

文章编号: 1000-324X(2003)06-1199-06

亚微米 Al_2O_3 浆料的流变性优化研究

刘阳桥, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 研究了多种高聚物类分散剂对亚微米氧化铝浆料流变性的影响, 通过优化 pH 值、分散剂用量等因素, 使颗粒间排斥力达到最大, 获得了固含量高达 58vol% 的适合浇注的 Al_2O_3 浆料。以该浆料为原料, 采用凝胶浇注的方法成型氧化铝陶瓷, 获得了显微结构极其均匀的素坯, 经 1600°C 烧结 2h, 烧结体的相对密度 >98%。

关 键 词: 氧化铝; 分散; 流变性; 凝胶浇注成型

中图分类号: O 648 **文献标识码:** A

1 引言

氧化铝陶瓷具有较好的力学性能, 且价格低廉, 是一种十分重要的结构陶瓷材料。胶态成型方法可以有效地制备显微结构均匀的大尺寸复杂形状陶瓷部件, 其关键和难点是配制具有较好分散性和流变性的高固含量浆料^[1,2]。但超细粉体在水介质中, 受范德华力的作用, 常常会自发团聚, 因此如何控制颗粒间的相互作用力, 使它们之间存在较强的排斥力, 从而抑制颗粒间的团聚, 是改善浆料分散性及流变性的最根本途径^[3]。

聚电解质吸附在粉体表面, 会产生静电位阻作用, 因此常用作陶瓷粉体悬浮液的分散剂。其中聚丙烯酸 (PAA) 盐应用最广泛, 对其稳定机理的研究也较为完善^[4,5]。近年来一些基于聚丙烯酸的共聚物因其优异的分散性能受到了越来越多的关注, 但目前对共聚物的吸附研究得较多, 而共聚物对浆料流变性 & 成型的影响等方面则研究得较少^[6,7]。

本文通过流变、沉降等手段研究了几种新型分散剂对亚微米 Al_2O_3 浆料性能的影响, 选择出最适宜的分散剂, 并通过优化 pH 值、分散剂用量等因素获得了高固含量的稳定浆料, 最后用凝胶浇注成型获得了复杂形状的 Al_2O_3 素坯。

2 实验

2.1 实验原料

实验所用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 (HFF5, 上海吴淞化肥厂), 比表面积 $4.4\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。采用的分散剂包括 NH_4PAA (天津化工研究院, $M_w=5000$)、丙烯酸-丙烯酸酯二元共聚物 (Rohm & Haas), 另

收稿日期: 2002-09-04, 收到修改稿日期: 2002-12-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G199906450)

作者简介: 刘阳桥 (1973-), 女, 博士, 助理研究员。通讯联系人: 高 濂。E-mail: liangaoc@online.sh.cn

外三种分散剂丙烯酸-丙烯酸酯-磷酸三元共聚物 ($M_w=5000$)、丙烯酸-丙烯酸酯-磷酸-磺酸共聚物 ($M_w=5000$) 及水解聚马来酸酐 (HPMA, $M_w > 300$) 均由武进红光化工厂出品。

凝胶浇注成型所用单体为丙烯酰胺 (AM) 和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 引发剂为过硫酸铵, 以上试剂均为化学纯。

2.2 实验方法

一定质量的 Al_2O_3 粉, 加入含有分散剂的水溶液中, 用 NH_3H_2O 调节 pH 至适当值, 在万向球磨机 (Turbula, Maschinenfabrik, Basel, Switzerland) 上球磨 24h 后备用, 料球比为 1:3。

采用电位滴定的方法测定浆料的等温吸附曲线^[4]。 Al_2O_3 的 ζ 电位在 Brookhaven 公司的 Zetaplus 仪器上测量, 以 1mM 的 KCl 溶液为溶剂, 悬浮液浓度为 0.01vol%。用 pH 计测量悬浮液的 pH 值 (PHJ-4, 上海雷磁仪器厂, 两点法标定)。用 Rheomat Mettler SR5 流变仪测定浆料的流变曲线。

