

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 31 日 (31.05.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/094860 A1

(51) 国际专利分类号:
C04B 35/48 (2006.01) **C04B 35/622** (2006.01)
C04B 35/10 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/070374

(22) 国际申请日: 2017 年 1 月 6 日 (06.01.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201611043483.9 2016 年 11 月 24 日 (24.11.2016) CN

(71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。上海宇航系统工程研究所 (AEROSPACE SYSTEM ENGINEERING SHANGHAI) [CN/CN]; 中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。

(72) 发明人: 邢辰 (XING, Chen); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。郭芳威 (GUO, Fangwei); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。林剑锋 (LIN, Jianfeng);

中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。胡励 (HU, Li); 中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。李程刚 (LI, Chenggang); 中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。张醒 (ZHANG, Xing); 中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。王振剑 (WANG, Zhenjian); 中国上海市闵行区元江路 3888 号, Shanghai 200240 (CN)。赵晓峰 (ZHAO, Xiaofeng); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。肖平 (XIAO, Ping); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。

(74) 代理人: 上海科盛知识产权代理有限公司 (SHANGHAI KESHENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国上海市徐汇区零陵路 899 号飞洲国际大厦 18F 座, Shanghai 200030 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: MANUFACTURING PROCESS OF SPIRAL CERAMIC SPRING

(54) 发明名称: 一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺

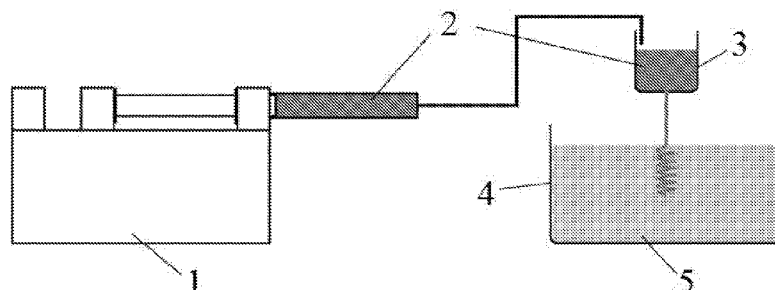


图 1

(57) Abstract: The invention relates to a manufacturing process of a spiral ceramic spring, including steps of slurry configuration, degassing, phase transformation molding, impregnation, drying and sintering and the like, using a rope coiling effect auxiliary phase transformation method to prepare a spiral ceramic spring. Compared with the prior art, the manufacturing process overcomes disadvantages of high material consumption, high production cost, and limited range of applicable materials in the existing methods. The ceramic spring produced by the invention can be applied to many fields such as electrode insulation, heat insulation protection, high temperature spring parts and the like.

(57) 摘要: 一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺, 包括浆料配置、除气、相转化成型、浸渍、干燥、烧结等步骤, 采用卷绳效应辅助相转化方法制备得到螺线型陶瓷弹簧。与现有技术相比, 所述制作工艺克服了已有方法材料消耗大, 生产成本低, 可适用材料范围有限的不足, 生产出的陶瓷弹簧可运用于电极绝缘、隔热防护、高温弹簧零部件等诸多领域。

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺

技术领域

本发明涉及一种陶瓷弹簧的制作工艺，尤其是涉及一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺。

背景技术

陶瓷弹簧具有机械强度高、力学性能好、耐高温、耐腐蚀、耐磨损、低电导、低热导等特征，具有广泛的应用前景。陶瓷弹簧可以作为高温零部件应用于航空航天领域中，面对超音速飞行器密封元件的高温环境，金属弹簧容易发生氧化和塑性变形而迅速失效，而陶瓷弹簧则因为其在高温下具有稳定性而适用。因为其独特的电性能，陶瓷弹簧还可以作为电极材料、压电材料和微型传感器部件。另外，由于螺线型结构可以有效扩展单位长度内物相之间的接触面积，陶瓷弹簧还可以用作气体分离装置和催化剂载体。

虽然陶瓷弹簧具有优异的性能和广阔的应用领域，但由于陶瓷是一种脆性材料，在加工过程中极易发生断裂，因此陶瓷弹簧的制备工艺，特别是可用于工业化大规模生产的制备技术，一直是国内外相关领域的研究热点和难点。早期的陶瓷弹簧主要是通过机械加工减材制造的方式制备。美国 C. R. Harper 等 (Harper C R. A ceramic spring for high-temperature valves[J]. Journal of Materials for Energy Systems, 1979, 1(2):62-67.) 采用切削加工的方法制备了矩形截面的氧化铝陶瓷弹簧，首先在圆柱形氧化铝生坯上开出沟槽，然后切除螺线间的连接部分和生坯芯部，最后对表面进行精加工去除表面缺陷，从而获得陶瓷弹簧。制得的陶瓷弹簧被用于高温零部件，具有良好的高温稳定性。这种方法的主要缺点在于加工周期长，材料使用率低，由于对机加工精度要求高，这种方法也不适用于毫米及更小尺寸陶瓷弹簧的制备。国内南京工业大学郭露村等 (中国专利 CN1472448A) 采用有机物混合注塑的方法制备了氧化锆陶瓷弹簧，首先将纳米级氧化锆粉末与预混液充分混合，注入弹簧模具，干燥脱模后获得生坯，然后排胶、浸浆，最后无压烧结获得成品。这种方法的主要问题在于所获得陶瓷体结构较为疏松，由于烧结收缩，弹簧的尺寸也难以有效控制，对实际应用

