

# ZTA 陶瓷注凝成型浆料流变性能的研究

Study on Rheological Behaviors of Slurry  
for ZTA Ceramics by Gelcasting

焦宝祥<sup>1, 2</sup>, 丘 泰<sup>1</sup>, 沈春英<sup>1</sup>, 徐 洁<sup>1</sup>  
(1 南京工业大学材料学院, 南京 210009;  
2 盐城工学院材料系, 盐城 224003)  
JIAO Bao-xiang<sup>1, 2</sup>, QIU Tai<sup>1</sup>, SHEN Chun-ying<sup>1</sup>, XU Jie<sup>1</sup>  
(1 Department of Material Science and Engineering,  
Nanjing university of Technology, Nanjing 210009, China;  
2 Department of Material Science and Engineering,  
Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

摘要: 研究了 ZTA 陶瓷注凝成型浆料流变性能的影响因素。结果表明: 单体 (AM) 在液相中质量百分浓度为 10%、交联剂与单体的比 (MBAM / AM) 较低时, 悬浮体粘度较低; 浓悬浮体粘度和剪切应力随分散剂掺量增加而减小, 拟合的流变模型倾向为 Herchel Bulk; ZrO<sub>2</sub> 原料的粒度对浆料流变性有重要影响, 较粗 ZrO<sub>2</sub> 原料对浆料流变性影响不大, 占少量的超细 ZrO<sub>2</sub> 决定了 ZTA 浓悬浮体的性质; 试验条件下研磨时间以 9h 为最佳。

关键词: 注凝成型; 悬浮体; 流变性能

中图分类号: TQ174.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 01-0025-04

**Abstract:** The effect factors on rheological behaviors of ZTA ceramic slurries in gelcasting process were investigated. The results show, when the mass fraction of AM is 10% and the ratio of MBAM to AM is low in liquid, the viscosity of suspensions is low; the viscosity and shear stress of slurry reduce with the increase of dispersant agent, the rheological behaviors of the suspension follow Herchel Bulk model; the grain size of ZrO<sub>2</sub> raw material has an important influence on the rheological behaviors of the suspension, the fine grains of the raw material determine the behaviors of ZTA suspension; in the experiment, the best mill time is 9h .

**Key words:** gelcasting; suspension; rheological behaviors

ZTA 是一种具有优异化学稳定性、热稳定性和高强度的复相陶瓷, 但是可靠性低, 生产成本高因而应用受到限制。注凝成型 (Gelcasting) 工艺是 20 世纪 90 年代以来出现并还在不断发展的一种新的胶态成型工艺<sup>[1]</sup>, 该成型工艺设备简单, 成型坯体密度高、强度大和收缩率较小, 坯体后加工性能好, 从而提高了产品可靠性, 降低了生产成本, 受到研究部门和工业界的极大重视。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 注凝成型的研究已经有较多的报道<sup>[2-3]</sup>, 但 ZTA 陶瓷注凝成型的研究仅有少量的报道<sup>[4-5]</sup>。注凝成型的关键是高固相、低粘度浆料的制备, 本工作在已有注凝成型研究的基础上, 进一步研究了影响 ZTA 陶瓷注凝成型浆料流变性能的因素。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 实验材料

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末, 平均粒径为 0.88 $\mu$ m; 细粉 ZrO<sub>2</sub>

平均粒径为 0.44 $\mu$ m; 粗粉 ZrO<sub>2</sub> 平均粒径为 1.02 $\mu$ m; 分散剂为 SD-00; 有机单体为丙烯酰胺 (AM); 交联剂为 N, N- 亚甲基二丙烯酰胺 (MBAM)。

### 1.2 实验仪器

流变性测试采用 MCR300 扩展式旋转粘度仪。

### 1.3 实验过程

将预混液、分散剂及粉料放入尼龙罐中, 在行星磨上混料制备浆料, 行星磨转速 198r/min, 球磨介质为  $\phi$ 3.5mm 氧化锆球, 料球质量比为 1:3。用 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 将 pH 调至 9~10, 研磨 3~15h。

流变性能测定: 在剪切速率 100s<sup>-1</sup>下预搅 2min, 静停 2min, 再在剪切速率为 0~300s<sup>-1</sup>范围内测定浆料粘度与剪切应力。实验温度 20℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体 AM 浓度和 AM/MBAM 比值对 ZTA 流变

