

DMAA 凝胶体系凝胶注模成型超细 ZrO_2 陶瓷

许海仙, 丘 泰, 杨 建, 郭 坚

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘 要: 为了降低传统丙烯酰胺(AM)/N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)凝胶体系的毒性, 制备高固相量、低粘度的超细 ZrO_2 ($D_{50}=0.19\mu\text{m}$) 浆料及高性能的生坯和陶瓷, 研究了低毒的 N, N-二甲基丙烯酰胺(DMAA) /MBAM 凝胶固化工艺及 pH 值和聚甲基丙烯酸铵(NH_4PMAA)分散剂对浆料流变性的影响. 最终采用低粘度、高固相量、低毒性的浆料制备了性能优异的生坯和陶瓷. 浆料的固相量高达 56vol%, 生坯表面光洁、不起皮、不开裂, 强度接近 30MPa, 其内部颗粒结合紧密, 孔径呈单峰分布, ZrO_2 陶瓷的抗弯强度及断裂韧性分别为 960MPa 和 $17.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 其结构均匀、致密性好、四方相 ZrO_2 含量高.

关 键 词: 凝胶注模成型; ZrO_2 ; DMAA; 低毒单体

中图分类号: TB34; TK01

文献标识码: A

Gel-casting of Fine Zirconia Using DMAA Gel System

XU Hai-Xian, QIU Tai, YANG Jian, GUO Jian

(Nanjing University of Technology, College of Materials Science and Engineering, Nanjing, 210009)

Abstract: In order to reduce the toxicity of gelcasting with traditional AM/MBAM Gel system and Prepare high properties green bodies and ceramics. Gelation process of low-toxic DMAA /MBAM system as well as the effect of pH and NH_4PMAA on rheological behaviors of slurries were studied. The perfect green bodies and ceramics were prepared using high solid loading slurries with low viscosity and low-toxicity. The solid loading of slurries can be up to 56vol%. The green bodies are surface-smooth without cracking or exfoliation and their bending strength can reach 30MPa. The pore size distribution of the green bodies is single peaked. The mean bending strength of sintered ceramics is 960MPa and the fracture toughness can reach $17.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The zirconia ceramics have good homogeneity and well dense structure, consisting of more tetragonal ZrO_2 phase.

Key words: Gel-casting; ZrO_2 ; DMAA; low-toxicity monomer

ZrO_2 陶瓷因强度高、韧性好、耐磨性能优异而广泛用于结构材料^[1]. 美国橡树岭国家实验室 Omatete 等在九十年代初提出的凝胶注模成型法, 具有制备的生坯强度大、均匀性好, 有利于提高陶瓷的性能及可近尺寸制备大尺寸形状复杂的陶瓷部件等优点^[2-6], 得到了广泛关注.

因高固相量 ZrO_2 浆料难制备, 故对浆料的分散稳定机理研究较多. Tang^[7]、Pedersen^[8]等利用红外分析、有机碳分析法、原子力显微镜及 ζ 电位等, 研

究了聚电解质分散剂在 ZrO_2 粉体表面的吸附与分散行为. Xie 等^[9]研究了分散剂种类及可溶性的离子对纳米 ZrO_2 水基浆料流变性的影响. Sun 等^[10]研究了 pH 值对分散剂在纳米 ZrO_2 表面吸附的影响. 目前, 凝胶注模成型 ZrO_2 陶瓷的发展趋势为纳米 ZrO_2 粉体的运用和低毒或无毒凝胶体系的开发. 这些均增加了浆料的制备难度, 限制了生坯和陶瓷性能的进一步提高. Sun 等^[11]对比了采用凝胶注模成型、干压成型和冷等静压制备的纳米 ZrO_2 陶瓷性能,

收稿日期: 2010-11-27; 收到修改稿日期: 2011-01-07

基金项目: 江苏省高技术研究计划项目(BG2002025) High-tech R&D Program of Jiangsu Province (BG2002025)

