

氧化铝陶瓷凝胶注模成型工艺的研究

Study on the Process Alumina Ceramics Slurry

by Gelcasting

周竹发, 王淑梅

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

ZHOU Zhufu, WANG Shumei

(School of Material Science and Engineering,

Soochow University, Suzhou 215021, Jiangsu, China)

摘要: 探讨了陶瓷凝胶注模成型的机理和特点, 研究了固相体积含量、pH 值、分散剂等对制备低粘度、高固相体积分数的氧化铝陶瓷悬浮液的影响。实验结果表明, 固相体积分数为 55%, 浆料的粘度可以满足注模的需要时坯体抗弯强度可达 30MPa。控制 pH 值为 9 左右, 加入 8% (质量分数) 的 PMAA-NH₄ 分散剂, 可制得粘度低、流动性好适宜于复杂形状制品注模的陶瓷浆料。

关键词: 氧化铝; 凝胶注模; 料浆

中图分类号: T Q174.75 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)07-0055-04

Abstract: The mechanism and the characteristic of the Al₂O₃ ceramic by gelcasting was discussed. The influences of the solid content, pH and dispersant on the Al₂O₃ ceramic slurry which had low viscosity and high solid content in the gelcasting process were researched. The results show that green body bending strength reaches 30MPa when the solid content is 55% (volume fraction) and slurry viscosity meets need of gelcasting. The gelcasting slurry of the low viscosity and high stability is produced when pH of slurry is about 9 and 8% (mass fraction) PMAA-NH₄ dispersant is added.

Key words: alumina; gelcasting; slurry

随着现代陶瓷材料制备工艺与技术的不断创新, 其在宇航、电子、精密仪器、汽车等领域的应用日益广泛。对陶瓷材料的要求除了其特有的使用性能外, 尺寸精度要求也显得十分重要。陶瓷材料的硬度高、耐磨性好是其突出的优异性能之一, 但同时也带来陶瓷材料烧结后很难进行机加工, 复杂形状的陶瓷制品这一问题则更为突出, 既影响生产效率又增加生产成本, 故人们一直在寻找新的陶瓷成型方法。凝胶注模成型工艺是九十年代以来出现的一种新的胶态成型技术, 是美国橡树岭国家实验室 Mark A. Janney 教授等人首先发明的。它是传统注浆工艺与有机高聚物的完美结合, 它将高分子化学单体聚合的方法灵活地引入到陶瓷的成型工艺中, 通过制备低粘度高固相体积分数的浓悬浮体, 可净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件, 从而获得高密度、高强度、均匀性好的陶瓷坯体^[1-3]。这一方法诞生以来即刻受到陶瓷材料科技工作者的广泛关注, 围绕这一思路, 人们不断进行研究和探索, 完善和改进工艺^[4-8]。凝胶注模成型工艺的关键之处是制备高固相体积分数而流动性良好的浆料, 本研究针对使

用量最大的氧化铝陶瓷, 采用凝胶注模工艺, 分析探讨固相加入量、pH 值、分散剂等对制备低粘度、高固相体积分数的氧化铝陶瓷悬浮液的影响。

1 凝胶注模成型机理及特点

凝胶注模成型是采用由高分子网络产生聚合作用使陶瓷颗粒聚集在一起而形成陶瓷坯体的一种成型方法。通过在高固相体积分数的陶瓷粉末悬浮液中加入可聚合有机单体, 在引发剂和催化剂的作用下, 陶瓷浆料浇注后有机单体发生原位聚合反应, 不久聚合凝固成陶瓷坯体^[9]。凝胶注模成型是一种实用性很强的技术, 它具有以下几个显著特点:

- (1) 适用于不水解或不与水作用的陶瓷粉体, 可成型各种复杂形状和尺寸的陶瓷零件。
- (2) 由于定型过程和注模操作是完全分离的, 定型是靠浆料中有机单体原位聚合形成交链网状结构的凝胶体来实现的, 所以成型坯体组分均匀、密度均匀、缺陷少。