在浆料中加入有机单体后球磨、脱气, 加入适量引发剂后再脱气。将浆料倒入塑料模具中, $60^\circ C$ 加热 1h 实现原位固化。所得素坯 $650^\circ C$ 预烧 4h 脱脂, 然后进行无压烧结, $1600^\circ C$ 保温 2h。素坯及烧结体的显微结构用日本岛津公司的 EPMA-8705QHII 型的电子探针表征。烧结体密度采用阿基米德排水法测定。

3 结果和讨论

3.1 分散剂种类对浆料流变性的影响

对于 Al_2O_3 、 ZrO_2 等碱性氧化物而言, 在碱性条件下加入阴离子型分散剂可以有效地改善其悬浮体的分散性^[2,6]。为获得流变性良好的浆料, 首先考察了几种阴离子型分散剂对

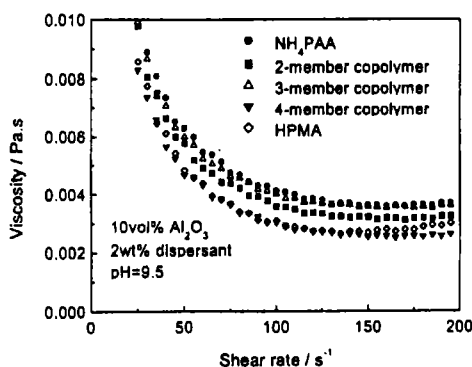


图 1 分散剂种类对浆料粘度的影响

Fig. 1 Viscosity of 10vol% Al_2O_3 suspensions with the addition of various dispersants

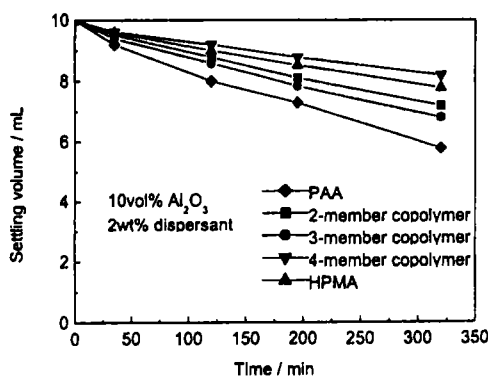


图 2 分散剂种类对浆料沉降行为的影响

Fig. 2 Settling behavior of Al_2O_3 suspensions with the addition of various dispersants

10vol% Al_2O_3 浆料流变行为的影响。图 1 为 $pH=9.5$, 固含量为 10vol% Al_2O_3 浆料的粘度随剪切速率的变化曲线, 分散剂用量均为 2wt%。由图可见, 浆料的粘度随剪切速率的增加而下降, 呈现剪切变稀行为, 这可能是由于分散剂浓度过大, 颗粒间发生了架桥效应, 随剪切速率的增大, 这种架桥产生的网络被逐渐破坏, 颗粒运动的阻力减小, 因此粘度也逐渐减小, 在较高剪切速率下, 浆料的粘度接近一恒定值, 这是由于这种网络结构已被完全破坏

所致. 由图可见, 加入四元共聚物的浆料的粘度最低, 按悬浮液分散性从低到高, 分散剂的顺序依次为: NH_4PAA 、三元共聚物、二元共聚物、HPMA、四元共聚物.

图 2 为加入不同分散剂的 10vol% Al_2O_3 浆料的沉降体积随时间的变化曲线. 加入四元共聚物的浆料最稳定, 呈现与流变实验相同的规律. 因此本文主要以四元共聚物为分散剂, 研究浆料的流变行为.

