

景德镇陶瓷学院科技艺术学院

本科生毕业论文（设计）

羧甲基纤维素分散氧化铝陶瓷注浆成型的研究

Research of carboxymethyl cellulose dispersed alumina ceramic
injectionmolding

学 号： 201030451319

姓 名： 郭 亮

所 在 系： 工 程 系

专 业： 无机非金属材料工程

指导教师： 石棋教授

完成日期： 2014 年 5 月

摘 要

本研究以氧化铝为原料,探讨了氧化铝陶瓷注浆成型的工艺流程以及相关性能的研究;以氧化铝粉为原料按照适当比例混合测定固相含量与粘度的关系,以及固相含量与坯体强度的关系;探讨工艺因素对坯体性能的影响;以氧化铝粉为原料做成浆料,考查分散剂 CMC(羧甲基纤维素钠)对浆料悬浮性、流变性的影响,以及 PH 值对浆料的影响。通过实验探究实验过程中遇到的问题及氧化铝陶瓷性能参数的变化及研究该坯体在烧成过程中存在的一些问题。通过实验得出坯体的强度随固相含量的增大而增大;随固相含量的增大,坯体的抗折强度增大;同时随固相含量的增大浆料的粘度也增大。PH 控制为 9 左右时,浆料的悬浮性和流变性最佳,注浆成型效果最好。

关键词：注浆成型 羧甲基纤维素 流变性

Abstract

In this study, alumina as raw materials, discusses the research process of alumina ceramic injection molding and related performance; relationship between raw materials according to a proper proportion determination of solid content and viscosity of mixed with alumina as, as well as the relationship between solid content and green body strength; to explore the technological factors that influence the performance of green body with alumina as; the raw material into slurry, examine the dispersant CMC (Suo Jiaji cellulose sodium) effect on the pulp suspension, rheology, and the effect of pH on slurry. Through the change of experimental inquiry and alumina ceramic performance parameters meet in the process of the body in the firing of some problems existing in the process. Through experiments that the strength of green bodies increased with solid content increasing; with the increase of solid content, green body bending strength increases; at the same time with the increase of solid content of slurry viscosity increases. The PH control is about 9, and the best suspension slurry rheology, the best injection molding effect.

Keywords: slip casting dispersant rheological coefficient of thermal expansion

目 录

| | |
|-----------------------------|----|
| 摘 要..... | I |
| Abstract..... | II |
| 1.前 言..... | 1 |
| 2.文献综述..... | 2 |
| 2.1 注浆成型..... | 2 |
| 2.1.1 注浆成型概述..... | 2 |
| 2.1.2 注浆成型原理及胶态稳定机制..... | 2 |
| 2.2 注浆成型工艺特点..... | 7 |
| 2.2.1 注浆成型的特点..... | 7 |
| 2.2.2 注浆成型对泥浆的要求..... | 7 |
| 2.2.3 氧化铝陶瓷注浆成型的优点和不足..... | 8 |
| 2.3 陶瓷分散剂(CMC)..... | 8 |
| 2.3.1 羧甲基纤维素钠(CMC)..... | 9 |
| 2.3.2 陶瓷泥浆减水剂的作用机理..... | 9 |
| 2.4 氧化铝陶瓷注浆成型工艺的重点和难点..... | 11 |
| 3.实验内容..... | 14 |
| 3.1 实验原料及设备..... | 14 |
| 3.1.1 原料..... | 14 |
| 3.1.2 仪器、设备..... | 14 |
| 3.2 实验过程..... | 14 |
| 3.2.1 实验方案..... | 14 |
| 3.2.2 实验工艺流程图..... | 16 |
| 3.2.3 实验内容..... | 17 |
| 4 试验结果与讨论..... | 21 |
| 4.1 羧甲基纤维素钠对氧化铝浆料性能的影响..... | 21 |
| 4.2 固相含量对浆料粘度的影响..... | 22 |
| 4.3 PH 值对浆料的影响 | 22 |
| 4.4 材料性能的测试..... | 23 |
| 5.结 论..... | 25 |
| 6.经济分析..... | 26 |
| 6.1 单位样品的原材料成本核算..... | 26 |
| 6.2 能耗、水电设备折旧..... | 26 |
| 6.3 税收与利润..... | 26 |
| 7.参考文献..... | 28 |
| 8.致 谢..... | 29 |

1.前 言

随着科学技术的高速发展,无机非金属材料学科的发展也在日新月异,陶瓷材料尤其是高性能陶瓷具有高强度、高硬度、耐高温、抗氧化等一系列优异性能,故而在航空航天、新材料、电子、生物工程等方面具有很好的应用前景。陶瓷材料的成型技术也是一大重点、难点问题。由于陶瓷材料成型过程不但容易产生缺陷,而且很难通过后续工艺得以弥补。因此,对陶瓷成型工艺环节的控制对于整个陶瓷材料的制备至关重要。较理想的成型方法要求具有可重复性、较高的可靠性,能制备复杂形状零部件。而陶瓷注浆成型具有成本低、操作简单、适合制备复杂形状陶瓷零件,免去了复杂的机械加工步骤等优点。并且注浆成型是陶瓷成型中的一个基本工艺,已有很久的历史。随粉体科学、精细陶瓷材料的发展,注浆成型技术又被赋予新的涵义。从浆料组成上,由原来含粘土等粘性料、多组分的泥浆发展到只含瘠性料、较少组分的浆料。从胶体化学观点来看,传统陶瓷中浆料多由 $>1\mu\text{m}$ 的颗粒组成,属粗分散体系,而在精细陶瓷中的浆料多为 $<1\mu\text{m}$ 、较单分散的颗粒组成,属胶体体系。因此,为区别于传统的注浆成型,又称只含瘠性料、属胶体体系浆料的注浆成型为胶态过滤。由于注浆成型(胶态过滤)不但能适合复杂形状陶瓷材料的制备,还在粉体分散,避免颗粒团聚、实现陶瓷材料的微观结构控制、提高材料的可靠性、重复性及降低烧成温度等诸多方面显示出较大潜力。近年来普遍受到国内外学者们的重视。注浆成型的关键是稳定性好的浆料的制备和调配^[2],尽管这方面的研究非常热门,但多限制在单纯浆料性能的研究方面。根据具体工艺,综合考虑浆料、坯体及烧结体性能等多种因素科学地制备和配制浆料方面的研究报导极少。而这方面的研究对提高浆料的再现性、实用性和材料的重复性、可靠性具有较大的指导意义。

本文依据注浆成型原理以及工艺,通过对氧化铝陶瓷材料高固相含量浆料的制备、注浆成型工艺过程的研究,着重探讨了羧甲基纤维素钠分散氧化铝陶瓷材料注浆成型工艺的特点,分析了其影响因素以及材料的性能。

2.文献综述

2.1 注浆成型

2.1.1 注浆成型概述

注浆成型是基于石膏模（或多孔模）能吸收水分的特性。一般认为注浆过程基本上可分成三个阶段^[3]。

从浆料注入石膏模吸入开始到形成薄泥层为第一阶段。此阶段的动力是石膏模（或多孔模）的毛细管力，即在毛细管力的作用下开始吸水，使靠近模壁的泥浆中的水、溶于水中的溶质及小于微米级的坯料颗粒被吸入模的毛细管中。由于水分被吸走，使浆中的颗粒互相靠近，靠石膏模对颗粒、颗粒对颗粒的范德华吸附力而贴近模壁，形成最初的薄泥层。

