

基于快速成型和凝胶注模的压电陶瓷成型工艺

严继康¹, 甘国友¹, 杜景红¹, 孙加林²

(1 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093

2 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650221)

摘要: 采用快速成型和快速模具技术制备了具有复杂结构的模具. 采用凝胶注模成型工艺成功制备出固相体积百分数含量为 55 粘度小于 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的 PMN-PZT 压电陶瓷悬浮体. 考察了分散剂加入量、球磨时间、pH 值与注模浆料流变性之间的关系, 从而获得最佳浆料配制条件为: 分散剂用量的质量百分数约在 0.8~1.2 左右, pH 值为 10~11, 球磨时间为 8 h. 将 PMN-PZT 浆料注入模具, 经过热处理和后处理便得到了具有复杂结构的压电陶瓷部件. 对比了快速成型和凝胶注模与传统模压成型工艺制备的样品, 扫描电镜 (SEM) 显微形貌分析和电学性能测定表明: 快速成型和凝胶注模工艺制备的样品与模压工艺制备的样品相比较, 其显微结构均匀致密、晶粒大小与晶界分布均匀, 气孔率更小, 电学性能更均匀.

关键词: 凝胶注模; 快速成型; 压电陶瓷

中图分类号: TN 304 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X (2006) 03-0019-05

Process of Piezoelectric Ceramics Based on the Rapid Prototyping and Gelcasting

YAN Ji-kang¹, GAN Guo-you¹, DU Jing-hong¹, SUN Jia-lin²

(1 Faculty of Material and Metallurgy Engineering Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 China

2 Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

Abstract The complex-structure dies are fabricated with rapid prototyping and rapid tools. The piezoelectric ceramics suspension of PMN-PZT with 55 volume percentage solid loading and $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ viscosity is prepared successfully by gelcasting technology. The effects of dispersant, pH value, milling time on rheological property of slurry are investigated. When dispersant content is about 0.8~1.2 mass percentage, pH about 10~11, milling time about 8 hours, the PMN-PZT slurries is optimal. Piezoelectric ceramics components with complicated structure are obtained by injecting PMN-PZT slurries into the die and heat treatment and post treatment. Scanning electron microscopy (SEM) and electrical properties test indicate that the gelcasting samples have a homogeneous microscopic structure, uniform grain size and grain boundary, low porosity and excellent electrical properties in comparison with those of die pressed ones.

Key words gelcasting; rapid prototyping; piezoelectric ceramics

0 引言

陶瓷材料因其独特的性能已广泛应用于电子、机械、国防等工业领域, 但陶瓷难以成型的特点又限制它的使用, 尤其是复杂陶瓷件的成型均借助于复杂的模具来实现. 复杂模具需要较高的加工成本和较长的开发周期. 而且模具加工完毕后, 就无法对其进行修改, 这种状况越来越不适应产品的改进及更新换代. 故人们一直在寻求复杂形状陶瓷元件的净尺寸成型方法, 这已成为保证陶瓷元件质量和获得具有实际应用价值材料的关键环节.

收稿日期: 2005-04-29. 基金项目: 云南省自然科学基金项目 (项目编号: 2002E0008Q 和 2003E0001Q).

第一作者简介: 严继康 (1972~), 男, 博士, 讲师. 主要研究方向: 压电材料和压敏陶瓷材料. E-mail: scyk@sina.com

采用快速成型技术制备陶瓷件可以克服上述缺点. 快速成型 (rapid prototyping 简称 RP), 是 20 世纪 80 年代中期兴起的高新技术, 它将传统的“去除”加工法改变为“增加”加工法, 具有无需模具、开发周期短、成本低等一系列优点, 引起各国研究者的广泛关注. RP 技术除了在机械制造、模具工业、医疗、汽车等领域得到广泛应用外, 在制备陶瓷部件等方面也越来越广泛^[1-3].