3.2 pH 值对 Al_2O_3 浆料流变性的影响

pH 值对聚电解质稳定的 Al_2O_3 浆料的性质有较大的影响, 它不仅会影响颗粒表面的带电状况, 而且会影响共聚物在颗粒表面形成的位阻作用的强弱. 四元共聚物链上的磺酸基、膦酸基、羧基均可发生离解, 这种高分子型阴离子吸附在粉体表面, 将改善颗粒间的相互作用力. 图 3 为不同浓度四元共聚物对 Al_2O_3 表面 ζ 电位的影响. 四元共聚物的加入使其等电点向酸性范围移动, 加入 0.1wt% 的四元共聚物, 可使其等电点由 pH8.1 移动到 3.3 左右. 另外, 加入共聚物后, 碱性条件下的 ζ 电位随 pH 的变化不敏感, 在 pH=7~11 内变化不大.

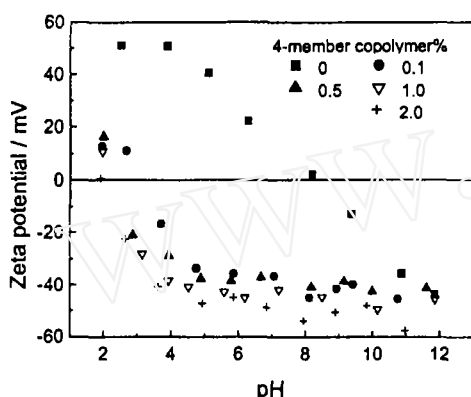


图 3 不同浓度四元共聚物下 Al_2O_3 的 ζ 电位随 pH 值的变化

Fig. 3 Zeta potential of Al_2O_3 as a function of pH

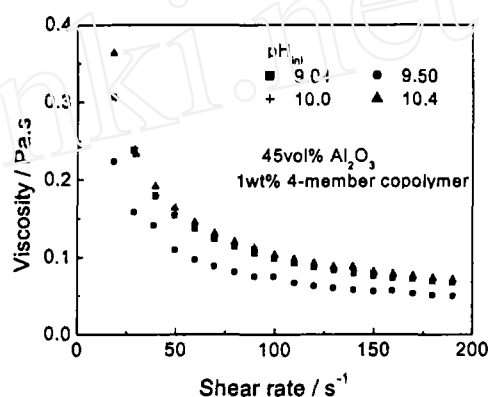


图 4 不同 pH 值的 45vol% Al_2O_3 浆料的流变曲线

Fig. 4 Viscosity of 45vol% Al_2O_3 as a function of shear rate at different pH values

与稀悬浮液中的 ζ 电位变化不同, 高浓悬浮液中浆料的流变性对 pH 值的变化非常敏感, pH 的微小变化即可引起粘度的大幅变化. 实验中为确定适宜高浓悬浮液制备的 pH 值, 研究了浆料在不同 pH 下的流变性.

图 4 为固含量 45vol% 的 Al_2O_3 浆料的粘度随剪切速率的变化曲线, pH 值分别为 9.0, 9.5, 10, 10.5, 四元共聚物浓度为 1wt%. 由图 4 可见, 粘度曲线随剪切速率的增加而呈下降趋势, 说明存在剪切变稀现象, 这可能与共聚物用量过多有关^[8]. 比较四个 pH 下的流动曲线可见, pH=9.5 时浆料的粘度最低, pH 过低或过高都将导致浆料粘度的增加. pH 过低, 分散剂的活性基团未完全离解, 因此粉体表面的负电荷量产生的静电斥力不足以克服范德华力的作用, 颗粒间发生团聚; pH 值过高, 一方面分散剂的吸附量会显著减少, 另一方面为使 pH 值升高必然加入较多的碱, 这将压缩双电层使颗粒间的排斥力减小; 另外, 较高 pH 下共聚物的水力学半径增加, 其吸附在粉体表面使浆料的有效体积分数显著增加, 自由水的量相对减少, 也会导致颗粒团聚.

