

文章编号:1673-0062(2016)02-0098-05

## 凝胶注模成型用锆钛酸铅陶瓷浆料流变特性研究

谢睿<sup>1</sup>, 翟伟<sup>1</sup>, 张莉芸<sup>1</sup>, 吕莎莎<sup>1</sup>, 付涛<sup>1</sup>, 李磊磊<sup>1</sup>, 谢天<sup>2</sup>, 彭国文<sup>1</sup>

(1.南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001;2.南华大学 经济管理学院,湖南 衡阳 421001)

**摘要:**分别采用聚丙烯酸铵和海因环氧树脂为分散剂和凝胶剂,制备锆钛酸铅(PZT)压电陶瓷浆料,研究了分散剂含量、球磨时间、固相含量以及树脂含量等因素对浆料流变性能的影响,结果表明,当分散剂加入量为 0.6%、球磨时间为 24 h 及固相体积含量为 55.0%时,浆料流变特性最佳.浆料粘度随着树脂含量增加而增大,但即使树脂含量高达 25.0%,浆料流动性依然能较好满足浇注成型的需求.

**关键词:**凝胶注模成型;锆钛酸铅;海因环氧树脂;流变性

中图分类号:TM28 文献标识码:B

## Study of the Rheological Properties of the Lead Zirconate Titanate Suspensions for Gelcasting

XIE Rui<sup>1</sup>, ZHAI Wei<sup>1</sup>, ZHANG Li-yun<sup>1</sup>, LV Sha-sha<sup>1</sup>,  
FU Tao<sup>1</sup>, LI Lei-lei<sup>1</sup>, XIE Tian<sup>2</sup>, PENG Guo-wen<sup>1</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.School of Economics and Management, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

**Abstract:** The lead zirconate titanate (PZT) suspensions were prepared using the ammonium polyacrylate and Hydantion epoxy resin as the dispersant and the gelling agent, respectively. The effects of the dispersant concentrations, the milling time, the solid loading and the epoxy resin content on the rheological properties of the PZT suspensions were systematically investigated. The results show that the rheological property of the PZT suspension was the best when the dispersant concentration, the milling time and the solid loading were 0.6%, 24 h and 55.0%, respectively. Although the viscosities of the suspensions increased

收稿日期:2015-12-23

基金项目:国家级大学生创新创业训练计划基金资助项目(201510555004);湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(15B200);南华大学博士科研启动基金资助项目(2014XQD04);国家自然科学基金资助项目(51574152)

作者简介:谢睿(1986-),男,湖南娄底人,南华大学化学化工学院讲师,博士.主要研究方向:功能陶瓷及其器件制备.

with the increase of the epoxy resin content, the fluidity of the suspension even with 25.0% resin was still good for the requirement of the gelcasting process.

**key words:** gelcasting; lead zirconate titanate; hydantion epoxy resin; rheology

压电陶瓷因其优异的压电和热释电性能,已广泛应用于航空航天、电子信息、能源以及医疗等许多领域<sup>[1]</sup>.随着产品小型化及多功能集成化,对压电陶瓷零/部件的需求也逐渐向微型化、精密化及形状复杂化发展,传统干压成型技术已无法满足生产需求.陶瓷胶态成型工艺<sup>[2]</sup>是将陶瓷颗粒均匀分散在溶剂介质中获得高固相含量及低粘度的陶瓷浆料,通过原位固化而近净成型陶瓷坯体的技术.由于该工艺简单,生产成本低,能够近净成型任意形状及密度分布均匀的陶瓷零部件,因此受到广泛关注.

