔率、烧结尺寸变化。

4.2.1 目测

将烧结好的试样从炉中取出，观察试样表面是否有裂纹，裂纹的大小、深浅和个数；观察材料是否发生了变形、弯曲。在下表中作记录：

试样名称		测试人		测定日期	
试样处理					
编号	裂纹数量	裂纹长度	是否有变形		

4.2.2 实际密度、吸水率、气孔率的测定

实际密度采用排水法测定。

计算气孔率和密度关键是要知道试样的体积和气孔的体积，可以根据阿基米德原理，用液体静力称重法来测定。将试样开口孔隙中的空气排出，充以液体，然后称量饱吸液体的试样在空气中的重量及悬吊在液体中的重量，由于液体浮力的作用，此两次称量的差值等于被试样所排开的同体积液体，此值除以液体的密度即得试样的真实体积。试样饱吸液体之前与饱吸液体之后，在空气中的重量之差值，除以液体的密度即为试样开口孔隙所占体积。

欲使试样孔隙中的空气，在较短时间内被液体代替，必须采用强力排气，常用方法有煮沸法和抽真空法，在本实验中采用抽真空法。

设已知：干燥试样重 g_0 (g)、饱吸液体试样在空气中的重量 g_1 (g)、饱吸液体试样在液体中的重量 g_2 (g)、液体的密度 r (g/cm³)、陶瓷的理论密度，可按下式分别计算陶瓷试样的吸水率、开口气孔率、实际密度和总气孔率：

$$\text{吸水率} = 100 (g_1 - g_0) / g_0 \quad (\%)$$

$$\text{开口气孔率} = 100 (g_1 - g_0) / (g_1 - g_2) \quad (\%)$$

$$\text{实际密度} = rg_0 / (g_1 - g_2) \quad (\text{g/cm}^3)$$

$$\text{总气孔率} = 100 (\text{理论密度} - \text{实际密度}) / \text{理论密度} \quad (\%)$$

仪器及材料

电子天平、真空泵、真空干燥器、压力表、液体槽、支架、吊篮、烘箱、小烧杯、镊子、试样、橡皮管。

具体步骤

- 1) 将试样编号以后，放入 105—110 C° 干燥烘箱烘至恒重，在干燥器中冷却至室温，然后在电子天平上称其重量 g_0 。
- 2) 将试样放入真空装置（见图 1）的中真空干燥器中，作真空处理：先将试样在真空度不小于 95% 的条件下保持 10 分钟；注入液体，直至试样完全被淹没；再抽真空，直至试样中没有气泡出来为止（约需 30 分钟）；先放入空气，再

关闭真空泵；打开真空干燥器的盖，取出试样。

3) 在天平上架好支架、吊篮及液体槽，注意吊篮不要与液体槽相接触（见图 2），液体要完全淹没试样。试样进入吊篮前，天平要进行调零；试样进入吊篮后，天平给出的重量就是饱吸液体的试样在液体中的重量 g_2 。

4) 从液体中取出试样，用湿毛巾均匀地抹去试样表面的液体，在天平上迅速称取饱吸液体试样在空气中的重量 g_1 。

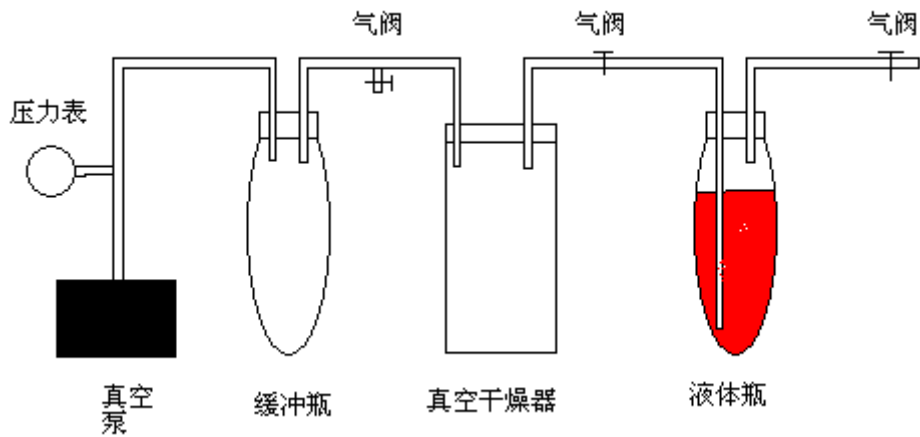


图 1 抽真空装置

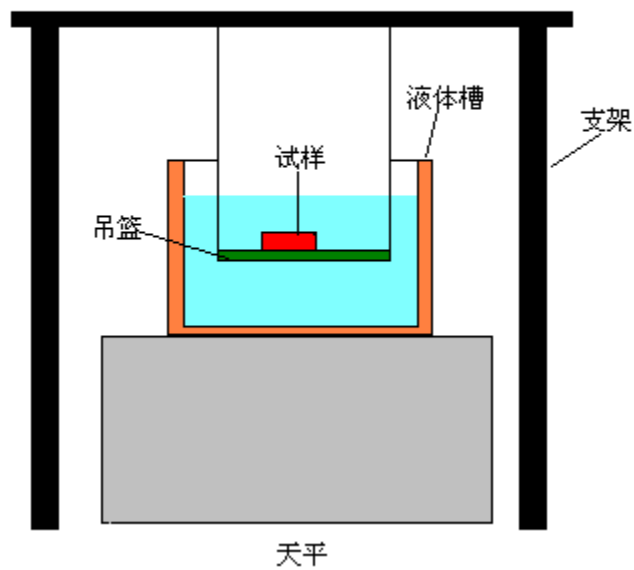


图 2 液体静力天平

陶瓷吸水率、气孔率及体积密度的测定

试样名称		测定人		测定日期			
试样处理							
编号	干燥试样重 g_0 (g)	饱吸液体试样在空气中的重量 g_1 (g)	饱吸液体试样在液体中的重量 g_2 (g)	吸水率(%)	开口气孔率(%)	实际密度 (g/cm^3)	总气孔率(%)

