

科研与开发

固相含量对淀粉原位凝固成型氧化铝陶瓷 工艺中浆料流变性能及坯体性能的影响

宋贤良^{1,2}, 陈玲², 叶建东³

(1. 华南农业大学食品学院, 广东 广州 510640; 2. 华南理工大学轻化工研究所, 广东 广州 510640;
3. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘要:探讨了固相含量对淀粉-Al₂O₃ 悬浮浆料的流变特性、固化行为、成型坯体显微结构和性能的影响。通过酯化淀粉原位凝固成型工艺可成型出结构完好、致密度较高的陶瓷坯体。研究表明浆料表观黏度随固相含量的增加而增加, 但即使是固相体积分数为 58% 的高浓悬浮浆料, 表观黏度仍小于 1 mPa·s, 易于注模; 随固相含量的增加, 坯体的线收缩率和干燥强度下降, 而坯体的相对密度不断增加; 固相含量对坯体的微观结构和气孔分布也有显著影响。

关键词: 酯化淀粉; 原位凝固成型; 固相含量; 流变特性

中图分类号: TQ174.758.11

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)01-0030-03

Effects of dispersant amount on rheological property of suspension and characteristics of green body in alumina ceramic forming by esterified starch in-situ consolidation

SONG Xian-liang^{1,2}, CHEN Ling², YE Jian-dong³

(1. College of Food Engineering, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China;

2. Institute of Light Industry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

3. College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The effects of solid volume loading on the rheological behavior and consolidation of alumina suspensions containing esterified starch and the microstructure and properties of the so-formed green bodies are studied. The ceramic green bodies with flawless structure and high relative density were formed by the in-situ consolidation with esterified starch. The results indicate that the apparent viscosity of suspensions increases with the increment of solid volume loading, but even for dense suspension with 58% of volume fraction, the apparent viscosity is less than 1 mPa·s and it is easier to cast. The linear shrinkage and dry strength of green bodies decreases and the relative density increases with the increasing of solid volume loading. The solid volume loading has obvious effect on the microstructure and pore size distribution of bodies.

Key words: esterified starch; in-situ consolidation forming; solid volume loading; rheological property

高性能陶瓷材料由于具有轻质、高强度、耐高温、抗腐蚀等优良性能受到各个领域青睐, 但又由于其硬脆而难以加工成所需的形状, 限制了其广泛应用, 因此发展能大大减少后加工的净尺寸成型技术是促进陶瓷材料实用化和产业化的重要手段之一。凝胶注模成型^[1-2]、直接凝固注模成型^[3]、胶态振动注模成型^[4]、温度诱导絮凝成型^[5]、高分子多糖凝胶注模成型^[6]等就是能够满足近净尺寸原位成型的一些新的胶态成型技术, 与干法成型相比, 胶态成型具有容易控制粉体的团聚及杂质含量, 减少坯体缺陷, 并可制备各种复杂形状的陶瓷部件等诸多优点。

淀粉原位凝固成型工艺是一种新型的胶态成型技术, 它主要利用淀粉大分子受热吸水膨胀及糊化的凝胶化过程来实现陶瓷浆料的原位固化, 因此该工艺可在室温注模, 操作简单方便, 同时淀粉是廉价、可再生的, 其修饰改性后的产物更是纷繁复杂, 这更提供了多样的选择。

笔者详细考察了固相含量对淀粉原位凝固成型工艺的影响, 探讨了在不同固相含量下, 淀粉-Al₂O₃ 陶瓷浆料的流变特性, 及凝固成型后素坯的线收缩率、相对密度、坯体强度、气孔分布、断面微观结构的变化规律。

收稿日期: 2004-09-23

基金项目: 武器装备预研基金(51412020401JW1601)资助项目

作者简介: 宋贤良(1969-), 男, 博士, 讲师, 主要从事天然高分子功能化研究, songxl2000@163.com。

1 实验

1.1 实验原料

α - Al_2O_3 微粉,纯度 99.9%,平均粒径为 2.47 μm ,河南鑫源陶瓷材料有限公司;酯化淀粉,取代度(DS)为 0.015,水分(质量分数)13.6%,自制;分散剂 9020,固相含量为 40%(体积分数,下同),上海长风化工厂。