凝胶注模成型(Gelcasting)是上世纪90年代由美国橡树岭国家重点实验室的M.A.Jenny和O.O.Omatete教授发明的一种新颖的胶态成型工艺<sup>[3-4]</sup>.其基本过程是采用球磨方式将陶瓷粉末、有机单体、交联剂以及分散剂等混合均匀获得陶瓷浆料,在引发剂和催化剂的作用下,利用有机单体交联聚合形成三维网络结构,使陶瓷粉末原位固化获得陶瓷生坯.凝胶注模成型关键在于制备低粘度、高固相含量以及分散均匀的陶瓷浆料<sup>[4]</sup>.低粘度浆料有利于模具填充充分,获得高形状精度;高固相含量及均匀性的浆料可减少后续干燥以及烧结过程中尺寸收缩和产品变形,获得高尺寸和形状精度.虽然已有少量文献报道凝胶注模成型技术在铅钛酸铅压电陶瓷中的应用<sup>[5-7]</sup>,但研究主要集中在新型凝胶体系的开发,而浆料中各因素对其流变性能的作用机制的探索还尚未开展.因此,本文将基于海因环氧树脂为凝胶体系的铅钛酸铅凝胶注模成型,系统地开展分散剂、固相含量以及树脂含量等因素对浆料流变性能的影响规律以及作用机制.

## 1 实验步骤

### 1.1 实验原料

实验选用河北保定宏声声学电子器材有限公司生产的铅钛酸铅陶瓷粉末(PZT-5A),平均粒径为0.25  $\mu\text{m}$ .采用聚丙烯酸铵(Disper AG165,40.0%,分子量为2000,深圳海润化工有限公司)作为分散剂.采用海因环氧树脂(MHR154,分子量为182~192,无锡美华化工有限公司)作为凝胶剂.采用正辛醇(99%,国药集团化学试剂有限公司)作为消泡剂.实验中所有溶液的配制均采用去离子水.

### 1.2 实验过程

凝胶注模成型用PZT陶瓷浆料的制备工艺为:将海因环氧树脂、分散剂聚丙烯酸铵、PZT陶瓷粉末与去离子水按照一定比例混合均匀制备得到预混液,加入1~2滴的正辛醇作为消泡剂,球磨一定时间获得待测浆料.

### 1.3 性能测试

采用直径为40 mm的平板旋转流变仪(AR2000 EX,美国TA公司)对浆料流变性能进行表征,测试前预先采用剪切速率为 $100 \text{ s}^{-1}$ 处理1 min,保证浆料初始状态一致,测量选取的剪切速率范围为 $0 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ .采用Zeta电位仪(Zetasizer Nano ZS,英国马尔文公司)对PZT颗粒表面电位进行表征,溶液pH值采用硝酸和氨水进行调节,测试前经超声处理0.5 h.

## 2 结果与讨论

### 2.1 分散剂加入量的影响

图1所示为固相体积含量45.0%、海因环氧树脂含量15.0%,不同分散剂加入量的PZT浆料粘度随剪切速率的变化曲线.当分散剂加入量为0.6% (相对于陶瓷粉体质量)时,PZT浆料粘度达到最小值 $88.2 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  (剪切速率为 $100 \text{ s}^{-1}$ ).当分散剂加入量过高或过低时,浆料粘度均呈现增加趋势.浆料粘度随着分散剂含量增加而呈现先急剧降低再缓慢增加的变化趋势与所用分散剂的分散机制密切相关,本实验中选用的聚丙烯酸铵是静电位阻型分散剂,因此可从以下两方面进行解释.