造成很大影响。日本 S. Motojima (Motojima S, Kagiya S, Iwanaga H. Preparation of micro-coiled SiC and TiC fibres by vapour phase metallizing of micro-coiled carbon fibres[J]. Journal of Materials Science, 1995, 31(17):4641-4645.) 等采用化学气相沉积的方法制备了 Si_3N_4 陶瓷螺线, 该方法将金属掺杂的石墨基板悬挂在石英反应炉中, 在 Si_2Cl_6 、 NH_3 、 H_2 混合气氛下于 1200°C 保温 30min, 在基板上自发生成几微米到几十微米不等的陶瓷弹簧。这种方法可用于制备极小尺寸的陶瓷弹簧, 但是成本高, 对操作环境要求严格, 无法进行大规模工业化运用, 而且这种方法适用的材料范围极其有限, 尺寸难以精确控制, 因此至今仍处于实验室研究阶段。国内厦门大学姚荣迁等 (CN 103707390 A) 采用有机金属聚合物熔融纺丝的方法制备了陶瓷弹簧, 首先将聚碳硅烷前驱体熔融纺丝, 再通过缠绕装置绕制成为聚碳硅烷弹簧, 然后氧化交联, 在气氛保护下经过高温预烧、终烧, 获得碳化硅陶瓷弹簧。但是这种方法工艺过程较为复杂, 成本高, 周期长, 材料适用范围有限。

发明内容

本发明的目的就是为了克服上述现有技术存在的缺陷而提供一种尺寸可控的螺线型陶瓷弹簧的制作工艺, 克服了已有方法材料消耗大, 生产成本低, 可适用材料范围有限的不足, 生产出的陶瓷弹簧可运用于电极绝缘、隔热防护、高温弹簧零部件等诸多领域。

本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺, 采用以下步骤:

(1) 浆料配制: 将陶瓷粉末加入有机溶剂, 超声处理 15~30 分钟使粉末充分分散至有机溶剂中, 加入有机粘结剂, 在油浴保温状态下机械搅拌, 使浆料各组分混合均匀;

(2) 除气: 混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡, 静置 6~12 小时形成所需的纺丝液;

(3) 相转化成型: 纺丝液由注射泵推动进入出料罐, 然后从出料罐底部圆形出料口中以一定的流速进入凝固浴, 出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制, 当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化, 生成具有螺旋型结构的前

驱体；

(4) 浸渍：将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 24~48 小时，使相转化充分进行；

(5) 干燥：在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 24~48 小时，干燥时将弹簧两端固定于直杆上，中部保持平直，其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管，且成品直线性较好；

(6) 烧结：将干燥后的前驱体插入刚玉管中，在空气气氛下于马弗炉中进行烧结，之后随炉冷却获得陶瓷弹簧成品。

所述的陶瓷粉末包括氧化钇稳定氧化锆粉末、氧化铝粉末、氧化铈粉末或氮化硅粉末，粉末颗粒平均粒径为 0.02~2 μm ，

所述的有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲基亚砷，

所述的有机粘结剂为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈或聚偏氟乙烯。

所述的陶瓷粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 20~40：40~60：10~30。

浆料配制过程中，混合搅拌的时间为 12 ~ 24 小时，搅拌速度为 200~500r/min，油浴温度为 50 ~ 70°C。

凝固浴的组分为水或酒精溶液。

相转化成型过程中，注射泵的推动速度为 5~30mL/min，接收容器底部圆孔直径为 0.3 ~ 0.8cm，纺丝液的下落到凝固浴中的高度为 5~30cm，作为更加优选的实施方式，射泵的推动速度优选为 10~20mL/min，纺丝液的下落到凝固浴中的高度优选为 10~20cm。推动速度和下落高度对陶瓷弹簧的几何尺寸具有显著的影响，在其他条件不变的情况下，陶瓷弹簧的线径、外径以及螺距将随着推动速度的减少或下落高度的增加而减少。当纺丝液到凝固浴的高度低于 5 cm 或高于 30 cm 时，卷绳效应所需的重力、粘性力、惯性力三者之间的平衡被打破，无法生成上述陶瓷弹簧。

烧结工艺首先从室温状态以 5 ~ 8 °C/min 升温至 600 °C，除去前驱体中的有机物，然后以 3 ~ 5 °C/min 升温至 1000 ~ 1600 °C，保温 2 ~ 12h，使陶瓷粉末烧结致密，之后随炉冷却至室温。保温温度的选择将对成品的孔隙率和相组成