1.2 分析方法

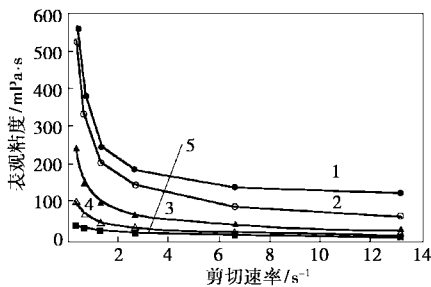
Al_2O_3 陶瓷浆料的黏度及流动特性采用美国 LVTDV-1 型 Brookfield 旋转黏度计测定;用阿基米德浸入法测定干燥后坯体的密度;采用三点弯曲法测量干坯强度,试样尺寸为 10 mm × 20 mm × 70 mm,仪器为日本岛津的 AG-1 万能电子拉力试验机;采用压汞法测量成型坯体内孔隙尺寸分布,仪器为美国 Quantachrome 的压汞仪;用日立 S-510 型扫描电子显微镜观察坯体的断面显微结构。

1.3 浆料制备及凝固成型

将分散剂 9020、酯化淀粉(添加量为 Al_2O_3 质量的 1%) 和 Al_2O_3 粉料等原料计量后,球磨混合 12 h,制成体积分数为 50% 的悬浮浆料,最终悬浮体的 pH 值保持在 9.0 左右。此悬浮浆料通过振荡真空除泡后注入无孔模具内,80℃ 下保温 1 h 即可脱模,脱模后的坯体在 120℃ 的烘箱中干燥 12 h 后,进行坯体性能测试。

2 结果与讨论

2.1 固相含量对浆料流变特性的影响

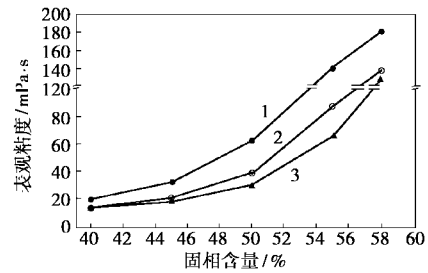


固相含量:1—58%;2—55%;3—50%;4—45%;5—40%

图1 不同固相含量 Al_2O_3 浆料的表观黏度与剪切速率的关系

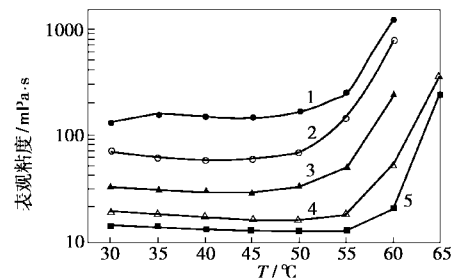
从图 1 可看出,在整个固相含量范围内,随剪切速率的增加,表观黏度不断下降,呈现剪切稀化的流变行为,浆料的流动性好,易于注模。当剪切速率较低时,黏度下降很快,剪切速率较高时,黏度下降平缓。因为剪切速率较小时,切力小,颗粒间以静电斥

力为主;随剪切速率增大,切力增大,使颗粒相互靠近,但由于颗粒间排斥势能的相互作用,使颗粒间产生较大的斥力,因而黏度下降缓慢^[7]。图 2 为 Al_2O_3 浆料黏度随固相含量变化的关系曲线,随固相含量增加,浆料黏度不断增加,特别在高固相含量时,黏度上升很快。因为固相含量越高,颗粒之间的距离将大大减小,相互作用加强,颗粒的移动变得更加困难,黏度也就相应增大。



