复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 29 卷 第 1 期 2 月 2012 年
Vol. 29 No. 1 February 2012

文章编号：1000-3851(2012)01-0079-06

低毒单体 DMAA 用于 ZrO_2/Al_2O_3 坯体注凝成型

张 超，丘 泰*
（南京工业大学 材料科学与工程学院，南京 210009）

摘 要： 采用低毒的单体 N，N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)制备了氧化锆增韧氧化铝(ZrO_2/Al_2O_3)坯体。讨论了分散剂的用量、ZrO_2/Al_2O_3 浆料的 pH 值、粉体中 ZrO_2 含量、粉体所占浆料的固相体积分数、球磨时间、预混液中 DMAA 的浓度(质量分数)对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。并研究了注凝成型 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的性能和显微结构。结果表明，当浆料 pH 值为 9，分散剂的添加量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%，球磨时间为 6 h，ZrO_2/Al_2O_3 浆料具有最小的黏度。固相体积分数的提高和 DMAA 加入量的增大都会提高 ZrO_2/Al_2O_3 浆料的黏度，ZrO_2 的加入会降低浆料的黏度。用 DMAA 制备得到的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体结构均匀，抗弯强度达到 25 MPa。

关键词： 低毒单体；DMAA；注凝成型；黏度；ZrO_2/Al_2O_3 坯体；抗弯强度
中图分类号： TB332；TQ174.75 **文献标志码：** A

Fabrication of ZrO_2/Al_2O_3 green body through gelcasting process using low-toxicity monomer DMAA

ZHANG Chao, QIU Tai*
(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: ZrO_2/Al_2O_3 green bodies were prepared using a low-toxicity monomer N, N-dimethyl acrylamide (DMAA). The effects of the amount of dispersant, ZrO_2/Al_2O_3 suspensions pH value, ZrO_2 content in ZrO_2/Al_2O_3 powders, solid volume fraction of ZrO_2/Al_2O_3 powders in slurries, ball-milled time and DMAA content (mass fraction) in the premix solution on the viscosity of ZrO_2/Al_2O_3 slurries were discussed. The mechanical properties and microstructure of ZrO_2/Al_2O_3 green body by gelcasting were investigated. The results show that low viscosity ZrO_2/Al_2O_3 suspension was obtained when the suspension pH is 9, the dispersant content is 0.6% of ZrO_2/Al_2O_3 powders (mass ratio), the ball-milled time is 6 h. The viscosity of suspensions increases with increasing solid volume fraction and DMAA content, but decrease with increasing the content of ZrO_2. The resultant green body has uniform structure and the bending strength is as high as 25 MPa.

Keywords: low-toxicity monomer; DMAA; gelcasting; viscosity; ZrO_2/Al_2O_3 green body; bending strength

注凝成型工艺是一种典型的原位成型工艺，其特点是把传统陶瓷成型过程与高分子化学相结合，利用有机物聚合形成的网状凝胶，将胶态体系中的陶瓷颗粒固定起来从而原位成型得到陶瓷素坯，除了干燥过程中存在很小的有机网络收缩应力外，无其他外力作用。它不仅可以利用其有机物原位凝胶化成型的特点制备各种形状复杂的陶瓷制品，而且可利用有机高聚物网络赋予陶瓷坯体高强度和高均匀性[1-3]，这使陶瓷坯体具有很好的可机械加工性，并可在原位成型的基础上通过后加工得到尺寸更为精确的各种陶瓷坯体。目前，Al_2O_3[4-5]、ZrO_2[6]、Si_3N_4[7]等单相陶瓷材料注凝成型的研究已经有较多报道，$Al_2O_3-ZrO_2$ 复相陶瓷的研究较少[8]。传统的丙烯酰胺(AM)体系工艺已经比较成熟，而且 AM 是一种神经毒素，使用时对人体不利，并且造成一定的环境污染，寻求能够替代 AM 的低毒[9]或无毒单体，对于注凝成型技术的推广和工业化有着深远的意义。目前，对于藻酸盐体系的研究较