作者简介: 许海仙(1986-), 男, 硕士研究生, E-mail: wsxuhaixian@126.com

通讯作者: 丘 泰, 教授. E-mail: qiutai@njut.edu.cn

发现凝胶注模成型制备 3Y-TZP 陶瓷微观结构更均匀,并制备了硬度为 15.2GPa,断裂韧性为 $11.9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的纳米 ZrO_2 陶瓷,但因纳米粉体难分散,浆料的固相量不高,故制备的陶瓷相对体积密度不高. Bengisu 等^[12]采用壳聚糖注凝成型氧化锆和氧化铝陶瓷,发现很难制备高固含量、低粘度的 ZrO_2 浆料. Gregorova 等^[13]采用菜胶注凝成型 ZrO_2 陶瓷,固相量不到 30vol%. Erik^[14]研究了无毒的琼脂凝胶注模成型 ZrO_2 陶瓷. 制备的浆料固相量低、粘度高, (固相量为 30vol% 的浆料起始粘度超过 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$), 生坯收缩率大(固相量为 30vol% 的浆料成型的生坯相对收缩率达 14%), 陶瓷的强度较低 ($500\text{MPa}\sim 800\text{MPa}$). Dong 等^[15]研究了水溶性环氧树脂体系的 ZrO_2 凝胶浇注成型,制备了固相量高达 53.7vol% 的浆料,但粘度偏高(剪切速率为 100s^{-1} , 浆料的粘度仍为 $0.60\text{Pa}\cdot\text{s}$).

本工作选用准球形和 Zeta 电位高的 ZrO_2 粉体以减小颗粒间运动阻力和提高颗粒间静电排斥作用. 考虑到高固相量的浆料中颗粒间距小,选用分子量小的 NH_4PMAA 为分散剂,以减少分散剂间的桥连作用. 在制备了低粘度、高固相量 ZrO_2 浆料的基础上,研究了低毒的 DMAA/MBAM 凝胶体系的固化工艺(该体系已成功用于凝胶注模成型碳化物陶瓷^[16-17]和羟基磷灰石生物陶瓷^[18]),最终制备了性能优异的 ZrO_2 生坯和陶瓷.

1 实验

1.1 原料

使用的超细 ZrO_2 粉体 $D_{50}=0.19\mu\text{m}$, 比表面积为 $32.2\text{m}^2/\text{g}$, 有机单体为 N, N-二甲基丙烯酰胺(DMAA), 交联剂为 N, N-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM), 引发剂为过硫酸铵^[18](APS), 阻聚剂为对苯二酚, 消泡剂为 H140, pH 值调节剂为纯氨水或盐酸. 分散剂为 NH_4PMAA , 分散介质为去离子水.

1.2 实验步骤

配置预混液,加入适量分散剂,阻聚剂及消泡剂,调节 pH 值,加入粉体及球磨介质,在 200r/min 条件下,球磨 4h,制备浆料. 根据单体的质量加入 1% 的引发剂,浆料经一次真空除泡,注入模具,置于烘箱,固化后取出置于湿热烘箱干燥完全,排胶烧结成瓷.

1.3 性能测试

用美国 BROOKFIELD R/S RHEOMETER 型流变分析仪测定浆料的流变特性,用粘度计测量浆料

的粘度,用 Hydro2000MU(A)激光粒度分析仪测定粉料的粒径分布及比表面积,用 MALVERN 公司生产 ZETASIZER3000HS 粒度分布与 ζ 电位联合测定仪测定悬浮粉料的 Zeta 电位. 凝胶固化时间为生坯达到最高强度所需最短的时间,目前没有统一的标准加以测定,本实验将玻璃棒插入固化的生坯中,若表面无压痕,定义为完全固化,即为固化时间. 将陶瓷机械加工成尺寸为 $3\text{mm}\times 4\text{mm}\times 36\text{mm}$ 的试条,在微机控制电子万能试验机(CMT6203 型,深圳新三思材料检测有限公司)上测陶瓷及生坯的三点抗弯强度,跨距为 30mm,加载速度为 $0.5\text{mm}/\text{min}$,采用单边切口梁法(SEN3B)测定陶瓷的断裂韧性,切口槽深为试样高度的 0.5 倍左右,槽宽 $\leq 0.28\text{mm}$,加载速度为 $0.5\text{mm}/\text{min}$. 用热重分析仪 NETZSCH STA 449C 对生坯进行热分析. 用 X 射线衍射仪(DMAX/ γ B)对试样进行物相分析,用扫描电子显微镜(JSM25900 型)及场发射电镜观察样品形貌. 用压汞仪(Quantachrome 公司 Poremaster)测定生坯的孔结构. 采用排水法测体积密度.

