

文章编号: 1000-324X(2004)05-1145-06

## 氧化铝悬浮液剪切流变特性的研究

张立明, 马 天, 杨金龙, 黄 勇

(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

**摘 要:** 分析了柠檬酸铵(TAC, 分散剂)稳定的氧化铝悬浮液的剪切流变行为, 研究了TAC加入比例及颗粒大小对流变特性的影响. 认为静态时悬浮液中存在由于颗粒布朗运动而形成的热力学颗粒簇, 剪切变稀是在剪切作用下热力学颗粒簇分解的结果, 而剪切稠化源于剪切作用下水力学颗粒簇的形成. 通过悬浮液中颗粒成簇势垒概念的引入, 提出悬浮液的低剪粘度和高剪粘度分别取决于氧化铝颗粒表面的 $\zeta$ 电位和Stern电位, 通过加入过量的柠檬酸铵可以抑制悬浮液的剪切稠化, 推导出了剪切稠化临界剪切速率与颗粒粒径关系的数学表达式.

**关 键 词:** 氧化铝悬浮液; 柠檬酸铵; 流变特性; 成簇势垒

**中图分类号:** O 648 **文献标识码:** A

### 1 引言

胶态成型工艺<sup>[1~3]</sup>是近年来出现的陶瓷坯体制备方法, 这种新型工艺的特征在于制备高固相含量、低粘度的陶瓷粉体悬浮液, 通过各种固化机制例如DCC(Direct Coagulation Casting)、gelcasting等实现粉体颗粒的原位固化, 得到和悬浮液结构相同或近似的均匀坯体, 提高了陶瓷材料的结构均匀性和可靠性, 因此, 自胶态成型工艺诞生以来, 一直为各国陶瓷材料学家所重视. 胶态成型工艺的基础是低粘度、高固相体积分数的悬浮液, 悬浮液的流动性和固相体积分数对坯体乃至最终制品的性能有着决定性的影响; 胶态成型的特点是原位固化, 陶瓷坯体的结构是悬浮液微观结构的继承与发展, 陶瓷坯体和制品中的大多数缺陷都与悬浮液中粉体颗粒的分布状态有关. 但近年来关于胶态成型的研究报道主要集中于各种新的固化方法, 关于陶瓷悬浮液本身, 尤其是关于悬浮液中颗粒之间的相互作用以及由此决定的悬浮液内部微观结构的报道较少.

流变学是研究物质在外力作用下流动与形变的科学, 通过流变学试验, 从物体表现出来的宏观流变性质可以联系到内部结构的本质<sup>[4]</sup>, 粘度及其影响因素是悬浮液流变特性的主要研究内容之一. 悬浮液粘度随剪切速率的变化主要有三种类型: (1) 牛顿特性: 剪切速率变化时悬浮液粘度保持不变; (2) 剪切变稀: 悬浮液粘度随剪切速率的提高而降低; (3) 剪切稠化: 悬浮液粘度随剪切速率的提高而增大. 悬浮液的流变特性不仅对先进陶瓷胶态成型工艺起着决定性的作用, 而且在染料、油漆、涂层、食品、润滑、钻井泥浆等工业上有着十分重要的地位, 许多产品的质量和工艺流程的设置, 往往取决于其流变特性. 现有的

收稿日期: 2003-08-13, 收到修改稿日期: 2003-11-03

基金项目: 973 重点基础研究项目 (G2000067204-01); 国家自然科学基金 (50232010)

作者简介: 张立明 (1968-), 男, 博士研究生. E-mail: zlm01@mails.tsinghua.edu.cn

流变学文献<sup>[5~7]</sup>,大多集中于讨论悬浮液流变特性如剪切变稀和剪切稠化的结构原因,但忽略了剪切时悬浮液的结构变化与颗粒间作用势的联系,因此对于指导如何调控悬浮液的流变特性略显不足.

本文以常见的氧化铝陶瓷粉料为例,以柠檬酸铵(TAC)为分散剂,制备静电稳定的悬浮液,通过分析悬浮液宏观流变特性与微观结构和颗粒相互作用之间的联系,从颗粒间相互作用势的变化解释了流变特性的结构原因,提出了关于静电稳定的悬浮液流变特性的一般结论.