剪切速率:1—2.6 s⁻¹;2—6.6 s⁻¹;3—13.2 s⁻¹

图2 Al_2O_3 浆料黏度与固相含量的关系



固相含量:1—58%;2—55%;3—50%;4—45%;5—40%

图3 不同固相含量 Al_2O_3 浆料的表观黏度与温度的关系

图 3 是不同固相含量 Al_2O_3 浆料的表观黏度随温度变化的关系曲线,从中可看出,浆料的固相含量越低,则黏度上升时的温度越高,对于固相含量为 40% 的 Al_2O_3 浆料,当加热升温至 55℃ 时黏度开始上升,温度达到 60℃ 时,浆料黏度才快速增加。随着固相含量的增大,浆料黏度升高时的温度则减小。实际上,陶瓷浆料黏度开始上升的温度只在一定范围内变化,这与体系中淀粉颗粒受热膨胀的温度有直接关系。因为不同固相含量的 Al_2O_3 浆料中分散剂的量是一定的,当固相含量越低时,在一定质量的 Al_2O_3 粉料中分散剂的质量分数越高,因此低固相含量的陶瓷浆料体系中淀粉颗粒可以吸附足够的分散剂分子,使其自身的吸水膨胀及糊化受到抑制;而且固相含量较低时, Al_2O_3 颗粒之间的距离较大,若淀粉颗粒的膨胀度较小,整个浆料体系在宏观上

表现出黏度不会有太大变化;而在高固相含量下,颗粒间的距离较小,相互作用加强,淀粉颗粒受分散剂的抑制作用较小,因此在较低的温度下,浆料的黏度就开始升高。

2.2 固相含量对坯体性能的影响

2.2.1 对坯体线收缩率和相对密度的影响

由图 4、图 5 可知,随固相含量的增加,干燥后素坯的线收缩率不断下降,而坯体的相对密度(指坯体密度与 Al_2O_3 的固有密度之比)不断增大。当固相含量大于 50% 时,陶瓷浆料成型坯体的干燥线收缩率小于 2.2%,当体积分数达到 58%,素坯的线收缩率仅为 1.0%,而相对密度可达 57%;当浆料的固相含量小于 50% 时,干燥后素坯的线收缩率明显增大,如固相含量为 40% 的浆料,成型后素坯的线收缩率高达 4.0%,而相对密度仍然在 51% 以上,这显然与其较大的干燥收缩有关。但是过大的干燥收缩容易引起陶瓷坯体变形和开裂,造成坯体缺陷,因此浆料的固相含量应控制在 50% 以上。

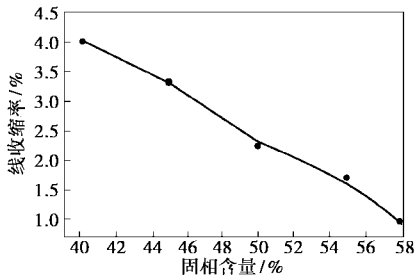


图 4 素坯线收缩率与固相含量的关系

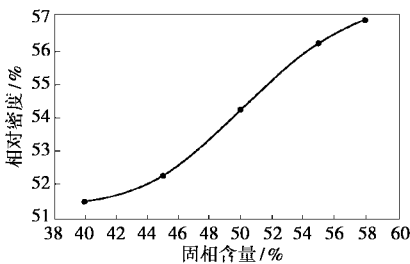


图 5 素坯相对密度与固相含量的关系

2.2.2 对坯体强度及孔径分布的影响

图 6 为素坯干燥强度随固相含量变化的关系曲线,可见随固相含量的提高坯体强度呈下降趋势,这与传统成型方法获得的坯体强度随坯体密度的增加而增加的规律恰好相反,这主要是由于浆料中有机物(酯化淀粉和聚电解质分散剂)的含量不变,随固相含量的增加,颗粒比表面积增加,有机物在颗粒表面吸附量减少,形成的凝胶化网络也比较疏松,致使坯体强度下降。

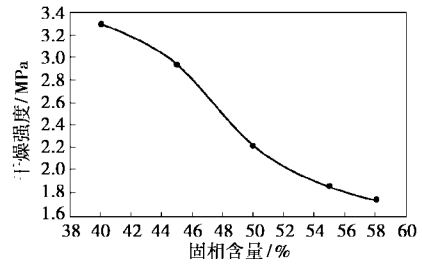
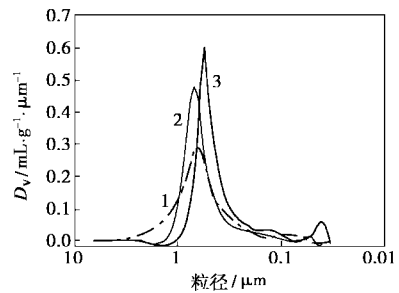