2 结果与讨论

2.1 浆料的流变性及高固相量浆料的制备

2.1.1 粉体形貌及粒径分布

图 1 为 ZrO_2 粉体的 SEM 照片,由图看出颗粒形貌规则,近似球形,尺寸均匀,粒径小,一次粒径小于 100nm . 图 2 为 ZrO_2 的粒径分布图,由图可知粒径分布比较窄,其中 $D_{10}=0.14\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.19\mu\text{m}$ 、 $D_{90}=0.27\mu\text{m}$,比表面积为 $32.2\text{m}^2/\text{g}$.

2.1.2 不同分散剂对浆料流变性的影响及 Zeta 电位

图 3 为添加了聚丙烯酸铵(NH_4PAA)和 NH_4PMAA 分散剂(在最佳的工艺条件下)制备的浆料的流变图,

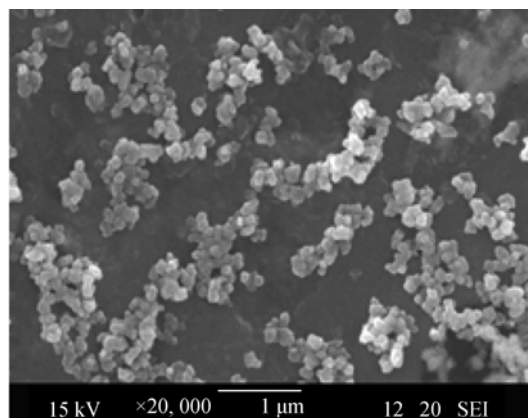


图1 ZrO_2 粉体的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of ZrO_2 powder

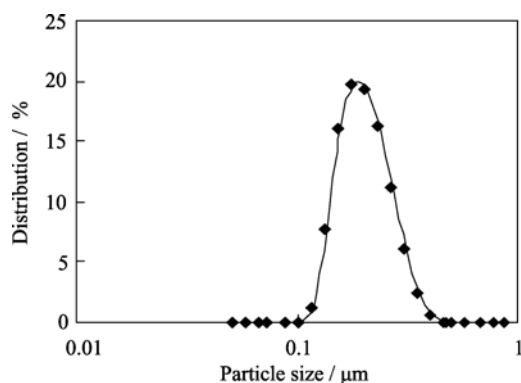
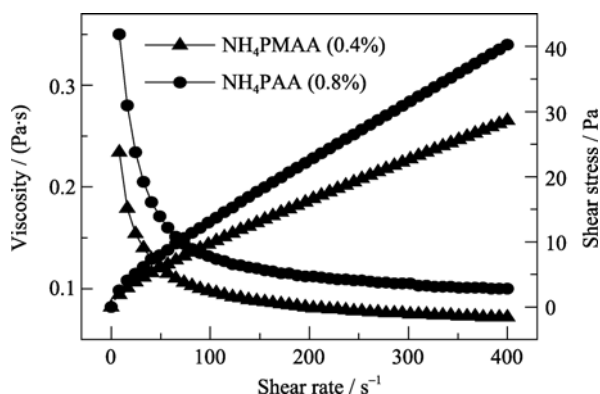
图 2 ZrO_2 的粒径分布图Fig. 2 Particle size distribution of ZrO_2 powder

图 3 分散剂对悬浮体流变曲线的影响(50vol% 固含量)

Fig. 3 Effect of dispersant on rheological behaviors of slurries(50vol% solid content)

其中添加 NH_4PMAA 制备的浆料是在 $\text{pH}=7.5$ 、球磨 4h 制得; 添加 NH_4PAA 的浆料是在 $\text{pH}=9$, 球磨 8h 制得. NH_4PMAA 与 NH_4PAA 的分散机理均为静电位阻稳定机制. 对比可知, NH_4PMAA 添加量少、制备的浆料粘度低、吸附时间短, 且在中性条件下即可. 可见, 添加 NH_4PMAA 分散剂降低了浆料的有机物含量, 缩短了球磨时间, 降低了浆料的粘度, 且中性浆料对设备腐蚀小.