性能的影响

图1是48% (体积分数) 的ZTA浆料 ( $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为20/80, 分散剂掺量为固相质量的1%) 单体浓度与体系粘度的关系。可见掺加单体后系统粘度有所下降, 其中浓度为10%时粘度最小, 浓度继续提高后粘度又开始增加。AM浓度较低时, 具有一定的表面活性作用, 有利于系统粘度的降低; 当其浓度较高时, 则与分散剂共同形成胶束, 反而使系统的粘度增加。图2是单体与交联剂的比例对ZTA浆料粘度的影响。可见, 随着AM与MBAM比值的下降, 即MBAM增加, 系统的粘度有所增加。MBAM对浆料粘度的影响是由于MBAM分子活性大, 在高速研磨制浆过程中, 浆料温度升高, MBAM可能引起有机单体的聚合。MBAM较高时, 单体聚合机会增加, 聚合度提高, 系统中高分子量物质增多。粘度与分子量的关系可用Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada式表示<sup>[6]</sup>:

$$\eta = KM^a$$

式中,  $K$  和  $a$  是常数,  $\eta$  是特性粘度,  $M$  是分子量。

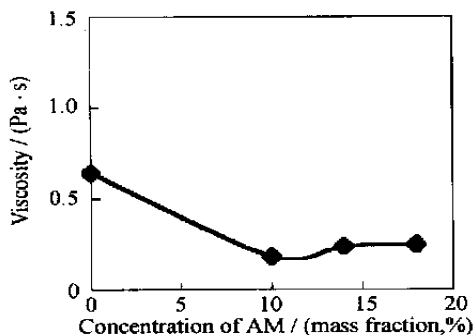


图1 ZTA浆料AM浓度与粘度的关系

Fig. 1 The concentration of AM versus viscosity of ZTA slurry

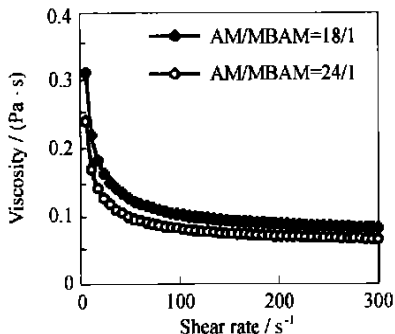


图2 AM/MBAM比值与ZTA浆料粘度的关系

Fig. 2 The ratio of AM / MBAM versus viscosity of ZTA slurry

可见由于分子量大, 物质结构链长, 缔合水分子多, 分子圈团膨胀大, 系统的粘度增加。

单体和交联剂的用量对浆料胶凝后生坯的强度有重要影响, 因此必须综合考虑浆料粘度与生坯强度

的关系, 选择适当的单体和交联剂用量。

## 2.2 分散剂掺量与ZTA陶瓷的流变特性

$\text{NH}_4\text{PAA}$  是一种高分子聚电解质, 在  $\text{pH}$  大于3的水溶液中离解成  $\text{RCOO}^-$  和  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{RCOO}^-$  基团容易吸附在固体颗粒表面, 形成发状结构, 同时使粉体表面电荷变负, 因此具有静电位阻的双重作用。图3是50% (体积分数) 的ZTA ( $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 质量比为20/80) 浆料的流变性能。可见分散剂含量高, 粘度低, 剪切应力增加慢; 分散剂含量低, 粘度高, 剪切应力增加快。通过对其  $0 \sim 300 \text{ s}^{-1}$  上行曲线进行回归分析 (见表1), 可见用两模型拟合的相关系数都较高, 但分散剂掺量为  $0.62\% \sim 0.87\%$  时, Herchel Bulk1 模型的标准偏差小, 分散剂掺量为  $1.00\%$  时, Casson type 模型的标准偏差更小。因此浆料流变模型总体上符合 Herchel Bulk1, 只有分散剂含量为  $1.00\%$ , 曲线拟合结果更符合 Casson 模型。

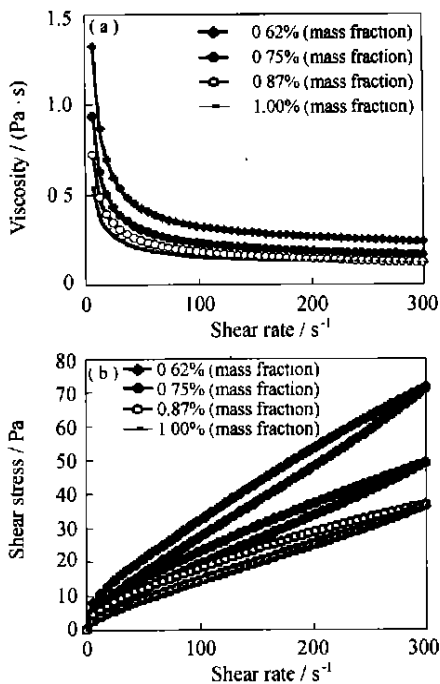


图3 分散剂掺量对ZTA浆料流变性能的影响

(a) 对ZTA浆料粘度的影响;