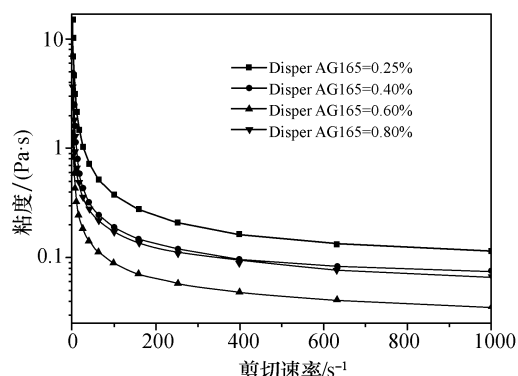


图1 分散剂加入量对浆料粘度的影响

Fig.1 Effect of dispersant concentrations on the viscosities of PZT suspensions

一方面,当分散剂含量过低( $<0.6\%$ )时,电离的聚丙烯酸根离子( $PAA^-$ )不足以包覆 PZT 颗粒表面,颗粒之间空间位阻排斥力较弱,容易形成团聚体;当分散剂含量过高( $>0.6\%$ )时,浆料中过量聚丙烯酸铵的高分子链间相互缠绕且其自身粘度高,因此浆料粘度呈现缓慢增加趋势.另一方面,分散剂含量会影响溶液中 PZT 颗粒表面 Zeta 电位值,如图 2 所示.当分散剂含量为  $0.6\%$  时,Zeta 电位绝对值达到最大值  $36.47\text{ mV}$ ,即颗粒间静电排斥力最大,浆料中团聚体数量减少,被团聚体间隙固定的自由水得以释放,使得自由水含量增加,因此浆料粘度最低.当分散剂含量过低或过高时,因表面吸附的聚丙烯酸根离子浓度较低,或颗粒表面双电层受到溶液中多余的聚丙烯酸根离子的压缩作用<sup>[8]</sup>,Zeta 电位绝对值减小,颗粒间静电排斥力降低,团聚体增加,浆料粘度又呈现增加趋势.

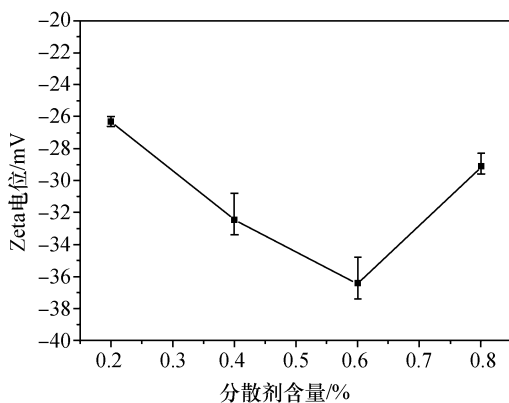


图 2 在  $\text{pH}=8$  的条件下,分散剂含量对  $0.2\%$  PZT 水溶液 zeta 电位的影响曲线

Fig.2 Zeta potential as a function of the dispersant concentrations for  $0.2\%$  PZT aqueous suspension at  $\text{pH}=8$

## 2.2 球磨时间的影响

图 3 所示为固相体积含量  $45.0\%$ 、海因环氧树脂含量  $15.0\%$ 、分散剂含量  $0.6\%$ 、经不同球磨时间得到的 PZT 浆料,其粘度随剪切速率的变化曲线.随着球磨时间增长,浆料大量团聚体中在球磨介质作用下被打散,分散剂能够更好地吸附在颗粒表面,因此粘度不断降低.当球磨时间为  $24\text{ h}$  时,浆料粘度达到最低值.随着球磨时间继续延长,颗粒不断细化,其初始粒径由  $0.9\ \mu\text{m}$  减小至  $0.7\ \mu\text{m}$ (该结果未放在文章中).由于分散在溶液中陶瓷颗粒,其表面通常吸附有一层薄薄的溶剂化层,随着颗粒细化,比表面积增加,其表面吸附

的溶剂水含量也随之增加,使得浆料中自由水含量减少,因此浆料粘度又呈现缓慢增加的趋势.

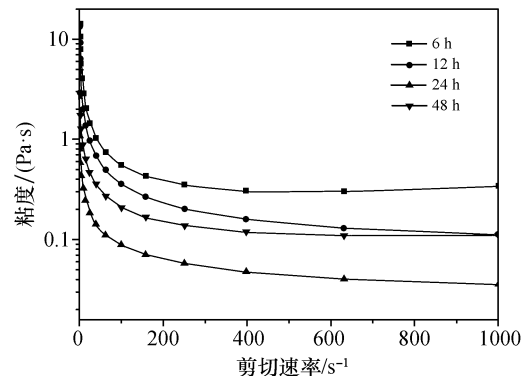


图 3 球磨时间对浆料粘度的影响

Fig.3 Effect of the milling time on viscosities of suspensions

## 2.3 固相含量的影响

图 4 所示为海因环氧树脂含量  $15.0\%$ 、分散剂含量  $0.6\%$ 、不同固相含量的 PZT 浆料粘度和剪切应力随剪切速率的变化曲线.随着固相体积含量由  $45.0\%$  增加至  $57.5\%$ ,浆料粘度由  $88.2\text{ mPa}\cdot\text{s}$  增加至  $4500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