由图 4 悬浮体的 Zeta 电位与 pH 值的关系可知, ZrO_2 粉体的等电点约为 3.5, 加入 0.4% NH_4PMAA 后, ZrO_2 等电点移至 2 左右, 在 $\text{pH}=8$ 时, Zeta 电位的绝对值从 38mV 提高至 55mV, 大幅提高了 Zeta 电位的绝对值. 根据 DLVO 理论, Zeta 电位绝对值越大, 颗粒间的静电排斥力越大, 越有利于浆料的分散.

2.1.3 高固相量、低粘度浆料的制备

图 5 为制备的不同固相量浆料的流变曲线. 由图可知, 随着固相量的增加, 浆料的粘度显著增大. 其中, 固相量为 50vol%、52vol%、54vol%、56vol%、58vol% 的浆料起始粘度分别为 0.302、0.437、0.652、

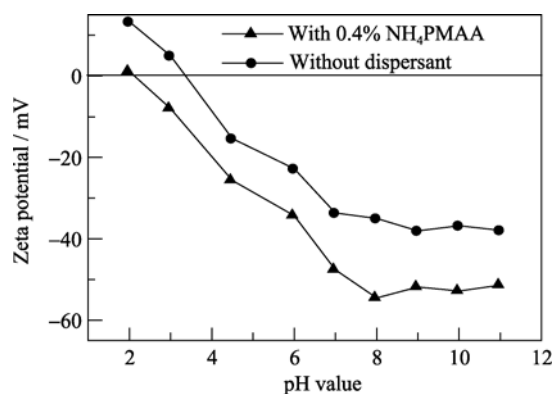
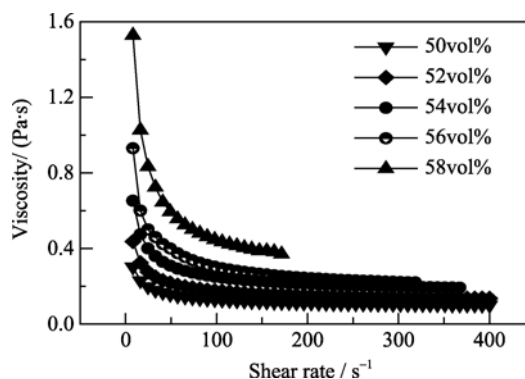
图 4 ZrO_2 表面 Zeta 电位与 pH 值的关系Fig. 4 pH value vs Zeta potential of ZrO_2 powder

图 5 固相量对浆料流变性的影响

Fig. 5 Effect of different solid loading on rheological behaviors of slurries

0.930、1.526Pa·s. 固相量为 58vol% 时, 浆料起始粘度较大, 流动性较差, 难以填充模具. 固相量为 56vol% 时, 浆料起始粘度较小, 流动性较好, 完全满足凝胶注模成型的要求. 制备的浆料固相量高、粘度低的主要原因在于: (1) 粉体形貌规则, 近似球形, 粒径分布窄, 故颗粒运动阻力小; 表面的 Zeta 电位较高, 颗粒间排斥力较强; (2) NH_4PMAA 相对于 NH_4PAA 具有更好的分散效果, 可以大幅提高 ZrO_2 粉体表面 Zeta 电位的绝对值, 有效地起到了静电位阻稳定作用.

2.2 凝胶固化及生坯性能分析

单体浓度在很大程度上决定了凝胶的强度及固化时间, 对生坯强度影响很大; 交联剂与单体的比例在很大程度上决定了凝胶三维网络的结构及分子链的长度^[19], 故对凝胶强度影响也很大. 图 6 为单体浓度对凝胶固化时间及生坯强度的影响(50vol%), 由图可知, 随着单体含量的增加, 生坯的强度显著增大, 固化时间不断缩短, 预混液中单体浓度由 5% 增加到 20% 时, 固化时间由 125min 缩短至 40min. 考虑到有机物的含量对后期的排胶及陶瓷致密性影响较大, 故在保证生坯可机械加工的条件下, 应尽

量减小单体的用量, 单体浓度为 15% 时, 生坯的强度达 24.5MPa, 完全满足机械加工的要求. 图 7 为交联剂与单体比例对生坯性能的影响(52vol%), 由图可知, 在交联剂与单体比为 1:50 时, 凝胶强度较高, 可达 30MPa. 随着交联剂与单体比例增大, 生坯的强度下降, 这主要是因为随着交联剂含量的增加, 形成的聚合物分子链变短. 交联剂与单体比例很小时, 生坯的强度也会下降, 这主要是因为形成的三维网络不完整所致.