## 2 实验原料与实验方法

实验原料:

氧化铝粉体 A, 颗粒的体积平均直径  $D_{av}=0.33\mu\text{m}$ , (青岛美铝公司); 氧化铝粉体 B,  $D_{av}=0.97\mu\text{m}$ (重庆拓源高技术陶瓷粉体有限公司); 氧化铝粉体 C,  $D_{av}=2.18\mu\text{m}$ (河南鑫源公司); 分析纯柠檬酸铵(北京市化学试剂公司); 去离子水等.

实验方法:

悬浮液中固相体积分数根据  $V_f = \frac{m/\rho_{th}}{m/\rho_{th} + V_{H_2O}}$  计算, 其中  $m$ 、 $\rho_{th}$  分别为氧化铝的质量和理论密度, 取  $\rho_{th}=3.99\text{g/cm}^3$ ,  $V_{H_2O}$  为悬浮液中水的体积. 柠檬酸铵的加入量以氧化铝的质量百分数计算, 使用氧化铝球(直径约 5mm), 料球重量比为 2:1, 配料后球磨 48h.

流变特性测定: 采用 MCR300 流变仪 (Physica Corporation, Germany) 测定悬浮液的流变曲线, 仪器允许的剪切应力的上限为 2260Pa.

$\zeta$  电位的测定: 先把要测定的悬浮液经 4~7 天沉降后, 取上层清液, 用 Zeta 电位分析仪 (Zetaplus, Brookhaven Instruments Corporation, USA) 采用动态光散射的方法测定.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 氧化铝悬浮液的剪切变稀和剪切稠化机理

图 1(a) 是固相体积分数为 55vol% 的氧化铝悬浮液粘度随剪切速率的变化曲线, 从此图可以看出, 悬浮液在较低的剪切速率下表现出剪切变稀, 而当剪切速率较高时, 又出现剪切稠化. 一般认为剪切变稀和剪切稠化是剪切时悬浮液中颗粒簇数量变化的结果<sup>[4,5]</sup>, 随剪切速率提高, 如果悬浮液中颗粒簇数量减少, 表现出剪切变稀, 反之则表现出剪切稠化.

柠檬酸铵对氧化铝悬浮液的稳定机理在于柠檬酸根在氧化铝颗粒表面的特性吸附<sup>[6]</sup>. 在实验条件下 ( $\text{pH}\approx 10$ ), 氧化铝颗粒表面带负电, 吸附在颗粒表面的柠檬酸根提高了颗粒表面的电荷密度, 相邻颗粒间由于带相同符号的电荷而相互排斥, 从而抑制了由于范德华引力而产生的絮凝趋势. 但由于悬浮液本身是动力学稳定的热力学体系, 应该服从统计热力学定律, 所以总有一定数量的颗粒由于布朗运动引起的颗粒碰撞而克服静电排斥作用, 相互接近形成稳定或亚稳定的颗粒簇, 包裹于颗粒簇之中的溶剂的流动性受到一定程度的限制, 成为非自由溶剂. 成簇的几率可以依照玻尔兹曼定律表示为  $P(E) \propto \exp(-E/kT)$ ,  $E$  为成簇的势垒高度, 同时这些颗粒簇也可能因为溶剂分子热运动的冲击而重新分解, 因此稳定的悬浮液内部存在颗粒簇形成与分解的动态平衡过程.

相对粘度是悬浮液内的自由溶剂数量的反映, 而自由溶剂的数量又取决于悬浮液内颗

粒簇的多少. 颗粒簇的形成在动力学上与颗粒运动碰撞的频率有关; 在热力学上, 与颗粒碰撞成簇的几率有关, 颗粒碰撞成簇的几率取决于颗粒间作用势垒的高低. 颗粒间的作用势等于颗粒间的范德华引力势和静电排斥势之和, 而静电排斥势的大小取决于颗粒移动时固-液剪切面上 (shear plane) 的电位 (图 2). 悬浮液受剪切作用时, 由于吸附层内远离颗粒表面的被吸附离子与内层的结合强度不能承受剪切形成的速度梯度, 剪切面位置将向颗粒表面移动, 剪切面上电位升高. 通常,  $\zeta$  电位代表的是静态时由于颗粒的布朗运动在固-液剪切面上产生的电位.