图 6 素坯干燥强度随固相含量的变化

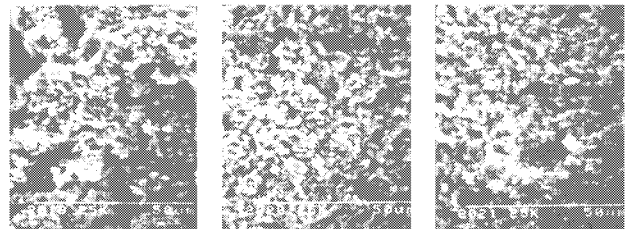


固相含量:1—40%;2—50%;3—58%

图 7 不同固相含量下素坯的气孔尺寸分布

坯体气孔分布是衡量坯体均匀性的一个重要指标。从图 7 可看出,酯化淀粉凝固成型的 Al_2O_3 素坯气孔分布均匀,且为较窄的单峰分布。而一些传统的成型方法,像注射成型、等静压成型和注浆成型得到的坯体气孔分布较宽,且为多峰或双峰分布^[8]。表明通过酯化淀粉原位凝固成型可得到气孔分布均匀性好的陶瓷坯体。由图 7 还可看出,固相含量越低,气孔分布范围变宽,孔径增大;固相含量越高,气孔分布范围越窄,孔径也越小,说明固相含量对成型后素坯的气孔分布有明显影响。

2.2.3 对坯体断面显微结构的影响



(a)浆料固相含量 45% (b)浆料固相含量 50% (c)浆料固相含量 55%

图 8 不同固相含量时坯体断面显微照片

图 8 分别是在酯化淀粉和分散剂用量一定的条件下,不同固相含量的 Al_2O_3 浆料成型出的素坯经脱脂后断面显微结构。可看出当固相含量为 40% 时,坯体断面粗糙,表面有许多大小不等的孔洞,

(下转第 34 页)

mmol)于搅拌下滴加到氨水(250 mL,质量分数 28%)中。反应混合物于 25℃搅拌 72 h。减压蒸去溶剂,剩余物以甲醇重结晶得到产物(2)(15.2 g,81%)。产物熔点 190~192℃;IR, ν_{\max} : 3 400, 3 300, 3 200, 1 660 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d₆/D₂O), δ : 3.90(d, $J = 3.3\text{Hz}$, 1H, CH), 4.10(d, $J = 3.3\text{Hz}$, 1H, CH), 7.20~7.40(m, 5H, Ph)。

1.3.3 赤型-N-苯甲酰基-3-苯基异丝氨酸甲酯(3)的合成

对甲苯磺酸 4.75 g(25 mmol)和赤型-3-苯基异丝氨酸酰胺 1.8 g(10 mmol)加入到 100 mL 无水甲醇中,回流 24 h 后蒸去溶剂,分别按以下 2 种方法进行处理。

方法一:将剩余物悬浮于 100 mL CHCl_3 中,滴加 7.2 g(70 mmol)三乙胺。所得混合物在室温搅拌 0.5 h,向其中滴加苯甲酰氯(1.4 g, 10 mmol)的 CHCl_3 (10 mL)溶液,搅拌过夜。所得混合物先后以稀盐酸和饱和 NaHCO_3 溶液洗涤, MgSO_4 干燥。去溶剂,剩余物以 CHCl_3 重结晶得无色晶体(3)(2.3 g, 77%)。

方法二:将剩余物加到冷至 0℃的 50 mL 饱和

(上接第 32 页)