产生影响，一般情况下，温度越高，最终获得的陶瓷弹簧孔隙率越低，强度性能越好。

本发明利用粘性流体从一定高度落下后遇到阻力会自发卷曲形成螺旋的现象，将陶瓷粉末与有机物混合形成具有特定粘度的该纺丝液，然后利用非溶剂致相转化一步成型，生成以有机物为骨架的具有螺旋结构的陶瓷弹簧前驱体。在烧结过程中，有机物被热解，留存的陶瓷粉末相互连接、致密化，最终形成陶瓷弹簧。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

(1) 适用范围广，与已有方法相比，采用卷绳效应辅助相转化方法制备陶瓷弹簧的工艺适用于氧化锆、氧化铝、氧化钛、氮化硅等多种陶瓷材料；

(2) 制备的陶瓷弹簧具有优异且可控的力学性能，线径为 YSZ 陶瓷弹簧在室温下的弹性变形量可达 10%；

(3) 陶瓷弹簧的几何尺寸可由纺丝液的流速和下落高度进行控制，其中弹簧的线径可在 0.05 – 2 mm 范围内进行调控，螺径可在 0.1– 10 mm 范围内进行调控；

(4) 工艺简洁、制备过程连续且周期较短，对工况的要求较低，属于增材制造，无大量废料、尾料产生，成本低廉且对环境友好，适用于大规模工业化生产。

附图说明

图 1 为加工螺旋型陶瓷弹簧的装置的结构示意图；

图 2 为加工得到的陶瓷弹簧前驱体照片；

图 3 为陶瓷弹簧表面的扫描电镜照片。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

实施例 1

(1) 取平均粒径为 0.2 μm ，氧化钇含量为 3 wt.% 的 YSZ 粉末 100g，加入 150g 分析纯的 NMP 溶液，超声分散 15min，再加入 50g PES 聚合物，在 50°C

的油浴锅中机械搅拌 12h，搅拌速度为 300 r/min，从而使浆料充分混合均匀，待浆料冷却至室温后，将其置于真空干燥器中抽气脱泡，再静置 12h，获得组分均匀的纺丝液；

(2) 将纺丝液添入注射器后装入注射泵，以 7.5L/min 的流速推送至出料罐，待出料罐中液面升高至稳定后，用接收槽接收流出浆料，控制出料罐底部圆孔与凝固浴液面之间的距离为 20cm，浆料液进入凝固浴后由于卷绳效应自发卷曲形成螺线结构，又由于相转化作用引发固-液分相，螺线结构固化生成陶瓷弹簧前驱体；

(3) 前驱体在凝固浴中浸渍 24h 后取出，伸直后两端固定在直棒上，在室温常压下自然干燥 48 h，然后将其置入刚玉管中，放入马弗炉。控制升温速度为 6 °C/min，升至 600 °C 后保温 30 min，使有机物完全分解，然后再以 3 °C/min 升温至 1550 °C，保温 8h，最后随炉冷却至室温，获得 YSZ 陶瓷弹簧。弹簧的线径约为 0.2mm，外径约为 0.7 mm，拉曼光谱表征显示陶瓷弹簧的主要物相为单斜相氧化锆。

实施例 2

(1) 取平均粒径为 0.05 μ m 的氧化铝粉末 40 g，加入 80 g 分析纯的 DMSO 溶液，超声分散 15min，再加入 30 g PES 聚合物，在 60°C 的油浴锅中机械搅拌 12h，搅拌速度为 200 r/min，使浆料充分混合均匀。待浆料冷却至室温后，将其置于真空干燥器中抽气直至液面没有气泡产生，再静置 6h，获得组分均匀的纺丝液；

(2) 将纺丝液添入注射器后装入注射泵，以 10L/min 的流速推送至出料罐，待出料罐中液面升高至稳定后，用接收槽接收流出浆料，控制出料罐底部圆孔与凝固浴液面之间的距离为 15 cm，浆料液进入凝固浴后由于卷绳效应自发卷曲形成螺线结构，又由于相转化作用引发固-液分相，螺线结构固化生成陶瓷弹簧前驱体；

(3) 前驱体在凝固浴中浸渍 48 h 后取出，伸直后两端固定在直棒上，在室温常压下自然干燥 48 h，然后将其置入刚玉管中，放入马弗炉。控制升温速度为 6 °C/min，升至 600 °C 后保温 30 min，使有机物完全分解，然后再以 3 °C/min 升温至 1600 °C，保温 2 h，最后随炉冷却至室温，获得氧化铝陶瓷弹