悬浮液中颗粒簇的数量取决于两个因素: 由布朗运动即热力学因素引发的热力学颗粒簇和由速度梯度即动力学因素引发的水力学颗粒簇. 在较低的剪切速率下, 由热力学颗粒簇占主导地位, 剪切虽能增加颗粒之间的碰撞频率, 但也导致运动时固-液切面向颗粒表面移动, 切面电位升高, 提高了颗粒间的成簇势垒, 所以基本上没有水力学颗粒簇形成; 同时剪切破坏了热力学颗粒簇, 使悬浮液中颗粒簇总量降低, 自由溶剂体积增加, 宏观上表现为粘度下降. 继续提高剪切速率, 对热力学颗粒簇的破坏增强, 粘度持续下降. 当剪切速率提高到某一数值时, 几乎所有的热力学簇受剪切破坏而分解, 自由溶剂体积达到最大, 表现为相对粘度基本上不再随剪切速率变化, 故剪切变稀是在剪切作用下悬浮液中热力学颗粒簇数量减少的结果. 剪切速率进一步提高时, 剪切产生的速度梯度很大, 颗粒碰撞的频率很高; 同时由于剪切速率的提高, 决定颗粒间排斥势垒的切面电位将趋近其极大值—Stern 面上的电位 (图 2), 颗粒间的排斥势垒不再随剪切速率的提高而增大, 而颗粒相对运动的能量不断提高, 并接近于形成水力学簇的势垒, 碰撞时成簇的几率增大, 在速度梯度的作用下, 水力学簇的大量形成使得悬浮液中颗粒簇总量变大, 自由溶剂体积随剪切速率的提高而降低. 从而使相对粘度提高, 出现剪切稠化, 因此剪切稠化是在剪切作用下悬浮液中水力学颗粒簇大量形成的结果.

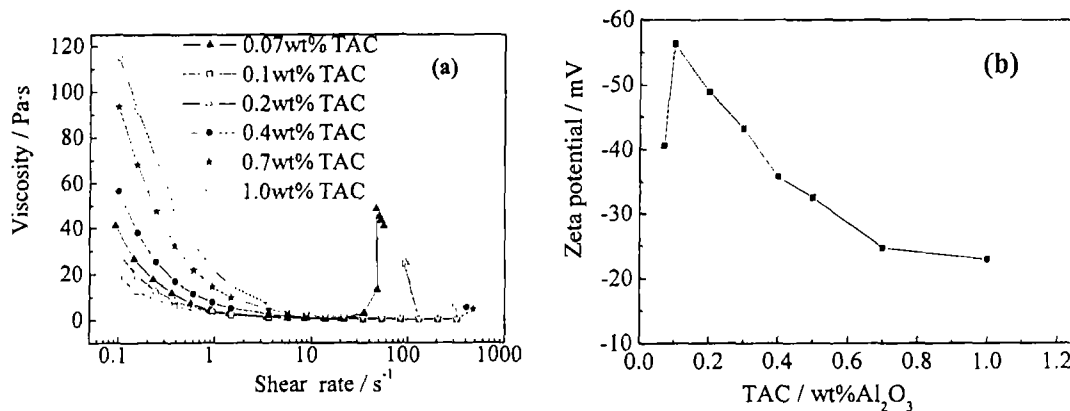


图 1 不同 TAC 加入比例对 55vol% 氧化铝悬浮液流变特性 (a) 及 Zeta 电位 (b) 的影响  
Fig. 1 Rheological curves (a) and zeta potentials (b) of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particle of 55vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions with various TAC amount

$\text{Al}_2\text{O}_3$  powders from Chongqing Tuoyuan Ltd. with an average diameter,  $D_{av}=0.97\mu\text{m}$

实验中发现, 氧化铝悬浮液的剪切稠化具有可逆性, 即剪切稠化发生后, 降低剪切速率, 悬浮液粘度随之降低, 说明剪切过程中形成的水力学颗粒簇是亚稳定的, 在剪切这种外力去除过程中, 颗粒之间的静电排斥力占据主导地位, 正是这种占主导地位的排斥力决

定了剪切稠化的可逆性<sup>[5]</sup>.