由图 4 可知,浆料粘度和所受剪切应力随着剪切速率增加呈现非线性增加的变化趋势,其流变特性可通过 Ostwald de Waele 模型进行判断<sup>[9]</sup>:

$$\tau = K\gamma^n \quad (1)$$

式中  $\tau$  为浆料所受剪切应力, $K$  为稠度系数, $\gamma$  为剪切速率, $n$  为流体特性指数.表 1 所示为采用上述模型拟合获得的相关参数,当固相体积含量从  $45.0\%$  增加至  $55.0\%$  时,其流体特征指数  $n$  均小于 1,表明浆料均呈现剪切变稀特性,即随着剪切速率增加,浆料粘度和剪切应力先急剧降低然后稳定在某一较低值.浆料这一流变特性有利于凝胶注模成型,当浆料处于静置时,如浆料制备或浇注结束后,此时剪切速率接近零,浆料粘度急剧增加使其稳定性提高,避免因颗粒沉降而引起密度不均匀.当浆料浇注成型时,在外界作用力下处于高剪切速率状态(理论剪切速率可达  $100\text{ s}^{-1}$ ),浆料粘度急剧下降,流动性提高,保证了模具填充充分.但是当固相体积含量继续增加至  $57.5\%$  时,其流体特征指数  $n$  增加至  $4.145$ ,表明此时浆料由剪切变稀向剪切变稠发生转变,即随着剪切速率增加,粘度呈现先急剧降低再增加的变化趋势.这一流变特性在其他高固

相含量的陶瓷体系中也已有报道,产生该现象的原因是随着剪切速率增加,浆料中陶瓷团聚体解聚和颗粒排列有序化程度增高,其粘度也随之降低<sup>[10]</sup>.当剪切速率进一步增加,颗粒动能的提高将导致浆

料中颗粒碰撞时形成团聚体的概率增加,使得原本有序的结构被破坏,逐渐向三维无序的随机结构转变<sup>[11]</sup>,因而粘度反而增加.综上所述,当固相体积含量为 55.0%时,浆料的流变性能最佳.