图 8 为生坯的宏观照片, 生坯的长约为 60mm. 图 8(a)为生坯的表面, 由图看出, 制备的生坯表面光亮、不起皮、不开裂; 图 8(b)为生坯的底面与底

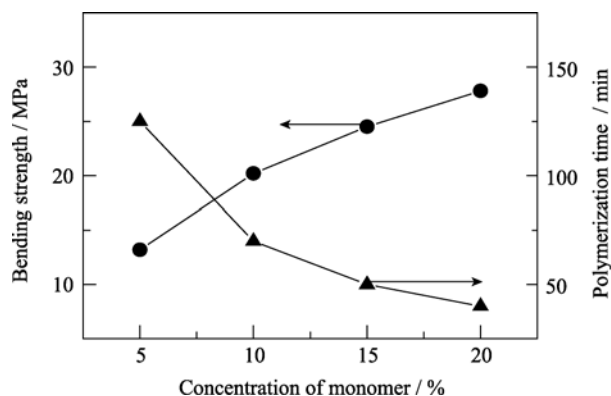


图 6 单体含量对凝胶固化时间及生坯强度的影响(50vol% 固含量)

Fig. 6 Effect of monomer concentration on gelation time and strength of green bodies(50vol% solid content)

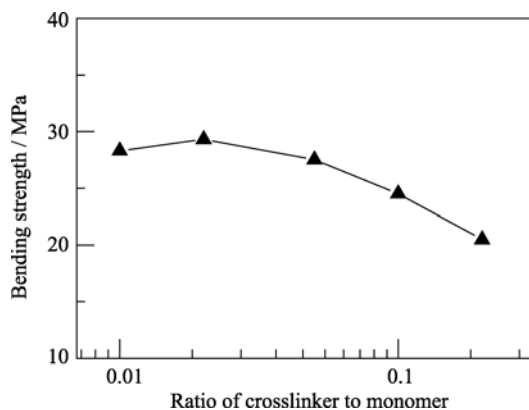


图 7 交联剂与单体比对生坯强度的影响(52vol% 固含量)

Fig. 7 Effects of ratio of crosslinker to monomer on slurries and strength of green bodies(52vol% solid content)

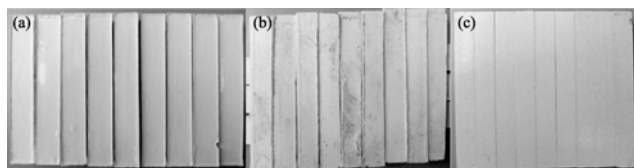


图 8 生坯的照片

Fig. 8 Photograph of green bodies

(a) Surface view; (b) Deformation degree; (c) Polished view

面、表面与表面靠在一起的照片, 由图看出, 生坯间基本无间隙, 反映了制备的生坯不变形; 图 8(c)为经平面磨床加工的生坯, 由图看出, 加工后的生坯棱角完好, 完全满足机械加工的要求.

图 9 为生坯断面的 SEM 照片(50vol%), 由图 9(a)看出, 生坯致密性高、气孔少、孔径小、结构均匀. 由图 9(b)看出, ZrO_2 近似球形, 一次粒径小于 100nm, 颗粒之间结合紧密, 分散均匀, 无团聚体及“颗粒簇”出现.

固相量为 50vol% 的生坯压汞测试得到的生坯气孔率为 27.4%, 体积密度为 3.58g/cm³, 相对密度达 59%. 图 10 为固相量为 50vol% 的浆料制备的生坯的孔径分布, 由图可知, 生坯中的孔径为单峰分布, 最可几孔径小, 约为 39nm, 孔径分布较窄, 基本分布在 24~69nm.