(b) 对ZTA浆料剪切应力的影响

Fig. 3 Effect of dispersant contents on rheological behaviors of ZTA slurry

(a) effect on apparent viscosity of ZTA slurry;

(b) effect on shear stress of ZTA slurry

表1中计算出的触变性结果表明, 分散剂含量为  $0.62\%$  与  $1.00\%$  相比, 触变面积之比是2.91。分散剂含量为  $0.75\%$  与  $0.87\%$  时, 两者触变面积几乎相同。当分散剂含量少, 不能完全覆盖系统中颗粒表面时, 由于粒子的布朗运动及静电引力的作用, 粒子上裸点越多, 粒子间越易产生触变结构, 触变环大。只有当

液相中存在足够多的分散剂时，粒子上裸点少，触变环才比较小。

2.3 ZrO<sub>2</sub> 原料和掺量对 ZTA 流变性能的影响

图 4 是  $d_{50}$  为 0.44 $\mu\text{m}$  细粉氧化锆对 50% ( 体积分

数) ZTA 浆料的流变性能的影响。如图 4a 可见: 随着氧化锆的增加，系统的粘度增加，当氧化锆为 10% ( 质量分数) 时，ZTA 浆料在剪切速率为  $10\text{s}^{-1}$  时，粘

表 1 ZTA 浆料的拟合流变模型对比

Table 1 Comparison of the two rheological simulant model of ZTA slurry

| Content of dispersant /<br>( mass fraction, % ) | Casson type<br>$\tau^{1/2} = (\eta D)^{1/2} + \tau_0^{1/2}$ |        |         |        | Herschel Bulk l type<br>$\tau = \tau_0 + \eta D^n$ |         |         |         |       | Thixotropy /<br>( $\text{Pa} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
|---|---|--------|---------|--------|--|---------|---------|---------|-------|---|
|   | $\tau_0$  | $\eta$ | $r$     | $s$    | $\tau_0$   | $\eta$  | $n$     | $r$     | $s$   |   |
| 0.62  | 3.6452  | 0.1449 | 0.99935 | 0.465  | 5.6393   | 0.88007 | 0.76526 | 0.99979 | 0.267 | 1316  |
| 0.75  | 2.9255  | 0.0945 | 0.99973 | 0.209  | 3.8994   | 0.53029 | 0.78015 | 0.99993 | 0.102 | 933   |
| 0.87  | 2.5988  | 0.0691 | 0.99767 | 0.452  | 2.0510   | 0.66820 | 0.69385 | 0.99971 | 0.160 | 961   |
| 1.00  | 1.4000  | 0.0781 | 0.99993 | 0.0796 | 2.4509   | 0.27724 | 0.84155 | 0.9999  | 0.097 | 452   |

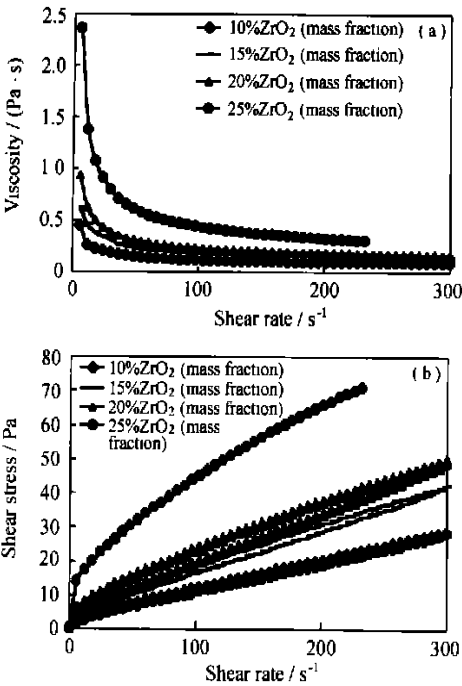


图 4 细粉氧化锆掺量对流变性能的影响

- (a) 对 ZTA 浆料粘度的影响;
- (b) 对 ZTA 浆料剪切应力的影响

Fig.4 Effect of fine ZrO<sub>2</sub> contents on rheological behaviors of ZTA slurry (a) effect on apparent viscosity of ZTA slurry ;  
(b) effect on shear stress of ZTA slurry