收到初稿日期： 2010-12-15；**收到修改稿日期：** 2011-04-12；**网络出版时间：** 2011-09-01 10:12:02
网络出版地址： www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20110901.1012.029.html
DOI： CNKI:11-1801/TB.20110901.1012.029
基金项目： 江苏省高校优势学科建设工程资助项目
通讯作者： 丘 泰，教授，主要从事新型陶瓷材料、陶瓷基复合材料的研究 E-mail：qiutai@njut.edu.cn

多[10-11]，但是其坯体强度一般较低。郭文利等[7]用低毒的 N-羟甲基丙烯酰胺体系制备的纳米氮化硅坯体抗弯强度达到 13 MPa，另外，蔡铠等[12]使用低毒水溶性的廉价试剂 2-甲基丙烯酸羟乙酯代替 AM 作为单体，制备氧化铝坯体，素坯强度为 18 MPa，该工艺既避免了丙烯酰胺体系的毒性，又克服了高分子浆料黏度大、素坯强度低等缺点。N，N-二甲基丙烯酰胺(DMAA)是一种毒性较低的单体，以其做增强相所制备的坯体强度高，张涛等[13]用其制备了致密 SiC 陶瓷材料。本文中用其制备了高强度的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体。

1　实验方法

1.1　实验原料

α-Al_2O_3(购于国内某公司)，$d_{50}=0.61\ \mu m$，密度为 3.94 g/cm^3；超细 ZrO_2(购于国内某公司)，$d_{50}=0.19\ \mu m$，密度为 6.02 g/cm^3；盐酸、氨水；分散剂为聚丙烯酸铵，有机单体为 DMAA，交联剂为 MBAM(N，N-亚甲基双丙烯酰胺)，引发剂为过硫酸铵(APS)，分散介质为去离子水。图 1 为 Al_2O_3 和 ZrO_2 原料的电镜照片，图 2 为 Al_2O_3 和 ZrO_2 原料的粒径分布图。