Al_2O_3 颗粒间的均匀性很差。当固相含量增至 50%和 55%时,所得坯体断面非常平整,陶瓷颗粒间排列紧密,气孔尺寸小且分布均匀。这主要是由于固相含量较低的浆料稳定性差,容易分层所致;其次是当酯化淀粉的用量一定时,改变固相含量,却相对增加了低固相含量浆料中有机物的量,也使得成型后的坯体经脱脂后断面气孔增多。随固相含量增加,浆料的稳定性增强,陶瓷颗粒能够较长时间保持相对稳定和良好分散状态,便于在成型过程中陶瓷颗粒能够密实化堆积,从而能得到具有性能良好的 Al_2O_3 陶瓷坯体。

3 结语

随固相含量增加,淀粉- Al_2O_3 陶瓷浆料黏度不断增加,但即使是 58% 的高浓悬浮浆料,表观黏度仍小于 1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,易于注模。淀粉- Al_2O_3 陶瓷浆料是塑性流体,具有剪切稀化的流变特性,剪切速率一定时,淀粉- Al_2O_3 陶瓷浆料的黏度在一定温度范围内基本不变,当加热升温至一定值时,黏度才开始上升。固含量的变化影响了浆料黏度上升时的温度,

NaHCO_3 溶液中,在剧烈搅拌下向其中滴加苯甲酰氯(1.4 g, 10 mmol),继续在此温度搅拌 3 h。所得混合物抽滤,得无色固体。水层以乙酸乙酯(2×30 mL)萃取, MgSO_4 干燥,去溶剂,得黄色固体。合并所得固体,以 CHCl_3 重结晶得产物(3)(2.4 g, 80%)。产物熔点 132~133℃;IR, ν_{\max} : 3 500, 3 350, 1 725, 1 635, 1 510, 1 435, 1 320, 1 220, 1 100 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ : 2.60(br, 1H, OH), 3.73(s, 3H, CH_3), 4.71(d, $J = 3.6\text{Hz}$, 1H, CHCOO), 5.62(dd, $J = 8.5, 3.5\text{Hz}$, 1H, CHN), 7.18(d, $J = 8.5\text{Hz}$, 1H, NH), 7.25~7.52(m, 8H, Ph), 7.80~7.83(m, 2H, Ph)。

1.3.4 苏型-N-苯甲酰基-3-苯基异丝氨酸甲酯(4)的合成

按文献[10]的方法合成。

1.3.5 苏型-N-苯甲酰基-3-苯基异丝氨酸(5)的合成

在 0℃下向化合物(4)(299 mg, 1 mmol)的四氢呋喃(5 mL)溶液中滴加氢氧化锂(1 mol/L, 2.1 mL)水溶液,所得混合物继续在此温度下搅拌 1 h。反应混合物以乙酸乙酯(10 mL)和水(10 mL)稀释,水层被分开并以乙酸乙酯(10 mL)萃取。合并乙酸乙酯,

固相含量高,浆料黏度上升时的温度低,使得凝固成型时,坯体固化快。

随固相含量的增加,酯化淀粉原位凝固成型坯体的线收缩率和干燥强度下降,而坯体的相对密度不断增加。固相含量较低时,气孔分布范围变宽,孔径增大,断面显微结构差,孔洞增多;当固相含量大于 50%后,坯体微观结构明显改善,气孔分布均匀,孔径小。

参考文献

- [1] Young A C, Omatete O O, Janney M A. [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74: 612-618.
- [2] Zhou L J, Huang Y, Xie Z P. [J]. J Europ Ceram Soc, 2000, 20: 85-90.
- [3] Si W J, Graule T J, Baader F H, et al. [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(5): 1129-1136.
- [4] Regents of the University of California. Method for preparation of dense ceramic products[P]. US 5188780, 1993-02-23.
- [5] Sandvik AB. Method for forming ceramic by temperature induced flocculation[P]. US 5340532, 1994-08-23.
- [6] 宋贤良,陈玲,叶建东. [J]. 硅酸盐通报, 2004, (3): 68-72.
- [7] Kim D J, Kim H, Lee J K. [J]. J Mater Sci, 1998, 33(11): 2931-2935.
- [8] 杨金龙,黄勇,司文捷,等. [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(5): 514-519. ■