

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

F16F 1/02

C04B 35/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03132051.1

[43] 公开日 2004年2月4日

[11] 公开号 CN 1472448A

[22] 申请日 2003.7.17 [21] 申请号 03132051.1

[71] 申请人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市新模范马路5号

[72] 发明人 郭露村 陈 涵

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公
司

代理人 夏 平 瞿网兰

权利要求书2页 说明书5页

[54] 发明名称 纳米陶瓷弹簧生产方法

[57] 摘要

本发明提供了一种纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是：以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，加入预混液在球磨机中进行研磨混合进行料浆配制；将配制好的料浆进行真空脱气后加入引发剂，再注入弹簧模具中，待其固化后脱模，在 $50^\circ C \sim 120^\circ C$ 干燥 0.5 ~ 3 小时，得到弹簧坯体；将干燥后的弹簧坯体加热到 $700^\circ C \sim 1200^\circ C$ ，并保温 0.5 ~ 2 小时，进行排胶；将排胶后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体放在浓度为 30wt% ~ 70wt% 的料浆中浸浆 10 ~ 30 分钟；将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中加热至 $1400^\circ C \sim 1700^\circ C$ 并保温 0.5 ~ 3 小时进行无压绕结，得到成品。本发明具有成本低、适合大批量生产的优点，且产品质量稳定、可靠性高，可满足实用要求。

ISSN 1008-4274

1、一种纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是：

- (b) 以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，加入预混液在球磨机中进行研磨混合进行料浆配制；
- (c) 将配制好的料浆进行真空脱气后加入引发剂，再注入弹簧模具中；
- (d) 待料浆固化后脱模，在烘箱中加热至 $50^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ 干燥 0.5~3 小时，并自然冷却，得到弹簧坯体；
- (e) 将自然冷却后的弹簧坯体在电阻炉中加热到 $700^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ ，并保温 0.5~2 小时，进行排胶，并自然冷却；
- (f) 将排胶并自然冷却后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体浓度为 30wt%~70wt%的料浆中浸浆 10~30 分钟；
- (g) 将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中加热至 $1400^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$ ，并保温 0.5~3 小时进行无压烧结，得到成品。

2、根据权利要求 1 所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是：

- (a) 以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，加入成型剂在练泥机中混合搅拌得到泥料；
- (b) 将泥料进行真空混练后挤制成线材，并在卷簧机上卷制成弹簧坯体；
- (c) 将弹簧坯体连同支撑型芯一起放入烘箱中加热至 $50^{\circ}C \sim 120^{\circ}C$ ，并保温 0.5~3 小时，干燥后将弹簧坯体从型芯上取下，进行自然冷却；
- (d) 将自然冷却后弹簧坯体在电阻炉中加热到 $700^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ ，并保温 0.5~4 小时，进行排胶，排胶后再进行自然冷却；
- (e) 将排胶并自然冷却后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体浓度为 30wt%~70wt%的料浆中浸浆 10~30 分钟；
- (f) 将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中加热至 $1400^{\circ}C \sim 1700^{\circ}C$ ，并保温 0.5~3 小时进行无压烧结，冷却后得

到成品。

- 3、根据权利要求1所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是所述的预混液由水、分散剂及有机单体组成。
- 4、根据权利要求1所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是所述的引发剂为过硫酸铵、过硫酸铵与四甲基乙二胺的混合物、过硫酸钾、过硫酸钾与四甲基乙二胺的混合物中的一种或其组合。
- 5、根据权利要求1或3所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是所述的分散剂为聚丙烯酸及其盐、聚甲基丙烯酸及其盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、木质素磺酸盐中的一种或其组合。
- 6、根据权利要求1或3所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是所述的有机单体为水溶性的羟甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、甲氧基聚乙二醇、单甲基丙烯酸酯、n-乙烯基吡咯烷酮中的一种或其组合。
- 7、根据权利要求1或2所述的纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是所述的成型剂包括甲基纤维素、甘油、水和聚乙烯醇溶液的混合物，成型剂各成分的添加量与陶瓷粉料的比例关系为：粉料100份，甲基纤维素3~7份，甘油1~5份，水15~20份，聚乙烯醇溶液7~10份。