形成薄浆层后，浆层逐渐增厚，直到形成注件为第二阶段。在此阶段中，石膏模的毛细管力继续吸水，薄浆层继续脱水，浆层逐渐增厚，直到形成注件为第二阶段。在此阶段中，石膏模的毛细管力继续吸水，薄浆层继续脱水，同时，泥浆内水分向薄泥层扩散，通过浆层被吸入石膏模的毛细孔中，其扩散动力为薄浆层两侧的水分浓度差和压力差。浆层犹如一个滤网，随着浆层逐渐增厚，水分扩散的阻力也逐渐增大。当浆层增厚达到所要求的注件厚度时，把余浆倒出，形成了雏坯。

从雏坯形成后到脱模为收缩脱模阶段（亦称坯体巩固阶段）。由于石膏模继续吸水和雏坯的表面水分开始蒸发，雏坯开始收缩，脱离模型形成生坯，有了一定强度后就可脱模。

2.1.2 注浆成型原理及胶态稳定机制

（一）注浆成型原理

注浆成型是陶瓷成型中的一个基本工艺，已有很久的历史。它是通过石膏模的毛细管吸力从料浆中吸取水分因而在模壁上形成浆层。注浆过程基本上可分成以下三个阶段：

- 1) 从浆料注入石膏模吸入开始到形成薄泥层
- 2) 形成薄浆层后，浆层逐渐增厚，直到形成注件
- 3) 从雏坯形成后到脱模为收缩脱模阶段（亦称坯体巩固阶段）

(二) 胶态稳定机制

制备低粘度、高固相、均匀分散的陶瓷悬浮体是所有先进净尺寸胶态成型工艺的基础。陶瓷粉体在浆料中的稳定性是由陶瓷颗粒之间所有作用力的相互作用来决定的, 这些作用力包括范德华引力、静电斥力、空间位阻和空缺位阻等。相互作用力的大小对于悬浮体的结构和流变行为具有显著的影响。悬浮体的稳定分散过程就是颗粒在所有斥力作用下屏蔽范德华引力, 不再聚集的过程。对于陶瓷悬浮体的稳定机制的解释, 现在基本上都沿用胶体稳定理论, 为此有必要回顾一下胶体稳定理论的研究进展。

(1) 静电稳定理论(DLVO 理论)^[5]

1940 — 1948 年, 前苏联学者 Derjaguin 和 Landau 与荷兰学者 Verwey 和 Overbeek 分别提出了关于各种形状颗粒之间的相互吸引能与双电层排斥能的计算方法, 并据此提出了憎液溶液溶胶的稳定性理论, 称为 DLVO 理论。该理论认为: 颗粒之间存在着相互吸引力, 即范德华力; 也存在着相互排斥力, 即双电层重叠的静电斥力。当颗粒之间的吸引力占主导地位时, 胶体就发生聚沉; 当静电排斥力占主导地位且能阻止颗粒因热运动碰撞而聚沉时, 胶体就处于稳定状态。对于等球径颗粒, Hamaker 给出了两颗粒之间的范德华作用能为:

$$U_{vdw} = -\frac{A}{6} \left(\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right)$$

其中 $s = \frac{2a + h}{a}$, h 是两颗粒之间的最短距离, a 是颗粒直径, A 是 Hamaker 常数, 它与组成粒子的分子之间的相互作用参数有关, 是物质的特征常数。颗粒之间的静电排斥力来源于带电颗粒表面周围的双电层, 双电层的厚度用德拜常数 χ 的倒数来表示:

$$\chi = \sqrt{\frac{8\pi n_0 e^2 z^2}{\epsilon k T}}$$

其中 n_0 和 z 分别是反离子浓度和离子价数, e 是电子的电荷, ϵ 是双电层的介电常数, k 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度。静电排斥能的大小与颗粒表面的电势有关, 与两颗粒之间的距离呈现出指数关系, 如下图所示。

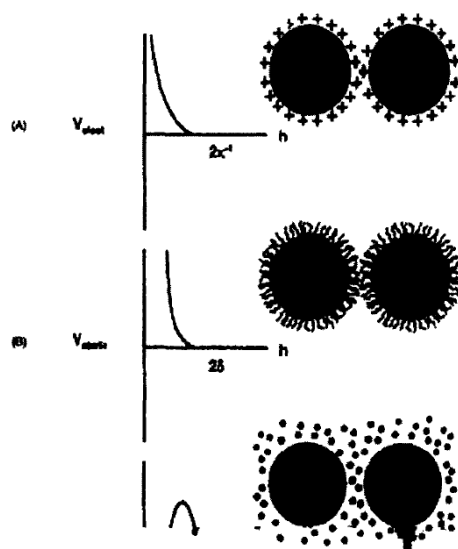


图 1.5 势能图

(A) 斥力势能 (B) 引力势能

当两颗粒相互接近时，斥力势能

$$U_{rep} = 2\sigma^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{h}{\sigma}\right) \right)$$

与引力势能

$$U_{attr} = 2\sigma^2 \left(1 - \exp\left(-\frac{h}{\sigma}\right) \right)$$

同时增大，

由于两者在不同距离区间增长速率不同，

从而产生一个极大值和两个极小值，极大值称为势垒。

$$U = U_{rep} + U_{attr}$$

两颗粒之间的总作用势能与颗粒间距离的关系曲线如图 1.5 所示。当两个颗粒彼此接近时，斥力势能与引力势能同时增大，由于两者在不同距离区间增长速率不同，从而产生一个极大值和两个极小值，极大值称为势垒。当两颗粒相互靠近至第二极小值时，由于第二极小值与布朗运动相比较小，因此仅能发生微弱的

絮凝，这种絮凝易受扰动而被破坏，是可逆的。当两颗粒继续靠近，直到曲线出现在势垒的距离附近时，两颗粒欲接近到此距离以内，其动能必须超过此势垒，一旦越过势垒，就会强烈地吸附在一起，势能迅速降至第一最小值。在第一最小值处，颗粒间的吸引作用远远超过布朗运动，使颗粒发生聚沉，这种聚沉是不可逆的。因此，如果能够保证足够高的势垒高度，就可以防止颗粒越过势垒，胶体就保持稳定。势垒高度与表面电位、颗粒的大小及对称性有关，通常情况下，当势垒高度超过 $15 kT$ 时即可认为体系处于稳定状态。

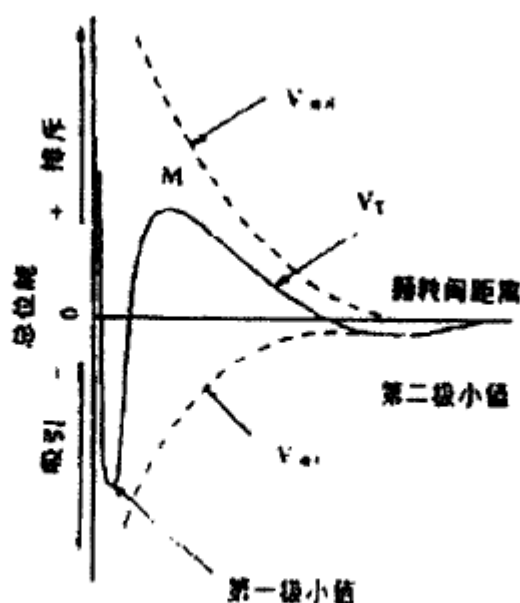


图 1.5 颗粒之间的总作用势能与颗粒间距离的关系曲线

另外，势能曲线也提供了提高料浆稳定性的两种途径：一是通过控制表面电位、颗粒的大小等来增加势垒高度；二是在颗粒周围建立一个物质屏蔽防止颗粒相互靠近。

(2) 空间位阻稳定理论^[6]

