

pH 值对凝胶注模氧化铝陶瓷料浆性能的影响

仝建峰, 陈大明

(北京航空材料研究院 先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 重点研究了在低粘度, 高固相体积分数的氧化铝浓悬浮体制备过程中, 料浆的 pH 值对料浆性能的影响。结果表明: 当 pH 值达到 5 左右时, Al_2O_3 颗粒在水中的 Zeta 电位等于 0, 此时, 料浆的粘度最大, 分散效果最差。当 pH 值达到 9 时, Zeta 电位的绝对值达到最大, 此时料浆的悬浮稳定性最佳。

关键词: 凝胶注模; 氧化铝; 料浆

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2003)01-0050-03

陶瓷的凝胶注模成型工艺是 1990 年美国橡树岭国家重点实验室的 Mark A. Janney 教授等人首先发明的。首先发明的是非水系凝胶注 (Nonaqueous gelcasting), 随后作为一种改进, 又发明了水基凝胶注 (aqueous gelcasting)^[1~7]。其构想是将高分子化学单体聚合的思路引入到陶瓷材料的成型工艺中, 通过制备低粘度, 高固相体积分数的 ($\geq 50\text{vol}\%$) 陶瓷浓悬浮体, 在催化剂和引发剂作用下, 通过有机单体的原位聚合反应, 形成坚固的具有交叉链结构的聚合溶剂凝胶, 可净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件, 从而获得高密度、高强度, 高均匀性的陶瓷坯体。然后经过脱模、干燥、烧除有机结合剂并最终烧结。即得到所需的陶瓷零件。该工艺与其它胶态成型工艺的相同点是都需要制备低粘度, 高固相体积分数的浓悬浮体, 不同点在于浓悬浮体的凝固方式不同, 这将导致最终陶瓷坯体性能的差异。凝胶注模成型工艺的关键步骤是如何配制高固相体积分数的流动性良好的料浆^[8~13]。影响陶瓷料浆性能的因素很多, 本文重点研究了 pH 值对凝胶注氧化铝陶瓷料浆性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料

本实验选用的氧化铝粉末的纯度为 99.8%, 粒度(D50)为: $2\mu\text{m}$, 分散剂为 JA281, 有机单体为丙烯酰胺 (AM), 交联剂为 N,N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAM), 引发剂为过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 催

化剂为 N,N,N',N'-四甲基乙二胺 (TEMED)。

1.2 实验方法

将不同粒度的 Al_2O_3 粉体按照 55vol% 固体体积分数来配料, 加入适量分散剂后放入球磨罐中进行球磨混合, 最终制成料浆。采用氨水来调节料浆的酸碱度。料浆的 pH 值采用北京分析仪器厂生产的 25 型酸度计测定。Zeta 电位采用英国 MALVERN 公司 ZETA-SIZER4 测量。用 NDJ-1 型旋转粘度计测量悬浮体的粘度。

2 实验结果及分析

2.1 pH 值对 Al_2O_3 颗粒 Zeta 电位的影响

在水基陶瓷料浆中, 固体颗粒表面上的官能团为了达到电价平衡, 会吸附与之相反电性的离子, 因此, 固体颗粒表面呈现出各种各样的特性。氧化铝陶瓷料浆的稳定性与它在水中的电性质有关, Zeta 电位是粒子表面和电极之间的剪切平面势, 反映了界面特性, 并且表示了料浆中陶瓷颗粒表面净电荷势。当其它因素存在时, 介质中粒子的类表面电荷之间的静电斥力的增加而导致较高的电势, 从而使得陶瓷颗粒在水中获得良好的分散。图 1 为不同粒度 Al_2O_3 颗粒的 Zeta 电位随 pH 的变化规律。

从图 1 中可以看出, 不同粒度 Al_2O_3 颗粒的 Zeta 电位值随 pH 的变化规律是一致的, 不同点在于, 颗粒粒径越小, 其对应的零电位值 (即等电点) 减小。当氧化铝粉末粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 时, 它对应的零电位值为 5.0; 当颗粒粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 时, 它对应的零电位值为 5.3; 当颗粒粒径为 $3.8\mu\text{m}$ 时, 它对应的零电位值为 5.4; 当颗粒粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 时, 它对应的零电位值为 5.7。当 pH 值达 9 时, 其 Zeta 电位绝对值达到最大, 而且颗粒粒径越小, pH