纳米陶瓷弹簧生产方法

技术领域

本发明涉及一种非金属弹簧的生产方法，具体地说是一种纳米陶瓷弹簧生产方法。

背景技术

螺旋形弹簧是常用的弹性零件，在各种机械设备中应用极广，通常采用金属材料卷制而成，但是金属弹簧的耐热、耐蚀及耐磨等性能较差。相比之下，陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优异性能，已在各领域中得到广泛应用，但由于陶瓷是一种脆性材料，过去一直无法直接制成弹簧。但随着纳米制造技术和高性能陶瓷技术的发展，一些具有较高韧性的纳米级陶瓷材料如氧化锆 (ZrO_2)、氮化硅 (Si_3N_4) 已被开发出来，并在机械行业得到了广泛的运用，使得利用陶瓷作为原料制造弹簧成为可能。由于陶瓷弹簧的运用前景广阔，故目前美日等主要工业国家正在致力于陶瓷弹簧的研制，但均处于实验室阶段，制造成本高，工艺复杂，无法批量生产陶瓷弹簧以满足日益增长的需求。而且产品由于孔隙等缺陷，质量不稳定、可靠性差，难以满足实用要求。

发明内容

本发明的目的是提供一种以纳米级 ZrO_2 为原料的陶瓷弹簧的工业化生产方法。

本发明的技术方案是：

提供一种纳米陶瓷弹簧生产方法，其特征是：以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，其生产方法为：料浆配制→注凝成型→脱模干燥→排胶→浸浆→烧结→成品。

(a) 料浆配制：以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，加入预混液在球磨机中进行研磨混合配制料浆；

- (b) 注凝成型：将配制好的料浆进行真空脱气后加入引发剂，再注入弹簧模具中成型；
- (c) 脱模干燥：待料浆固化后脱模，放入烘箱中加热至 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥 0.5~3 小时，并自然冷却，得到弹簧坯体；
- (d) 排胶：将自然冷却后的弹簧坯体在电阻炉中加热到 $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时，进行排胶，并自然冷却；
- (e) 浸浆：将排胶并自然冷却后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体浓度为 30wt%~70wt% 的料浆中浸浆 10~30 分钟；
- (f) 烧结：将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中加热至 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时进行无压烧结，得到成品。

在浆料配制过程中使用的预混液由水、分散剂及有机单体组成；分散剂的作用是使浆料中的无机陶瓷粉料和有机成分均匀混合，防止团聚，提高浆料的固含量和流动性，常用的分散剂为：聚丙烯酸及其盐、聚甲基丙烯酸及其盐、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚丙烯酰胺、木质素磺酸盐中的一种或其中几种的组合。有机单体是形成聚合物的物质基础，用水作溶剂时，有机单体应满足：须是水溶性的，由单体溶液形成的凝胶应具有一定的强度、不影响浆料的流动性，常用的有机单体为：羟甲基丙烯酰胺（HMAM）、丙烯酰胺（AM）、丙烯酸、甲基丙烯酰胺（MAM）、甲基丙烯酸、甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯（MPEGMA）、n-乙烯基吡咯烷酮（n-NVP）中的一种或其中几种的组合。

注凝成型的思路是将配制的低粘度高固相体积分数的浓悬浮体料浆，在引发剂的作用下，使悬浮体中的有机单体交联聚合成三维网状结构，从而使悬浮体原位固化成型。将配制好的料浆经过真空脱气后加入引发剂，注入弹簧模具中，待料浆固化后脱模。引发剂是用来引起聚合反应的，常用的有过硫酸铵（APS）、过硫酸铵与四甲基乙二胺的混合物、过硫酸钾、过硫酸钾与四甲基乙二胺的混合物中的一种或其中几种的组合。

待料浆固化后脱模，放入烘箱中加热至 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 干燥 0.5~3 小时，并自然冷却，得到弹簧坯体；

排胶过程是将坯体加热至 $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时，排出有机成分。

将排胶并自然冷却后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体浓度为 30wt%~70wt% 的料浆中浸浆 10~30 分钟，以消除坯体中因排胶而导致的气孔。若弹簧坯体不经过排胶及浸浆步骤，在烧结时有机成分被排除后就会留下很多气孔，影响最终产品的质量。本发明将弹簧坯体经过排胶工序后再进行浸浆致密化就可以避免这一缺陷的产生。

将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中分三个阶段加热至 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时进行无压烧结，冷却后得到外形均匀整齐的陶瓷弹簧成品。