根据该理论，双电层的作用是有限的，在许多情况下，通过单纯控制 pH 值的方法不可能产生稳定的悬浮体，需要加入合适的聚合物分散剂来实现悬浮体的稳定性。这种添加聚合物分散剂的悬浮体，其稳定性不是由双电层的静电排斥作用来决定的，而主要是由聚合物吸附层的空间位阻来决定的。在加入聚合物后，聚合物高分子的锚固基团吸附在固体颗粒表面，其溶剂化链在介质中充分伸展，形成位阻层，产生新的排斥能，即空间斥力 U_{steric} ，阻止颗粒的碰撞和重力沉降。

这就是空间位阻稳定理论。空间位阻势能的有效作用距离是两个颗粒之间的距离小于吸附层厚度 g 的两倍, 势能与两个颗粒间距离的关系如下图所示。当两个颗粒之间的距离 h 为: $g < h < 2g$ 时, 空间位阻排斥能为:

$$U_{steric} = \frac{32\pi akT\Phi_2^a(0.5-X)}{5v_1\delta^4}(\delta - \frac{h}{2})^6$$

其中 Φ_2^a 是聚合物枝段占吸附层的平均体积分数, 一般取 0.37, X 是溶剂质量参数(Flory-Huggins 参数), v_1 是溶剂的摩尔体积。当两个颗粒之间的距离 $h < g$ 时, 空间位阻排斥能为:

$$U_{steric} = \frac{4\pi a\delta^2 kT\Phi_2^a(0.5-X)}{v_1}(\frac{h}{2\delta} - \frac{1}{4} - \ln \frac{h}{\delta})$$

因此, 要达到空间位阻稳定作用, 首先需要吸附的聚合物应该牢固地吸附在颗粒表面上。如果吸附太弱, 聚合物在颗粒碰撞的过程中容易发生脱附;其次, 聚合物层应该完全覆盖颗粒表面并且具有足够的厚度。这就要求加入的聚合物要有合适的浓度, 如果浓度太低不能提供完全的表面覆盖, 这时聚合物不但起不到稳定作用, 反而会由于聚合物的桥连作用而引起悬浮体絮凝;另外, 应该具有良好的溶剂质量即聚合物与溶剂具有较好的亲和性, 以便聚合物分子链能够充分伸展, 形成较大的保护空间, 使颗粒不会聚集。

(3) 空缺稳定理论

聚合物在悬浮液中可能发生两种情况:一种是聚合物分子吸附在颗粒表面而形成吸附层, 产生空间位阻;另一种情况则刚好相反, 聚合物并未吸附在颗粒表面, 只是游离在悬浮液中, 但也能产生稳定分散作用。为了解释这种现象, 澳大利亚的 Napper 于 1980 年首先提出了空缺稳定理论。

该理论认为:聚合物以一定的浓度游离分散在颗粒周围的悬浮液中, 颗粒对聚合物产生负吸附, 即颗粒表面层聚合物的浓度低于溶液的体相浓度, 而导致颗粒表面形成一层空缺层。空缺层的形成引起两种不同效应。一种是引力效应, 由于空缺层的形成使颗粒间的空间与体相溶液产生浓度差, 形成渗透压使颗粒进一步靠拢;另一种是排斥效应, 当两个颗粒相互靠近时, 聚合物分子需要在两个颗粒表面的空缺区域的介质中进行重新分布, 对于良好溶剂, 聚合物的这种重新分

布是非自发过程，自由能增大，因而产生斥力势能，两颗粒需要克服势垒才能继续靠近。由于该势垒的存在，悬浮体可以处于稳定状态。

对于非带电空缺，其势能为：

$$U_{dep}(\lambda) = 0 \quad (\text{当 } h > 2a_{dep} \text{ 时})$$

$$U_{dep}(\lambda) = \frac{a\Phi_{dep}^2 kT}{10a_{dep}} (12 - 45\lambda + 60\lambda^2 - 30\lambda^3 + 3\lambda^5) \quad (\text{当 } 4a_{dep} > h \geq 2a_{dep} \text{ 时})$$

$$U_{dep}(\lambda) = \frac{a\Phi_{dep} kT}{2a_{dep}} + \frac{a\Phi_{dep}^2 kT}{10a_{dep}} (12 - 45\lambda + 60\lambda^2) \quad (\text{当 } h < 2a_{dep} \text{ 时})$$

其中 Φ_{dep} 是溶液中空缺的体积分数， a_{dep} 是空缺的半径，

$\lambda = (h - 2a_{dep}) / 2a_{dep}$ 。其作用势能与距离的关系如图 4 (C) 所示。

2.2 注浆成型工艺特点

2.2.1 注浆成型的特点

注浆成型适用于各种陶瓷产品，凡是形状复杂、不规则的、壁薄的、体积较大且尺寸要求不严的器物都可以用注浆成型法。一般日用陶瓷中的花瓶、汤碗、椭圆形盘、茶壶、杯把、壶嘴等使用都可用注浆法成形。

注浆成型后的坯体结构较一致，但其含水量大而且不均匀。干燥收缩和烧成收缩较大。但由于注浆成型方法的适应性大，只要有多孔性模型就可以生产，不需要专用设备也不拘于生产量的大小，投产容易，上马快，故在陶瓷生产中普遍使用。但是注浆工艺生产周期长，手工操作多，占地面积大，石膏模用量大，这些是注浆成形工艺的不足并有待改善的问题。随着注浆成形机械化连续化自动化的发展，有些问题可以逐步得到解决，使注浆成形更适宜于现代化生产。

2.2.2 注浆成型对泥浆的要求

注浆成型是基于能流动的泥浆和能吸水的模型来进行成型的。为了成型顺利进行获得高质量的坯体，必须对注浆成型所用的泥浆有所要求。基本要求如下：

(1) 流动性好

泥浆黏度要小，在使用时能保证泥浆在管道中的流动并能充分流注到模型的各个部位。

(2)稳定性要好。

泥浆中不会沉淀出任何组分,泥浆各部分能长期保持组成一致,使注浆成型后坯体的各部分组成均匀。

(3)具有适当的触变性。

泥浆经过一定时间存放后的黏度变化不宜过大,这样泥浆就便于输送和储存,同时又要求脱模后的坯体不至于受到轻微真懂而软塌。注浆用泥浆触变性太大则易稠化,不变浇注;而触变性太小则生坯易软塌,所以要有适当的触变性。

(4)含水量要少

在保证流动性的前提下,尽可能的减少泥浆的含水量,这样可减少注浆成型时间,增加坯体强度,降低干燥收缩,缩短生产周期,延长石膏使用寿命。

(5)滤过性要好

即泥浆中水分能顺利地通过附着在模型壁上的泥层而被模型吸收。通过调整泥浆中瘠性原料和塑性原料的含量可以调整滤过性。

(6)形成的坯体要有足够的强度**(7)注浆成型后坯体容易脱模****(8)泥浆中不含气泡****2.2.3 氧化铝陶瓷注浆成型的优点和不足**

优点: (1)适用性强,不需复杂的机械设备,只要简单的石膏模就可成型; (2)能制出任意复杂外形和大型薄壁铸件; (3)成型技术容易掌握,生产成本低。 (4)坯体结构均匀。

缺点: (1)劳动强度大,操作工序多,生产效率低; (2)生产周期长,石膏模占用场地面积大; (3)铸件含水量高,密度小,收缩大,烧成时容易变形。 (4)模具损耗大。 (5)不适合连续化、自动化、机械化生产。

2.3 陶瓷分散剂(CMC)

陶瓷减水剂(又称分散剂)作为陶瓷生产中应用最多的一类添加剂,一直受到国内外行业的重视。

陶瓷分散剂,亦称解凝剂、减水剂、稀释剂或解胶剂,是目前应用非常广泛的一种陶瓷添加剂。陶瓷分散剂的作用是通过系统的电动电位,改善釉料的流动性,使其在水分含量减少的情况下,黏度适当,流动性好,避免出现缩釉等现象,提高产品的质量;同时,还能减少油层的干燥时间,降低干燥能耗,降低生产成本。因此,