(3) 浆料的凝固定型时间可根据聚合温度或催化剂的加入量不同来控制, 凝固定型时间一般可控制在 5~60min。

(4) 使用的模具不需要吸水性和承受压力等要求, 可以是金属、玻璃或塑料等。

(5) 坯体中有机物含量较小, 其质量分数一般为 3%~5%。但坯体强度高, 一般弯曲强度在 10MPa 以上。

(6) 这是一种净尺寸成型技术。由于坯体的组分和密度均匀, 因而在干燥和烧结过程中收缩均匀不会变形, 烧结体可保持成型时的形状和尺寸比例。

凝胶注模成型的显著优点在于成型坯体具有较高的强度, 可直接进行机加工。成型的关键取决于所制备浆料的粘度, 在确定的固相含量下, 粘度越低越有利于成型操作。在悬浮体固化之前, 有机物为单分子状态, 对悬浮体的粘度影响不大, 当丙烯酰胺有机单体聚合形成大分子之后, 将陶瓷颗粒粘连在一起, 使悬浮体的粘度剧增, 从而在原位凝固成型。在干燥前水分占据了颗粒间孔隙的位置, 水分在干燥过程中排出, 剩余的有机物将颗粒连接起来, 从而保证了坯体的高强度, 这克服了其他成型方法大量使用有机物的缺点。

2 实验

2.1 实验原料

陶瓷粉末: 选用目前工程陶瓷生产量最大的 Al_2O_3 粉料, 并加入占陶瓷粉末质量 3% 的烧结助剂 ($CaCO_3$, $MgCO_3$ 等);

有机单体: 丙烯酰胺 (CH_3CONH_2 简称 AM);

交联剂: N, N'-亚甲基双丙烯酰胺 ($C_7H_{10}N_2O_2$ 简称 MBAM);

催化剂: 四甲基乙二胺 ($C_6H_{16}N_2$ 简称 TEMED);

引发剂: 过硫酸铵 ($(NH_4)_2S_2O_8$ 简称 APS);

分散剂: 聚丙烯酸铵 ($PMAA-NH_4$);

pH 值调节剂: $NH_3 \cdot H_2O$ 。

2.2 实验方法

将有机单体丙烯酰胺、交联剂亚甲基双丙烯酰胺混合得到预混液, 加入分散剂, 和 Al_2O_3 陶瓷粉末一起球磨后得到高固相低粘度的浆料, 加入催化剂四甲基乙二胺和引发剂过硫酸铵, 搅拌后注入模具, 60℃下浆料固化形成凝胶, 脱模后干燥脱胶, 烧结致密化后即得到所需的陶瓷坯体。其工艺过程见图 1^[10]。

2.3 性能表征

采用珠海 OMEC 仪器公司生产的 LS800 激光粒度分析仪测得氧化铝颗粒平均粒径为 3.2 μm ; 浆料球磨采用南京大学仪器厂生产的 QM-BP 行星球磨机;

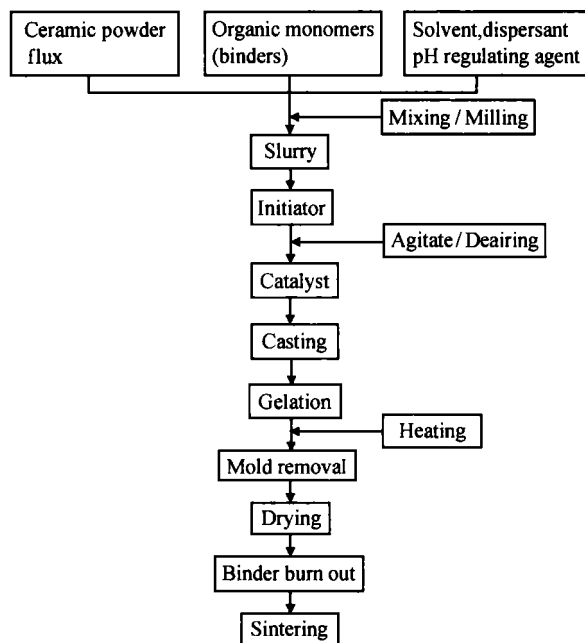


图 1 凝胶注模工艺流程

Fig. 1 Detailed flowchart of the gelcasting process

浆料粘度测定采用成都仪器厂生产的 NXS-11 型旋转粘度计; 采用长春试验机研究所 CSS-44100 材料试验机测定成型坯体抗弯强度, 在固相体积分数为 55% 时抗弯强度为 30MPa。坯体的显微结构观察采用上海光电研究所生产的 DXS10R 型电子扫描显微镜, 差热分析采用上海分析仪器厂生产的 CDR-4 型差热分析仪。图 2a 为凝胶注模后的显微结构, 从图中可见颗粒周围有明显的有机粘连物, 且分布均匀。图 2b 为 550℃煅烧脱胶后的显微结构, 从图中可见经 550℃煅烧后有机物已全部排除, 这从本实验所做的差热分析中得到验证, 脱胶的放热峰起始于 250℃, 结束于 450℃, 这与有些报导略有差异^[11], 估计与所选择的升温速度有关。