4.2.3 尺寸变化

采用游标卡尺测定材料烧前和烧后的尺寸（包括高 h 和半径 R ）。

$$\text{烧收率}(\%) = (L_0 - L) / L_0$$

试样名称		测定人		测定日期			
烧结温度							
编号	烧前 h	烧后 h	h 变化率	烧前 R	烧后 R	R 变化率	总烧收率

五、实验思考题

- 1、原料中不同的成分对材料烧结性能有什么影响？

2、从结果上看，吸水率、表面气孔率、体积密度、线收缩率之间是否有一定的相关性？如何解释？

3、查阅资料，说明是否烧结致密的试样一定机械强度、断裂韧性等力学性能就一定很好？

实验3 热压注成型

将粉体与熔融的石蜡混合形成浆料，在 1~10 大气压的驱动下，充填模腔，冷凝后成为型坯。

制造制品的基本工艺流程为：

制备浆料→注射→固化→加工→脱脂→烧结

热压注成型的关键是浆料的配方。所用浆料一般选择热塑性的石蜡作为粘结剂，同时加入少量表面活性剂。表面活性剂作用：一方面以改善粉料与石蜡之间的吸附，保证料浆在长期加热时的稳定性；另一方面提高料浆的流动性，并减少石蜡用量。常用的表面活性剂有油酸、硬脂酸、蜂蜡等。在浆料的配方中，石蜡的含量一般为粉料质量的 12.5wt%-13.5wt%；表面活性剂若为油酸，其含量一般为粉料质量的 0.4%-0.8%，若为蜂蜡或硬脂酸，则为石蜡质量的 5% 左右。

浆料制备方法为，将石蜡加热熔化，然后将粉料加入，一边加热一边搅拌，也可以将粉料加热后加入石蜡溶液。当粉料与石蜡充分混合均匀后，经凝固制成蜡板，以备成型之用。

要保证热压铸的正常进行，蜡浆所要满足的主要性能指标包括：

- ① 稳定性：长时间加热并且不搅拌时，蜡浆保持均匀不分层的性能。
- ② 可注性：蜡浆充满型腔得到准确外形的能力。一般粘度低、凝固速度小、粉料干燥、颗粒大小合适的蜡浆可注性好。
- ③ 装填密度：单位体积坯体中所含粉料数量，装填系数大则烧成收缩变形小，结构稳定致密。
- ④ 收缩率：熔化蜡浆凝固为固体时的体积收缩率。收缩率与粉料、石蜡的膨胀系数有关，与石蜡含量成正比，也和热压铸温度有关。

热压铸成型能够成型复杂形状的中小型制品，具有坯体尺寸较准确且光洁度较高，设备简单，模具磨损小，操作方便，生产效率高的优点。因此热压铸成型方法的使用十分广泛。

其缺点是成型坯中含有较多的石蜡，需要脱脂。而脱脂如果控制不好容易产生各种不同的缺陷。

一、实验目的与意义

通过实验，了解热压注成型的原理、工艺流程、成形设备与模具结构。

二、 实验原理

流动充模是成型复杂形状坯体的基本方法。但一般陶瓷粉体流动性不够好，无法进行流动充模。将陶瓷粉体与熔融的热塑性的有机物混合均匀，使之具有足够的流动性，在一定压力驱动下，流动充填模腔，冷凝后便可以得到复杂形状的陶瓷粉料与热塑性有机物复合材料的坯体，再脱掉有机物，并烧结，可以制成复杂形状的陶瓷制品。

热压注成型就是基于这一思路的陶瓷制品的成型方法。它的基本流程为：

制备浆料→注射→坯体→加工→脱脂→烧结

浆料是热塑性有机物与陶瓷混合物，称作喂料。注射在如图5所示热压注机上进行：将喂料加热到有机物的熔点以上，有机物成为液体，喂料因此获得很好的流动性；熔融的喂料在压缩空气驱动下流动冲模，由供料管上升，充填模具；待模具中的喂料温度降到有机物的熔点以下时，喂料固化；打开模具，可以获得成型坯。

注射的主要参数有：

- 喂料温度

温度越高，流动性越好。但最高温度受石蜡的热解温度（150℃）限制。

- 模具温度

不仅决定坯体的冷却固化速度，还影响蜡浆在模腔内的流变行为。

一般模温控制在 25~35℃ 范围内。

- 注模压力

料浆在压缩空气的压力推动下注入模腔时。对尺寸大、形状复杂、薄壁的坯体或粘度大的料浆，注模压力宜大些，以克服充模阻力。注模压力一般在 0.3~0.5MPa 范围。

三、 实验材料与设备

1) 实验材料

热压注成型用氧化铝喂料 500g，已装于热压注成型机蜡浆桶中，公用；热压注成型机（见图 6）一台及空气压缩机一台，公用；成型模具一套，公用；天平一个，公用。



图6 实验用热压注机

要求实验者用热压注方法制备一个管状的陶瓷型坯,其主要工艺流程为:喂料制备→成型

四、实验程序

a) 喂料制备

喂料已经由试验室实现做好,可以直接使用。喂料的配方为:氧化铝粉、石蜡、硬脂酸的质量比为77:20:3。

喂料制备工艺为:在电炉上加热装有石蜡的容器至在80℃左右,使石蜡完全熔化,加进硬脂酸。然后将经110℃的、干燥的氧化铝粉体缓缓倒入石蜡熔体中,并用铝棒不停的搅拌浆料,直至氧化铝粉体与石蜡基本混合均匀。搅拌过程中保持蜡浆的温度在80℃左右。将该蜡浆在80℃左右放置48小时。然后使其固化成为蜡饼。再将蜡饼放进热压铸成型机的蜡浆桶中加热使用。