簧。弹簧的线径约为 0.35mm，外径约为 1.5mm，拉曼光谱表征显示陶瓷弹簧的主要物相为 α -氧化铝。

实施例 3

(1) 取平均粒径为 0.5 μm ，氧化钪含量为 5 wt.%的 YSZ 粉末 120 g，加入 180 g 分析纯的 DMAC 溶液，超声分散 30 min，再加入 90 g PVDF 聚合物，在 60 °C 的油浴锅中机械搅拌 24 h，搅拌速度为 400 r/min，从而使浆料充分混合均匀。待浆料冷却至室温后，将其置于真空干燥器中抽气脱泡，再静置 6h，获得组分均匀的纺丝液；

(2) 将纺丝液添入注射器后装入注射泵，以 20L/min 的流速推送至出料罐，待出料罐中液面升高至稳定后，用接收槽接收流出浆料，控制出料罐底部圆孔与凝固浴液面之间的距离为 18cm，浆料液进入凝固浴后由于卷绳效应自发卷曲形成螺线结构，又由于相转化作用引发固-液分相，螺线结构固化生成陶瓷弹簧前驱体；

(3) 前驱体在凝固浴中浸渍 24h 后取出，伸直后两端固定在直棒上，在室温常压下自然干燥 48 h，然后将其置入刚玉管中，放入马弗炉。控制升温速度为 6 °C/min，升至 600 °C 后保温 30 min，使有机物完全分解，然后再以 3 °C/min 升温至 1250 °C，保温 2h，最后随炉冷却至室温，获得 YSZ 陶瓷弹簧。拉曼光谱表征显示陶瓷弹簧的主要物相为四方相氧化锆。

实施例 4

(1) 取平均粒径为 1 μm 的氧化铈粉末 100g，加入 120g 分析纯的 NMP 溶液，超声分散 15min，再加入 30g PESf 聚合物，在 50 °C 的油浴锅中机械搅拌 24h，搅拌速度为 350 r/min，从而使浆料充分混合均匀，待浆料冷却至室温后，将其置于真空干燥器中抽气脱泡，再静置 12h，获得组分均匀的纺丝液；

(2) 将纺丝液添入注射器后装入注射泵，以 15L/min 的流速推送至出料罐，待出料罐中液面升高至稳定后，用接收槽接收流出浆料，控制出料罐底部圆孔与凝固浴液面之间的距离为 12cm，浆料液进入凝固浴后由于卷绳效应自发卷曲形成螺线结构，又由于相转化作用引发固-液分相，螺线结构固化生成陶瓷弹簧前驱体；

(3) 前驱体在凝固浴中浸渍 24h 后取出，伸直后两端固定在直棒上，在室

温常压下自然干燥 48 h, 然后将其置入刚玉管中, 放入马弗炉。控制升温速度为 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升至 600°C 后保温 30 min, 使有机物完全分解, 然后再以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1100°C , 保温 4h, 最后随炉冷却至室温, 获得氧化钽陶瓷弹簧。

实施例 5

一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺, 采用以下步骤:

(1) 浆料配制: 将平均粒径为 $0.02\mu\text{m}$ 的氧化钽稳定氧化锆粉末加入 N-甲基-2-吡咯烷酮有机溶剂, 超声处理 15 分钟使粉末充分分散至有机溶剂中, 加入有机粘结剂聚矾, 氧化钽稳定氧化锆粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 20: 60: 20, 在 50°C 的油浴保温状态, 控制搅拌速度为 $200\text{r}/\text{min}$, 机械搅拌 24 小时, 使浆料各组分混合均匀;

(2) 除气: 混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡, 静置 6 小时形成所需的纺丝液;

(3) 相转化成型: 纺丝液 2 由注射泵 1 推动进入出料罐, 注射泵 1 的推动速度为 $5\text{mL}/\text{min}$, 然后从出料罐 3 的底部圆形出料口中流速进入接收槽 4 中盛装的凝固浴 5, 采用的凝固浴的组分为水, 接收容器底部圆孔直径为 0.3cm , 出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制, 纺丝液的下落到凝固浴中的高度为 5cm , 当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化, 生成具有螺旋型结构的前驱体, 整个流程采用的装置如图 1 所示, 制作得到的陶瓷弹簧前驱体照片如图 2 所示;

(4) 浸渍: 将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 24 小时, 使相转化充分进行;

(5) 干燥: 在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 24 小时, 干燥时将弹簧两端固定于直杆上, 中部保持平直, 其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管, 且成品直线性较好;

(6) 烧结: 将干燥后的前驱体插入刚玉管中, 在空气气氛下于马弗炉中进行烧结, 烧结工艺首先从室温状态以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C , 除去前驱体中的有机物, 然后以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1000°C , 保温 12h, 使陶瓷粉末烧结致密, 之后随炉冷却至室温获得陶瓷弹簧成品, 其扫描电镜照片如图 3 所示。