收稿日期: 2002-08-23; 修订日期: 2003-01-06

作者简介: 仝建峰 (1972-), 男, 博士。

E-mail: broadtj@ sina.com

= 9 对应的 Zeta 值越大。其中,当颗粒粒径为 1.0 μm 时,它对应的最大 Zeta 电位的绝对值为 39;当颗粒粒径为 2.5 μm 时,它对应的最大 Zeta 电位的绝对值为 32;当颗粒粒径为 3.8 μm 时,它对应的最大 Zeta 电位的绝对值为 29;当颗粒粒径为 5.2 μm 时,它对应的最大 Zeta 电位的绝对值为 26。即颗粒的粒径对其最大 Zeta 的绝对值是有一定影响的。由于同一种溶液中粒子带有同种电荷,粒子周围双电层中存在的斥力会阻碍粒子的充分接近。最大 Zeta 电位的绝对值越高,颗粒的悬浮性越好,从而料浆的稳定性越好。反之,Zeta 电位值越低,料浆的稳定性越差。

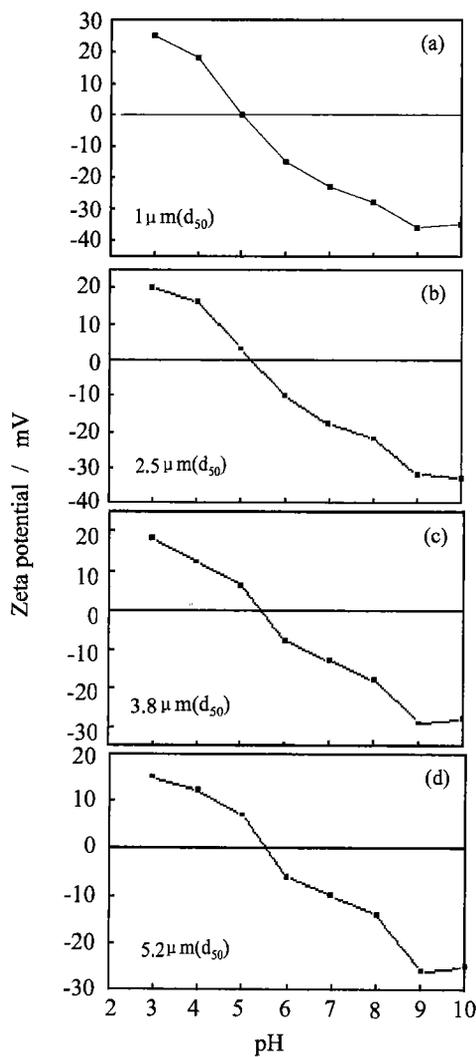


图 1 不同粒度 Al_2O_3 颗粒的 Zeta 电位随 pH 的变化
Fig. 1 The relationship between Zeta and pH for different granularity

2.2 pH 值对料浆稳定性的影响

当陶瓷粉末在液态介质中分散时,粒子受到

各种力的作用,如重力,与液态介质之间的作用力,粒子自身的布朗运动等等。假定其它力可以忽略不计或者固定不变,则陶瓷粒子在重力作用下趋向于沉降。通过沉降高度或沉降百分数与时间的关系来表征粒子的沉降速度,可以反应料浆的稳定性和分散性。图 2 给出了不同粒度的 Al_2O_3 料浆的沉积百分数随着 pH 值的变化规律(分散剂含量一定,为固相重量的 1.5%):随着 pH 值的升高,料浆的沉积体积百分数首先增加,当达到等电点时,沉积体积百分数最大,随着 pH 值继续增加,料浆的沉积体积百分数开始减少,当达到 pH = 9 时,沉积体积百分数最小,当 pH 值达到 9 以上时,沉积体积百分数又逐渐上升。

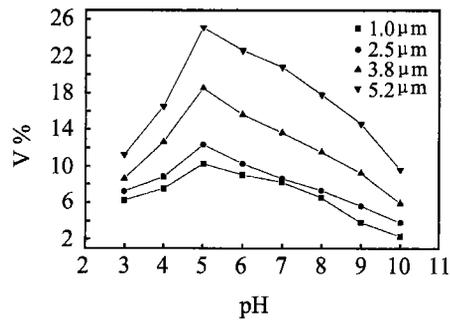


图 2 不同粒度的 Al_2O_3 料浆的沉积百分数随着 pH 值的变化规律

Fig. 2 The relationship between sediment percent and pH for different granularity of alumina

2.3 pH 值对料浆粘度的影响

从图 1 和 2 可以看出,pH 值对料浆颗粒表面的 Zeta 电位的影响是很大的,其等电点约在 pH 值为 5 左右。pH 值在此值附近时,颗粒的表面电位很低,静电斥力很小。根据 DLVO 理论^[14],颗粒间范德华力的作用使得颗粒呈团聚状态,料浆的稳定性差,因而料浆的沉积体积较大,反映在料浆的流变学特性上则是粘度较高,且随着剪切速率的增加而急剧下降,这种远远偏离牛顿型流体的流变性正是料浆中颗粒呈团聚状态的特征。随着 pH 值的增加,颗粒表面的电位随着增加。当 pH 值达到 9 左右时,其表面 Zeta 电位值达到最大值,此时颗粒间的静电作用最强,料浆处于相对稳定状态。料浆的粘度与 pH 值的关系如图 3 所示(料浆的固体分数为 55%,颗粒粒径为 2.5 μm ,剪切速率为 30r/min)。