使用优良分散剂,能促进陶瓷生产向高效益、高质量、低能耗的方向发展。

2.3.1 羧甲基纤维素钠(CMC)

羧甲基纤维素钠一种新型功能高分子材料和重要化工产品,为白色或乳白色纤维状粉末或颗粒,密度 0.5-0.7 克/立方厘米,几乎无臭、无味,具吸湿性。易于分散在水中成透明胶状溶液,在乙醇等有机溶媒中不溶。1%水溶液 pH 为 6.5~8.5,当 pH>10 或<5 时,胶浆粘度显著降低,在 pH=7 时性能最佳。对热稳定,在 20℃以下粘度迅速上升,45℃时变化较慢,80℃以上长时间加热可使其胶体变性而粘度和性能明显下降。易溶于水,溶液透明;在碱性溶液中很稳定,遇酸则易水解,pH 值为 2-3 时会出现沉淀,遇多价金属盐也会反应出现沉淀。在工业中一般用作絮凝剂、螯合剂、乳化剂、增稠剂、保水剂、上浆剂、成膜材料等;羧甲基纤维素钠是当今世界上使用范围最广、用量最大的纤维素种类。

2.3.2 陶瓷泥浆减水剂的作用机理

(1) 静电作用(双电层)效应

根据胶体化学的基本理论可知,在粘土-水溶液系统中,粒子表面带有电荷,在静电作用下,形成了由紧靠粒子的吸附层和吸附层外的扩散层构成的双电层和 Zeta 电位,如图 2.1 所示。随着粘土粒子表面的电荷密度增大,胶团的双电层厚度不断增加,则系统的 Zeta 电位也随之增加,粒子间的排斥力也加大,从而使泥浆的粘度减小,流动性增加。在粘土-水系统中,为了增加双电层厚度,增大粒子间的排斥力,通常用一价阳离子来置换二价阳离子。如图 2.2 所示,一价阳离子置换二价阳离子后,为了保持电荷平衡,一个二价的阳离子需要两个一价的阳离子来置换,由于一价阳离子的离子半径小,水化膜厚,所以双电层厚度明显增加,Zeta 电位增加,泥浆粘度降低,流动性增加。粘土-水系统中的二价阳离子主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,而具有静电效应的减水剂,通常为钠离子电解质,其分子量小、离子带电量高如三聚磷酸钠、偏硅酸钠,柠檬酸钠等。通过 Na^+ 对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的置换,将其吸附的水膜释放成自由水,于是料浆中自由水的含量增加,实现了对陶瓷泥浆的减水功能。

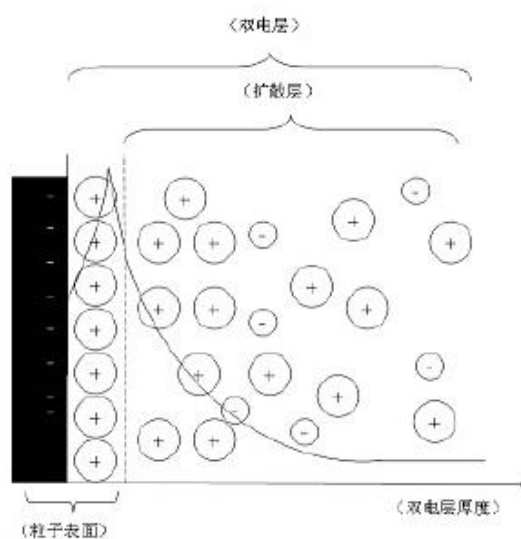


图 2.2 双电层结构示意图

figure 2.2 Electric double layer structure diagram

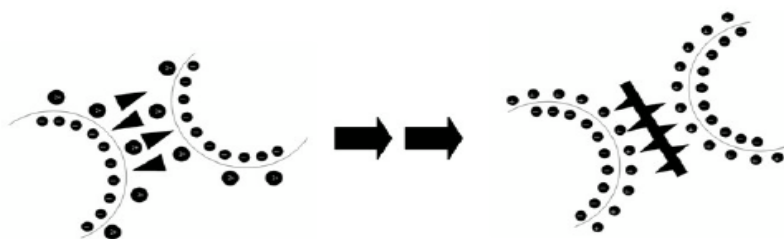


Figure 2.3 cation exchange's influence on the electric double layer

图 2.3 阳离子交换对双电层的影响

(2) 空间位阻效应

空间位阻效应是通过添加剂来隔离粒子间的直接作用，改变体系微粒的 Zeta 电位和双电层的厚度，从而达到增加泥浆的流动性、降低泥浆粘度的目的。

在粘土-水系统中的粒子因为重力的作用而沉降，如图 2.3 (a)；加入添加剂后，斥力作用使粒子之间相互分散开，维持了泥浆的分散性和稳定性，如图 2.3 (b)；在粘土胶粒与胶粒之间的相互作用力受添加剂中功能团的作用，功能团的一端吸附在粘土胶粒表面，另一端在溶液中充分伸展，形成空间位阻层，从而阻碍胶粒的碰撞团聚和重力沉降，如图 2.3 (c)。

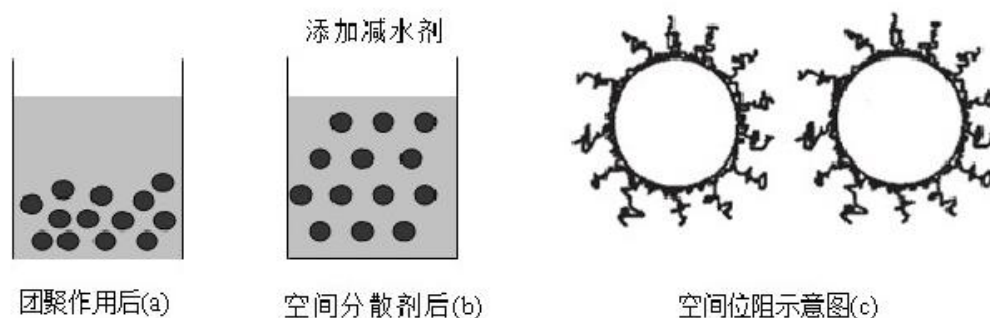


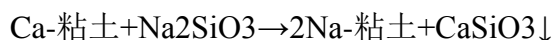
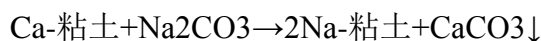
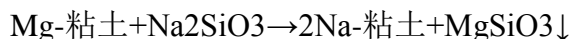
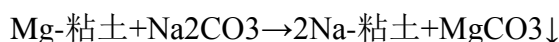
Figure 2.4 space steric principle

图 2.4 空间位阻原理

(3) 络合效应

在粘土-水系统中，二价阳离子的存在会降低系统的稳定性，易造成胶粒的双电层厚度变薄，电荷密度降低，从而降低系统的 Zeta 电位，使稳定性变差。为此，通常在添加剂中引入一些无机络合物，它们可以与二价阳离子复合形成稳定的络合物，从而减弱游离的二价阳离子的有害作用。例如具有络合功能氨基 (NH_2) 中的自由价键能与二价的阳离子 (Mg^{2+} 、 Ca^{2+}) 形成稳定的配位多面体，这样就可以减弱或消除二价阳离子对胶粒双电层的不利影响。

碳酸钠和水玻璃的解胶原理相同，都是生成两种难溶盐沉淀：



当 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子完全被 Na 离子交换时，粘土粒子表面的电荷密度最大，胶团的双电层加厚，系统的 Zeta 电位增大，粒子间的排斥力加大，此时泥浆充分胶溶流动性最好，粘度最低，过多或过少的添加剂加入，都会导致 Zeta 电位的降低和粘度的上升。