度小于  $1\text{Pa} \cdot \text{s}$  ; 当氧化锆达到 25% ( 质量分数) 时，则在剪切速率为  $10\text{s}^{-1}$  时粘度大于  $1\text{Pa} \cdot \text{s}$  。图 4b 显示当氧化锆掺量较低时，系统剪切应力增加的幅度小，曲线的斜率变化小；当氧化锆掺量较高时，系统剪切应力增加的幅度大，曲线的斜率变化大，当氧化锆达到 25% ( 质量分数) 时，曲线的斜率变化显著增大，系统出现剪切中断现象。从图 4b 也可以看出，氧

化锆含量为 10% 时，触变环很小，氧化锆含量为 20% 时，触变环较大 ( 氧化锆含量为 25% 时，产生剪切中断，未能测定触变性) 。可见随着氧化锆增加，触变环逐渐变大，颗粒易发生聚集。

ZrO<sub>2</sub> 原料的来源不同，其粒度、比表面积、表面缺陷及杂质含量就有差异，必然对 ZTA 浆料流变性能产生影响。图 5 是  $d_{50}$  为 1.02 $\mu\text{m}$  工业氧化锆含量对 50% ( 体积分) ZTA 浆料流变性能影响。可见含 25% 比含 15% ( 质量分数) ZrO<sub>2</sub> 浆料的粘度和剪切应力低。与图 4 的结果正好相反。

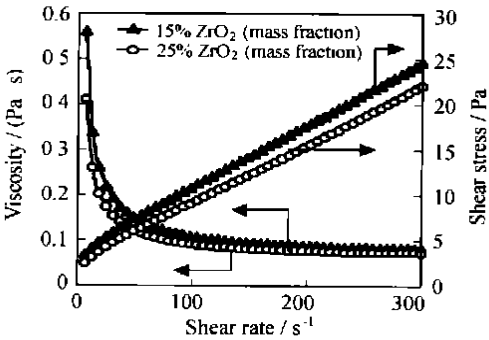


图 5 粗粉氧化锆对 ZTA 浆料流变性能的影响

Fig.5 Effect of coarse ZrO<sub>2</sub> content on rheological behaviors of ZTA slurry

与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相比，ZrO<sub>2</sub> 具有高电荷、高密度的特点，在氧化锆增韧氧化铝陶瓷中，氧化锆颗粒之间、氧化锆与氧化铝颗粒间的 Van der waals 力显然大于氧化铝颗粒之间的作用力。但更重要的是 ZrO<sub>2</sub> 粒径或比表面积影响其吸附水量，从而影响其浆料性质。细粉或高比表面积氧化锆颗粒表面吸附的水量多，相应地使悬浮体中自由流动水减少，造成在同样粘度下，氧化锆悬浮体固相含量低。根据  $\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta \rho \gg \frac{4}{3}\pi R^2 \xi \epsilon_0 \epsilon_r \Delta \phi$  溶液粘度与粒子半径和  $\xi$  电位的关系<sup>[7]</sup>：

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = 2.5\varphi [1 + (\epsilon\xi/2\pi)^2 / \eta_r^2 k]$$

式中:  $\eta$  为体系粘度;  $\eta_0$  为介质粘度;  $\varphi$  为固相体积;  $\epsilon$  为介电常数;  $\xi$  为 Zate 电位;  $k$  为电导率;  $r$  为颗粒半径。可见体系粘度  $\eta$  与颗粒半径  $r$  成反比关系。粒径小, 体系粘度增大。根据 Woodcock 公式<sup>[8]</sup>:

$$h/d = (1/3\pi\eta_0 5/6)^{1/2} - 1$$

在固相含量 ( $\varphi$ ) 相同的情况下, 悬浮颗粒第一近邻的平均值  $h$  与粒径  $d$  成正比。颗粒直径越小, 悬浮粒子间距离越小, 颗粒之间 Van der waals 力增加, 相互接触几率增加, 从而阻碍了悬浮体的层间运动, 流动曲线上表现出较大的粘度和剪力。因此氧化锆粒度对制备高固相、低粘度的料浆具有重要的影响。

#### 2.4 研磨时间对流变性的影响

图6是采用行星磨制备浆料时研磨时间对浆料流变性的影响。研磨3h, 系统粘度最低、剪切应力最小; 研磨9h, 系统粘度和剪切应力略有增加; 研磨15h, 系统粘度和剪切应力迅速增加。可以推测在本实验条件下, 采用行星磨制备浆料时, 颗粒对分散剂的吸收在3h内已完成。在3~9h之间, 颗粒不断磨细, 同时能够不断从体系中吸附分散剂, 体系的粘度与剪切应力增加不多, 当研磨至15h, 颗粒直径不断减小, 比表面积大幅增加, 对分散剂的吸附量增加较多, 相应地单位面积的吸附量降低, 分散剂将难以完全覆盖颗粒表面。正是由于颗粒直径减小导致颗粒间距离减小及分散剂难以完全覆盖颗粒表面这两方面引起系统粘度的显著增加。