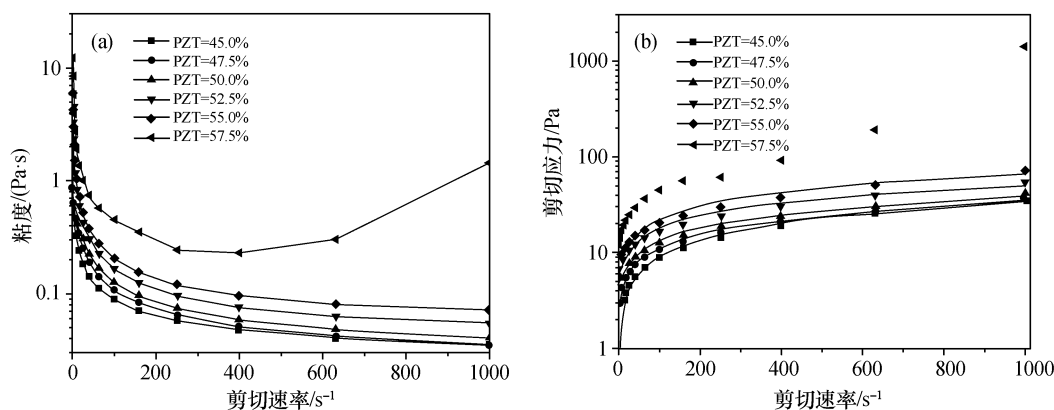


图 4 PZT 浆料粘度随固相含量的变化曲线

Fig.4 Viscosity curves of PZT suspensions at various solid loading

表 1 不同固相含量的 PZT 浆料经 Ostwald de Waele 模型拟合获得的参数

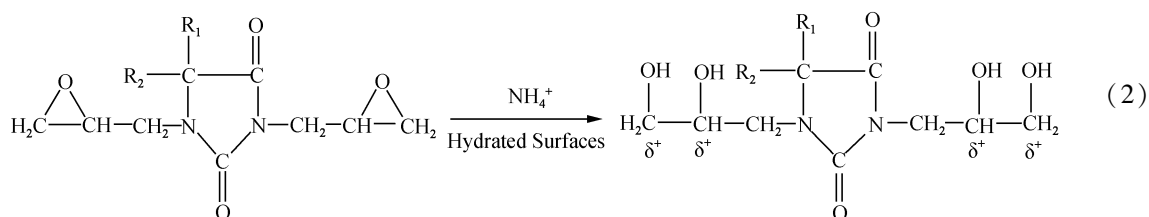
Table 1 Fitting parameters of Ostwald de Waele model for PZT suspensions with different solid loading

	45.0%	47.5%	50.0%	52.5%	55.0%	57.5%
稠度系数 $K/(\text{Pa} \cdot \text{s})$	0.622	1.291	1.652	2.295	2.553	5.27E-10
流体特征指数 $n$	0.581	0.470	0.455	0.446	0.470	4.145
$R^2$	0.992	0.989	0.982	0.972	0.964	0.990

### 2.4 海因环氧树脂添加量的影响

凝胶注模成型中,陶瓷生坯强度主要取决于凝胶剂聚合反应形成的三维空间网络的强度,因此提高树脂含量有利于获得高强度陶瓷生坯,为后续生坯机加工以及具有精细结构陶瓷零部件的制备提供力学基础.图 6 为固相体积含量 55.0%、分散剂含量 0.6%,不同海因环氧树脂含量的 PZT 浆料粘度随剪切速率的变化曲线.随着树脂含量由 15.0% 增加至 25.0% 时,浆料粘度从 205.1 mPa·s 增加至 264.2 mPa·s.浆料粘度的变化与 PZT 陶瓷颗粒之间的经典排斥力变化即颗粒表面净电荷量密切相关.

图 6 所示为海因环氧树脂对浆料中 PZT 颗粒表面 Zeta 电位的影响.随着环氧树脂的引入,PZT 颗粒的等电势点 (IEP) 由  $\text{pH} = 2.19$  增加至  $\text{pH} = 4.73$ ;且在  $\text{pH}$  为 9.0,即浆料初始  $\text{pH}$  值条件下,颗粒表面 Zeta 电位绝对值由 38.3 mV 降低至 30.6 mV.Zeta 电位值降低是由于环氧树脂与聚丙烯酸根离子在颗粒表面协同吸附作用而造成的<sup>[12]</sup>.在碱性环境、铵根离子以及水化陶瓷颗粒表面共同作用下,位于分子链两端的环氧基团处于不稳定的状态,倾向于通过开环形成羟基基团,这一开环反应使得电荷分布发生畸变,在羟基附近形成带正电的偶极子<sup>[12]</sup>,如式(2)所示.



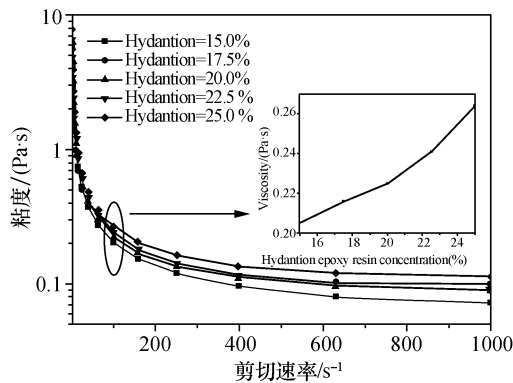


图5 固相体积含量55.0%的PZT浆料粘度随海因环氧树脂含量的变化曲线

Fig.5 Rheological properties of 55.0% PZT suspensions with different Hydantion epoxy resin concentrations