2.4 氧化铝陶瓷注浆成型工艺的重点和难点

(1) 高固相含量、低粘度浆料的制备。影响固相含量的主要因素是粉料在介质中的胶体特性如 Zeta 电位、粘度，因此可通过选用合适的分散剂，调节 pH 获得理想的浆料。

(2) 陶瓷浆料的可控注浆时间。在应用成型工艺的过程中，陶瓷浆料的可控注浆时间是一个棘手的问题，这使得人们不得不进行陶瓷浆料注浆时间特性的研究。人们通过对浆料注浆时间与成型厚度测试来研究其注浆时间特性。

(3) 氧化铝陶瓷浆料的悬浮性与流变性。

氧化铝属两性物料，它的悬浮采用注浆成型的先进陶瓷坯料，因其中多为两性物料，必须采取一定措施，使料浆具有一定的悬浮性。让料浆悬浮的方法一般有两种：一是控制料浆的 pH 值；另一是通过有机表面活性物质的吸附。

1) 控制料浆的 pH 值

用控制料浆 pH 值使之悬浮的方法适用于呈两性物质的粉料。

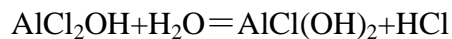
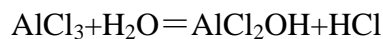
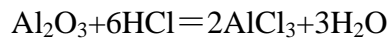
两性氧化物在酸性或碱性介质中，发生以下的离解过程：



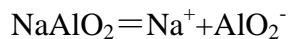
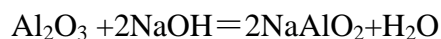
离解程度决定于介质的 pH 值。在介质 pH 值变化的同时又引起胶粒 g 电位的增减甚至变化而 g 电位变化又引起胶粒表面吸力与斥力平衡的改变，以致使这些氧化物胶粒胶溶或絮凝。

以 Al_2O_3 料浆为例当 pH 从 1 变化到 14 时，料浆 g 电位出现两次最大值，pH=3 时，g 电位=+183cmV；pH=12 时，g 电位=-70.4mV。对应于 g 电位最大值时，料浆粘度最低。而且在酸性介质中料浆粘度更低。

在酸性介质中， Al_2O_3 呈碱性，在颗粒表面发生的反应如下：



在碱性介质中，呈酸性，其表面发生如下反应：



生产中应用此原理来调节料浆的 pH 值，使之悬浮或聚凝，如酸洗过程中加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 使之聚凝。生产制品时一般控制 pH=3~4，使料浆获得较好的流动性和悬浮能力。

2) 有机胶体与表面活性物质的吸附

生产中常用阿拉伯树胶、明胶和羧甲基纤维素来改变 Al_2O_3 料浆的悬浮性能。如在酸洗时，为使 Al_2O_3 粒子快速沉降，可加入 0.21%~0.23%阿拉伯树胶。而在注浆成型时可加入 1.0%~1.5%阿拉伯树胶以增加料浆的流动性^[11]。同一种物质，

其用量不同时所起作用相反的原因在于阿拉伯树胶是高分子化合物。当阿拉伯树胶用量少时，由于粘附的 Al_2O_3 胶粒较多，使质量变大而引起聚沉。但增加阿拉伯树胶量时，它的线型分子在水溶液中形成网络结构，而 Al_2O_3 胶粒表面形成一层有机亲水保护膜，因此 Al_2O_3 胶粒要碰撞聚沉就很困难，从而提高了料浆的稳定性。

有些与酸等起反应的瘠性料可以用表面活性物质来使料浆悬浮，如 CaTiO_3 料浆中加入 0.3%~0.6% 的烷基苯磺酸钠，能得到很好的悬浮效果。

3.实验内容

3.1 实验原料及设备

3.1.1 原料

中位粒径尺寸分别为 $0.75\mu\text{m}$ 和 $3.5\mu\text{m}$ 的氧化铝粉、分散剂羧甲基纤维素钠 (cmc)、一水合氨 (氨水)。

3.1.2 仪器、设备

天平、电热烘、, PH 值测试仪、粘度仪、热水浴锅、搅拌器、筛、热膨胀系数检测仪、烧杯、量筒等玻璃器皿。

3.2 实验过程

3.2.1 实验方案

氧化铝浆料的调配与性能的测试 水对氧化铝浆料流动性的影响 Cmc 与粘度的关系用图像 Cmc 与悬浮的作用 用表格

首先在图书馆、网络查阅有关书籍以及文献资料,准备本次实验所需的原料及相关设备、器材;

在所有准备工作做好后,开始做实验,本次试验主要内容是:

(1) 因要测量最后产品的膨胀系数,所以要有特制的石膏模具。测量膨胀系数要求试条的长度是 4.8-5.2cm,宽度、厚度都在 1cm 以下即可。由于不知道材料的干燥收缩和烧成收缩情况,将石膏模具模型暂定在长 5.5cm,宽和厚度都是 1cm。

(2) 确定 CMC 的最佳用量。陶瓷泥浆的流动性可以粘度或流动度来表示,粘度的倒数即为流动度。纯液体和真溶液可根据泊赛定律测定其绝对粘度,陶瓷泥浆一般只测定其相对粘度,即泥浆与水在同一温度下流出相同体积所需时间的比值。粘度越大,流动度越小,流出相同体积所需时间就越长。

配置 10 份固相含量相同的氧化铝浆料,分别加入不同重量的 CMC,编好号。将调好的浆料倒满粘度计,记录其全部流出所需的时间 t。每组测量三次,取平均值来表征泥浆的流动性。

(3) 固相含量对浆料粘度的影响与坯体强度的关系。实验有两种氧化铝粉料,确定一种氧化铝配比方案,调配 10 份不同固相含量的浆料,充分搅拌,得

到不同固相含量的氧化铝浆料。将调好的浆料倒满粘度计，记录其全部流出所需的时间 t 。每组浆料测量三次，求平均值，来表征泥浆的流动性。将测好的浆料注浆成型，干燥脱模后，修坯，分别测量其抗折强度。得到最佳固相含量。

固相含量与粘度是一对相对立的矛盾，固相含量高，有利于脱胶和减少烧成收缩，提高胚体的强度。但提高了固相含量，粘度会随之增大，不利于注模成型。而且，粘度过大，会使陶瓷泥浆内的气泡不易排除，增大了坯体内的气孔率，使陶瓷的力学性能下降。因此高固相含量、低粘度料浆的稳定性、分散性和流变性，已成为影响成型后坯体各种性能的重要因素。本实验中对氧化铝陶瓷凝胶注模成型中料浆的流变性和分散性影响因素进行研究，选择最佳的工艺参数，制得高固相、低粘度的料浆。