b) 注射成型

将浆料桶的温度控制在100℃左右,模具温度约30℃。开启空压机,使成型压力控制在0.4~0.8Mpa,保压时间设置为6~10s。装上模具。进行注射。保压结束后,脱模。取出其中的成型坯。

c) 每个实验者,自由确定一个成型压力与保压时间,进行注射。其试样进行统

一编号。

d)用肉眼观察成型坯体，判断是否出现结构缺陷。

e)用天平称量成型坯体的质量。

f)在指导教师的指导下，就成型坯体出现缺陷的可能原因进行现场讨论。

五、实验报告要求

1) 完成实验记录表

实验记录

成型 样品	成型温度	保压时间	成型压力	型坯质量	备注
1					
2					
3					
4					
5					

2) 根据以上数据, 绘出成型压力与型坯质量曲线。

3) 解释上述曲线变化规律。

4) 成型后会出现难以脱模的问题, 请问是什么原因? 有那些改进措施?

5) 写出体会。

实验 4、丝网印刷

将固体粉末与有机物混合制备成浆料(或称之为油墨), 通过丝网漏印在承印, 固化后, 形成厚膜材料。

所用的丝网见图 1, 网上上有些孔被堵塞, 有些孔未被堵塞, 未被堵塞孔形成某种图形。具有这种图形的丝网成为丝网印版(或称之为网模)。

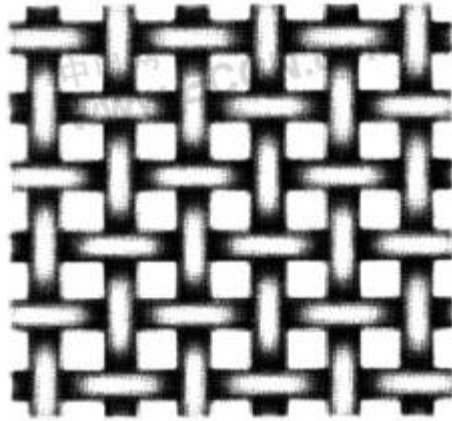


图 1 丝网

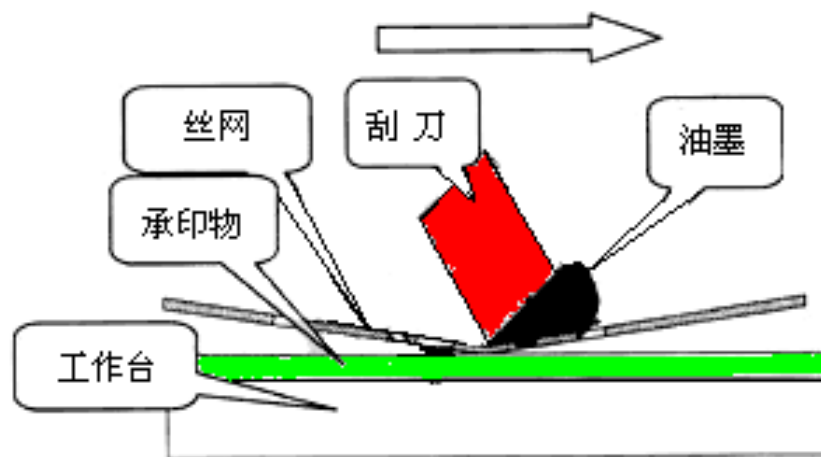


图 2 印刷过程

印刷过程见图 2。丝网印刷的特点归纳起来主要有以下几个方面：

- ①丝网印刷可以使用多种类型的油墨，油性、水性、合成树脂乳剂型、粉体等类型的油墨。
- ②版面柔软 丝网印刷版面柔软且具有一定的弹性不仅适合于在纸张和布料等软质物品上印刷，而且也适合于在硬质物品上印刷，例如：玻璃、陶瓷等。
- ③丝网印刷时所用的压力小，所以也适于在易破碎物物体上印刷。
- ④墨层厚实，覆盖力强。
- ⑤不受承印物表面形状的限制及面积大小的限制 丝网印刷不仅可在平面上印刷，而且可在曲面或球面上印刷；它不仅适合在小物体上印刷，而且也适合在较大物体上印刷。这种印刷方式有着很大的灵活性和广泛的适用性。

丝网印刷通常有两种,即手工印刷和机械印刷。

手工印刷是指从续纸到收纸,印版的上、下移动,刮板刮印均为手工操作。

机械印刷是指印刷过程由机械动作完成.其中又分为半自动和全自动印刷,半自动指承印物放入和取出由人工操作,印刷由机械完成;全自动是指整个印刷过程均由机械完成。

印刷后图形常见的异常有:图案有毛边、电路断断续续、涂覆层厚薄不均、线宽不均匀等。造成这些问题的原因涉及到丝网印版,刮板,浆料,操作技术等。有的是单一方面的原因所引起,有的是错综复杂多个原因交叉的结果,产生这些缺陷的原因分析如下:

(1) 图案有毛边 最主要的原因是浆料的粘度太小,穿过网框,在基板上形成电路后,发生了二次流动.也有可能是印刷完取下时,操作不当造成的。

(2) 电路断断续续 原因可能是印刷时料浆不够,或是料浆的粘度过大,不易通过网框;也有可能是刮板时用力不均。

(3) 涂覆层厚薄不均 最可能原因是印刷时,用力不均,导致不同地方浆料透过多少不同所致。

(4) 线宽不均匀 可能是浆料不足或是网板上的空隙在先前的印刷中被堵住了,造成浆料无法通过。

一、实验目的与意义

通过实验,了解丝网印刷的原理、工艺流程、成形设备与模具结构、浆料的制备方法,并熟悉锥板粘度计的工作原理与使用方法。

二、实验原理

丝网印刷是厚膜材料的成型方法。将粉体与有机粘结剂及溶剂混合形成浆料,通过丝网漏印在承印物上,干燥后,也许还要进行烧结后,在承印物上形成厚膜。

浆料、丝网制成的网板(模具)、印刷机是丝网印刷的三要素。其中印刷机已经发展到高度自动化了,但其基本原理与手动丝网印刷机并无本质差异(见图7)。即将承印物平放在承印台上,通过真空负压将其吸附固定,压上网板,倒上浆料,用刮刀刮压浆料,使其通过网板到达承印物上。网板因产品的几何形状而异。

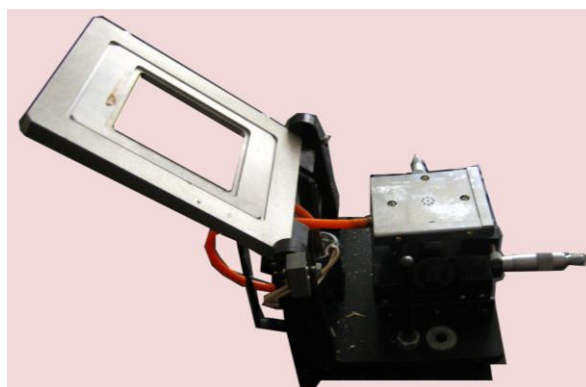


图 7 手动丝网印刷机

浆料通常是丝网印刷真正的技术核心。其性能通常包括印刷性能、烧结性能与使用性能。印刷性能包括粘度、触变性、流平性、干燥速度等，通常最重要的是粘度大小。

粘度就是浆料的内摩擦。其数值越大，浆料越不易流动。对丝网印刷而言，浆料应有适当的粘度，太大或太小均不合适，大概在 $10\sim 100\text{Pa}\cdot\text{S}$ 范围内。浆料粘度控制主要通过调整浆料的组成，通常是改变其中溶剂的含量。在本实验中，溶剂为松油醇，其含量越高，浆料的粘度越小。

测量浆料的粘度有多种方法，其中锥板式粘度计适合较粘浆料的测量，且取样非常少（一次测量只需 1ml 左右浆料）。其工作原理原理（见图 8）为：一个圆锥在一个与其同轴的圆板上旋转，待测液体置于圆锥和圆板间隙内。待测液体随着圆锥运动所产生的摩擦阻力，形成作用于圆锥上的扭力距 M ，换算成液体的粘度。

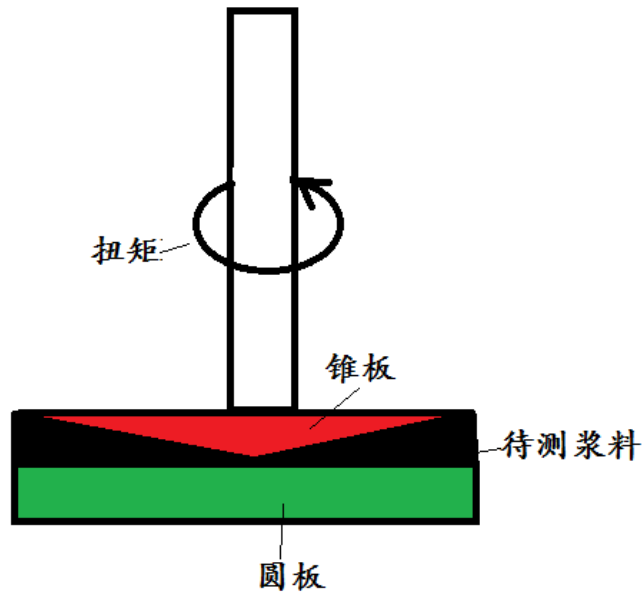


图 8 锥板式粘度计工作原理

三、实验材料与设备

1) 主要原料

70g 氧化铁粉末（平均粒径在 1 微米左右）； 20g 松油醇； 2g 乙基纤维素；
1g 司班 80； 白纸两片。

2) 设备

电子天平一台，公用；球磨罐，一个；刚玉研磨体，150g；行星球磨一台，公用；
真空除气装置一套，公用；手动丝网印刷机一台（见图 7），公用；聚氨酯橡胶
刮板，一个；显微镜若干台，公用。CAP2000+锥板粘度计（见图 9）一台，公用。



