

AlOOH 对 Al_2O_3 直接凝固注模成型的动电特性、流变性及凝固过程的影响

谢志鹏 杨金龙 黄 勇
(清华大学材料科学与工程系 北京 100084)

Will J Gauckler L J
(Swiss Federal Institute of Technology, Zurich)

摘 要

直接凝固注模成型(DCC)是一种新的近净尺寸的陶瓷成型技术,但湿坯强度较低(与注凝成型和注射成型相比).为了提高 Al_2O_3 直接凝固成型后的坯体强度,在 Al_2O_3 -DCC 过程中引入 AlOOH,本文系统考察了 Al_2O_3 +AlOOH 体系的电动特性、流变性及凝固过程.重点讨论了 AlOOH 加入对体系凝固行为,如活性酶添加量、固化过程动力学的影响.

关 键 词 直接凝固注模成型, 氧化铝, AlOOH

1 引言

胶态原位凝固成型(Colloidal forming by consolidation in-situ)是九十年代发展起来的一种全新陶瓷成型概念.其中直接凝固成型(Direct coagulation casting DCC)^[1]和凝胶注模成型(gel casting)^[2]是具有代表性的两种技术.它们独特的凝固成型原理可以显著地改善坯体均匀性,提高材料的可靠性,尤其是形状复杂的陶瓷部件^[3,4]. Al_2O_3 的 DCC 技术是基于生物活性酶催化陶瓷浆料的化学反应从而改变内部 pH 值至等电点(IEP),消除双电层斥力,依靠 Wan der Walls(范氏)力使悬浮体直接原位凝固.整个工艺过程几乎不含有机物,因而具有坯体不需脱脂等许多优点.但其不足是湿坯强度相对较小.因此,进一步提高 Al_2O_3 -DDC 湿坯强度对于工业化生产及材料性能改善是非常必要的.为此,本研究选择添加 AlOOH,使 AlOOH 填充在 Al_2O_3 颗粒间隙中可提高堆积密度,增强网络结构,可望提高生坯强度;另一方面,烧结过程中 AlOOH 受热分解为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (约 450°C),并于 1200°C 左右转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[5],从而形成单一相的 Al_2O_3 陶瓷,进一步改善材料显微结构和性能.本文重点研究 Al_2O_3 -AlOOH 体系 DCC 工艺过程中的电动行为、流变特性及凝固过程动力学特点.

2 实验材料与方法

2.1 实验材料

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 牌号 Ceralox HPA 10(Ceralox Corporation Tucson, Arizona, USA),纯度为 99.99%,平均粒度为 0.5 μm ,比表面积(BET 法)10 m^2/g ;所用 AlOOH 品牌为 DISPERAL SOLP2,德国产,粒径范围 20~40nm, BET 比表面积为 260 m^2/g ;尿素($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)的纯度 $\geq 99.5\%$ (D-30926

* 1996 年 9 月 19 日收到初稿, 11 月 25 日收到修改稿
国家自然科学基金资助项目(59472011)

德国). 尿素酶为白色晶体, 每克含有 250000 单位, 即 250000u/g.

2.2 实验方法

将适量 AlOOH 分散到具有不同 pH 值的去离子水溶液中, 搅拌分散得到 AlOOH 溶胶, 测量其 pH 值和粘度随水溶液 pH 值变化, 从而确定同时满足 AlOOH 和 Al₂O₃ 高分散、低粘度的条件.

采用美国 ESA-Zeta(ESA, electrikinetic sonic amplitude, Matec ESA system 8050, USA) 电位仪分别测量胶态 Al₂O₃(2vol%), AlOOH(0.5vol%) 及 Al₂O₃ 与 AlOOH 混合后胶体的 Zeta 电位及等电点 (IEP), 考察体系的电动特性.

经球磨分散制得固相体积分数为 57%, AlOOH 含量不同的 Al₂O₃+AlOOH 浓悬浮体, 采用 Rheomat 115A 旋转粘度计测量体系表观粘度随 AlOOH 体积分数 ($\text{AlOOH vol\%} = \frac{V_{\text{AlOOH}}}{V_{\text{AlOOH}} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times 100\%$) 变化及 $\gamma = 0 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ 范围内剪切应力随剪切速率变化的流动曲线.

在 25°C 条件下, 测量不同尿酶添加量的悬浮体粘度随凝固时间的变化, 分析 AlOOH 对体系凝固行为的影响, 同时测量悬浮体中尿酶催化尿素反应过程中 pH 值随时间的变化, 比较 AlOOH 加入后体系凝固动力学上的差异.