### 3.2 柠檬酸铵添加比例对悬浮液流变特性的影响

从图 1(a) 还可以看出, 柠檬酸铵加入比例对悬浮液在高剪切速率和低剪切速率下粘度的影响并不相同. 在较低的剪切速率下 (剪切速率低于  $10\text{s}^{-1}$  时), 柠檬酸铵加入比例为 0.1wt% 的悬浮液粘度最低, 这与悬浮液中的氧化铝颗粒表面的最大  $\zeta$  电位一致 (图 1(b)), 其原因是高的  $\zeta$  电位提高了静态时颗粒间的排斥势垒, 降低了颗粒碰撞时成簇的几率, 使悬浮液中热力学颗粒簇的浓度降低, 增加了自由溶剂的体积.

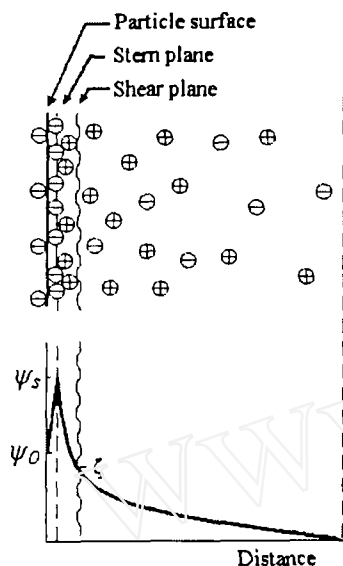


图 2 柠檬酸铵稳定的氧化铝悬浮液中颗粒表面的双电层结构和相应电势示意图

Fig. 2 Schematic double-layer and potential distribution near the particle surface in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions stabilized with TAC

随着剪切速率的提高, 剪切对热力学颗粒簇的破坏程度增强, 当剪切速率  $>10\text{s}^{-1}$  时, 悬浮液中热力学颗粒簇分解殆尽, 悬浮液中自由水的体积达到最大, 粘度基本上降至最低, 由于柠檬酸铵对低剪粘度的影响是因为不同的柠檬酸铵加入比例导致悬浮液中不同的热力学颗粒簇数量, 所以此时悬浮液的粘度基本上与柠檬酸铵的加入比例无关.

继续提高剪切速率, 则含有不同比例柠檬酸铵的氧化铝悬浮液在不同的剪切速率下发生剪切稠化. 图 1(a) 表明随着柠檬酸铵加入比例的提高, 悬浮液的剪切稠化受到一定程度的抑制, 剪切稠化起始点的临界剪切速率升高, 粘度随剪切速率提高而增加的趋势变缓. 从 3.1 的分析可知, 悬浮液的剪切稠化是水力学颗粒簇形成的结果, 而水力学颗粒簇的成簇势垒决定于颗粒表面的 Stern 电位. 由于柠檬酸根在颗粒表面的吸附是吸附与解吸附的动态平衡过程, 在氧化铝颗粒表面吸附达到饱和之前, TAC 浓度越高, 氧化铝颗粒表面吸附的柠檬酸根越多, 因而 Stern 层内的电荷密度提高, Stern 电位  $\psi_s$  和水力学成簇势垒随之提高, 使悬浮液的剪切稠化受到抑制.

综上所述, 可以判断形成热力学颗粒簇和水力学颗粒簇的势垒不同, 热力学簇的形成势垒取决于  $\zeta$  电位, 而水力学簇的形成势垒取决于 Stern 电位;  $\zeta$  电位和 Stern 电位随柠檬酸铵比例的变化并不一致, 过量的柠檬酸铵加入量降低了  $\zeta$  电位, 但提高了 Stern 电位, 因此有效抑制了氧化铝悬浮液的剪切稠化.