2.3 陶瓷性能分析

图 11 为生坯的热分析曲线, 由 TG-DSC 曲线可知, 失重主要发生在 250~420℃ 之间, 约为 3wt%, 这主要是有机物的排除, 据此制定的烧结制度为: 升温速率为 60℃/h, 400℃排胶保温 2h, 900℃保温 2h, 1500℃保温 2h 烧结成陶瓷. 制备的陶瓷体积密度达 6.02g/cm³, 气孔率小于 0.3%, 陶瓷的平均抗弯强度为 960MPa, 断裂韧性为 17.3MPa·m^{1/2}.

图 12 为粉体和陶瓷的 XRD 图谱, 由图可知;

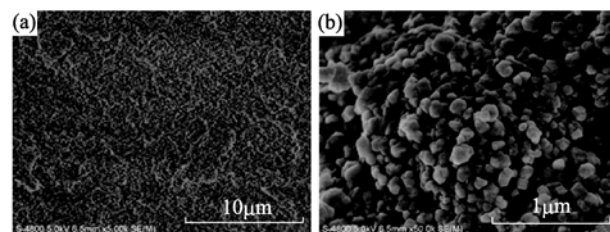


图 9 生坯断面的 SEM 照片(50vol% 固含量)

Fig. 9 SEM images of fracture surface of green body (50vol% solid content)

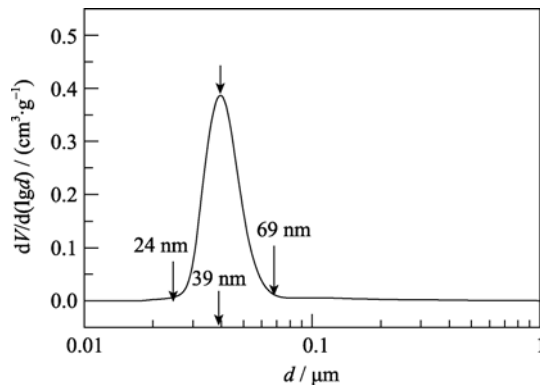


图 10 生坯孔径分布图(50vol% 固含量)

Fig. 10 Pore size distribution of green body(50vol% solid content)

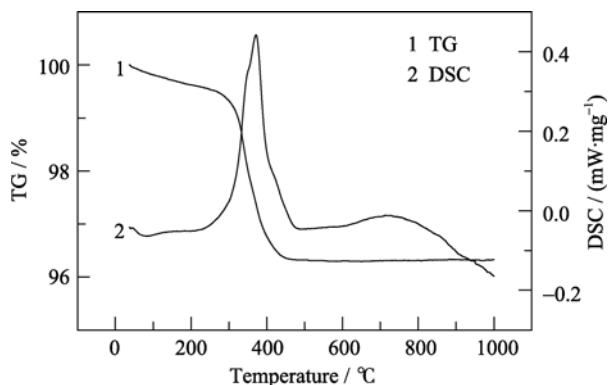


图 11 生坯的 TG-DSC 曲线

Fig. 11 TG-DSC curves of green body

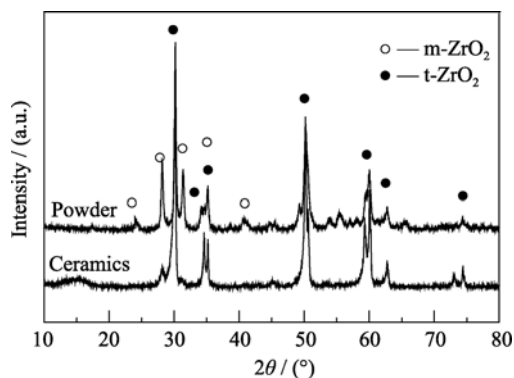


图 12 粉体及陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 12 XRD patterns of powder and ceramics

陶瓷相比于粉体, 四方相 ZrO_2 含量显著增多, 经计算^[20]四方相 ZrO_2 分别为 91.4% 和 71.4%。由此可知: 在室温条件下, 陶瓷中存在大量处于相变临界尺寸的四方相 ZrO_2 。

图 13 为陶瓷的断面及表面 SEM 照片, 由图 13(a,c) 看出, 陶瓷基本无气孔、致密性好; 由图 13(b) 看出, 陶瓷结构均匀, 晶粒发育完好, 形貌较为规