3 结果与讨论

3.1 AlOOH 水溶胶体行为

从 AlOOH 水溶胶 pH 值随不同 pH 水溶液变化的图 1 中可见, AlOOH 溶胶 pH 值升至 5 左右, 在很宽范围内几乎保持 pH 不变. 图 2 示出不同 pH 值时 AlOOH 溶胶的粘度变化, 表明只有在 pH=1.3~5.2 范围内体系粘度最低, 约为 79~40mPa·s, 而 Al₂O₃ 胶体保持 pH 在 4 左右具有最低粘度^[6], 正好落在上述 pH 范围内, 即悬浮体 pH 值保持在 4 左右, Al₂O₃+AlOOH 体系可获得最低粘度, 达到高分散状态.

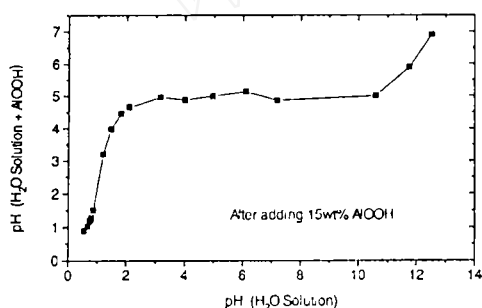


图 1 水溶液中加入 AlOOH 后的 pH 值变化
Fig.1 pH change after adding boehmite into water

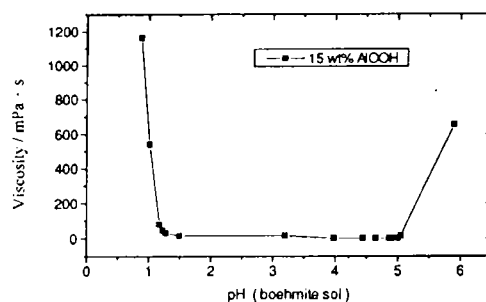
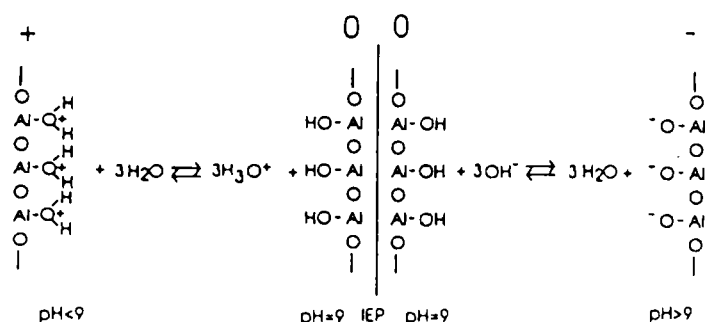


图 2 粘度随 AlOOH 溶液 pH 值的变化
Fig.2 Changes of the viscosity of boehmite sol with pH

3.2 Al₂O₃+AlOOH 体系 Zeta 电位和等电点 IEP 特性

对于 Al₂O₃ 分散在水中的颗粒表面电荷取决于表面与 H₃O⁺(酸性介质中) 或 OH⁻(碱性介质中) 的反应, 如图 3 所示. 图 4 示出 ESA 电位仪测得 Al₂O₃、AlOOH 及两者混合后的等电点 (IEP) 和 ESA 值. 对于本实验用的高纯 Al₂O₃、IEP 对应于 pH 为 9. 而 AlOOH 具有较低的 IEP, pH 约为 7.4. 这与文献 [7] 报道比较一致. 加入少量 AlOOH 后, Al₂O₃ 的 IEP 点移至 pH=8.4. 显然这是由于具有低等电点 AlOOH 影响所致. 此外, 在等电点 IEP 的左侧 (pH<8.4) Al₂O₃+AlOOH 体系的 Zeta 电位亦小于单一 Al₂O₃.