3.3 四元共聚物用量对浆料流变性的影响

图 5 为 pH=9.5 时不同固含量的 Al_2O_3 浆料的粘度 (100s^{-1}) 随四元共聚物加入量的变化曲线. 由图可见, 对 10vol% 浆料而言, 当四元共聚物用量在 0.1%~0.4% 内变化时, 浆料粘度变化不明显. 而当浆料固含量达到或超过 45vol% 时, 浆料的粘度先是随共聚物用量的增加而减小, 当用量为 0.2wt% 时达到最低值, 继续增加用量, 粘度反而会增加. 浆料固含量越高, 粘度对分散剂的用量越敏感, 稍微偏离最佳用量都将导致粘度的显著增加. 因此, 在较高固含量下控制分散剂的用量十分重要.

与 PAA 等其他聚电解质分散剂^[2,4]类似, 四元共聚物是通过静电位阻机理来抑制颗粒团聚的: 一方面共聚物离解后带负电, 吸附在粉体表面提高其负电荷量, 静电斥力阻碍颗粒相互靠近; 另一方面, 它形成的长链吸附在粉体表面能起到空间位阻的作用, 有效地降低粘度, 改善浆料的流变性. 多余的分散剂不仅增加离子强度, 压缩双电层, 使颗粒间静电斥力减弱, 而且多余共聚物会形成网络, 阻止颗粒的流动, 使粘度上升. 由图 5 可见, 分散剂的最佳用量与固含量无关, 均为 0.2wt%, 这与 Fagerholm^[9] 的研究结果相一致.

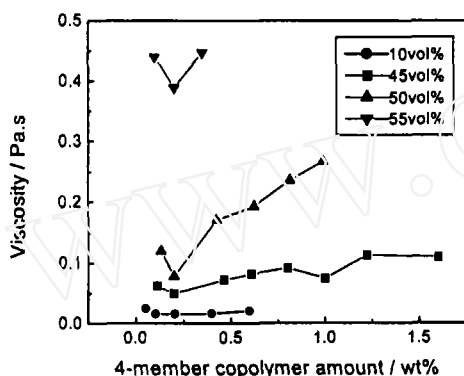


图 5 Al_2O_3 悬浮液的粘度随四元共聚物用量的变化曲线

Fig. 5 Viscosity of Al_2O_3 suspension as a function of four-member copolymer amount

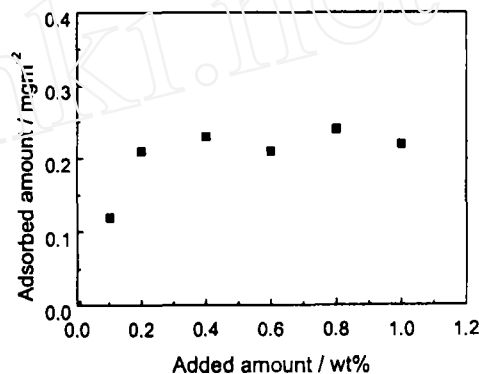


图 6 四元共聚物在 Al_2O_3 表面的等温吸附曲线

Fig. 6 Adsorption isotherm of the four-member copolymer on Al_2O_3

浆料的流变性与分散剂在粉体表面的吸附密切相关, 图 6 为 pH=9.5 时四元共聚物在 Al_2O_3 粉体表面的等温吸附曲线. 分散剂在粉体表面的吸附量随加入量的增加而增加, 当加入量 >0.2wt% 时, 吸附量不再变化, 说明达到饱和吸附. 该值与粘度最低所对应的分散剂用量恰好吻合. 其他研究者^[2,4]也发现, 当分散剂在粉体表面的吸附恰好形成饱和吸附时, 悬浮液的稳定性最好. 该 pH 值下, 分散剂与粉体皆带负电, 二者间存在静电斥力, 但饱和吸附量仍可达 $0.22\text{mg}/\text{m}^2$, 说明粉体与分散剂间存在化学作用. 共聚物链上羧基与 Al^{3+} 有较强的亲和性, 磷酸基也能通过配合作用与 Al^{3+} 成键^[10], 因此四元共聚物在 Al_2O_3 粉体表面的吸附较为牢固.