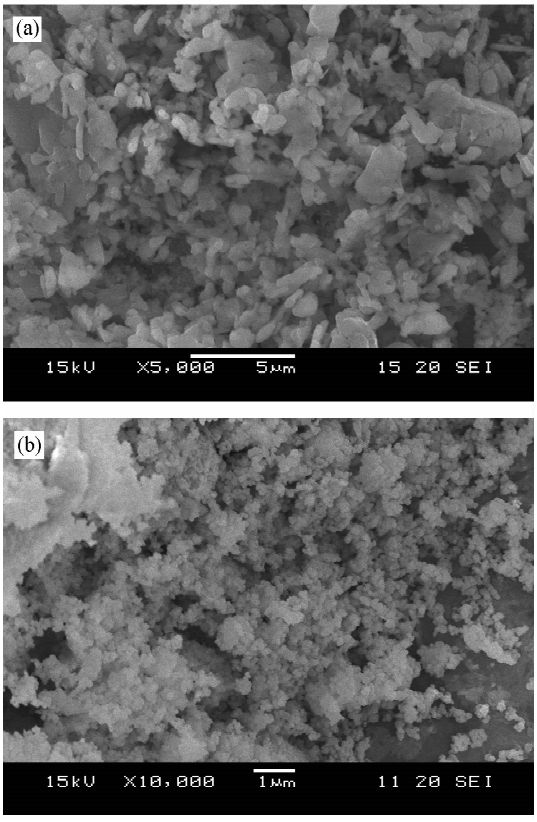

图 1　Al_2O_3(a)和 ZrO_2(b)粉料的 SEM 照片

Fig. 1　SEM photographs of Al_2O_3(a) and ZrO_2(b) powders

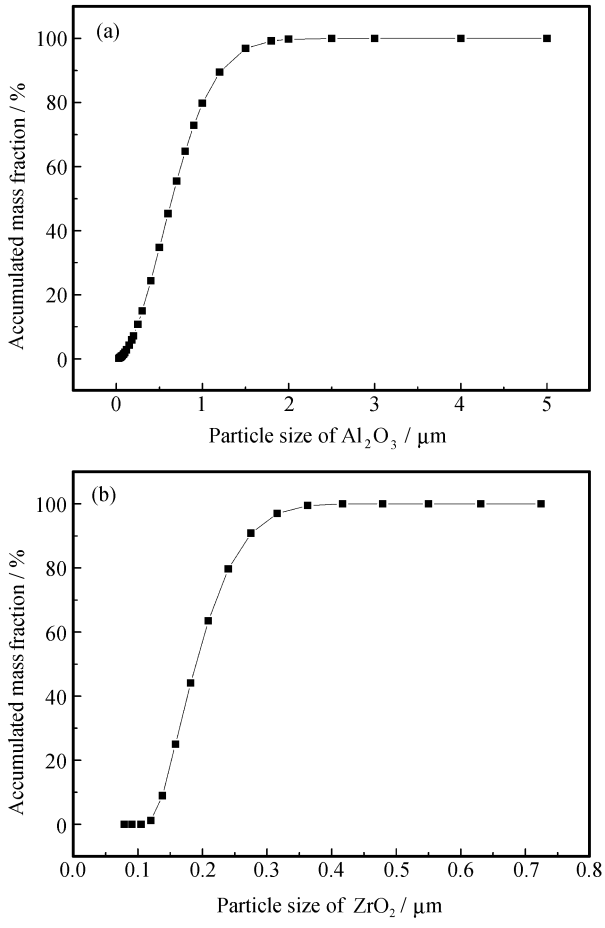

图 2　Al_2O_3(a)和 ZrO_2(b)粉料的粒径分布图

Fig. 2　Particle size distribution of Al_2O_3(a) and ZrO_2(b) powders

1.2　实验过程

在 ZrO_2/Al_2O_3 浆料测试试验中，按照要求把所需药品连同氧化锆球放入尼龙罐中进行球磨，转速为 200 r/min，球料比为 2∶1(质量比)，用氨水或盐酸调节 pH 值。

在成型实验中，把分散剂加入预混液(预混液是 DMAA∶MBAM 质量比为 10∶1 的水溶液)，用氨水调节其 pH 值到 9，然后连同 ZrO_2/Al_2O_3 粉体一起放入尼龙罐中，置于行星磨上进行研磨，转速为 200 r/min，研磨介质为氧化锆球，球料比为 2∶1(质量比)。制备的浆料经 10 min 真空除气，在室温下浇注成 10 mm×10 mm×55 mm 的试条，并在 60 ℃下成型，固化 1 h 后脱模，脱模后置于湿热烘箱干燥 24 h，然后在自然条件下阴干 24 h，再置入烘箱中干燥至恒重。

1.3　性能测试

用 Hydro2000MU(A)激光粒度分析仪测定粉

料粒度分布。

用美国 BROOKFIELD R/S RHEOMETER 型流变仪测量浆料的黏度。

将坯体加工成 3 mm×4 mm×40 mm 的标准试条，用三点弯曲强度法测量其抗弯强度，所用仪器为数显式陶瓷抗折机，其加载速率为 0.5 mm/min。用 Archimedes 法测定坯体的体积密度和气孔率。

用扫描电子显微镜(Model JSM－5900，JEO，Tokyo，Japan)分析坯体形貌。

2　结果与讨论

2.1　高固相体积分数 ZrO_2/Al_2O_3 浆料的制备

2.1.1　分散剂和 pH 值对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

图 3(a)是固相体积分数为 50%、浆料 pH＝9、Al_2O_3∶ZrO_2＝3∶1(质量比)、球磨时间为 4 h 时，分散剂的添加量对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。可以看出当分散剂的添加量较少时，浆料的黏度较大，尤其是在高剪切速率下，发生剪切变稠现象，当分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6% 时，黏度最小，随后随着分散剂加入量的增大，黏度又开始变大。分散剂添加量少，悬浮粒子未能对分散剂形成饱和吸附，静电斥力和位阻作用较小，悬浮体黏度大，分散剂添加量大于其最佳点时，悬浮体中产生过量的电解质，压缩悬浮粒子的扩散层厚度，降低其排斥力，导致浆料的黏度增加。

图 3(b)是固相体积分数为 50%、Al_2O_3∶ZrO_2＝3∶1(质量比)、分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%、球磨时间为 4 h 时，不同浆料的 pH 值对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。可以看出，最佳 pH 值在 9 附近，pH 值小于 9，静电稳定作用没有达到最佳，黏度较大，pH 大于 10，离子强度增加，压缩双电层，黏度变大。