以上工作做好后就是调浆、注浆、烧成，得到产品，检测性能。

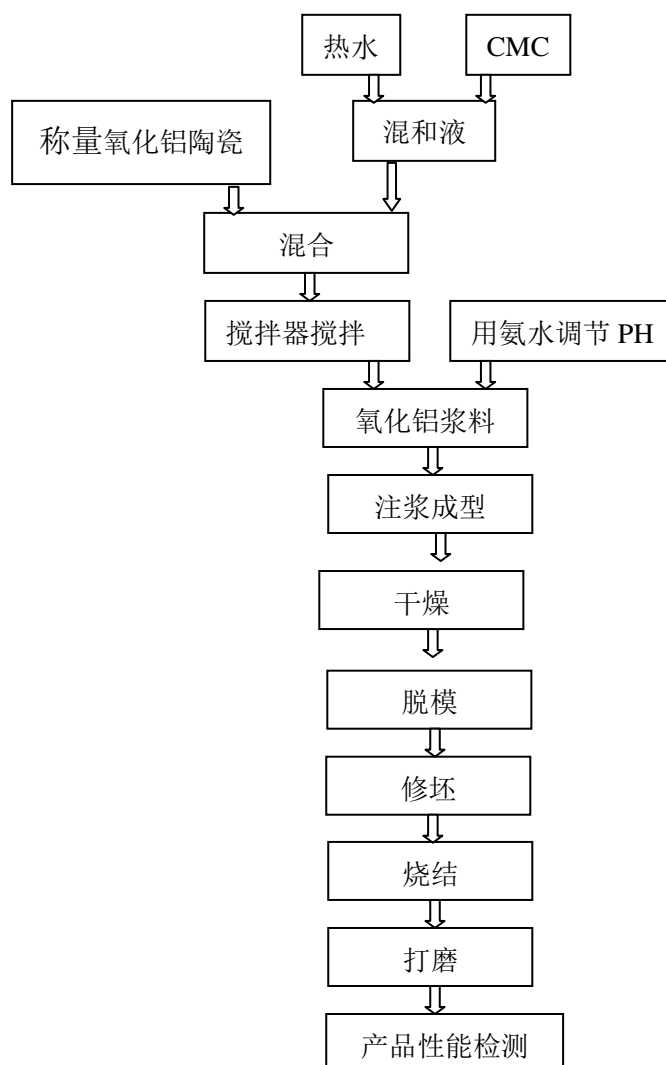
此表是试验的 5 个配方，其固相含量是 66%。

| 编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
|-----------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 粗粉 (%) | 0 | 0 | 15 | 15 | 35 | 35 | 35 | 35 | 40 | 40 |
| 细粉 (%) | 100 | 100 | 85 | 85 | 65 | 65 | 65 | 65 | 60 | 60 |

按以上 5 种配方，调好浆料，注浆、干燥、脱模。烧结后拿去打磨，将长度在 4.8-5.2cm 范围内，测量其热膨胀系数，抗折强度，最后通过 SEM 测其断面的微观结构。

3.2.2 实验工艺流程图

本实验工艺流程图如图 2 所示。



首先称好 CMC 倒入烧杯中搅拌，使其溶于水。将以称好的两种氧化铝粉料倒入 CMC 的溶解液里。充分搅拌，让浆料各部分均匀一致。加入氨水调节浆料的 PH 值，得到流动性好，悬浮性稳定的浆料。配置好浆料后，将其注入已做好的石膏模内，使其成型。放在烘干箱里干燥，使坯体顺利脱模。之后进行修坯并测量好坏体长度与宽度，拿去烧结。在坯体烧结后，打磨，得到最终的产品。测量产品长度和宽度，计算其收缩率。通过测量产品的比重、热膨胀系数、抗折强度来了解产品性能，利用扫描电镜观察产品断面，了解其微观结构。

3.2.3 实验内容

3.2.3.1 初期实验阶段

图 3.2 是第一次试验产品照片，表 3.1 与 3.2 是使其参数。本次试验为初始阶段，产品有 6 组，每组固相含量 67%。



图 3.2 第一次试验产品整体照片

Fig.3.2 The first test with the overall product photo

表 3.1 试验 1 至 3 性能参数

Table3.1 Experiment 1 to 3 set of parameters

| 编号 | 1 | | 2 | | 3 | |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粗粉（%） | 0 | 0 | 5 | 5 | 10 | 10 |
| 细粉（%） | 100 | 100 | 95 | 95 | 90 | 90 |
| 吸水率 （%） | 0.012 | 0.018 | 0.020 | 0.025 | 0.031 | 0.028 |

表 3.2 试验 4 至 6 性能参数

Table3.2 Experiment 4 to 6 set of parameters

| 编号 | 4 | | 5 | | 6 | |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 细粉（%） | 15 | 15 | 20 | 20 | 50 | 50 |
| 粗粉（%） | 85 | 85 | 80 | 80 | 50 | 50 |
| 吸水率（%） | 0.035 | 0.037 | 0.043 | 0.041 | 0.425 | 0.487 |

通过做这组实验发现的问题：

CNC 溶于水的时间较长。为了缩短时间，提高效率，用热水溶解，并不断搅拌：配置的浆料有气泡。可以通过静置，使气泡自动排除。不过由于配置浆料少，效果不明显，所以将配好的浆料过筛，可以强制排除气泡，同时还可以过滤出杂质。为了使粗细粉料完全混合，在用玻璃棒搅拌时，要使其与烧杯使劲碾磨。

通过吸水率发现，只有粗粉占物料比例 50%的氧化铝陶瓷试条的吸水率大于 0.1%，所以可知 6 号组陶瓷产品没有烧熟。为了使实验更加完善，要找到烧熟与没有烧熟的临界点，所以之后粗细粉料配比需要改进。

3.2.3.2 中期实验阶段

在经过初期实验后，弥补之前的不足之处得到中期实验。图 3.3 是这一次试验产品照片，表 3.3 与 3.4 是使其参数。本次试验为中期阶段，产品有 6 组，每组固相含量为 67%。



图 3.3 中期试验产品照片

Fig.3.3 Mid-term test product photos

表 3.3 试验 1 至 3 性能参数

Table3.3 Experiment 1 to 3 set of parameters

| 编号 | 1 | | 2 | | 3 | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粗粉 (%) | 0 | 0 | 15 | 15 | 25 | 25 |
| 细粉 (%) | 100 | 100 | 85 | 85 | 75 | 75 |
| 吸水率 (%) | 0.015 | 0.012 | 0.029 | 0.037 | 0.053 | 0.056 |
| 比重 (g cm ⁻³) | 3.87 | 3.84 | 3.85 | 3.83 | 3.81 | 3.80 |

表 3.4 试验 4 至 6 性能参数

Table3.4 Experiment 4 to 6 set of parameters

| 编号 | 4 | | 5 | | 6 | |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 粗粉 (%) | 35 | 35 | 40 | 40 | 45 | 45 |
| 细粉 (%) | 65 | 65 | 60 | 60 | 55 | 55 |
| 吸水率 (%) | 0.079 | 0.081 | 0.097 | 0.105 | 0.378 | 0.395 |
| 比重 (g cm ⁻³) | 3.81 | 3.80 | 3.79 | 3.77 | 3.78 | 3.77 |

通过此组实验可知，该试验方法可取。根据 6 组数据吸水率发现，只有粗粉占物料比例 40% 的氧化铝陶瓷试条的吸水率刚好在 0.1% 附近，所以产品是否烧熟的临界线是第 5 组。

3.2.3.3 后期试验阶段

此阶段做出得到产品，测量性能。图 3.4 是此次试验产品照片。表 3.5 是使其参数。



图 3.4 后期试验产品照片

Fig.3.4 The late test product photos

表 3.5 实验 1 至 5 组性能参数

Table3.5 Experiment 1 to 5 set of parameters

| 编号 | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | |
|-----------|-----|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 粗粉 (%) | 0 | 0 | 15 | 15 | 35 | 35 | 35 | 35 | 40 | 40 |
| 细粉 (%) | 100 | 100 | 85 | 85 | 65 | 65 | 65 | 65 | 60 | 60 |

根据以上 5 种配方，调好浆料，注浆成型。烧结后拿去打磨，将试条两边打磨平整，长度在 4.8-5.2cm 范围内，测量其热膨胀系数，抗折强度，最后通过 SEM 测其断面的微观结构。