3.4 固含量对浆料流变性的影响

图 7 为不同固含量时最佳分散剂用量下浆料的粘度随剪切速率的变化曲线. 10vol% 浆料的粘度几乎与剪切速率无关, 即属于牛顿型流体, 而高固含量浆料的流动曲线呈现剪切变稀行为. 此时悬浮粒子形成三维有序结构, 在剪切作用下, 这种三维结构将转变为二维层状结构, 浆料开始屈服, 粘度迅速降低. 当浆料的这种层间相对运动趋于稳定时, 粘度也逐

渐趋于稳定, 因此高剪切速率区粘度又趋于稳定^[10]. 由图 7 可以看出, 对于固含量为 45、50、55vol% 的浆料, 其 100s^{-1} 的粘度分别为 0.05、0.08、0.37Pa·s. 随固含量的增加, 粘度急剧升高. 实验中发现固含量为 58vol% 的浆料也可以达到浇注成型的要求.

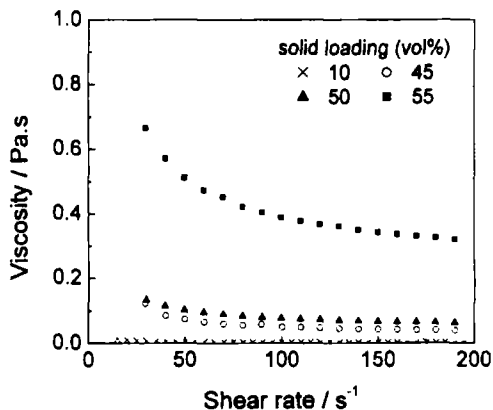


图 7 不同固含量浆料的粘度随剪切速率的变化

Fig. 7 Viscosity of Al_2O_3 suspensions as a function of shear rate

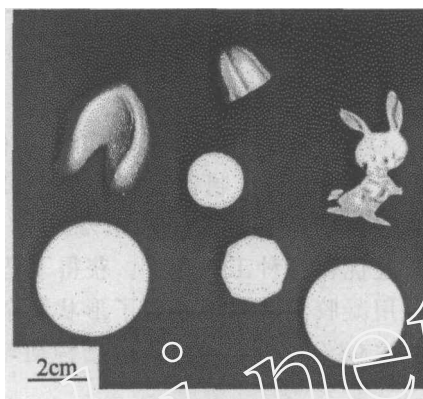


图 8 凝胶浇注成型获得的 Al_2O_3 素坯

Fig. 8 Al_2O_3 green bodies obtained by gel casting

3.5 素坯及烧结体的显微结构

以 58vol% 的 Al_2O_3 浆料为原料, 采用凝胶浇注成型获得了各种复杂形状的陶瓷素坯, 见图 8.