实施例 6

一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，采用以下步骤：

(1) 浆料配制：将平均粒径为 $2\mu\text{m}$ 的氧化铝粉末加入二甲基甲酰胺有机溶剂，超声处理 30 分钟使粉末充分分散至有机溶剂中，加入有机粘结剂聚丙烯腈，氧化铝粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 40: 50: 10，在 70°C 的油浴保温状态，控制搅拌速度为 500r/min ，机械搅拌 12 小时，使浆料各组分混合均匀；

(2) 除气：混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡，静置 12 小时形成所需的纺丝液；

(3) 相转化成型：纺丝液由注射泵推动进入出料罐，注射泵的推动速度为 30mL/min ，然后从出料罐底部圆形出料口中流速进入凝固浴，采用的凝固浴的组分为水，接收容器底部圆孔直径为 0.8cm ，出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制，纺丝液的下落到凝固浴中的高度为 30cm ，当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化，生成具有螺旋型结构的前驱体；

(4) 浸渍：将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 48 小时，使相转化充分进行；

(5) 干燥：在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 48 小时，干燥时将弹簧两端固定于直杆上，中部保持平直，其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管，且成品直线性较好；

(6) 烧结：将干燥后的前驱体插入刚玉管中，在空气气氛下于马弗炉中进行烧结，烧结工艺首先从室温状态以 8°C/min 升温至 600°C ，除去前驱体中的有机物，然后以 5°C/min 升温至 1600°C ，保温 2h，使陶瓷粉末烧结致密，之后随炉冷却至室温获得陶瓷弹簧成品。

实施例 7

一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，采用以下步骤：

(1) 浆料配制：将平均粒径为 $0.02\mu\text{m}$ 氧化钇稳定氧化锆粉末加入到有机溶剂 N-甲基-2-吡咯烷酮中，超声处理 15 分钟使粉末充分分散，加入有机粘结剂聚砒，氧化钇稳定氧化锆粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 20: 40: 10，在油浴保温状态下机械搅拌，控制合搅拌的时间为 12 小时，搅拌速度为 500r/min ，油浴温度为 50°C ，使浆料各组分混合均匀；

(2)除气:混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡,静置 6 小时形成所需的纺丝液;

(3)相转化成型:纺丝液由注射泵推动进入出料罐,然后从出料罐底部圆形出料口中以一定的流速进入水中进行凝固浴,本实施例中,注射泵的推动速度为 10mL/min,接收容器底部圆孔直径为 0.3cm,出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制在 10cm,当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化,生成具有螺旋型结构的前驱体;

(4)浸渍:将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 24 小时,使相转化充分进行;

(5)干燥:在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 24 小时,干燥时将弹簧两端固定于直杆上,中部保持平直,其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管,且成品直线性较好;

(6)烧结:将干燥后的前驱体插入刚玉管中,在空气气氛下于马弗炉中进行烧结,烧结工艺首先从室温状态以 5°C/min 升温至 600 °C,除去前驱体中的有机物,然后以 3°C/min 升温至 1000°C,保温 12h,使陶瓷粉末烧结致密,之后随炉冷却至室温之后随炉冷却,获得陶瓷弹簧成品。

实施例 8

一种螺旋型陶瓷弹簧的制作工艺,采用以下步骤:

(1)浆料配制:将平均粒径为 2 μ m 氧化铈粉末加入到有机溶剂二甲基乙酰胺中,超声处理 30 分钟使粉末充分分散,加入有机粘结剂聚砒,氧化钨稳定氧化锆粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 40: 60: 30,在油浴保温状态下机械搅拌,控制合搅拌的时间为 24 小时,搅拌速度为 200r/min,油浴温度为 70°C,使浆料各组分混合均匀;

(2)除气:混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡,静置 12 小时形成所需的纺丝液;

(3)相转化成型:纺丝液由注射泵推动进入出料罐,然后从出料罐底部圆形出料口中以一定的流速进入酒精溶液中进行凝固浴,本实施例中,注射泵的推动速度为 20mL/min,接收容器底部圆孔直径为 0.8cm,出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制在 20cm,当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化,

生成具有螺旋型结构的前驱体；

(4) 浸渍：将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 48 小时，使相转化充分进行；

(5) 干燥：在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 48 小时，干燥时将弹簧两端固定于直杆上，中部保持平直，其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管，且成品直线性较好；

(6) 烧结：将干燥后的前驱体插入刚玉管中，在空气气氛下于马弗炉中进行烧结，烧结工艺首先从室温状态以 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 600°C ，除去前驱体中的有机物，然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 1600°C ，保温 2h，使陶瓷粉末烧结致密，之后随炉冷却至室温之后随炉冷却，获得陶瓷弹簧成品。

权 利 要 求

1. 一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，该工艺采用以下步骤：

(1) 浆料配制：将陶瓷粉末加入有机溶剂，超声处理 15~30 分钟使粉末充分分散至有机溶剂中，加入有机粘结剂，在油浴保温状态下机械搅拌，使浆料各组分混合均匀；

(2) 除气：混合均匀的浆料置于真空干燥器中除去搅拌过程中溶入的气泡，静置 6~12 小时形成所需的纺丝液；

(3) 相转化成型：纺丝液由注射泵推动进入出料罐，然后从出料罐底部圆形出料口中以一定的流速进入凝固浴，出料口与凝固浴之间的距离由支撑架控制，当浆料与凝固浴接触时发生卷绳效应和相转化，生成具有螺旋型结构的前驱体；