4 试验结果与讨论

4.1 羧甲基纤维素钠对氧化铝浆料性能的影响

用流速杯测定了羧甲基纤维素钠加入量与浆料相对流速的关系,如图 2 所示。用转子粘度计(转子速率为 60r/min)测定了浆料的粘度,如图 3 所示。

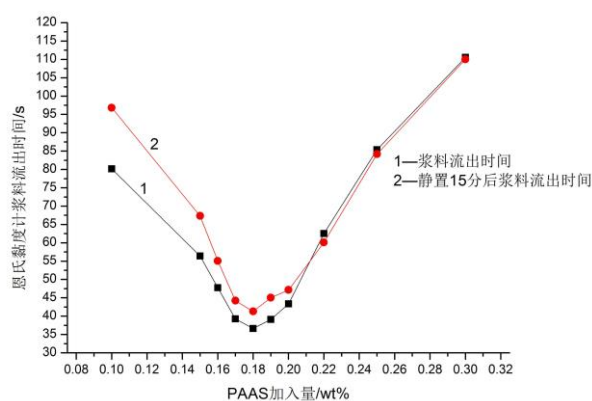


图 2 羧甲基纤维素钠加入量与浆料的流速关系

Fig 2. The relationship of sodium polyacrylate's content and velocity of flow

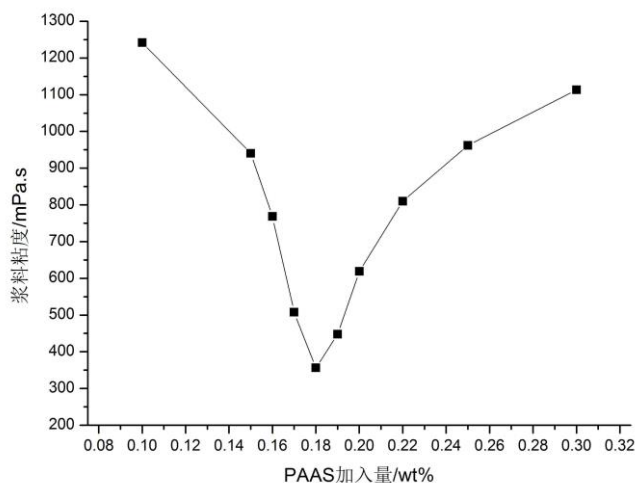


图 3 羧甲基纤维素钠的含量与浆料粘度的关系

Fig 2. The relationship of sodium polyacrylate's content and Viscosity of the slurry

羧甲基纤维素钠是长链高分子电解质,对陶瓷浆料既有静电稳定作用,又有空间位阻稳定作用,对氧化铝陶瓷浆料分散效果好^[7-8]。图 3 显示,CMC 含量为 0.18wt%时浆料的粘度值约为 350mPa s,粘度最低。CMC 增加或降低,粘度都增大,与其它分散解胶剂性能相同。在含水量 33wt%时,分散剂用量在 0.16wt%~

0.19wt% 范围，粘度均小于 650 mPa s，流动性好，适合注浆成型浆料要求。比较图 2 图 3，浆料流速与粘度呈良好的对应关系，但分散剂用量小于 0.18wt% 后浆料的触变性增大明显，而在大于 0.18wt% 用量后，浆料触变性变小。因此，较佳的分散剂用量为 0.14wt%~0.22wt%，浆料触变性为 1.13，适合注浆成型。

4.2 固相含量对浆料粘度的影响

4.2.1 固相含量对浆料的粘度的影响

不同固相含量的氧化铝浆料的粘度与流速情况如图 4 所示。料浆流速随固相含量增加而减小。当固相含量增大时，料浆中颗粒间的距离减小，相互作用力增大，颗粒间的相对移动阻力加大，宏观上表现为料浆的流动性下降。当固相含量大于 66wt% 后，料浆粘度增长速率加大；当固相含量在 66wt% 以下，料浆粘度变化不大。当固相含量大于 72wt% 后，流速变缓趋势明显；固相含量在 72wt% 以下，浆料流速变化不大。当固相含量超过 85% 以后，浆料粘度过大，流出困难，达不到空心注浆成型用浆料的要求。

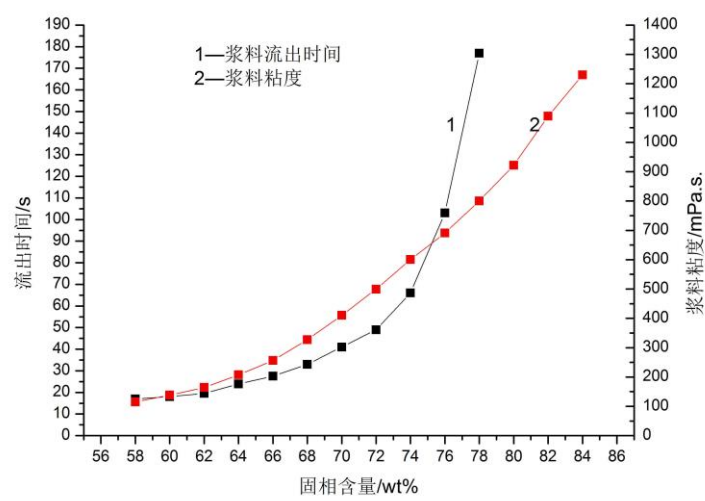


图 4 固相含量对浆料粘度与流速的影响

Fig 4. The influence of Solid content to viscosity of the slurry and flow rate

4.3 PH 值对浆料的影响

表 11 浆料 pH 与粘度的关系
Table.11 Slurry pH content versus viscosity

| | | | | | | | | |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| pH | 7 | 5 | 3 | 1 | 9 | 10 | 12 | 14 |
| 粘度 mPa s | 54.3 | 46.7 | 13.9 | 34.3 | 43.5 | 23.8 | 31.4 | 41.8 |

表 11 是瘠性料的悬浮（Al₂O₃）的实验数据，对其实验数据进行处理，绘出

pH——粘度的关系曲线（图 12）：

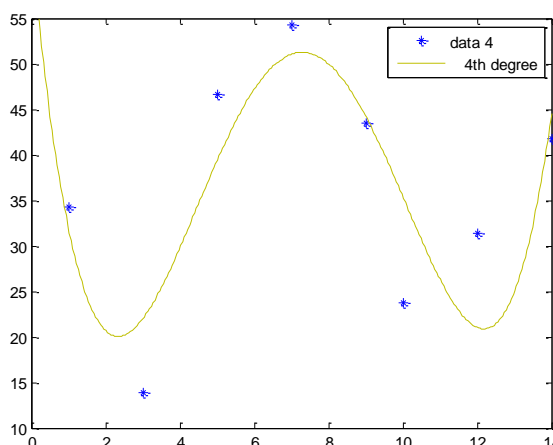


图 12 浆料 pH 与粘度的关系

Fig.12 Slurry pH content versus viscosity

由此曲线图可知浆料 pH 值控制在 3 或 12 时，粘度最小，悬浮性最佳，但浆料 pH 值为 3 时浆料呈酸性，会腐蚀石膏模（原因是加速 Ca^{+} 析出）。所以本实验中的浆料 $\text{pH} > 7$ ，根据本次实验的实验结果得出浆料的 pH 值控制在 9 左右，浆料的悬浮性与流变性最佳，注浆成型效果最好。

4.4 材料性能的测试

实验制得的氧化铝陶瓷试样，希望其具有较高的强度、体密度、低的热膨胀系数以及均匀一致的显微结构

烧结的陶瓷密度测定：首先找一个烧杯，将其装满水，放在电子天平上称出质量为 m_1 ；将制备好的氧化铝试条用细线（如头发丝）捆起来，轻轻放入烧杯中，待其溢出部分水，再将烧杯放在天平上称出质量为 m_2 ；将试条取出，再把烧杯放在天平上称出烧杯和剩下水的质量 m_3 。