1 分析与讨论

3.1 固相含量对浆料粘度的影响

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, 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, 会使陶瓷浆料内的气泡不易排除, 增大了坯体内的气孔率, 使陶瓷的力学性能下降。由流体流变学可知, 悬浮体的粘度随着悬浮体中固相体积分数的增加而增加。图 3 为实验中固相含量与粘度的关系曲线, 随着氧化铝体积分数的增加, 浆料粘度逐渐增大, 当固相含量超过体积分数 55% 时, 粘度上升剧烈, 这

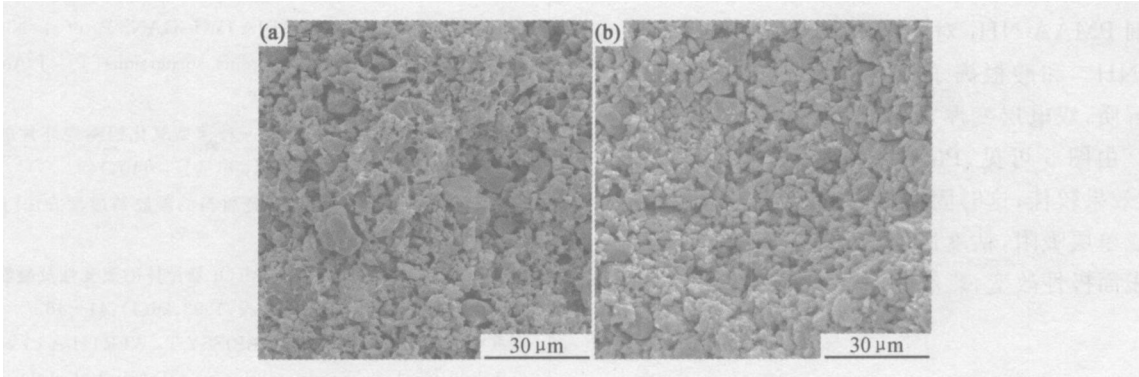


图 2 凝胶注模后 (a) 和 550℃ 脱胶后 (b) 坯体显微结构
Fig. 2 The microscopic structure of the green bodies by
gelcasting (a) and binder burn out at the 550℃ (b)

一趋势基本符合流体流变学规律。产生这一现象的原因是由于固相含量的增加, 分散相相应减少, 颗粒靠拢, 颗粒之间作用力增强, 趋于团聚。因此认为浆料组成中固相体积分数为 55% 较为理想^[12]。

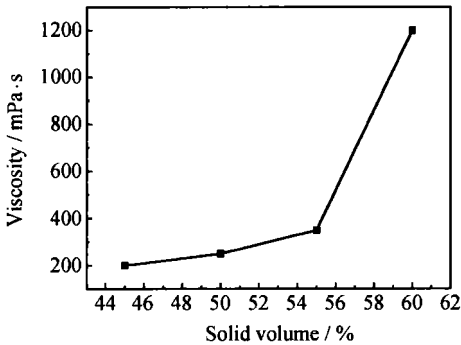


图 3 固相含量与浆料粘度的关系

Fig. 3 The relationship between the solid volume loading and the viscosity of slurry

3.2 pH 值对料浆粘度的影响

根据胶体化学, 液相中颗粒之间相互作用力是范德华力和双电层排斥力, 范德华力使颗粒相互吸引而团聚, 双电层排斥力则阻碍其团聚。pH 值对料浆粘度的影响实质上反应在对颗粒表面的 Zeta 电位的影响上, pH 值在 5 附近时, 其粒径为 3μm 左右的 Al₂O₃ 颗粒的表面范德华力的作用使得颗粒呈团聚状态, 料浆的粘度较高。随着 pH 值的增加, 颗粒表面的电位随着增加, 当 pH 值达到 9 左右时, 其表面电位接近于等电位点, 静电斥力很小, 颗粒间 Zeta 电位达到最大值, 此时颗粒间的静电作用最强, 固体颗粒分散均匀, 流动性好, 粘度较低, 料浆处于相对稳定状态^[13]。实验所观察到的料浆的粘度与 pH 值的关系验证了这一点, 如图 4 所示。从图 4 中可见, pH 值等于 9 时粘度较小, 并随 pH 继续增大而有所下降, 但下降幅度不大,