图 9 实验用 CAP2000+锥板粘度计

四、实验程序

1) 浆料制备

a) 用电子天平分别称取20g松油醇、2g乙基纤维素、1g司班80, 70g氧化铁粉、150g刚玉研磨体, 装入球磨罐中;

b) 将球磨罐放在行星球磨机上球磨。球磨机的运行参数为: 80转/分x 2小时。

c) 将球磨制得的浆料在真空除气装置中除气处理30分钟。

2) 印刷

a) 观察网板的结构和丝网印刷机的结构。在本试验中, 印刷图案如图10所示。

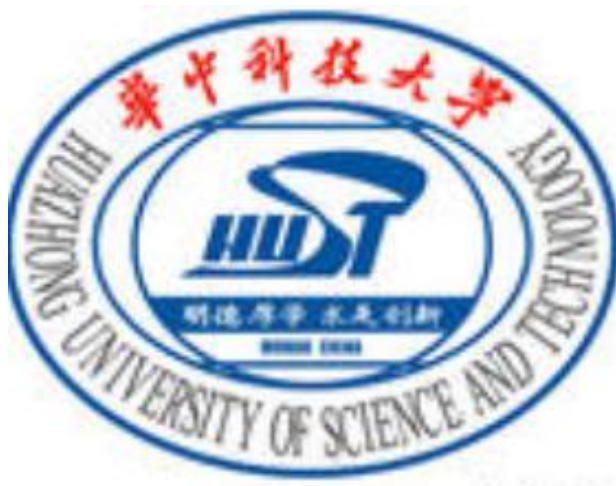


图10 丝网印刷印制图样

b) 印刷

以白纸片作为承印物, 将其固定在丝网印刷机上。压上网板。在丝网上倒上浆料。用刮板刮压浆料, 使浆料印刷到白纸片上, 刮板与网框平面约呈 60 度角。

c) 在一张纸上印刷一次; 在另一张纸上, 重复印刷两次或多次。

d) 印刷膜在室温下自然干燥24小时。

3) 观察印刷效果

在显微镜下观察印制的图形, 并照相。比较一次印刷和多次印刷的异同。

4) 浆料粘度测量

- a) 倾听实验指导教师的讲解、示范。
- b) 安装锥板。
- c) 设置实验参数：1号转子，实验温度为25℃，粘度单位为Pa·s，最小转数为5转/分，最大转数为30转/分，每个转速运转30秒，转速增量为5转/分。
- d) 将待测浆料置于测试圆板上，并放下锥板。
- e) 启动粘度计。
- f) 完成测试后，储存相应实验文件。

五、实验报告要求

- 1) 浆料粘度测量记录表
- 2) 绘出浆料粘度与转速的关系曲线。
- 3) 展示一次印刷与多次印刷的图形照片，分析其异同。
- 4) 回答以下问题

说明丝网印刷的工作原理；

如何控制丝网印刷的厚度？

实验 5、流延成型

将粉体制成浆料，将浆料刮覆在一平面衬底上，待其干燥固化后，将固化的浆料层与衬底分离，获得一薄片状型坯。

流延过程见图 3，料浆从容器流出，被刮刀以一定厚度刮压涂敷在专用衬带上；料浆在衬带上漫流、铺展，形成表面光滑、厚度均匀的薄层；料浆薄层经干燥成为固化的粉末层；将固化的粉末层从基衬带剥离，获得带状的生坯。

