

Al₂O₃凝胶注模成型及添加TiO₂烧结助剂的影响

吴镇江, 臧丽坤, 陈运法, 谢裕生

(中国科学院化工冶金研究所, 北京 100080)

摘要:采用有机单体丙烯酸胺与交联剂 *N,N'*-亚甲基双丙烯酸胺发生凝胶作用,使 Al₂O₃ 浆料凝胶成型. 对分散剂添加量、浆料的 pH 值和分散时间对陶瓷浆料粘度的影响、TiO₂ 烧结助剂的加入对最终陶瓷烧结密度的影响和添加烧结助剂后高温烧结陶瓷表面形态的变化做了研究. 结果表明, 添加 TiO₂ 5%、在 1300°C 时的常压烧结密度可达到理论值的 97%.

关键词: Al₂O₃; 凝胶注模成型; 分散剂; TiO₂; 浆料; 粘度

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2001)04-0398-04

1 前言

凝胶注模成型(Gelcasting)是近些年发展起来的一种湿法成型工艺. 它是以有机溶剂或水作为陶瓷粉料的分散介质, 通过加入分散剂形成稳定的、低粘度的悬浮体系, 然后在引发剂和催化剂的作用下有机单体发生聚合反应, 模内的浆料固化成形后经干燥得到坯体. 这种方法对模具无苛刻要求, 可以采用石膏、钢铁、塑料等作为模具. 其工艺特点是易操作、坯体强度高、收缩率小、有机粘结剂用量低, 适用于成型复杂形状及大截面尺寸的部件^[1-6].

本工作采用凝胶注模工艺, 在制备较高固体含量浆料的基础上, 研究了聚合物分散剂 JA-281 和 A-6114 对陶瓷浆料粘度的影响. 制备了不同种类、不同含量烧结添加剂的 Al₂O₃ 陶瓷坯体, 并采用无压烧结的方法, 研究了烧结助剂 TiO₂ 对烧结密度的影响^[7,8].

2 实验

2.1 原料和试剂

Al₂O₃ 粉末: 平均粒度为 1 μm 的 α-Al₂O₃ 粉末, 纯度 >99.9%, 北京建材院材料研究所生产; 有机单体: 丙烯酸胺(AM); 交联剂: 亚甲基双丙烯酸胺(MBAM); 催化剂: 四甲基乙二胺(TEMED); 引发剂: 过硫酸铵(APS), 预先配制成浓度为 10 g/L 的溶液; 烧结助剂: TiO₂(平均粒度为 68 nm), 北京化工厂生产; 分散剂: JA-281(聚丙烯酸复合高分子铵盐, 分子量 5000~8000, pH 为 7, 北京仿电科技有限责任公司合成)和 A-6114(甲基丙烯酸和甲基丙烯酸铵的复合共聚物, 分子量 10000, pH 为 7, 日本东亚株式会社合成).

2.2 浆料的制备及粘度的测定

在预先配制好的 AM 与 MBAM 的混合溶液中(质量比 AM:MBAM=12:1, 有机物含量为 15%) 加入适量的分散剂, 然后将 Al₂O₃ 分散于单体溶液中, 再加入烧结助剂 TiO₂, 固体含量为 58%(φ), 然后用浓氨水(25%~28%)和浓盐酸(36%~38%)调节浆料的 pH 值, 搅拌混合均匀. 所得浆料的粘度用旋转粘度测定仪测定.

收稿日期: 2000-11-27, 修回日期: 2001-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 59704008)

作者简介: 吴镇江(1975-), 男, 北京人, 学士, 研究实习员, 精细化工专业.

2.3 固化成型

在浆料中加入占单体量 1% 的引发剂及占单体量 2% 的催化剂, 搅拌均匀后注入模具, 20 min 后浆料即固化成型. 加入过多的催化剂将使聚合速度加快, 影响注模成型操作.

2.4 干燥烧结及密度的测定

固化后的坯体在 40°C 下烘干. 烧结过程中以 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速率升温至 900°C , 恒温 1 h, 然后以 $200^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率升温至所需温度, 恒温 2 h.