2.1.2　ZrO_2 的加入量和固相体积分数对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

图 4(a)是固相体积分数为 50%、分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%、球磨时间为 4 h、浆料 pH＝9 时，ZrO_2 的加入量(占 ZrO_2/Al_2O_3 粉体的质量分数)对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。可以看出，随着 ZrO_2 的加入量增大，浆料黏度变小，原因可能是 Al_2O_3 的颗粒形状不规则，多呈杆状或棒状，而 ZrO_2 的颗粒形貌接近于球形，这一点可以由前面的电镜照片看出，类球形的粉料更易于分散，得到黏度小的浆料，同时还与粉料的物理化学性质有关。

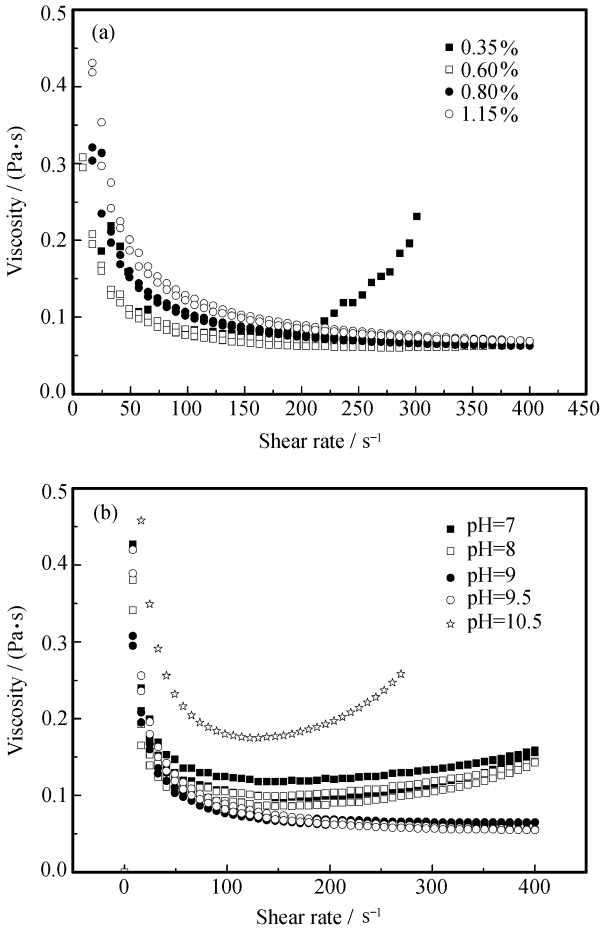

图 3　分散剂质量比和浆料 pH 值对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

Fig. 3　Effect of dispersant mass ratio and slurries pH value on viscosity of ZrO_2/Al_2O_3 slurries

图 4(b)是 ZrO_2/Al_2O_3 浆料 pH＝9、Al_2O_3∶ZrO_2＝3∶1(质量比)、球磨时间为 4 h、分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%时，固相体积分数对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。可以看出，在固相体积分数不大于 50%时，浆料的黏度较小，当固相体积分数超过 50%时，黏度急剧变大，在固相体积分数为 52%时，在高剪切速率下剪切变稠，超过了仪器的量程，这是因为固相体积分数提高，浆料中的自由水变少，导致黏度急剧变大。

2.1.3　球磨时间和单体加入量对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

图 5(a)是固相体积分数为 52%、Al_2O_3∶ZrO_2＝3∶1(质量比)、分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%、ZrO_2/Al_2O_3 浆料 pH＝9 时，球