本发明的纳米陶瓷弹簧生产方法还可采用如下方法：混料练泥→挤制成型→干燥→排胶→浸浆→烧结→成品。

- (a) 混料练泥：以纳米级 ZrO_2 粉料为原料，加入成型剂在练泥机中混合搅拌得到泥料；
- (b) 挤制成型：将泥料进行真空混练后挤制成线材，并在卷簧机上卷制成弹簧坯体；
- (c) 干燥：将弹簧坯体连同支撑型芯一起放入烘箱中加热至 $50^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 并保温 0.5~3 小时，干燥后将弹簧坯体从型芯上取下，进行自然冷却；
- (d) 排胶：将自然冷却后弹簧坯体在电阻炉中加热到 $700^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时，进行排胶，排胶后再进行自然冷却；
- (e) 浸浆：将排胶并自然冷却后的弹簧坯体进行浸浆，在常压或真空环境中，将坯体浓度为 30wt%~70wt% 的料浆中浸浆 10~30 分钟；
- (f) 烧结：将浸浆致密后的弹簧坯体置于支撑体和埋粉中，放入烧结炉中加热至 $1400^{\circ}\text{C}\sim 1700^{\circ}\text{C}$ ，并保温 0.5~3 小时进行无压烧结，冷

却后得到成品。

在混料练泥中加入的成型剂包括甲基纤维素（MC）、甘油、水和聚乙烯醇（PVA）溶液的混合物，成型剂各成分的添加量与陶瓷粉料的比例关系为：粉料 100 份，甲基纤维素 3~7 份，甘油 1~5 份，水 15~20 份，聚乙烯醇溶液 7~10 份。甲基纤维素可以起到增加泥料塑性的作用，使其具有良好的机械性能，以利于挤制成型，甘油起润滑作用，防止泥料粘黏，聚乙烯醇溶液的混合物为结合剂，使挤制出的坯体具有一定强度。

经过混料练泥的泥料再经过真空混练后，即可挤制成线材，绕于卷簧机上，卷制成弹簧，再经过干燥定形后从型芯上取下，进行排胶、浸浆致密化、烧结得到成品。

本发明的有益效果：

- 1、解决了陶瓷弹簧的工业化生产难题，使得陶瓷弹簧的工业化应用成为可能。
- 2、工艺简洁，制造设备和原料、辅料均为常用的化工原料，成本低。
- 3、产品消除了表面孔隙缺陷，大大改善了质量，提高了可靠性。
- 4、采用分散剂和稳定剂解决了陶瓷弹簧生产中的粉料微粒稳定性控制问题，采用排胶和浸浆致密化的复合成型技术解决了复杂形状陶瓷产品的致密化问题，采用支撑体加埋粉技术解决了陶瓷弹簧产品在烧结过程中的变形问题。

具体实施方式

实施例一。

取纳米级 ZrO_2 粉料 1000g，丙烯酰胺 100g，聚丙烯酸铵 12.5g，水 1500g，过硫酸铵水溶液（过硫酸铵含量 1%）20g。将丙烯酰胺 100g，聚丙烯酸铵 12.5g，水 1500g 配制成预混液和纳米级 ZrO_2 粉料 1000g 一起加入球磨机混合后得到料浆，将料浆真空脱气后加入过硫酸铵水溶液 20g 混合后注入弹簧模具中待料浆固化后脱模，然后放入烘箱中加热至 $100^{\circ}C$ ，干燥后自然冷却得到弹簧坯体，将弹簧坯体放入电阻炉中加热至 $800^{\circ}C$ 并保温 0.5 小时，进

行排胶处理，排出有机成份，待其自然冷却后放入浓度为 50wt%的料浆中，在真空环境下浸浆 10 分钟，消除气孔，最后将致密化后的弹簧坯体置于支撑架和埋粉中放入烧结炉中在 1600℃下无压烧结 1 小时，获得成品。

实施例二。

取纳米级 ZrO_2 粉料 1000g，甲基纤维素 4wt%、甘油 2wt%、水 15 wt%、聚乙烯醇溶液（PVA 含量为 12wt%）8wt%。将粉料及成型剂加入真空练泥机中充分搅拌练泥后，挤制成线材，再由卷簧机卷制成弹簧，在 100℃烘箱中干燥 1 小时后定形，将两端切断，得到弹簧坯体，簧丝直径约 2.5mm，外径约 25mm，圈数为 10 圈。在电阻炉内在 800℃下素烧 0.5 小时，排除有机成型剂。然后在真空下进行浸浆致密化，料浆浓度为 50wt%，浸浆时间为 10 分钟。将致密化后的坯体在 1600℃下无压烧结 1 小时，获得成品。成品的簧丝直径约 2 mm，外径约 25mm，有效圈数为 10 圈。