烧结的陶瓷密度采用排水法测定. 首先测出试样在空气中的质量 $m_{\text{干}}$, 将试样在沸水中煮 2 h 后, 测出试样在空气中的质量 $m_{\text{湿}}$ 和在水中的质量 $m_{\text{水}}$. 根据式(1)可算出陶瓷的密度:

$$\rho = m_{\text{干}} / (m_{\text{湿}} - m_{\text{水}}). \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 分散剂及 pH 值对陶瓷浆料的影响

陶瓷浆料的粘度对注模过程有很重要的作用, 浆料粘度过大, 浆料在模具内的流动性差, 会使浆料不能完全填充整个模具, 不利于注模操作^[9]. 而且, 粘度过大, 也会使陶瓷浆料内的气泡不易排除, 增大了坯体内的气孔率, 使陶瓷的机械性能下降.

JA-281 和 A-6114 是阴离子型陶瓷分散剂, 它们对添加 5% TiO_2 的 Al_2O_3 浆料体系的分散时间的影响如图 1 所示. 当两种分散剂添加量均为 10 g/L、浆料 pH 值分别为 9 和 10 时, 在 6 h 后都能达到均匀分散. 之后, 浆料的粘度基本保持稳定. 由此发现, 在不同 pH 值下, 用 A-6114 作分散剂的 Al_2O_3 浆料的粘度都低于 JA-281 为分散剂的浆料粘度. A-6114 在 pH 为 9 时, 2 h 以后就可以保持粘度的稳定. 因此, 选用 A-6114 作为浆料的分散剂更利于浆料注模成型.

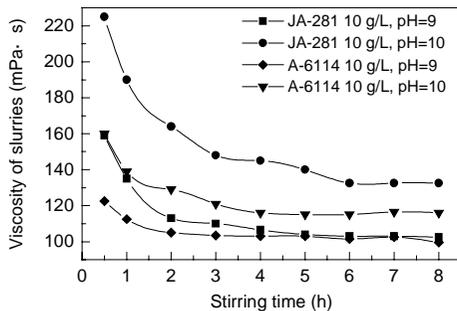


图 1 时间对分散剂分散效果的影响
Fig.1 The effect of dispersant agitation time on the viscosity of slurries

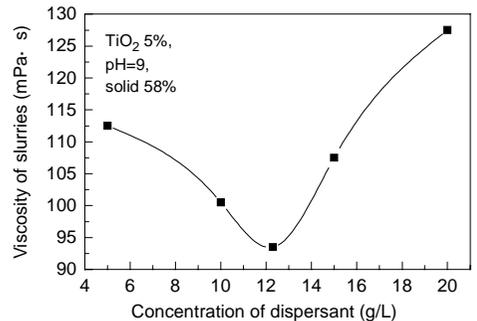


图 2 分散剂加入量对浆料粘度的影响
Fig.2 The relationship between the concentration of dispersant and the apparent viscosity of slurries

图 2 为添加不同量的分散剂 A-6114 的浆料粘度曲线, 可以看出, 固体含量为 58% (ϕ)、添加 TiO_2 5%、pH 为 9、浆料粘度达到稳定时, 添加分散剂 12.3 g/L 时浆料粘度可以达到最低值. 添加分散剂过少或过多都不能使浆料粘度达到最佳效果.

图 3 为 pH 值对浆料粘度的影响曲线, 从图可以看出, 添加不同量的分散剂 A-6114, 浆料粘度均在 pH 值为 9 时最低. 在酸性条件下, 浆料的粘度随 pH 值的降低而很快增加, 不利于后面的注模成型; 在弱碱性条件下, 粘度随 pH 值增加而降低, 在 pH=9 时达到最低点; 而后, 粘度又随 pH 值的增加缓慢上升, 所以, 选择 pH=9 作为调节 Al_2O_3 浆料粘度的最佳 pH 值.

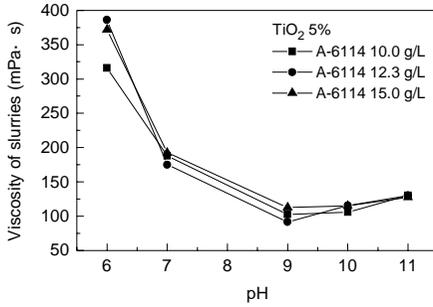
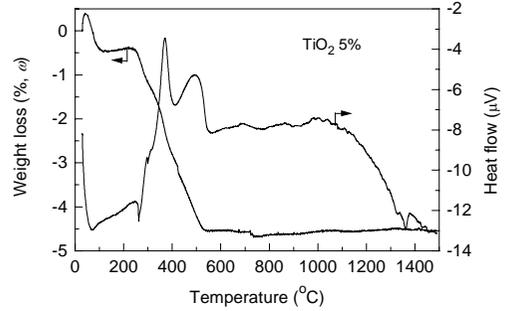