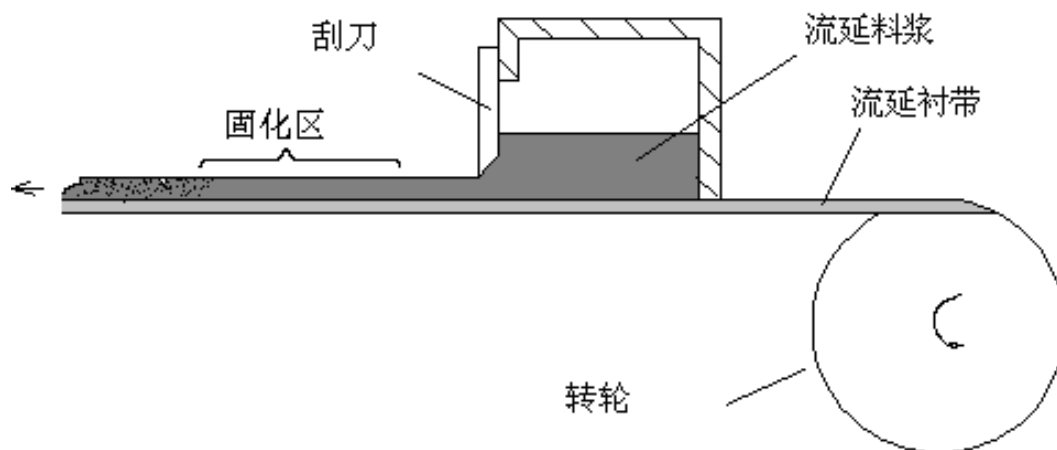


图 3 流延过程

利用流延成型的制备制品的工艺流程为：

制备浆料→流延→固化→薄带→剪裁→叠层→烧结

流延成型容易成型 10 微米~数百个微米的连续的带状坯体，是大规模制备微型片状器件的工艺。

一、实验的目的与意义

通过实验，了解流延成型的原理、工艺流程、成形设备与浆料的制备方法，并研究干燥程度对流延生坯柔度的影响规律。

二、实验原理

流延成型的原理为，将粉体制成浆料，刮覆在一平面衬底上，待其干燥固化，将固化的浆料层与衬底分离，获得一薄片状生坯。

在流延生坯中，常出现如图 11 所示的缺陷。

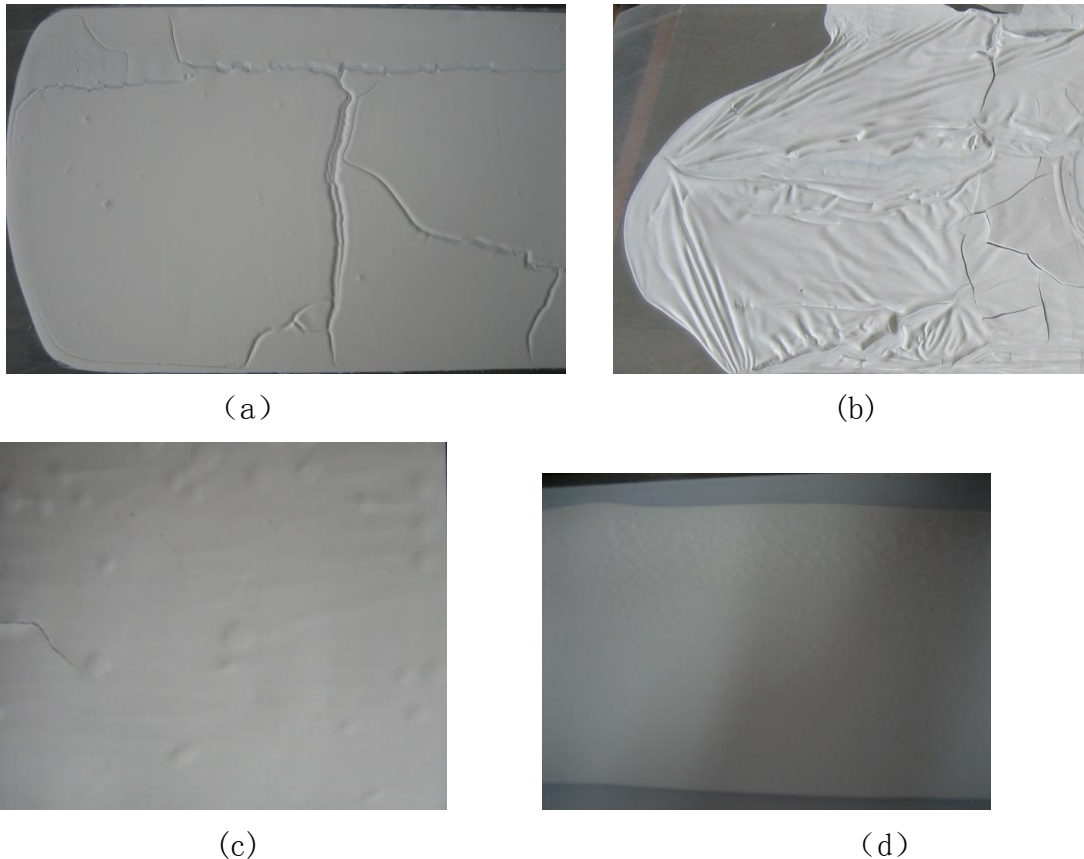


图 11 流延成型生坯中常出现的缺陷类型

(a) 表面有裂纹及团聚颗粒等；(b) 有严重的皱纹及开裂；(c) 表面有气泡及凹坑；
(d) 一边有鱼鳞状的纹路

这些缺陷的出现，意味着成型的失败。这些缺陷的可能产生原因为：

1) 生坯中出现裂纹

首先可能是浆料中的粘结剂含量不足。除此之外,还可能是流延衬底不平或衬底上有杂质、划痕等,使浆料在干燥过程中收缩受阻,继而导致开裂。

2) 团聚颗粒

浆料中的粉体没有得到有效分散,或者是由于分散剂(PVB)未完全溶解或者在球磨完毕后有较大颗粒杂质混入等。

3) 皱纹

浆料中溶剂含量过高,生坯干燥时,表层收缩远快于心部,造成皱纹。当生坯厚度较大时此现象更加明显。

4) 凹坑或气泡

当浆料中混有很多气体,生坯极容易存留气泡,如果气泡自动破裂则形成凹坑;

5) 单边鱼鳞状纹路

主要是由于流延机表面不平使浆料发生了流动所致。

为避免产生以上缺陷,在流延成型过程中应该注意以下问题:

1) 控制添加剂的含量配比

当粉体松装密度小、比表面积大时,一次球磨需要添加较多的溶剂和分散剂,否则会出现粉体分散不均匀现象;在二次球磨时,粘结剂及塑化剂含量也要相应增加,否则会使成型生坯塑性、强度不够及出现裂纹等缺陷;

2) 流延之前要检测流延机的水平度,使其达到要求;

3) 使用成型之前,浆料需经真空搅拌除泡处理;

4) 防止流延坯体干燥过快以及空气中尘埃对生坯造成污染。

流延生坯只是制造最终制品的一个中间产品。为了制备制品,往往还需对流延生坯进行一些塑性加工。表征流延生坯加工能力的一个指标是柔度,即流延生坯在不开裂前提下能够卷曲最小半径,其测量方法见图 12。