图 3 水化氧化铝表面与 H_3O^+ 或 OH^- 的反应Fig.3 Reaction of hydrated alumina surface with H_3O^+ or OH^-

3.3 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系的流变特性

图 5 示出表观粘度随体系中 AlOOH 含量的变化. 在剪切速率一定 (100s^{-1}) 条件下, AlOOH 体积分数 (占总固相体积分数) $< 6\text{vol}\%$ 时, 其粘度 $< 1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 可满足注模所需流动性. 但 AlOOH 加入量 $> 6\text{vol}\%$ 时, 粘度急剧增大, 达到 $2.8\text{Pa}\cdot\text{s}$, 难以注模成型. 因此 AlOOH 加入量应控制在 $6\text{vol}\%$ 以内. 粘度增大的一种可能性是由于分散在 Al_2O_3 颗粒间隙或粘附在 Al_2O_3 表面的 AlOOH 胶粒增加了内摩擦力所致. 另一种可能原因是 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 悬浮体中 AlOOH 的凝胶化趋势增加了体系间相互作用力, 这可从单一 AlOOH 胶体 ($15\text{wt}\%$) 的粘度随时间增

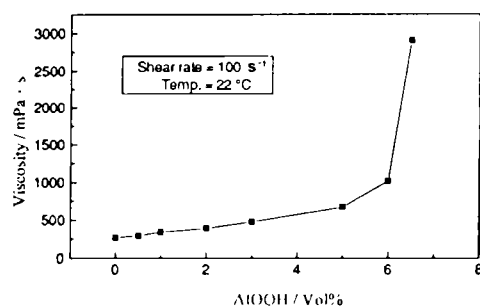


图 5 AlOOH 加入对氧化铝悬浮体粘度的影响
Fig.5 Effects of boehmite addition on viscosity of alumina suspension

大 (见图 6) 得到验证. 图 7 示出 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系剪切速率随剪切应力变化, 该流动曲线与单一 Al_2O_3 类似, 仍满足宾汉模型 (Bingham model) $\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}^{[8]}$. 且在 $\text{AlOOH} < 6\text{vol}\%$ 时, 剪切应力 (τ) 增大幅度较小, 这与粘度变化 (图 5) 相一致. 此外, 在更大的剪切速率范围 $\dot{\gamma} = 0 \sim 1000\text{s}^{-1}$, 亦未发现胀流型 (Dilatant), 因此不会影响注模过程.

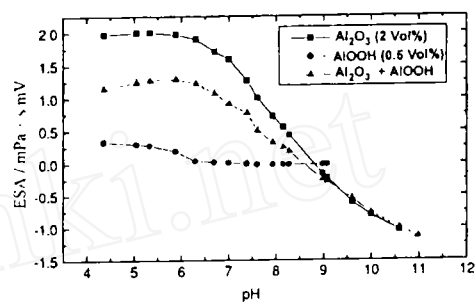


图 4 AlOOH 加入对氧化铝 Zeta 电位和等电点影响

Fig.4 Effects of boehmite addition on Zeta-potential and IEP of alumina

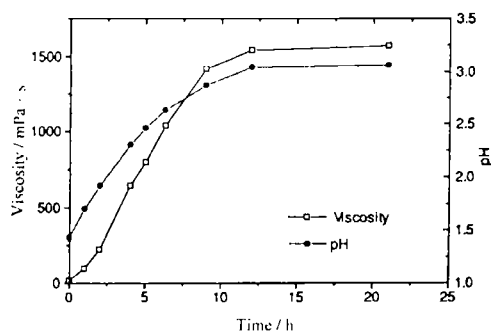


图 6 AlOOH 溶胶粘度和 pH 值随时间的变化
Fig.6 Viscosity and pH of boehmite sol change with duration

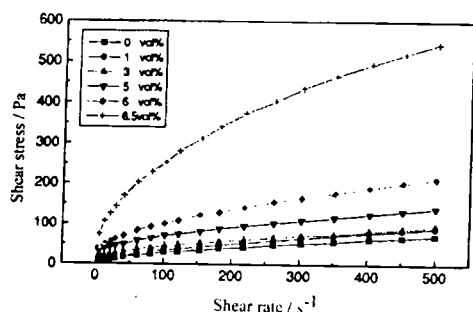
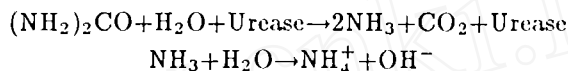


图 7 氧化铝悬浮体加入 AlOOH 后剪切应力随剪切速率变化

Fig.7 Shear stress change with shear rate after adding boehmite of alumina suspension

上 (达 2 或 3u/g), 悬浮体才能凝固成固态坯体. 经分析认为, 这种现象的发生缘由两种粉体比表面巨大差异及 DCC 固化原理. 从凝固原理分析, 悬浮体胶粒双电层斥力消除与 Van der Waals 力的建立取决于体系 pH 值的变化, 而 pH 值改变依赖于尿酶 (Urease) 的下述催化反应:



上式中反应物 OH^- 、 NH_4^+ 与带有正电荷表面的 Al_2O_3 和 AlOOH 胶粒的悬浮体作用, 从而改变胶体状态移动 pH 值. 当温度和底物尿素浓度一定时, 上述反应速率及产物量取决于尿酶浓度. 对于 Al_2O_3 , 因其比表面积较小 ($10\text{m}^2/\text{g}$), 少量尿酶 (1u/g) 催化反应的产物足以改变 pH 值, 并移至 IEP. 然而具有巨大比表面积 ($260\text{m}^2/\text{g}$) AlOOH 加入, 使得体系胶粒总面积急剧增大. 计算表明, 对于 100cm^3 的上述 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 和纯 Al_2O_3 悬浮体, 颗粒总面积分别为 4384、2230 m^2 . 即加入 AlOOH 后总面积增大了近一倍. 因此所需尿酶浓度也应增大一倍. 计算值与上述实验中尿酶需求量非常吻合.

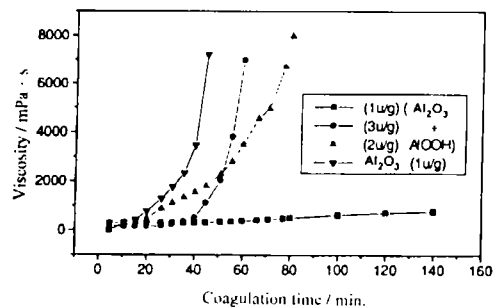


图 8 AlOOH 加入对氧化铝悬浮体凝固时间的影响

Fig.8 Effects of boehmite addition on coagulation time of alumina suspension

3.4 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系凝固过程及动力学特性

考察在尿酶催化尿素分解反应下悬浮体凝固过程的一种有效方法是测量其粘度随固化时间 (Coagulation time) 变化, 图 8 示出单一 Al_2O_3 悬浮体中尿酶加入量为 1u/g 和 95vol% $\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{vol}\% \text{AlOOH}$ 体系在尿酶加入量不同 (1、2、3u/g) 时粘度随时间变化. 对于单一 Al_2O_3 , 经 40min 粘度达到近 8Pa·s, 体系由液态转向为固态, 此时超出旋转粘度计测量范围, 转子自动停止转动. 而对于使用同样尿酶加入量的 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$, 140min 后粘度几乎没有变化, 即体系仍保持为液态, 只有当尿酶加入量增加一倍以

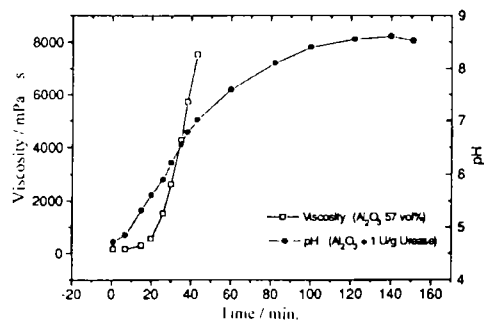


图 9 氧化铝悬浮体粘度和 pH 随酶催化反应时间的变化

Fig.9 Changes of viscosity and pH of alumina suspension with the time of enzyme-catalyzed reaction

Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 凝固过程动力学特性的最直接的分析方法是考察体系 pH 值变化. 在温度恒定 (25°C) 条件下, 分别测得 Al_2O_3 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 两种悬浮体凝固过程中

粘度和 pH 值变化. 如图 9、10 所示. 其主要区别在于液态转化为固态时, Al_2O_3 体系 pH 值达 8.6, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系对应的 pH 值较低, 约为 7.9.

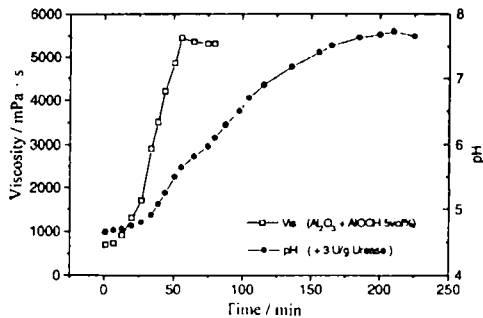


图 10 5vol% AlOOH +95vol% Al_2O_3 悬浮体的粘度和 pH 随酶催化反应时间的变化

Fig.10 Changes of viscosity and pH of the suspension (5vol% AlOOH +95vol% Al_2O_3) with the time of enzyme-catalyzed reaction

若以悬浮体凝固过程中粘度对 pH 值作图 (见图 11), 可清楚看到加入 AlOOH 后体系凝固动力学差异, 即固化过程对应的 pH 值左移. 单一 Al_2O_3 在 $\text{pH}=5.7\sim 6.7$ 所固化的粘度, 对于 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系在 $\text{pH}=4.7\sim 5.7$ 即可达到. 换句话说, 加入 AlOOH 后体系在较低 pH 值即可凝固成固态坯体, 这与等电点变化 (见图 4) 是一致的.