### 3.3 颗粒大小对氧化铝悬浮液流变特性的影响

图 3 对比了粉体 A (青岛美铝公司,  $D_{av}=0.33\mu\text{m}$ ) 和粉体 C (河南鑫源公司,  $D_{av}=2.18\mu\text{m}$ ) 两种粒径不同的氧化铝 50vol% 悬浮液粘度随剪切速率的变化, 可以发现, 固相体积分数相同时, 较粗粉体 C 的悬浮液的低剪粘度较低, 但随着剪切速率的提高, 发生剪切稠化的临界剪切速率也较低, 而粒度较细的粉体 A 的悬浮液在实验的剪切速率范围内不出现剪切稠化.

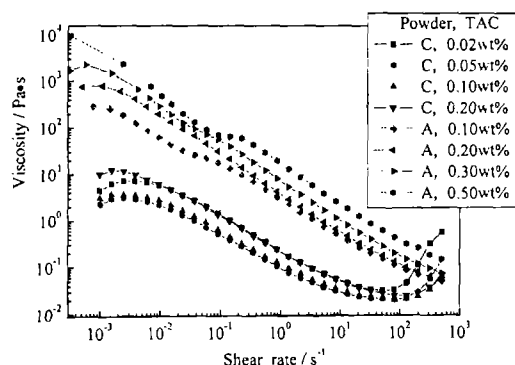


图 3 不同粒度氧化铝 50vol% 悬浮液的流变曲线

Fig. 3 Rheological curves of two kinds of 50vol%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspensions with different particle sizes  
Powder A with  $D_{av}=0.33\mu\text{m}$ ; Powder C with  $D_{av}=2.18\mu\text{m}$

从自由溶剂体积分数的角度考虑, 当悬浮液中固相体积分数达到  $\varphi_m$ , 悬浮液中非自由溶剂体积分数为  $(1-\varphi_m)$ , 此时自由溶剂的体积分数  $\psi=0$ , 悬浮液的粘度趋于无穷. 固相体积分数为  $\varphi$  的悬浮液中自由溶剂的体积分数  $\psi$  可以表示为:  $\psi = (1-\varphi) - \varphi(1-\varphi_m)/\varphi_m = 1 - \varphi/\varphi_m$ .

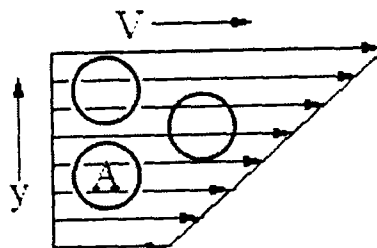


图 4 悬浮液中颗粒在剪切作用下的运动示意图  
Fig. 4 Schematic particles movement in shear state in the suspensions

根据 Krieger-Dougherty 方程<sup>[7,8]</sup>, 悬浮液相对粘度  $\eta_r = (1 - \varphi/\varphi_m)^{-n}$ , 对不同固相体积分数的氧化铝悬浮液的准静态粘度按该方程进行非线性拟和<sup>[9]</sup>, 可以得知氧化铝粉体 A、C 配制的悬浮液最大固相体积分数  $\varphi_m$  分别为 0.6405 和 0.7186. 粒径大的粉体 C 配制的悬浮液的最大固相体积分数  $\varphi_m$  较高, 在相同的固相体积分数下, 自由溶剂的体积分数较大, 因此在低剪切速率下表现出较低的粘度. 含有较粗颗粒的悬浮液容易产生剪切稠化, 从成簇势垒的概念出发, 可以通过以下简单模型 (图 4) 分析颗粒粒径对剪切稠化临界剪切速率的影响.