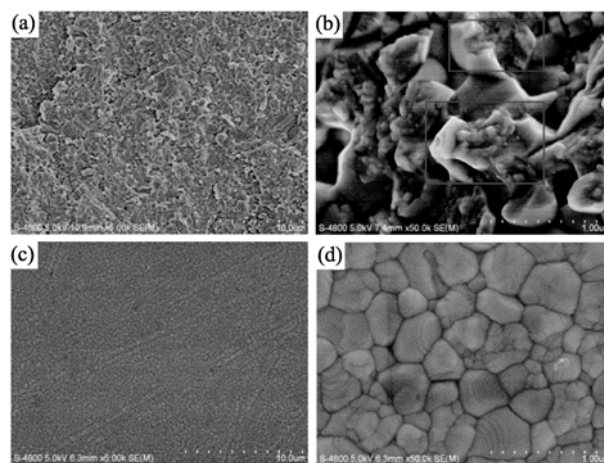


图 13 陶瓷的断面(a,b)及表面(c,d)SEM 照片

Fig. 13 SEM images of cross section (a,b) and surface (c,d) of ceramics

则, 具有典型的沿晶断裂及穿晶断裂现象; 表图 13(d) 看出, 晶粒细小, 平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$, 最大粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 。图 14 为制备的形状复杂的 ZrO_2 生坯及烧结的陶瓷。

由上述分析表明, 陶瓷高强度、高韧性的原因在于: (1) 制备的生坯相对体积密度高, 气孔少, 孔径小, 无团聚体及颗粒簇的出现, 有利于制备缺陷少的陶瓷; (2) 制备的陶瓷结构均匀, 形貌规则, 发育完好, 致密性高, 气孔少, 晶粒细小, 裂纹断裂路程长; (3) 大量处于临界尺寸的四方相 ZrO_2 , 起到了应力诱导相变增韧的作用。

3 结论

1) 在 $\text{pH}=8$, 分散剂加入量为 0.5%, 200r/min 球磨 4h 制备了固相量高达 56vol% 的低粘度浆料。

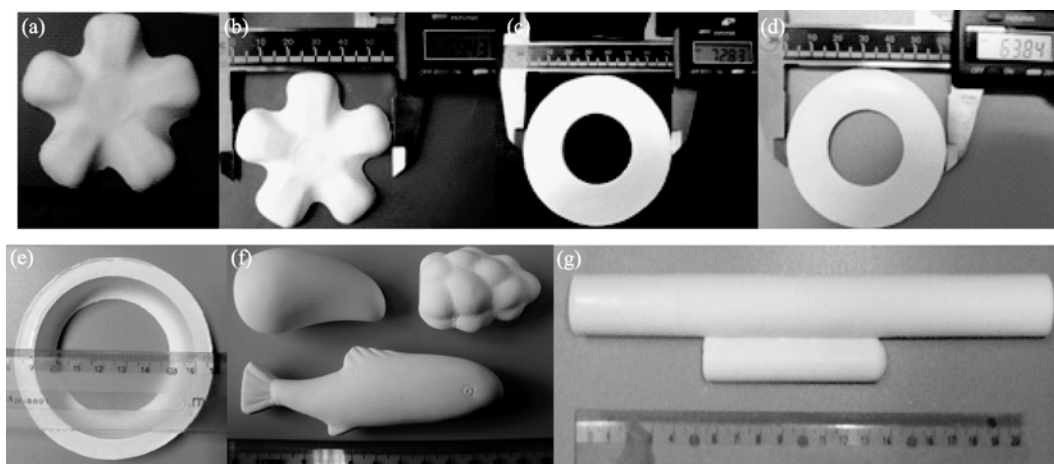


图 14 复杂形状的氧化锆生坯(a,c,e,f,g)及陶瓷(b,d)的照片

Fig. 14 Photographs of complex shape of green bodies (a,c,e,f,g) and zirconia ceramics body (b,d)

2) NH_4PMAA 具有添加量少、分散效果好的特点, 其可以大幅提高粉体表面 Zeta 电位绝对值, 在 $\text{pH}=8$ 时, Zeta 电位的绝对值从 35mV 提高至近 55mV, 有效地起到了静电位阻稳定作用; ZrO_2 粉体形貌规则, 近似球形且粒径分布窄, 亲水性好. NH_4PMAA 分散效果好及粉体的特性是制备高固相量的主要原因.