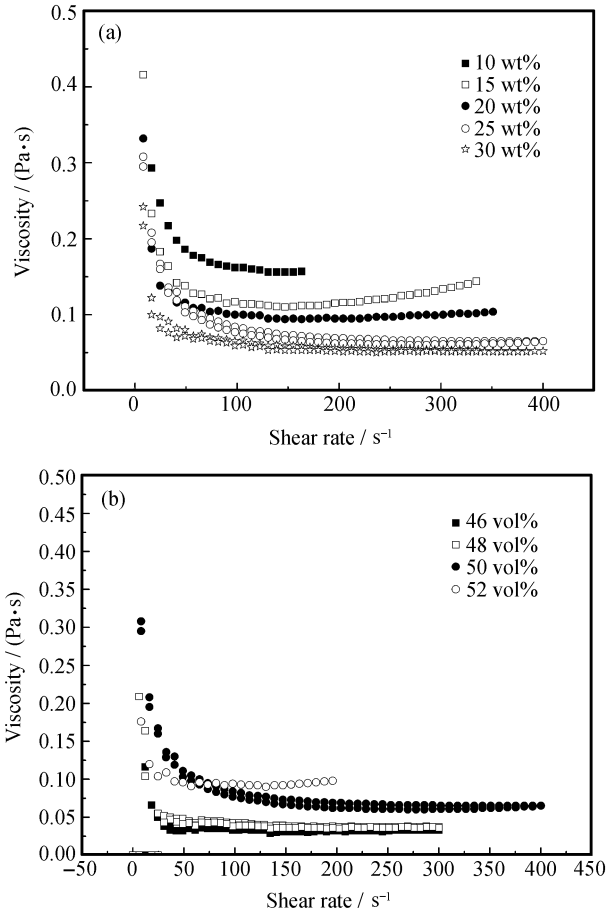

图 4　ZrO_2 的加入量和固相体积分数对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

Fig. 4　Effect of ZrO_2 mass fraction and solid volume fraction on viscosity of ZrO_2/Al_2O_3 slurries

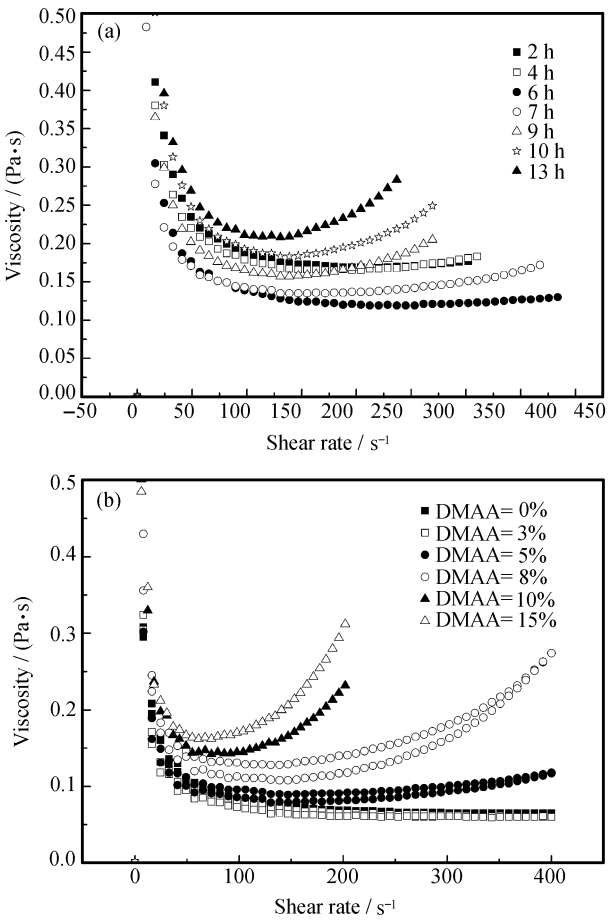

图 5　球磨时间和单体含量对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响

Fig. 5　Effect of ball-milled time and monomers mass fraction on viscosity of ZrO_2/Al_2O_3 slurries

磨时间对黏度的影响。可以看出最佳球磨时间在6 h左右，球磨时间太短，粉料的团聚打不开，黏度较大，球磨时间太长，粉料颗粒变细，导致浆料黏度上升。

图5(b)是固相体积分数为50%、Al_2O_3 ∶ ZrO_2 = 3 ∶ 1(质量比)、分散剂的加入量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的0.6%、球磨时间为4 h、pH=9时，单体(DMAA)的加入量(占预混液的质量分数，下同，DMAA ∶ MBAM=10 ∶ 1)对 ZrO_2/Al_2O_3 浆料黏度的影响。可以看出，少量单体的加入对黏度影响不大，当单体的含量超过预混液质量的10%时，在低剪切速率下，黏度变化不大，但是在高剪切速率下会发生明显的剪切变稠现象，原因可能是悬浮粒子之间也可以通过过量的单体聚合物产生桥联作用，使悬浮粒子聚集，导致浆料的黏度增加。