用 RP 技术制备陶瓷部件有多种方法, 其中比较常用的方法是: 首先根据需要进行三维建模, 采用快速成型加工和快速模具得到模具, 然后将高固体含量和低粘度的浆料注入模具, 最后进行后处理和热处理. 在整个工艺过程中, 高固体含量和低粘度的浆料是比较关键的工序, 而凝胶注模为此提供了技术支持.

20 世纪 90 年代初, 美国橡树岭国家重点实验室 MARK A. JANNEY 和 MATETE O. O. O 教授等人提出了凝胶注模成型技术 (gelcasting)^[4,5], 首次将传统陶瓷工艺和聚合物化学有机结合起来开创了在陶瓷成型工艺中利用高分子单体聚合进行成型的技术. 至今, 国内外有关凝胶注模的实验中, 以 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 等居多^[6-8], 清华大学研究了 PZT 凝胶注模^[9]. 凝胶注模和快速成型的有机结合成为制备复杂陶瓷和金属部件的有效方法之一^[10-12].

三元系压电陶瓷 PMN-PZT 具有较高的压电常数、机电耦合系数和机械品质因素, 综合性能较好. 关于三元系 PMN-PZT 的 RP 和 Gelcasting 制备方法还未见报道. 论文主要针对基于 RP-Gelcasting 制备复杂结构压电陶瓷部件的工艺特点, 主要考察了三元系 PMN-PZT 压电陶瓷的浆料特性, 比较了 RP-Gelcasting 工艺与常规模压成型工艺制备的压电陶瓷的性能和显微结构.

1 实验过程

1.1 实验原料

350mm LOM 法纸基材料和 RTV-2 模具硅胶用于原型加工和快速模具. 文中实验所用三元系 PMN-PZT 压电陶瓷粉体采用固相法和湿化学方法制备. 凝胶注模成型过程中使用的有机单体为丙稀酰胺 (AM), 交联剂为 N,N'-亚甲基双丙稀酰胺 (MBAM), 引发剂为硫酸铵 (APS), 催化剂为 N,N,N,N'-四甲基乙二铵 (TEME), 分散剂用柠檬酸三铵 (TAC). 浆料的 pH 值用稀盐酸和氨水调节.

1.2 工艺过程

1.2.1 模具制作

根据需要进行三维建模、采用快速成型加工和快速模具得到具有复杂结构的模具. 首先用 CAD 软件建立复杂结构的三维数字化文件; 然后将此 3D 文件转化为快速成型机可以接受的 stl 标准文件格式; 再将 stl 文件输入到激光快速成型机得到复杂结构的纸基原型; 最后以 RTV-2 模具硅胶为模具材料, 以复杂结构的纸基件为原型就得到了具有复杂结构的模具.

1.2.2 样品制备

将一定量的单体和交联剂与水混合, 充分搅拌配制预混液. 在预混液中逐渐加入 PMN-PZT 粉体和分散剂, 放入球磨罐中球磨数小时. 出磨后经真空除气后将引发剂 (WPS) 和催化剂 (TEMED) 分别加入至上述高固相、低粘度的浆料中搅拌均匀, 然后注入涂有凡士林的模具中固化成型. 脱模后干燥脱脂和烧结致密化后即得到所需的陶瓷.

1.3 性能测试

浆料的粘度采用 NDJ-1 型粘度计测量; pH 值用 PHS-25 型数显 pH 计测定; 烧结后的样品涂上银电极极化后即可测试电学性能. 陶瓷样品的压电常数 d_{33} 采用 ZJ-3A 准静态 d_{33} 测试仪测定; 样品的介电性能采用 DF2811LCR 数字电桥仪测出; 采用 XL30-ESEM 电子显微镜观察样品显微形貌.