图 3 pH 值对浆料粘度的影响

Fig.3 Effects of pH on the viscosity of slurries

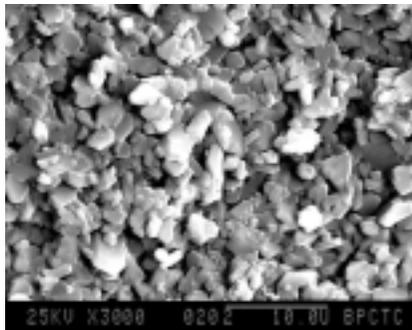
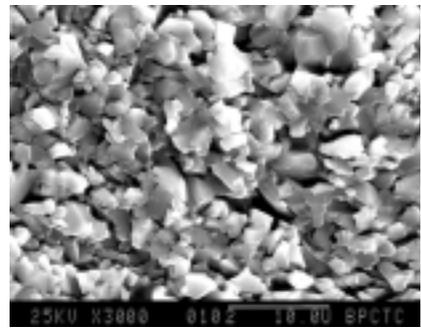
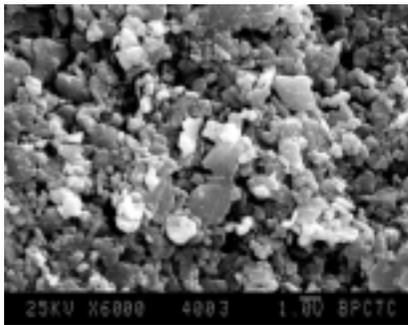
图 4 Al₂O₃ 陶瓷坯体 TGA-DTA 图Fig.4 TGA-DTA curves of Al₂O₃ green body

3.2 Al₂O₃ 生坯热重分析

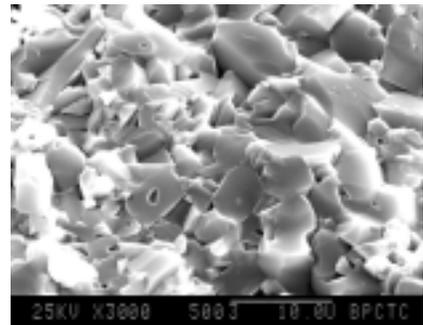
图 4 为由差热分析仪测得的添加 TiO₂ 5% 的 Al₂O₃ 陶瓷生坯的 TGA-DTA 曲线, 气氛为空气, 升温速率 10°C/min. 从图可见, 在 250~550°C 时出现较大的失重, 且伴随放热峰, 可以判断由有机物的脱除所产生, 此时陶瓷坯体的失重率为 4.5%. 在 1200~1400°C 时, DTA 曲线出现较大的变化, 而 TGA 变化不大, 可以判断, 在 1200°C 后, Al₂O₃ 的晶体内部发生了蠕变, 并向致密化转换.

3.3 Al₂O₃ 烧结体的微观结构

由图 5 的 Al₂O₃ 陶瓷断面 SEM 图像可知, 在 1300°C 烧结后, 添加 1%TiO₂ 形成的晶体颗粒比添加 5% TiO₂ 形成的晶体颗粒小, 所以 TiO₂ 的添加量越大越促进 Al₂O₃ 陶瓷的晶粒生长. 从图 6 可见, 纯 Al₂O₃ 陶瓷在 1600°C 烧结前后, 晶粒由细小转变为不规则的块状晶体. 实验还发现, 添加 1% TiO₂ 的 Al₂O₃ 陶瓷有部分条状大晶粒形成, 而添加 5% TiO₂ 的 Al₂O₃ 陶瓷则形成很多大晶粒.