2.2　注凝成型 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的性能

图6是固相体积分数为50%、成型温度为60 ℃

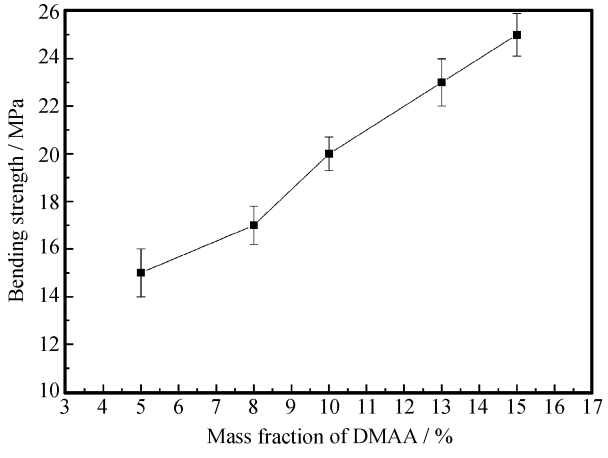

图 6　固相体积分数为50%时，单体浓度对 ZrO_2/Al_2O_3 坯体抗弯强度的影响

Fig. 6　Effect of DMAA mass fraction on ZrO_2/Al_2O_3 green body strength with 50% solid volume fraction

时，不同单体含量(DMAA占预混液的质量分数，

DMAA：MBAM＝10：1)的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的抗弯强度图。可以看出。当单体含量不低于预混液质量的10%时，不同固相体积分数的坯体的抗弯强度都在 20 MPa 左右，单体含量为 5%时，抗弯强度较小，一般低于 15 MPa，总体来说，随着单体含量的提高，坯体的抗弯强度变大，单体含量为 15%时，最大抗弯强度达到 25 MPa。图 7 为单体含量为 10%(DMAA 占预混液的质量分数，DMAA：MBAM＝10：1)时，不同固含量坯体的抗弯强度图。可以看出在单体含量一定的情况下，固相体积分数为 50%时，强度最高，原因可由图 8、图 9 解释。图 8 是单体含量为 10%时，不同固相体积分数

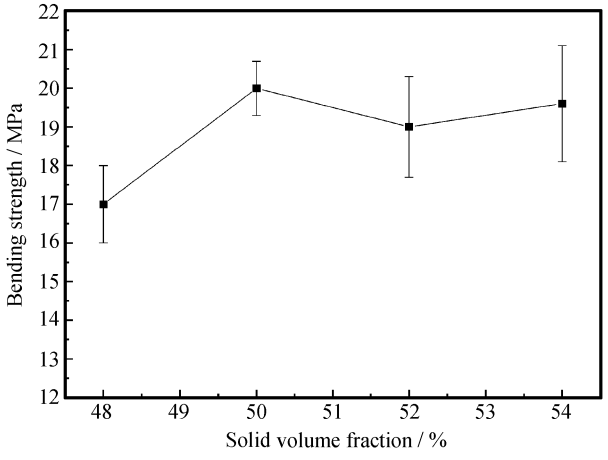

图 7　固相体积分数对 ZrO_2/Al_2O_3 坯体强度的影响

Fig. 7　Effect of solid volume fraction on ZrO_2/Al_2O_3 green body strength

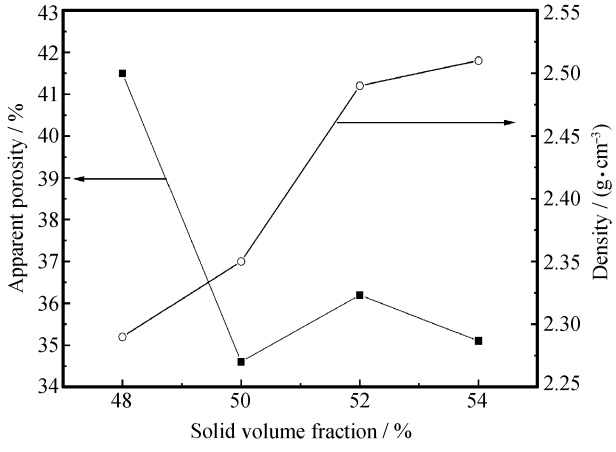

图 8　固相体积分数对 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的显气孔率和密度的影响

Fig. 8　Effect of solid volume fraction on apparent porosity and density of ZrO_2/Al_2O_3 green body