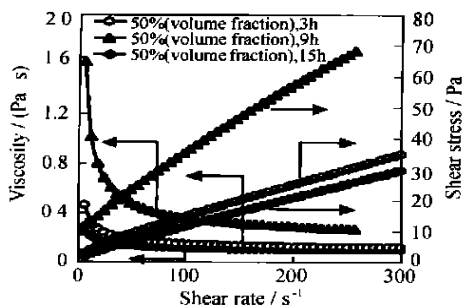


图6 研磨时间对ZTA浆料流变性的影响

Fig. 6 Effect of mill time on rheological behaviors of ZTA slurry

Liu Xiaolin<sup>[4]</sup>研究了球磨时间与浆料粘度的关系, 认为球磨48h以下时, 浆料粘度随研磨时间的延长而降低, 球磨超过48h则浆料粘度随研磨时间的延长而增加。

由于液相量少, 研磨是颗粒吸附分散剂从而形成高固相稳定悬浮体浆料的重要过程。研磨时间与研磨设备、粉料细度要求、浆料的均匀性和粘度有关。因此浆料的研磨时间必须根据试验条件确定, 本实验条件下, 研磨9h最佳。

### 3 结论

(1) 单体浓度、交联剂与单体比对浓悬浮体的粘度有一定影响。本实验条件下, 当单体浓度为10%时, 单体与分散剂有协同作用, ZTA悬浮体粘度低; 而当其浓度达15%时, ZTA悬浮体粘度增加, 主要是由于系统有机物含量过高, 其与分散剂共同形成胶束结构。由于交联剂有较大的活性, 交联剂与单体比较高时, 在研磨产生的高温下, 使单体少量聚合, 从而增加了悬浮体系的粘度。

(2) 在50% (体积分数) ZTA浆料中, 当分散剂掺量为0.62%时, 悬浮体系粘度、剪切应力和触变性大; 而当掺量为1.00%时, 浆料粘度、剪切应力和触变性显著降低。分散剂用量大是制备ZTA浓悬浮体的特征。

(3)  $ZrO_2$ 原料的粒度对浓ZTA复相陶瓷悬浮体影响很大。细粉 $ZrO_2$ 使ZTA浆料粘度显著增加, 其掺量宜在20% (质量分数) 以下。加入粗粉 $ZrO_2$ 使ZTA浆料粘度降低, 但没有实际价值。

(4) 浆料的研磨时间与研磨设备、粉料细度要求、浆料的均匀性和粘度有关。本实验条件下, 研磨9h效果最佳。

#### 参考文献

- [1] YOUNG A C, OMATETE O O, et al. Gelcasting of alumina [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74 (3): 612-618.
- [2] GILLSEN R, ERAUW J P, SMOLDERS, VANSWIJGE NHOVEN E, et al. Gelcasting, a near net shape technique [J]. Materials and Design, 2000, 21: 251-257.
- [3] HA CHANG-GI, JUNG YEON-GIL, KIM JAE-WON, et al. Effect of particle size on gelcasting process and green properties in alumina [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A337: 212-221.
- [4] LIU XIAOLIN, HUANG YONG, YANG JINLONG. Effect of rheological properties of the suspension on the mechanical strength of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  composites prepared by gelcasting [J]. Ceramics International, 2002, 28: 159-164.
- [5] 孙静, 高濂, 郭景坤. 二元复合体系Y-ZrP/ $\alpha$ - $Al_2O_3$ 浆料的流变性研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (5): 662-666.
- [6] 威克斯 ZENO W, 琼斯 FRANK N, 柏巴斯 S PETER. 有机涂料科学和技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [7] 沈钟, 王果庭. 胶体表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [8] 王浚, 高濂. 高固含量Y-ZrP悬浮液的流变学特性 [J]. 无机材料学报, 1999, 14 (4): 651-655.

基金项目: 江苏省高技术研究计划项目 (BG2002025)

收稿日期: 2003-07-07; 修订日期: 2003-11-11

作者简介: 焦宝祥 (1963-), 男, 在职博士, 副教授, 从事高技术陶瓷研究。联系地址: 江苏省南京工业大学材料学院 (210009)。