(4) 浸渍：将制得的陶瓷弹簧前驱体于凝固浴中浸渍 24~48 小时，使相转化充分进行；

(5) 干燥：在常温常压条件下对陶瓷弹簧前驱体自然干燥 24~48 小时，干燥时将弹簧两端固定于直杆上，中部保持平直，其目的在于使干燥后的前驱体便于放入刚玉管；

(6) 烧结：将干燥后的前驱体插入刚玉管中，在空气气氛下于马弗炉中进行烧结，之后随炉冷却获得陶瓷弹簧成品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，所述的陶瓷粉末包括氧化钇稳定氧化锆粉末、氧化铝粉末、氧化铈粉末或氮化硅粉末，粉末颗粒平均粒径为 0.02~2 μm ，

所述的有机溶剂为 N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺或二甲基亚砷，

所述的有机粘结剂为聚砜、聚醚砜、聚丙烯腈或聚偏氟乙烯。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，所述的陶瓷粉末、有机溶剂、有机粘结剂的重量比为 20~40：40~60：10~30。

4. 根据权利要求 1 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，

浆料配制过程中，混合搅拌的时间为 12 ~ 24 小时，搅拌速度为 200~ 500r/min，油浴温度为 50 ~ 70°C。

5. 根据权利要求 1 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，凝固浴的组分为水或酒精溶液。

6. 根据权利要求 1 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，相转化成型过程中，注射泵的推动速度为 5~30mL/min，接收容器底部圆孔直径为 0.3 ~ 0.8cm，纺丝液的下落到凝固浴中的高度为 5~30cm。

7. 根据权利要求 6 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，注射泵的推动速度优选为 10~20mL/min。

8. 根据权利要求 6 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，纺丝液的下落到凝固浴中的高度优选为 10~20cm。

9. 根据权利要求 1 所述的一种螺线型陶瓷弹簧的制作工艺，其特征在于，烧结工艺首先从室温状态以 5 ~ 8 °C/min 升温至 600 °C，除去前驱体中的有机物，然后以 3 ~ 5 °C/min 升温至 1000 ~ 1600 °C，保温 2 ~12h，使陶瓷粉末烧结致密，之后随炉冷却至室温。