4 结论

加入 AlOOH 后, Al_2O_3 悬浮体的等电点 (IEP) 发生变化, 对应的 pH 值由 9 移至 8.5 左右, 这是由于 AlOOH 具有较低的等电点 (对应 $\text{pH}=7.4$) 所致.

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系的粘度随 AlOOH 体积分数变化, 当 $\text{AlOOH} < 6\text{vol}\%$ (占总固相体积分数), 表观粘度 $< 1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 可满足注模成型. 当 $\text{AlOOH} \geq 6\text{vol}\%$, 粘度急剧增大至 $2.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上, 失去注模流动性. 在本实验范围内, AlOOH 的加入并不改变 Al_2O_3 浓悬浮体的宾汉流动模型 (Bingham model).

对于相同体积分数 (如 57%) 的悬浮体, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系达到原位凝固所需尿酶浓度大于单一 Al_2O_3 . 如固相组成为 5vol% AlOOH +95vol% Al_2O_3 体系, 所需尿酶浓度是纯 Al_2O_3 体系的两倍. 这是由于两者之间颗粒比表面巨大差异所致. 计算和实验均表明, 尿酶用量与体系总表面有良好对应关系.

加入 AlOOH 前后, 凝固过程的动力学差异在于液态悬浮体转化为固态坯体对应的 pH 值发生变化, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$ 体系在较低 pH 值发生液固转化、而且完成固化达到的 pH 值也低于 Al_2O_3 体系.

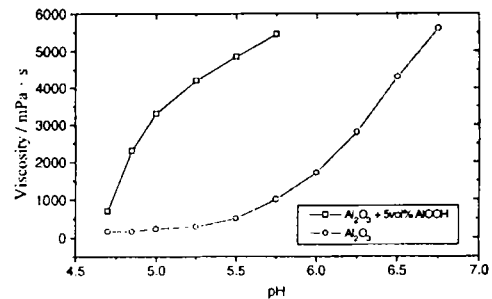


图 11 氧化铝及加入 AlOOH 后悬浮体粘度与 pH 值的相互关系

Fig.11 The relationship between viscosity and pH for alumina suspension with or without boehmite

参 考 文 献

- 1 Graule T J, Baader F H, Gauckler L J. *cfi/Ber. DKG*, 1994, 71: 317.
- 2 Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, 90: 1641.
- 3 Baader F H, Graule T J, Gauckler L J. In: Vincenzini I, ed. *Ceramics: Charting the Future*. TECHINA: Techna Srl, 1995. 1609.
- 4 Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, 74: 612.

- 5 Badkert P A, Bailey J E, Barker H A. In: Kuczynski G C, ed. *Sintering and Related Phenomena, Materials Science Research*. New York: Plenum, 1973, 6: 311.
- 6 Cesarano III J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 88: 1062.
- 7 Parks G A. *Chem. Rev.*, 1965, 65: 177.
- 8 Baader F H, Graule T J, Gauckler L J. In: Vincenzini P, ed. *Ceramics: Charting the Future*. TECHNNA: Techna Srl, 1995. 1553.

The Effect of Boehmite on Electrokinetic Behaviours, Rheology and Coagulation for Direct Coagulation Casting of Alumina

XIE Zhipeng YANG Jinlong HUANG Yong

(Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

Will J Gauckler L J

(Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Switzerland)

Abstract

Direct Coagulation Casting (DCC) is a novel near net shape process for ceramics materials. However, the green body strength by DCC is low compared with gelcasting and injection molding. Boehmite sol was added for α - Al_2O_3 -DCC in order to increase the green strength of alumina. In this paper, the characteristics of electrokinetics, rheology and coagulation process were investigated for the system of $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlOOH}$. In special the effects of AlOOH addition on coagulation behaviours such as amount of enzyme and kinetics of consolidation process were discussed.

Key words direct coagulation casting, alumina, boehmite