对于组成一定的悬浮液, 发生剪切稠化的前提是在水力学作用下颗粒越过一定大小的势垒  $E$  相互接近形成颗粒簇, 颗粒越过势垒的能量由剪切提供. 如图 4 所示, 在剪切作用下, 能与颗粒 A 发生碰撞的颗粒和颗粒 A 的球心距离应  $< 2a$  ( $a$  为颗粒半径), 而在此范围内相对于颗粒 A 的最大运动速度差为

$$V = 2a \cdot \gamma,$$

其中  $\gamma = dV/dy$  为速度梯度, 也就是剪切速率, 颗粒如要越过势垒形成颗粒簇, 则必有碰撞能量

$$1/2mV^2 \geq E,$$

由此可以得到悬浮液产生剪切稠化的临界剪切速率:

$$\dot{\gamma}_c = (3E/8\pi\rho a^5)^{1/2}, \rho \text{ 为颗粒密度}$$

从该式可以看出, 颗粒较粗的悬浮液发生剪切稠化的临界剪切速率较低, 这个结果与 H.A.Barnes<sup>[10]</sup> 根据大量实验数据提出的临界剪切速率与颗粒粒径的负 2 次方成比例的结论基本一致.

## 4 结论

1. 柠檬酸铵稳定的氧化铝悬浮液在较低的剪切速率下,表现出剪切变稀,在较高的剪切速率下,则表现出剪切稠化,剪切变稀是在剪切作用下热力学颗粒簇分解的结果,而剪切稠化源于剪切作用下水力学颗粒簇的形成。

2. 柠檬酸铵稳定的氧化铝悬浮液的低剪切粘度取决于氧化铝颗粒的  $\zeta$  电位,而高剪切粘度取决于颗粒的 Stern 电位。在一定的范围内,加入的柠檬酸铵比例越大,颗粒表面 Stern 电位越高,使高剪切速率下颗粒碰撞时成簇的几率降低,从而抑制了悬浮液的剪切稠化。

3. 相同体积分数下,含有较粗氧化铝粉体的悬浮液的低剪粘度较低,但更容易出现剪切稠化现象;剪切稠化的临界剪切速率与悬浮液中颗粒粒径之间的关系可以用  $\dot{\gamma}_c = (3E/8\pi\rho R^5)^{1/2}$  表示。

## 参考文献

- [1] Gauckler L J, Graule Th, Baader F. *Mater. Chem. Phys.*, 1999, **61**: 78-102.
- [2] Omatete Ogbemi O, Janney Mark A, Strehlow Richard A. *Ceram. Bull.*, 1991, **70** (10): 1641-1648.
- [3] Novak Sasa, Kosmac Tomaz, Krnel Kristoffer, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22** (3): 289-295.
- [4] 陈宗洪, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学. 北京: 高等教育出版社, 2001. 323-363.
- [5] Bender Jonathan, Wagner Narman J. *J. Rheol.*, 1996, **40** (5): 899-916.
- [6] 司文捷, 苗赫濯 (SI Wen-Jie et al.). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1996, **24** (5): 531-536.
- [7] Sigmund Wolfgang M, Bell Nelson S, Bergstrom Lennart. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (7): 1557-1574.
- [8] Lewis Jennifer A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (10): 2341-2359.
- [9] Marshall Louise, Zukoski IV Charles F. *J. Phys. Chem.*, 1990, **94** (3): 1164-1171.
- [10] Barnes H A. *J. Rheol.*, 1989, **33**: 329-366.

## Rheological Behavior of Alumina Suspensions

ZHANG Li-Ming, MA Tian, YANG Jin-Long, HUANG Yong

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

**Abstract:** The effect of various contents of dispersant on the rheological behavior of alumina suspensions stabilized with TAC (Tri-Ammonium Citrate) was studied. Based on analyzing the interaction potential among particles in the suspensions, the rheological behavior of suspensions, such as shear thinning and shear thickening, was elucidated. It was considered that there exists particle clusters caused by the collision between particles due to Brownian motion in the static suspensions, and shear thinning is the result of decomposition of thermodynamic clusters while shear thickening is the result of formation of hydrodynamic clusters. The viscosity of alumina suspensions at low and high shear rate is respectively determined by zeta and Stern potential near the particle surface, and shear thickening behavior can be suppressed with excess TAC amount. At the same time, the critical shear rates  $\dot{\gamma}_c$  (the onset of shear thickening) dependence on the particle size was quantified with a simple shear model.

**Key words**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  suspension; tri-ammonium citrate; rheological behavior; cluster-forming barrier