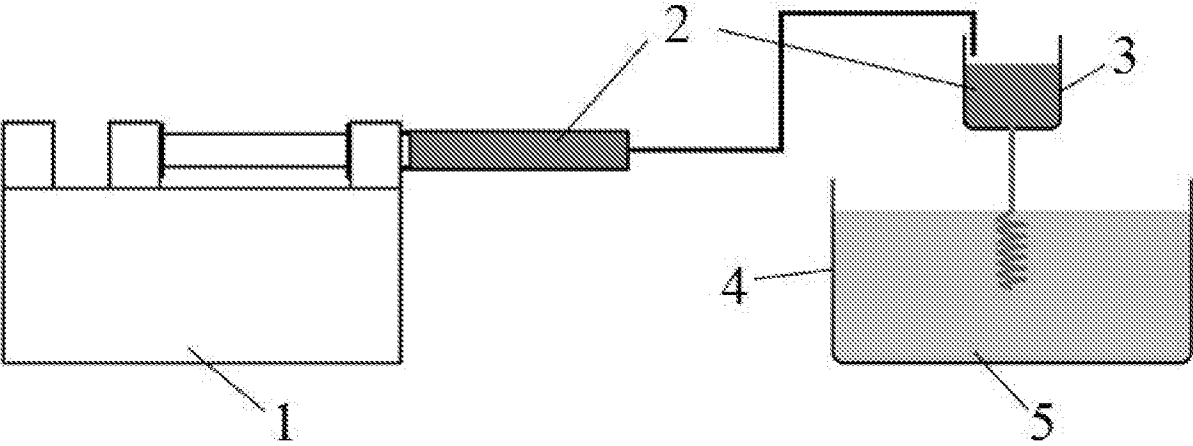


图 1

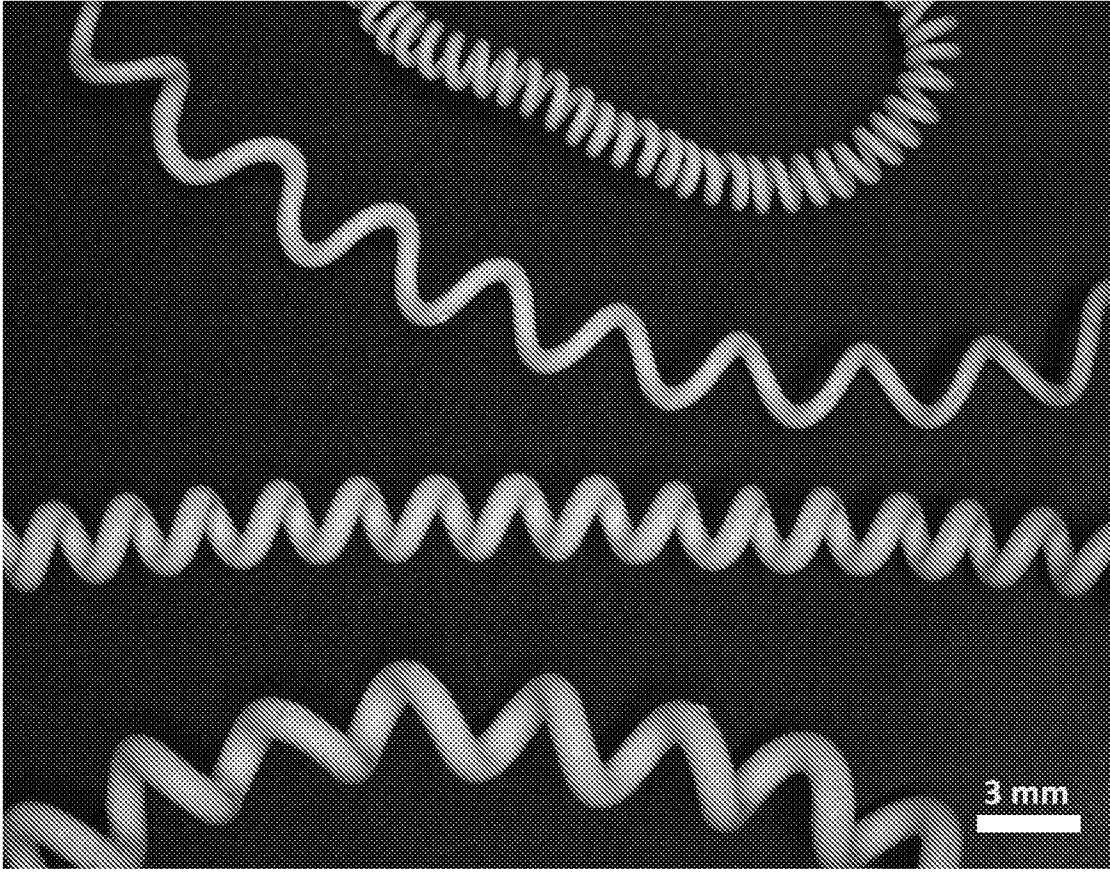


图 2

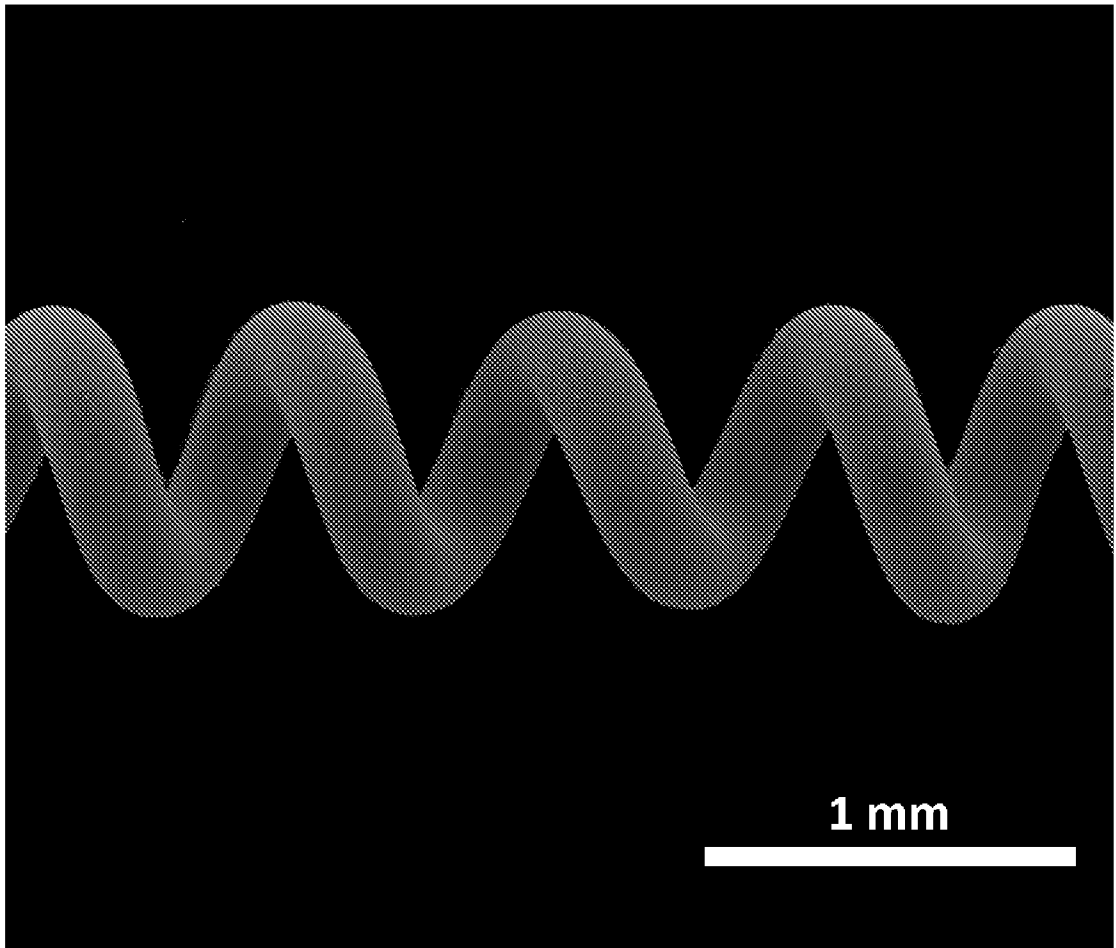


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/070374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B 35/48 (2006.01) i; C04B 35/10 (2006.01) i; C04B 35/622 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B 35/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRSABS, CNABS, EPODOC, CNKI, WPI, web of Science: 邢辰, 郭芳威, 林剑锋, 胡励, 李程刚, 张醒, 王振剑, 赵晓峰, 肖平, 陶瓷, 弹簧, 螺旋, 螺线, 纺丝, 凝固, 卷绳效应, xing c+, guo f+, lin j+, hu l+, li c+, zhang x+, wang z+, zhao x+, xiao p+, ceramic, spring, helical, spiral, spin+, solid+, rope coiling

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104841286 A (SHANGHAI SUISHAN INDUSTRIAL CO., LTD. et al.), 19 August 2015 (19.08.2015), description, paragraphs [0028]-[0030]	1-9
A	JP 63274636 A (TAIMEI KAGAKU KOGYO K. K.), 11 November 1988 (11.11.1988) embodiments 1-5	1-9
A	CN 103707390 A (XIAMEN UNIVERSITY), 09 April 2014 (09.04.2014), description, paragraphs 9-31	1-9
A	CN 1472448 A (NANJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 04 February 2004 (04.02.2004), description, the content part of the invention	1-9
A	KAYA, C. et. al., "Zirconia-Toughened Alumina Ceramics of Helical Spring Shape with Improved Properties from Extruded Sol-Derived Pastes", Scripta Materialia, vol. 48, 31 December 2003 (31.12.2003), ISSN: 1359-6462, pages 359-364	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 July 2017	Date of mailing of the international search report 22 August 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Ling Telephone No. (86-10) 62414149