3 结论

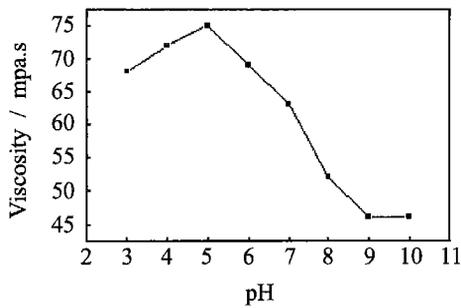


图 3 料浆的粘度与 pH 值的关系
Fig. 3 The relationship between the velocity and pH of slurry

(1) Al_2O_3 颗粒在水中随着 pH 值的增加 Zeta 由正变负, 并且随着 pH 值升高负值最大, 当 pH 值达到 9 左右时, Zeta 电位的绝对值达到最大, 此时料浆得分散性最佳。

(2) 当料浆 pH 值达到 9 时, 静置一定时间后沉积体积百分数最小, 说明该条件下, 料浆的悬浮稳定性最好。

(3) 在等电点附近料浆的粘度最大, 在 Zeta 绝对值达到最大时, 料浆粘度最低。

参考文献:

- [1] JANNEY MARK A, OMETETE Ogbemi O. Gelcasting of ceramic powders. [P] U. S. Patent (1992), Patent Number 5145908.
- [2] OMETETE O O, JANNEY Mark A, STREHLOW R A. Gelcasting-A New Ceramic Forming Process[J]. Ceram. Bull., 1991(70)10:1641-1647.
- [3] JANNEY MARK A. Method for molding ceramic powders[P]. U. S. Patent (1990), Patent Number :4894194.
- [4] LANG, VALAMAKANNI Frederick F, BHASKER V. Method of preparing dense ceramic product[P]. U. S. Patent (1991), Patent Number 5188780.
- [5] TIEGS Terry N., WITTMER Dale E. Method of preparing a high solids content, low viscosity ceramic slurry[P]. U. S. Patent (1994), Patent Number 5456877.
- [6] GAUCKLER Ludwig J, GRAULE Thomas. Method for forming green ceramics[P]. U. S. Patent (1996), Patent Number 5788891.
- [7] 陈大明, 李斌太, 杜林虎, 等. 一种薄型氧化铝陶瓷坯片的成型方法及专用模具[P]. 中国发明专利, 申请号: 01104148.
- [8] 陈大明. 氧化铝陶瓷基片的水基注凝法低成本制备技术[J]. 材料导报, 2000, 3: 35-39.
- [9] MORISSETTE Sherry L, CARISEY T, WERTH A L. Morissette, Chemorheology of Aqueous-Based Alumina-Poly(rinyl alcohol) Gelcasting Suspensions, J. Am. Ceram. Soc., 1999(82)3: 521-528.
- [10] YANEZ Josep H A, BASKM D M, ZIMMERMAN U H, et al. Shear modulus and yield stress measurement of attractive alumina particle networks in aqueous slurries, J Am Ceram Soc, 1996 (79) 11: 2917-2924.
- [11] PIRMIN C. Hidber, MARIA I, KIGGANS P, et al. Citric acid-A dispersant for aqueous alumina suspensions. J Am Ceram Soc, 1996 (79) 7: 1857-1867.
- [12] 陈大明, 李斌太, 赵家培, 等. 陶瓷的凝胶铸成型工艺的研究[A]. 第九届全国特种陶瓷学术年会论文集[C]. 1996, 泰安: 793-797.
- [13] 高家化, 沈志坚, 丁子上. 陶瓷材料的凝胶铸成型方法[J]. 硅酸盐通报, 1993(6): 42-45.
- [14] [英] BARNES H A, HUTTON J F, WALTERS K. 吴大诚, 古大冶等译校. 流变学导引[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.

pH effect on the performance of Alumina ceramic slurry for gelcasting

TONG Jian-feng, CHEN Da-ming

(The national Key Laboratory of Advanced Composite Materials, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The effects of pH on the performance of ceramic slurry during preparing aqueous alumina concentrated suspension with low viscosity and high solids volume loading are studied. The results shows : the Zeta potential is zero when pH of slurry is about 5, which the viscosity of slurry is densest and dispersed effect is worst. However, The Zeta potential is biggest when pH of slurry is about 9, which stability of alumina in suspension is best.

Key words: gelcasting; alumina; slurry