3) 利用低毒的 DMAA/MBAM 凝胶体系, 制备的生坯表面光洁、不起皮、不开裂、不变形, 强度高, 接近 30MPa. SEM 分析表明生坯中颗粒结合紧密, 结构均匀, 致密性较高, 无团聚体及颗粒簇出现; 压汞测试结果表明, 生坯气孔率为 27.4%, 体积密度为 $3.58\text{g}/\text{cm}^3$, 相对密度为 59%. 孔径为单峰分布, 尺寸小且分布窄.

4) 1500°C 保温 2h, 制备的陶瓷平均强度为 960MPa, 韧性为 $17.3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. 陶瓷高强度、高韧性的主要原因在于其四方相 ZrO_2 含量多, 陶瓷晶粒细小, 致密性好, 结构均匀, 缺陷少.

参考文献:

- [1] Huang Y, Zhang L M, Yang J L, *et al.* Research progress of new colloidal forming for advanced ceramics. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2007, **35**(2): 129–136.
- [2] Janney M A. Method for Molding Ceramic Powders. US, C03B19/12, US4894194. 1990.01.16.
- [3] Janney M A, Omatete O O. Method for Molding Ceramic Powders Using a Water-based Gel-casting. US, C04B35/634, US5028362. 1991.07.02.
- [4] Janney M A, Omatete O O. Method for Molding Ceramics Powders Using a Water-based Gel-casting Process. US, C03B19/12, US5145908. 1992.09.8.
- [5] Omatete O O, Janney M A, Streklow R A. Gelcasting-a new ceramic forming process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70**(10): 1641–1649.
- [6] Young A C, Omatete O O, Janney M A, *et al.* Gelcasting of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(3): 612–618.
- [7] Tang F Q, Yu L, Huang X X, *et al.* Characterization of adsorption and distribution of polyelectrolyte on stability of nano-zirconia suspension by auger electron spectroscopy. *Nanostruct. Mater.*, 1999, **11**(4): 441–445.
- [8] Pedersen H G, Bergstrom L. Forces measured between zirconia surfaces in poly solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**(5): 757–762.
- [9] Xie Z P. Effects of dispersants and soluble counter-ions on aqueous dispersibility of nano-size zirconia powder. *Ceram. Int.*, 2004, **30**(2): 219–224.
- [10] Sun J, Gao L, Guo J K. Influence of the initial pH on the adsorption behaviour of dispersant on nano-zirconia powder. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(9): 1725–1730.
- [11] Sun J, Gao L. Influence of forming methods on the microstructure of 3Y-TZP specimens. *Ceram. Int.*, 2003, **29**(9): 971–974.
- [12] Bengisu M, Elvan Y. Gel-casting of alumina and ZrO_2 using chitosan Gels. *Ceram. Int.*, 2002, **28**(4): 431–438.
- [13] Gregorova E, Pabst W. Viscoelastic behavior of ceramic suspensions with carrageenan. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 2006, **26**(7): 1185–1194.
- [14] Erik A. Gelcasting of zirconia using agarose. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89**(6): 1897–1902.
- [15] Dong M J, Mao X J, Zhang Z Q, *et al.* Gelcasting of zirconia using water soluble epoxy resin as Gel former. *J. Chin. Ceram. Soc.*, 2008, **36**(7): 1000–1003.
- [16] Zhang T, Zhang Z Q, Zhang J X, *et al.* The influence of polyethylene imine on the gelcasting of SiC with two different initiators. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90**(12): 3748–3752.
- [17] Jiang D L. Gelcasting of carbide ceramics. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2008, **116**(6): 694–699.
- [18] 陈碧钦, 张兆泉, 张景贤, 等(CHEN Bi-Qin, *et al.*). 高固相含量羟基磷灰石浆料的制备及凝胶浇注成型. 物理化学学报(Acta Phys-Chim Sin.), 2008, **24**(5): 885–889.
- [19] 潘祖仁, 于在璋. 自由基聚合. 化学工业出版社.
- [20] 梁开明, 顾扣芬, 顾守仁, 等(LIANG Kai-Ming, *et al.*). ZTA 陶瓷 ZrO_2 的初化机制与断裂特征. 硅酸盐学报(Journal of the Chinese Ceramic Society), 1995, **20**(5): 477–487.