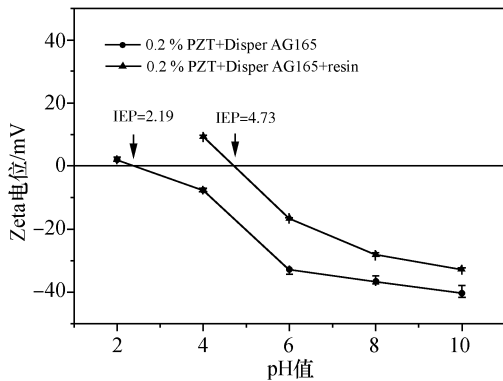


图6 PZT颗粒的zeta电位随pH值变化曲线

Fig.6 Zeta potentials of PZT suspensions as a function of pH value

当环氧树脂通过羟基吸附在陶瓷颗粒表面时,由于带正电的环氧树脂分子与带负电的聚丙烯酸根离子的电中和作用,导致颗粒表面电荷密度降低,颗粒间静电排斥力减弱使得团聚体增加,因此浆料粘度增加。虽然树脂含量的增加导致浆料粘度上升,但是即使在高树脂含量25.0%的条件下,浆料仍具有较好的流动性,能够满足模具浇注成型的要求。

### 3 结论

1)分散剂最佳用量为0.6%,此时PZT颗粒表面完全被聚丙烯酸根离子包覆且其Zeta电位绝对值达到最大36.47 mV,使得浆料的粘度达到最小值88.2 mPa·s。

2)PZT陶瓷浆料固相含量对其流变性能的影响显著,随着固相体积含量由45.0%增加至57.5%,浆料粘度由88.2 mPa·s增加至450.0 mPa·s,且

其流变特性由剪切变稀转变为剪切变稠。

3)随着树脂含量由15.0%增加至25.0%时,浆料粘度从205.1 mPa·s增加至264.2 mPa·s,结合Zeta电位分析可知,浆料粘度增加主要是由于环氧树脂与聚丙烯酸根离子在颗粒表面的协同吸附而使得表面净电荷量降低造成的。

### 参考文献:

- [1] Ye Z G. Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications [M]. England: Woodhead publishing limited, 2008: 1-924.
- [2] 黄勇, 张立明, 杨金龙, 等. 先进陶瓷胶态成型新工艺的研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(2): 129-136.
- [3] Young A C, Omatete O O, Janney M A, et al. Gelcasting of alumina[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(3): 612-618.
- [4] Omatete O O, Janney M A, Nunn S D. Gelcasting: from laboratory development toward industrial production[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17(2-3): 407-413.
- [5] Guo D, Cai K, Nan C, et al. Gelcasting based solid freeform fabrication of piezoelectric ceramic objects[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(6): 383-387.
- [6] Guo D, Cai K, Li L, et al. Application of gelcasting to the fabrication of piezoelectric ceramic parts[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(7): 1131-1137.
- [7] Roy S, Rao B C, Subrahmanyam J. Water-based gelcasting of lead zirconate titanate and evaluation of mechanical properties of the gelcast samples[J]. Scripta Materialia, 2007, 57(9): 817-820.
- [8] Ewais E M, Safari A. Gelation of water-based PZT slurries in the presence of ammonium polyacrylate using agarose [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(16): 3425-3434.
- [9] Luckham P F, Ukeje M A. Effect of particle size distribution on the rheology of dispersed systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 220(2): 347-356.
- [10] Cross M M. Relation between viscoelasticity and shear-thinning behaviour in liquids [J]. Rheologica Acta, 1979, 18(5): 609-614.
- [11] Renger C, Kuschel P, Kristoffersson A, et al. Rheology studies on highly filled nano-zirconia suspensions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(6): 2361-2367.
- [12] Olhero S M, Garcia G L, Button T W, et al. Innovative fabrication of PZT pillar arrays by a colloidal approach [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(5): 1067-1075.