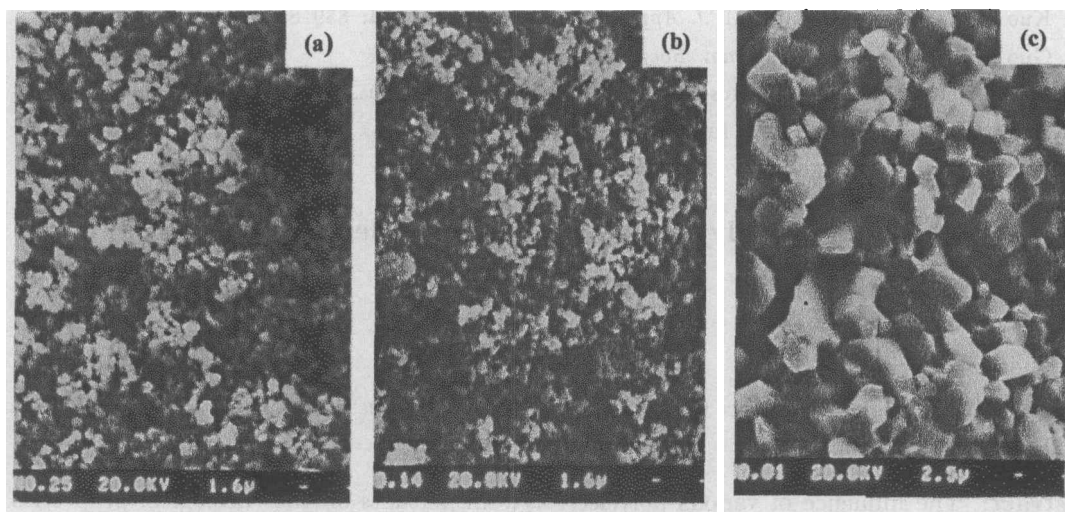


图 9 干压 (a) 及凝胶浇注成型获得的素坯 (b) 及烧结体 (c) 的断口形貌

Fig. 9 Fracture surfaces of the green body obtained by dry pressing (a) gel casting (b) and the sintered body (c)

图 9(a)、(b) 分别为干压及凝胶浇注成型获得的 Al_2O_3 素坯断口的显微形貌. 可以看出, 凝胶浇注成型的 Al_2O_3 素坯比干压法获得的素坯均匀得多, 颗粒分布均匀, 没有大的团聚体存在, 颗粒排列紧密, 颗粒间没有明显的大气孔. 凝胶浇注成型的素坯断口平整,

显微结构均匀。

图 9(c) 为凝胶浇注成型的素坯 1600°C 烧结 2h 后烧结体的断口表面形貌。晶粒大小均匀, 无明显晶粒异常长大现象, 烧结致密, 断面上有许多晶粒拔出现象, 材料的断裂以沿晶断裂为主。实验测得的烧结体相对密度为 98% 以上。

4 结论

1. Al_2O_3 浆料的流变性与浆料的 pH 值、分散剂种类及浓度有关, 四元共聚物的加入可改善浆料的流变性能, 制备浆料的最佳 pH 值为 $\text{pH}=9.5$, 在实验范围内, 分散剂的最佳用量与浆料的固含量无关, 约为 0.2wt%。

2. 通过优化各种工艺条件, 获得了适宜浇注的固含量为 58vol% 的 Al_2O_3 浆料。

3. 采用凝胶浇注成型获得了形状复杂、显微结构均匀的陶瓷素坯。素坯在 1600°C 的烧结体密度达 98% 以上, 断口显微结构均匀。

参考文献

- [1] Lange F F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (1): 3-15.
- [2] Cesarano J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (4): 250-255.
- [3] Sigmund W M, Bell N S, Bergstrom L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (7): 1557-1574.
- [4] Jean J H, Wang H R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (2): 277-280.
- [5] Davies J, Binner J G P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 1539-1553.
- [6] Liu Y Q, Gao L, Sun J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22** (6): 863-871.
- [7] Kuo P L, Chang T C, Lu L M. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1992, **44**: 859-867.
- [8] Guo L, Zhang Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 549-556.
- [9] Fagerholm H B, Mikkola P, Rosenholm J B. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**: 41-48.
- [10] Hoffman R L. *MRS Bulletin*, 1991, **8**: 32-37.

Optimization Study on the Rheological Behavior of Alumina Suspensions

LIU Yang-Qiao, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Shanghai 200050, China)

Abstract: The influence of various polyelectrolyte dispersants on the rheological properties of sub-micron alumina suspensions was investigated. Stable 58vol% alumina suspensions suitable for casting was prepared by optimizing the factors including pH, dispersant type and amount, etc. Green compacts with homogeneous microstructures were obtained by the gel casting method. Finally, Al_2O_3 bodies sintered at 1600°C for 2h, with a relative density more than 98% were fabricated.

Key words alumina; dispersion; rheology; gel casting