(a) TiO₂ 1%(b) TiO₂ 5%图 5 1300°C 烧结的 Al₂O₃ SEM 图像Fig.5 The SEM micrographs of Al₂O₃ with addition of TiO₂ sintered in air at 1300°C

(a) Green body



(b) Sintered in air at 1600°C

图 6 1600°C 烧结前后 Al₂O₃ SEM 图像Fig.6 The SEM micrographs for Al₂O₃ green body and sintered in air at 1600°C

3.4 添加 TiO₂ 对 Al₂O₃ 烧结密度的影响

TiO₂ 作为一种陶瓷烧结助剂, 它的添加对 Al₂O₃ 的烧结致密化温度以及致密程度有着很大的影响, 如表 1 所示, 在 1300°C 下, 添加 1% 的 TiO₂ 就可以使烧结密度达到理论密度的 84.8%, 比纯 Al₂O₃ 的烧结密度高出 31%, 当添加 TiO₂ 达到 5% 时, 烧结密度可以达到理论密度的 97%. 在 1600°C 烧结后, 添加 1%, 3% 和 5% TiO₂ 都使最终的烧结密度大于未添加烧结助剂的 Al₂O₃ 陶瓷的密度. 所以, 添加 TiO₂ 可以大大降低 Al₂O₃ 陶瓷的烧结温度, 并可以使 Al₂O₃ 无压烧结密度提高.

表 1 TiO₂ 烧结助剂对 Al₂O₃ 陶瓷相对烧结密度的影响

Table 1 Effect of TiO₂ added in Al₂O₃ on relative sintering density (%)

TiO ₂ (%)	0	1	3	5	7
1300°C	53.8	84.8	94.0	97.0	93.3
1600°C	94.7	96.7	95.5	96.0	94.0

4 结论

(1) 分散剂对 Al₂O₃ 凝胶注模成型有很重要的作用, 当 Al₂O₃ 浆料的固含量为 58%(φ), pH 为 9, 分散剂为 A-6114、添加量为 12.3 g/L 时, 得到的浆料的粘度最低.

(2) 添加烧结助剂 TiO₂ 5% 可以大大降低 Al₂O₃ 陶瓷烧结致密化的温度, 在 1300°C 时, 常压下的烧结密度即可以达到理论密度的 97%.

参考文献:

- [1] Omatete O O, Janney M A, Sterehlow R A. Gelcasting — A New Ceramic Forming Process [J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(10): 1641–1649.
- [2] Young A C, Omatete O O. Gelcasting of Alumina [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(3): 612–618.
- [3] Omatete O O, Janney M A, Nunn S D. Gelcasting: From Laboratory Development Toward Industrial Production [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 1997, 17: 407–413.
- [4] Novich B E, Sundback C A, Adams R W. Quickset Injection Molding of High Performance Ceramics [J]. Ceram. Trans., 1992, 26: 157–164.
- [5] Prabhakaran K, Pavithran C. Gelcasting of Alumina Using Urea-formaldehyde — I. Preparation of Concentrated Aqueous Slurries by Particle Treatment with Hydrolysed Aluminium [J]. Ceramics International, 2000, 26: 63–66.
- [6] Prabhakaran K, Pavithran C. Gelcasting of Alumina Using Urea-formaldehyde — II. Gelation and Ceramic Forming [J]. Ceramics International, 2000, 26: 67–71.
- [7] XUE L A, CHEN I W. Low-temperature Sintering of Alumina with Liquid-forming Additives [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(8): 2011–2013.
- [8] XUE L A. Effect of Liquid-forming Additives on Low-temperature Superplastic Deformation of Alumina [J]. J. Mater. Sci. Letters., 1992, 11: 1395–1397.
- [9] ZENG Yu-ping, JIANG Dong-liang, Greil P. Tape Casting of Aqueous Al₂O₃ Slurries [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, 20: 1691–1697.

Gelcasting of Al₂O₃ with TiO₂ Added: The Effects of Sintering Aid and Dispersant

WU Zhen-jiang, ZANG Li-kun, CHEN Yun-fa, XIE Yu-sheng

(Inst. Chem. Metall., Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The gelcasting of Al₂O₃ was accomplished by means of the gelling reaction of monofunctional acrylamine and bifunctional *N,N'*-methylenebisacrylamide. The effects of dispersant concentration, pH value and agitation time on the viscosity of the slurries were investigated. In this process, TiO₂ was used as the sintering aid, and its effects on the densification and quality of obtained ceramics were observed. The results show that 97% of the relative density was achieved by ambient pressure sintering at 1300°C when 5% TiO₂ was added into ceramics.

Key words: Al₂O₃; gelcasting; disperant; TiO₂; slurry; viscosity