计算表达式： $\rho = \rho_{\text{水}}(m_2 - m_3) / (m_1 - m_3)$

热膨胀系数的测定：将烧结的试条修理打磨，将其两端打磨平整，并使其长度在 4.8-5.2cm 范围之内，宽厚都在 1cm 之内。之后测量其热膨胀系数。

氧化铝试条的断裂时的应力，以抗弯强度表征。抗弯强度的测定根据国标 GB6569—86“工程陶瓷弯曲强度实验方法”采用三点弯曲法实验机上测定。在测定前测出被测物的宽与厚，加载速率为 0.5 mm/min。根据公式 $\sigma_{b3} = PL/bh^2$ ，求出强度值；

其中：P—为试条断裂时的负荷；

L—为试条支座间的距离；

b、h—为试条宽度、厚度。

表 4.2 和 4.3 是最终实验得到的氧化铝试条的性能的测试结果。

表 4.2 是试验 1 至 3 组性能参数

Table4.2 Experiment 1 to 3 set of parameters

| 编号 | 1 | | 2 | | 3 | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 比重 (g cm^{-3}) | 3.881 | 3.879 | 3.881 | 3.880 | 3.882 | 3.880 |
| 膨胀系数 (10^{-6}C^{-1}) | 7.851 | 7.802 | 7.865 | 7.881 | 7.903 | 7.878 |
| 弯曲强度 (MPa) | 271 | 277 | 283 | 288 | 291 | 295 |

表 4.3 是试验 4 至 5 组性能参数

Table4.3 Experiment 4 to 5 set of parameters

| 编号 | 4 | | 5 | |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 比重 (g cm^{-3}) | 3.80 | 3.81 | 3.78 | 3.80 |
| 膨胀系数 (10^{-6}C^{-1}) | 7.776 | 7.902 | 7.899 | 7.875 |
| 弯曲强度(MPa) | 289 | 286 | 277 | 281 |

5.结 论

- 1、羧甲基纤维素钠加入量为 0.16wt%时，水含量为 33wt %，浆料的流速快，粘度低。加入量过少氧化铝浆悬浮性不好，加入量超过 0.18%则影响氧化铝浆的流动性。
- 2、固相含量在 66wt%左右的氧化铝陶瓷浆料均可采用石膏模注浆，宜根据产品类型、生产效率及其它因素灵活选用。
- 3、PH 值控制为 9 左右时，浆料的悬浮性和流变性最佳，注浆成型效果最好。
- 4、通过性能的检测，符合 99 氧化铝陶瓷。

6.经济分析

根据实验要求，所用的原料有氧化铝粉、羧甲基纤维素钠、氨水，单位质量的原料成本如表所示

6.1单位样品的原材料成本核算

表 17 原料价格表

Fig.17 List price of raw materials

| 原料 | NH ₄ -H ₂ O | CMC | 粗 Al ₂ O ₃ | 细 Al ₂ O ₃ |
|--------------|-----------------------------------|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 价格 (元/kg) | 1.2 | 14 | 4.5 | 5.3 |

最佳方案中,以粗细氧化铝粉为原料配制 1 千克浆料需要氧化铝粉 780 克,粗粉 35%,细粉 65%,羧甲基纤维素钠 1 克,水 260 克。求得 1 千克浆料所需成本为:

$$0.78 \times 4.5 \times 0.35 + 0.78 \times 5.3 \times 0.65 + 0.001 \times 14 = 3.9296 \text{ 元/千克}$$

根据不同的材料，我们做的样品的成本为：3.9296 元左右，根据实用性和当前同行的销售价格，保守估计市场上的售价分别可达 30 元~50 元。

6.2 能耗、水电设备折旧

在生产过程中主要耗能有：

1) 模具制作耗能：15 度

2) 脱模耗能：2.2 度

3) 烧成耗能：23 度

则总的耗能为：(15+2.2+23) *0.6=24.12 元

设备折旧率 0.1%：(烘箱 700 元+电炉 2400 元) *0.1%=3.1 元

则总成本费为 24.12+3.1=27.22 元

6.3 税收与利润

根据税收占总费用的 16%,估算出生产的价格(包括生产能耗、水电费用、设备折旧费用、税收)为：

$$\text{每千克产品的成本：} 3.9296 \times (1 + 16\%) = 4.5583 \text{ 元/千克}$$

在当前市场上，同等规格的产品价格为 7.2527 元/千克

所以利润率为: $(7.2527 - 4.5583) / 7.2527 \times 100\% = 37.15\%$

经过利润分析, 可以得出本产品具有广阔的市场前景, 有足够的利润空间, 适合开发及应用。

7.参考文献

- [1]石棋,李月明.建筑陶瓷工艺学.武汉:武汉理工大学出版社,2007.8: 34-35
- [2]刘玲. 注浆成形对石膏模和泥浆性能的要求[J]. 河北陶瓷,1999,(4).
- [3]李家驹.马铁成.朱振锋等.陶瓷工艺学.北京:中国轻工业出版社.2010.1.
- [4]刘云兆. 泥浆—模型系统及影响泥浆注浆成形的因素[J]. 陶瓷,1996,(3).
- [5]沈毅. 氧化铝陶瓷注浆凝胶成型[J]. 河北理工学院学报,2000,(4).
- [6]刘志国. 浅析氧化铝陶瓷制作工艺[J]. 佛山陶瓷,2002,(8).
- [7]刘锦生. 陶瓷注浆成形及其工艺控制[J]. 科协论坛(下半月),2009,(3).
- [8]素木洋一,余水茂. 关于器形复杂的坯体的注浆成形[J]. 瓷器,1965,(2).
- [9]胡志强.无机非金属材料科学基础教程.北京:化学工业出版社.2003.12.
- [10]郝洪顺,徐利华,仇小猛,杨剑英,刘明,尹航. 注浆成型工艺制备高耐磨氧化铝陶瓷(英文)[J]. 硅酸盐学报,2008,(11).
- [11]戴洁梅,冯秀梅. 分散剂在陶瓷生产中的应用[J]. 电瓷避雷器,2010,(3).
- [12]缪大梅. 氧化铝凝胶注模成型工艺的研究[D]. 苏州大学: 苏州大学,2006.
- [13]俞康泰. 国内外陶瓷添加剂的发展现状、趋势及展望[J]. 佛山陶瓷,2004,(4).
- [14]张晓峰, 李海林, 吴东棣. 球磨过程对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 注浆成形的影响[J]. 硅酸盐通报,1996,(3).
- [15]马铁成.陶瓷工艺学,第 2 版.北京:中国轻工业出版社,2012.6

8.致 谢

在石棋老师的悉心指导以及其他老师、同学的帮助下，经过自己三个月的紧张工作，从基础资料的收集，基本知识的了解，到样品的制备与测试，到最后的论文的编写，我圆满完成了本次毕业课题的实验和论文撰写。

通过实验，我对自己的知识进行了检阅，对于初步的知识以及一些相关的陶瓷知识有了更深的了解。本次毕业课题大大提高了我的分析问题与解决问题的能力，并学到了许多在课堂上没有学到的知识，同时也锻炼了我们的动手能力，为我以后的工作与学习打下了坚实的基础。同时，我还学到了许多细节化、具体化的知识，这里包含了老师的经验之谈。通过本论文的完成这一过程，我不但又掌握了新的只是，学习了新的方法，深化了看待问题的眼光，让我对专业知识有了更深的认识所以我尽自己最大的努力，用所学理论来指导实践并反过来用实践来验证理论，发现了自己实验中诸多的不足和知识上的欠缺，并能及时修正与弥补。由于知识的欠缺以及与实际相结合的能力有限，加之时间仓促，不可避免地存在一些纰漏之处，难免存在不足，在此诚恳地希望各位老师多多批评指正。

最后，我真诚感谢导师石棋老师的精心指导，感谢导师及众位老师严谨认真的科学态度和一丝不苟的科研精神深深地感染了我，在此向他们表示衷心的感谢和诚挚的敬意！