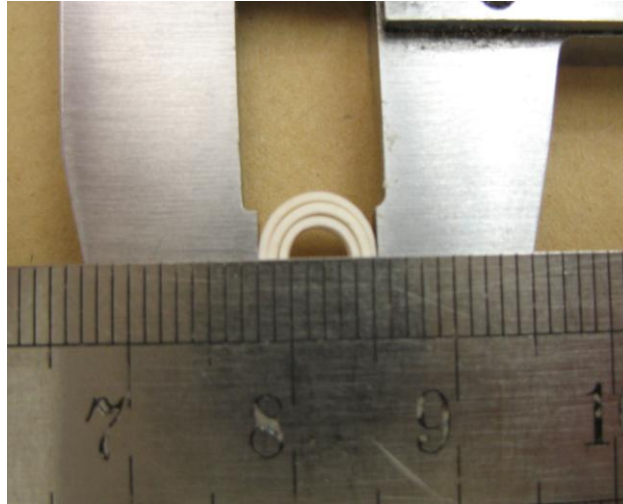


图 12 生坯柔度测量方法

三、实验材料与设备

1) 实验材料

陶瓷粉体 50g；三乙醇胺 1.25g；无水乙醇和丁酮（质量比 3：2）混合液 25 g；聚乙烯醇缩丁醛 PVB 4.8g；聚乙二醇（PEG）、邻苯二甲酸二丁酯（PHT）各 3g；氧化铝研磨体 200g；保鲜纸 1 卷，公用。

2) 实验设备

球磨罐一个；瓷盘一个；100ml 烧杯一个；流延成型机（见图 13）一套，公用；天平一台，公用；40 目筛一个；行星球磨机一台，公用；游标卡尺一个。



图 13 实验用流延成型机

四、实验程序

1) 浆料制备

a) 用天平称取陶瓷粉体 50g、无水乙醇和丁酮的混合液 25 g、三乙醇胺 1.25g、

氧化铝研磨体 200g, 装入球磨罐中后, 在行星球磨机上以 100 转/分的速度球磨 1 小时。

b) 用天平称取聚乙二醇、邻苯二甲酸二乙酯各 3g、聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 4.8g, 加入上述球磨罐中, 继续在行星球磨机上以 100 转/分的速度球磨 1 小时。

c) 将球磨好的料浆过 40 目筛, 除去粘结剂的结块及研磨体, 装于烧杯中, 封上保鲜纸。

2) 流延

a) 调整流延机的水平

b) 设置流延机工作参数。

流延速度为 12cm/min, 刮刀高度为 1mm (或根据成型薄片的厚度进行调节)。

流延温度为 22℃ 到 24℃, 由室内空调控制。

c) 将上述浆料全部倒入流延机的料斗中, 启动流延。待浆料流尽之后, 立刻停止流延机。

d) 在室温下, 衬底的浆料经 24 小时干燥而逐渐固化, 在此期间不要触动它。

e) 观察衬底上的已固化的流延型坯, 寻找可能的缺陷, 并做好记录, 如果条件允许, 还要照相。

f) 将流延型坯从流延基带上剥下。

g) 用剪刀将流延型坯裁剪成 20x40mm 的条状, 共 10 条, 存放在被保鲜纸密封的烧杯中。

3) 流延生坯柔度测量

a) 倾听实验指导教师的讲解、示范。

b) 将存放在被保鲜纸密封的烧杯中的条状流延型坯, 分成五组, 每组两条。分别裸露在室内气氛中 0、2、4、6、8 小时, 然后立即进行对这些试样条进行卷曲, 并测量它们的柔度值。每组的柔度值取两个试样的平均值。

五、实验报告要求

1) 纪录流延生坯中的缺陷, 并分析可能导致其产生的原因。

2) 完成经不同时间干燥的生坯的柔度测量结果记录 (见下表)。

表 生坯的柔度测量记录

样品	干燥时间	样品柔度	备注
1			
2			
3			
4			
5			

根据以上数据, 绘出干燥时间与样品柔度关系曲线, 说明规律。

实验 6、甲基丙烯酸甲酯的本体聚合

一、实验目的与意义

- 1) 了解本体聚合的原理、特点和实施方法。
- 2) . 熟悉利用甲基丙烯酸甲酯本体聚合制备有机玻璃的方法, 了解其工艺过程。

二、实验原理

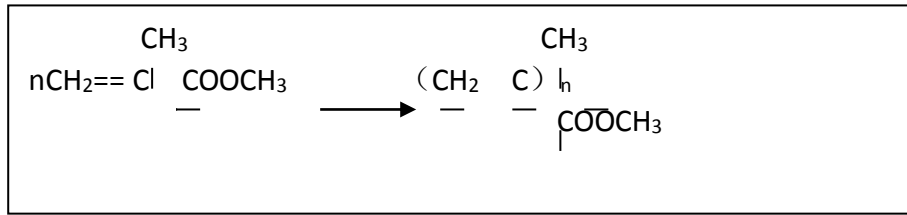
1) 基本概念

- 本体聚合——单体仅在少量的引发剂存在下进行的聚合反应, 或直接在热、光和辐射作用下进行的聚合反应。
- 引发剂——易分解产生自由基并使单体聚合的化合物。
- 凝胶效应——按动力学方程, 在反应初期以后, 体系引发剂浓度下降, 单体浓度下降, 聚合总速率本应该下降, 但是在反应过程总没有下降, 反而上升的现象成为自加速现象。其出现的主要是体系粘度增加所引起的, 故又称为凝胶效应。

2) 关于实验

通过本体聚合方法可以制得甲基丙烯酸甲酯。聚甲基丙烯酸甲酯由于有庞大的侧基存在, 为无定形固体, 称为有机玻璃, 其最突出的性能是具有高度的透明性, 比重小, 故其制品比同体积无机玻璃制品轻巧得多。同时又具有一定的耐冲击强度与良好的低温性能, 表面光滑, 电性能优良。