International application No.
PCT/CN2017/070374

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/070374

A. 主题的分类

C04B 35/48(2006.01)i; C04B 35/10(2006.01)i; C04B 35/622(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C04B 35/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CPRSABS, CNABS, EPODOC, CNKI, WPI, web of Science:邢辰, 郭芳威, 林剑锋, 胡励, 李程刚, 张醒, 王振剑, 赵晓峰, 肖平, 陶瓷, 弹簧, 螺旋, 螺线, 纺丝, 凝固, 卷绳效应, xing c+, guo f+, lin j+, hu l+, li c+, zhang x+, wang z+, zhao x+, xiao p+, ceramic, spring, helical, spiral, spin+, solid+, rope coiling

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104841286 A (上海穗杉实业有限公司等) 2015年 8月 19日 (2015 - 08 - 19) 说明书第[0028]-[0030]段	1-9
A	JP 昭63-274636 A (TAIMEI KAGAKU KOGYO K. K.) 1988年 11月 11日 (1988 - 11 - 11) 实施例1-5	1-9
A	CN 103707390 A (厦门大学) 2014年 4月 9日 (2014 - 04 - 09) 说明书9-31段	1-9
A	CN 1472448 A (南京工业大学) 2004年 2月 4日 (2004 - 02 - 04) 说明书发明内容部分	1-9
A	KAYA, C. et. al. "Zirconia-Toughened Alumina Ceramics of Helical Spring Shape with Improved Properties from Extruded Sol-Derived Pastes" Scripta Materialia, 第48卷, 2003年 12月 31日 (2003 - 12 - 31), ISSN: 1359-6462, 第 359-364页	1-9

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 7月 21日

国际检索报告邮寄日期

2017年 8月 22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张凌

电话号码 (86-10)62414149

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/070374

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104841286	A	2015年 8月 19日	CN 104841286 B	2017年 3月 15日
JP	昭63-274636	A	1988年 11月 11日	无	
CN	103707390	A	2014年 4月 9日	CN 103707390 B	2015年 11月 11日
CN	1472448	A	2004年 2月 4日	CN 1252399 C	2006年 4月 19日