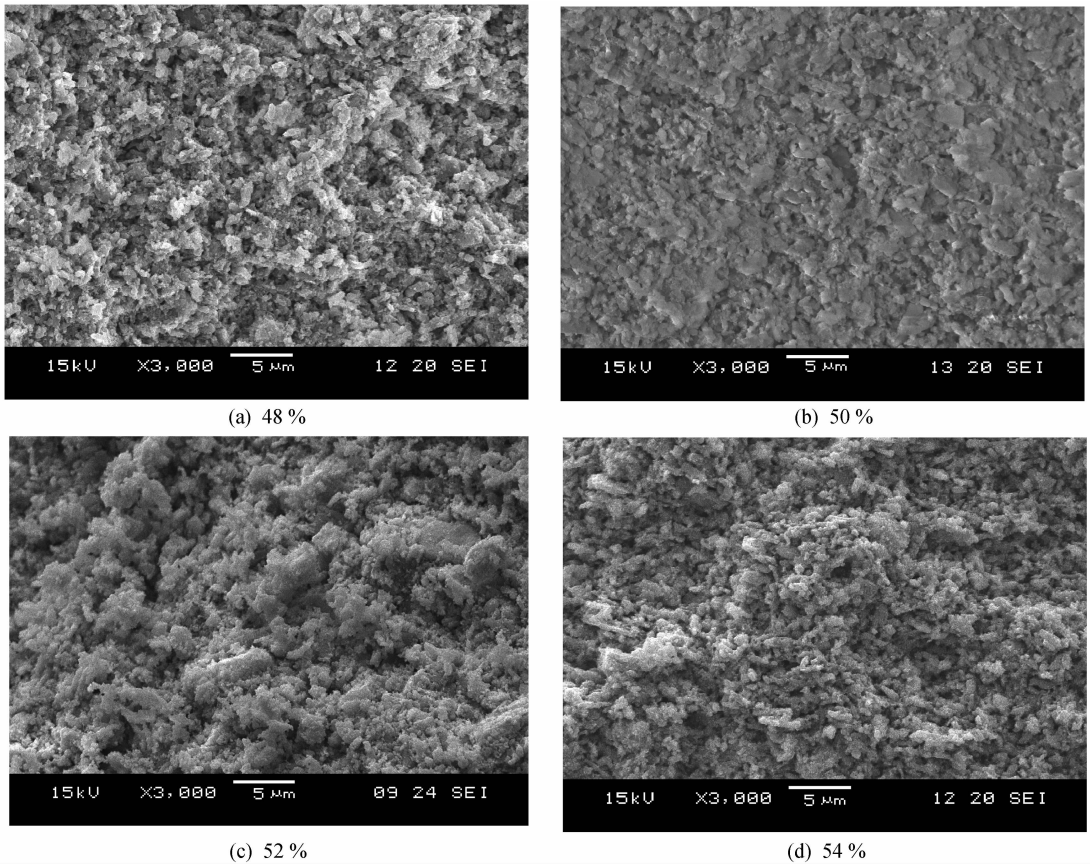

图 9　不同固相体积分数 ZrO_2/Al_2O_3 坯体的电镜照片

Fig. 9　SEM micrographs of ZrO_2/Al_2O_3 green bodies with different solid volume fractions