甲基丙烯酸甲酯在引发剂(过氧化苯甲酰)的作用下, 发生本体聚合反应, 生成聚甲基丙烯酸甲酯:



三、实验仪器与药品

1) 药品

甲基丙烯酸甲酯、过氧化苯甲酰

2) 实验仪器

电子天平、试管、三颈瓶、冷凝管、恒温水浴、机械搅拌器

四、实验步骤

1) 预聚物的制备

准确称取 0.05g 过氧化苯甲酰、50g (60ml) 甲基丙烯酸甲酯，将它们混合均匀后，投入到 100mL、配有冷凝管的磨口三颈瓶中，开启冷却水，采用水浴恒温，开动搅拌，升温至 75–80℃，甲基丙烯酸甲酯的聚合反应开始进行，其体系的粘度和体积的逐渐发生变化。约 30min 后取样，若预聚物具有一定粘度，则移去热源，冷却至 50℃ 左右。

2) 聚合物的成型

取 1.5×15cm 试管若干支，将上述预聚物灌注其中，灌注高度一般为 5–7cm，（灌注过多，压力太大，有可能使气泡不易逸出，留在聚合物内。）。将灌注预聚物的试管静置数天，直至试管内物料变得坚硬。撤除试管，可得到一透明度高、光洁的圆柱形聚甲基丙烯酸甲酯。

五、分析与思考

- 1) 自加速效应是怎样产生的？对聚合反应有那些影响？
- 2) 制备有机玻璃，各阶段的温度应怎么控制，为什么？

实验 7、醋酸乙烯酯的乳液聚合实验

一、实验目的

- 1) 了解乳液聚合的基本原理和特点；
- 2) 掌握乳液聚合的试验技术。

二、实验原理

1) 基本概念

- 乳液聚合——单体在水介质中，由乳化剂分散成乳液状态进行的聚合。
- 乳化剂——一端含亲水的极性基团，而另一端含有疏水的非极性基团的高分子材料。
- 临界胶束浓度——乳化剂开始形成胶束的浓度。

2) 关于实验

乳液聚合是以水为分散介质，单体在乳化剂的作用下分散，并使用水溶性的引发剂引发单体聚合的聚合方法。所生成的聚合物以微细的粒子状分散在水中的乳液。

在搅拌条件下，乳化剂使不溶于水的单体醋酸乙烯酯自行进入乳化剂所形成的胶束来进行聚合反应，并形成热力学稳定体系。胶束中的单体是在扩散进入胶束的水溶性引发剂过硫酸胺分解产生的自由基的作用下，按自由基机理进行聚合反应的。反应式如下：

由于醋酸乙烯酯聚合反应放热较大，反应温度上升显著，一次投料法要想获得高浓度的稳定乳液比较困难，故一般采用分批加入引发剂或者单体的方法。

三、实验仪器与药品

1) 主要试剂及用量

醋酸乙烯酯	: 70.0g;	聚乙烯醇	: 8.0g;
十二烷基磺酸钠	: 1.0g ;	过硫酸胺	: 0.4g;
碳酸氢钠	: 0.26g;	蒸馏水	: 90g

2) 主要仪器

200ml 玻璃烧杯，温度计，搅拌器，滴液漏斗，恒温水浴

四、实验步骤

- 1) 在玻璃烧杯内加入蒸馏水 90g、聚乙烯醇 8g，利用水浴将玻璃烧杯中的水加热至 80~90℃，并开启搅拌器，使聚乙烯醇溶解于水中；
- 2) 将聚乙烯醇水溶液降温至 70℃，加入十二烷基磺酸钠 1.0g 及碳酸氢钠 0.26g 后，开启搅拌；再加入 7g 醋酸乙烯酯(约 1/10 单体量)，最后加入过硫酸胺 0.4g，启动乳液聚合反应；

- 3) 至反应体系出现蓝光时, 表明乳液聚合反应已经启动; 15 分钟后再开始缓慢滴加剩余的醋酸乙烯酯 63g, 于两个小时内加完;
- 4) 滴加完毕后继续搅拌, 保温 0.5 小时;
- 5) 撤除恒温浴槽, 继续搅拌冷却至室温;
- 6) 将生成的乳液经纱布过滤倒出, 即得到聚醋酸乙烯酯。

注: 为使反应平稳进行, 单体和引发剂均需分批加入。本实验分步加入单体: 第一步加入少许的单体, 引发剂和乳化剂进行预聚合, 可生成颗粒很小的乳胶粒子; 第二步继续滴加单体和引发剂, 在一定的搅拌条件下使其在原来形成的乳胶粒子上继续长大。由此得到的乳胶粒子, 不仅粒度较大, 而且粒度分布均匀, 这样保证了胶乳在高固含量的情况下, 仍具有较低的粘度。

乳化剂作用: 降低溶液表面张力, 使单体容易分散成小液滴, 并在乳胶粒表面形成保护层, 防止乳胶粒凝聚。非离子型乳化剂聚乙烯醇主要起保护胶体作用, 防止粒子相互合并, 由于其不带电荷, 对环境和介质的 PH 值不敏感, 但是形成的乳胶粒较大; 离子型乳化剂十二烷基磺酸钠可减小粒径, 提高乳液的稳定性。

五、分析与思考

- 1) 如何由固体含量计算单体的转化率? 在测定固体含量过程中应该注意什么?
- 2) 聚合物乳液破乳还有哪些方法? 如果要获得纯净的聚合物, 相应的后处理有哪些?