并逐步趋于平衡, 此时浆料处于比较均匀的分散状态。所以需要加入 pH 值调节剂调整浆料在碱性范围, 以便获得良好流动性的浆料。

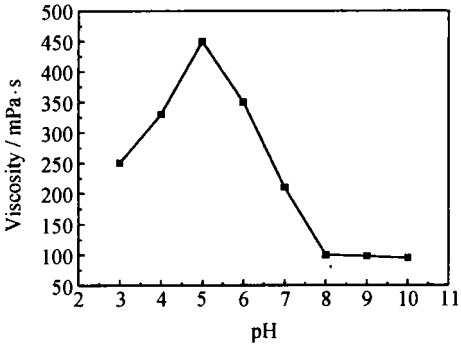


图 4 pH 值与浆料粘度的关系

Fig. 4 The relationship between the pH and the viscosity of slurry

3.3 分散剂对浆料粘度的影响

为提高浆料固相含量并降低粘度, 在浆料中加入分散剂聚丙烯酸铵(PMAA-NH₄) 有着显著的作用, 图 5 表明了不同浓度分散剂对粘度的影响关系。

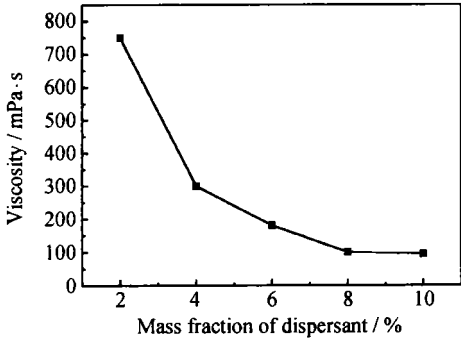


图 5 分散剂浓度与浆料粘度的关系

Fig. 5 The relationship between the content of dispersant and the viscosity of slurry

分散剂 PMAA-NH₄ 对粘度的影响作用主要是其电离生成 NH₄⁺ 和酸根离子, Al₂O₃ 颗粒表面吸附一层有机电解质, 双电层变厚, 颗粒表面电荷增多, 浆料趋于稳定。由图 5 可见, PMAA-NH₄ 浓度为 8% (质量分数) 时效果较佳, 这时固体颗粒表面刚好覆盖一层电解质形成单层吸附, 粘度最低。分散剂过多, 多层吸附使颗粒表面极性改变, 影响浆料性能^[14]。

4 结论

(1) 氧化铝凝胶注模成型过程中, 提高固相含量有利于提高陶瓷坯体和烧结体的综合性能。研究发现固相体积分数小于 50%, 成型后坯体收缩较大。处于 50%~60% 时, 坯体强度变化并不大, 但浆料粘度变化很大。当固相体积含量大于 55% 时浆料粘度急剧上升, 不利于复杂形状成形。综合各种因素固相体积含量选择在 55% 时较为适宜。

(2) 调节 pH 值远离等电位点, 选择在 pH 为 9 左右时有利于降低浆料粘度, 提高浆料流动性。pH 值超过 9, 粘度下降不明显, 且对模具有腐蚀作用。