坯体的显气孔率和密度图。图 9 是固相体积分数为 48%、50%、52%、54%时，坯体的电镜照片。可以看出，在低固相体积分数时，水分较多，干燥时产生的气孔较多，固相体积分数较高时，浆料黏度较大，浆料不均匀，易产生团聚。从图 9 还可以看出，固相体积分数为 48%时，坯体中存在较多气孔，固相体积分数为 50%时坯体的结构均匀，没有太多的团聚，固相体积分数为 52%时，坯体有小部分团聚，固相体积分数为 54%时，坯体中存在较为严重的团聚现象。而且，固相体积分数越高坯体中所含的有机单体越少，这也造成了坯体强度的下降。

图 10 是由 DMAA 制得的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体照片(固相体积分数为 50%)，坯体不弯曲、不开裂、不起皮。

图 10　用 DMAA 制得的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体

Fig. 10　ZrO_2/Al_2O_3 green body using DMAA

3　结　论

(1) 在固相体积分数为 50%时，分散剂的最佳添加量为 ZrO_2/Al_2O_3 粉体质量的 0.6%，最佳浆料 pH 值为 9，最佳球磨时间为 6 h。

(2) ZrO_2 的加入会降低 ZrO_2/Al_2O_3 浆料的黏度，单体的加入量较少时，对黏度没有多大影响，含量过大会增大浆料的黏度。

(3) 用低毒单体 N，N-二甲基丙烯酰胺制得的 ZrO_2/Al_2O_3 坯体在固相体积分数为 50%时，结构均匀，抗弯强度可达 25 MPa，完全可以满足机械加工的要求。

参考文献：

[1] Janney M A, Omatete O O. Gelcasting of ceramic: US Patent, 5145908 [P]. 1992-05-12.

[2] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. Gelcasting: A new ceramic forming process [J]. Ceram Bull, 1991, 70(10): 1641-1648.

[3] Janney M A. Method for molding ceramic powders: US Patent, 4894194 [P]. 1990-03-15.

[4] Ma Jingtao, Xie Zhipeng, Miao Hezhuo, et al. Gelcasting of alumina ceramics in the mixed acrylamide and polyacrylamide systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(13): 2273-2279.

[5] Tong Jianfeng, Chen Daming. Preparation of alumina by aqueous gelcasting [J]. Ceramics International, 2004, 30(8): 2061-2066.

[6] 仝建峰，陈大明. 部分稳定氧化锆陶瓷的凝胶注模成型工艺 [J]. 硅酸盐学报，2008, 36(11): 1620-1624.
Tong Jianfeng, Chen Daming. Preparation of partially stabilized zirconia ceramic by aqueous gelcasting [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2008, 36(11): 1620-1624.

[7] 郭文利，徐廷献，燕青芝，等. N-羟甲基丙烯酰胺聚合体系注凝成型纳米氮化硅陶瓷 [J]. 硅酸盐学报，2006, 34(2): 147-151.
Guo Wenli, Xu Tingxian, Yan Qinzhi, et al. Gelcasting of silicon nitride ceramics with low-toxicity N-methylol acryl amide system [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(2): 147-151.

[8] Ganesh Ibram, Olhero Susana M, Torres Paula M C, et al. Hydrolysis-induced aqueous gelcasting for near-net shape forming of ZTA ceramic composites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(8): 1393-1401.

[9] Kookabi Mehrdad, Babaluo Ali Akbar, Barati Abolfazl. Gelation process in low-toxic gelcasting systems [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(15): 3083-3090.

[10] Akhondi H, Taheri-Nassaj E, Sarpoolaky H, et al. Gelcasting of alumina nanopowders based on gelation of sodium alginate [J]. Ceramics International, 2009, 35(3): 1033-1037.

[11] Akhondi H, Taheri-Nassaj E, Taavoni-Gilan A. Gelcasting of alumina-zirconia-yttria nanocomposites with Na-alginate system [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484(1/2): 452-457.

[12] Cai Kai, Huang Yong, Yang Jinlong. Alumina gelcasting by using HEMA system [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(7): 1089-1093.

[13] 张　涛，张兆泉，张景贤，等. 凝胶浇注成型制备致密 SiC 陶瓷材料 [J]. 无机材料学报，2007, 22(3): 489-492.
Zhang Tao, Zhang Zhaoquan, Zhang Jingxian, et al. Preparation of dense SiC ceramics by aqueous gelcasting [J]. Journal of Inorganic Materials, 2007, 22(3): 489-492.