(3) 分散剂聚丙烯酸铵的加入, 对降低浆料粘度有明显作用, 调节其浓度在 8% 时浆料性能最好。

参考文献

- [1] OMETETE O O, JANNEY MARK A, STREHLLOW R A. Gelcasting a new ceramic forming process [J]. *Ceram Bull*, 1991, 70 (10): 1641-1647.
- [2] JANNEY MARK A. Method for molding ceramic powders [P]. USA Patent: 4894194, 1990.
- [3] PIRMIN C HIDBER, MARIA I, KIGGANS P, et al. Nitric acid a dispersant for aqueous alumina suspensions [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (7): 1857-1867.
- [4] 陈大明, 李斌太, 杜林虎, 等. 一种薄型氧化铝陶瓷坯片的成型方法及专用模具 [P]. 中国专利, 申请号: 01104148.
- [5] 高家化, 沈志坚, 丁子上. 陶瓷材料的凝胶铸成型方法 [J]. *硅酸盐通报*, 1993, (6): 42-45.
- [6] 杨金龙, 谢志鹏, 汤强, 等. α -Al₂O₃ 悬浮体的流变性及凝胶注模成型工艺的研究 [J]. *硅酸盐学报*, 1998, 26(1): 41-46.
- [7] MORISSETTE SHENY L, CARISEY T, WERTH A L, et al. Rheology of aqueous based alumina poly (vinyl alcohol) gelcasting suspensions [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82 (3): 521-528.
- [8] YANEZ JOSEPH A, BASKIN D M, ZIMMERMAN U H, et al. Shear modulus and yield stress measurement of attractive alumina particle networks in aqueous slurries [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79 (11): 2917-2924.
- [9] 陈国栋. 精细陶瓷胶态成型新工艺 [J]. *襄樊大学学报*, 1997, (1): 31-37.
- [10] 刘晓林, 杨金龙, 黄勇. 纳米级四方晶氧化铝凝胶注模成型及其力学性能研究 [J]. *现代技术陶瓷*, 1998, (增刊): 869-873.
- [11] 郭栋, 蔡锴, 李龙土, 等. 用凝胶注模成型制备压电陶瓷及其电学性能研究 [J]. *无机材料学报*, 2003, 18(5): 1045-1050.
- [12] 施江澜. 复杂形状陶瓷件的凝胶注模成型 [J]. *中国陶瓷工业*, 2003, (10) 4: 6-9.
- [13] 全建峰, 陈大明. PH 值对凝胶注模氧化铝陶瓷浆料性能的影响 [J]. *航空材料学报*, 2003, 23 (3): 50-52.
- [14] 芦令超, 申玉芳, 常钧. 氧化铝陶瓷浆料流变性的研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2003, (4): 36-40.
- [1] OMETETE O O, JANNEY MARK A, STREHLLOW R A. Gelcasting a new ceramic forming process [J]. *Ceram Bull*, 1991, 70 (10): 1641-1647.
- [2] JANNEY MARK A. Method for molding ceramic powders [P]. USA Patent: 4894194, 1990.
- [6] HSIEH K H, HAN J L. Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane epoxy I Mechanical behaviour [J]. *J Polym Sci B*, 1990, 28: 783-794.
- [7] BHUNIYA S, ADHIKARI B. Toughening of epoxy resins by hydroxy terminated silicon modified polyurethane oligomers [J]. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90: 1497-1506.
- [8] OKAMATSU T, OCHI M. Effect on the toughness and adhesion properties of epoxy resin modified with silyl crosslinked urethane microspheres [J]. *Polymer*, 2002, 43: 721-730.
- [9] HARANI H, FELLAHI S, BAKAR M. Toughening of epoxy resin using synthesized polyurethane prepolymer based on hydroxy terminated polyesters [J]. *J Polym Sci*, 1998, 70: 2603-2618.
- [10] HOFACKER S, MECHTEL M, MAGER M, et al. Sol-gel: a new tool for coatings chemistry [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2002, 45: 159-164.
- [11] CHEN Jianxia, MARK D SOUCEK. Photoinitiated cationic polymerization of cycloaliphatic epoxide with siloxane or alkoxysilane functionalized polyol coatings [J]. *Eur Polym J*, 2003, 39: 505-520.
- [12] LIU Pinggui, HE Lihua, DING Heyan, et al. Silyl crosslinked urethane elastomer modifying epoxy resin: I Morphological studies [J]. *J Polym Res*, in press.
- [13] SCHAPMAN F, COUVERCELLE J P, BUNEL C. Low molar mass polybutadiene made crosslinkable by the introduction of silane moieties via urethane linkage: I Synthesis and kinetic study [J]. *Polymer*, 1998, 39: 965-973.
- [14] MESSORI M, TOSELLI M, PILATI F, et al. Synthesis and characterisation of silica hybrids based on poly(ϵ -caprolactone-*tr*-perfluoropolyether-*b*- ϵ -caprolactone) [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1129-1136.

基金项目: 航空基础科学基金资助项目(04H21009)

收稿日期: 2005-02-01; 修订日期: 2005-05-10

作者简介: 唐忠锋(1976-), 男, 硕士, 主要从事高分子材料方面的研究. 联系地址: 广西大学化学化工学院(530004)。