2 结果与讨论

2.1 注模浆料流变性分析

流变性是指物体在外力作用下形变与流动的关系, 浆料的流变性与粉体本身性质、浆料中粉体的分散状态等因素有关. 低粘度是凝胶注模成功的关键因素之一, 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. 而且粘度过

大, 也会使浆料内的气泡不易排出, 增大了坯体内的气孔率, 使陶瓷的机械性能下降. 因此在凝胶形成之前浆料必需有较低的粘度, 固体颗粒分散均匀, 流动性好, 否则结构复杂的部件难以成型. 在陶瓷浆料制备过程中, 单体溶液的浓度、球磨时间、颗粒粒度、固相含量、分散剂、pH 值等都对浆料的粘度有较大的影响.

2.1.1 分散剂对浆料粘度的影响

要获得悬浮稳定、流变性好的料浆, 分散剂的选取和用量是非常重要的. 分散剂柠檬酸三铵 (TAC, tri ammonium citrate) ($(\text{NH}_4)_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 是一种常用的表面分散剂, 是柠檬酸的铵盐, 其结构式如图 1(a) 所示. TAC 具有亲水基和憎水基两性端头的分子, 其头部为亲水基, 其尾部为非极性, 更容易溶于非极性介质. 当它存在于悬浮液中时, 分散剂 TAC 电离形成柠檬酸根离子和铵离子. 根据极性相同原则, 如果颗粒表面为极性的, 则分散剂的亲水端会吸附在颗粒表面上; 如果颗粒为非极性的, 则分散剂的憎水基会吸附在颗粒的表面上. 陶瓷颗粒为极性表面, 因此分散剂的极性端吸附在颗粒表面上. 分散剂在水溶液中电离出带负电的柠檬酸根离子, 在陶瓷颗粒表面上有很强的吸附能力. 在吸附时, 有机酸根离子吸附于陶瓷颗粒表面上, 其离子的分子链垂直于颗粒表面, 因而颗粒的 Zeta 电位值升高, 从而颗粒间的斥力增加, 使颗粒在浆料体系中处于更稳定的状态. 除了吸附作用外, 柠檬酸根离子能与颗粒表面的金属离子发生化学螯合作用形成环状结构^[13], 如图 1(b) 所示的柠檬酸锆的结构式. 图 2 为固相体积百分数含量为 55 的浆料中的粘度同分散剂之间的关系.

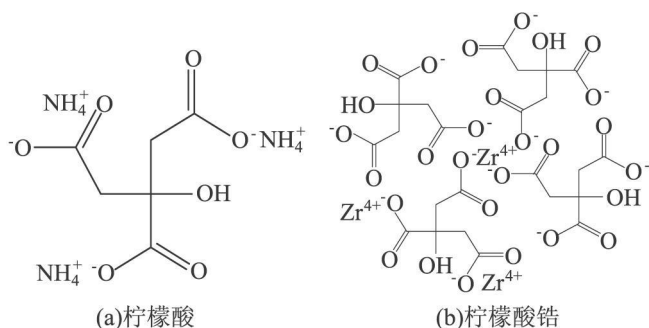


图1 柠檬酸和柠檬酸锆的结构式图

Fig.1 Structure scheme of citric acid and Zirconium citrate

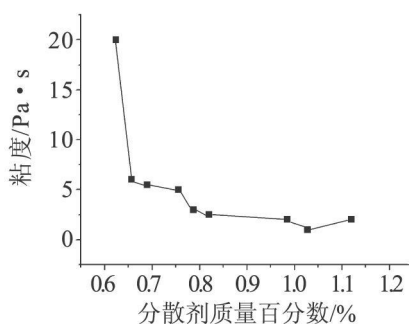


图2 分散剂对浆料粘度的影响

Fig. 2 Effect of the dispersant on viscosity of slurry

由图可知, 当 TAC 的用量小于质量百分数 0.6 粘度大于 $20\text{Pa}\cdot\text{s}$, 随着用量增加, 粘度也随之降低, 当 TAC 浓度达质量百分数为 1 左右时, 粘度出现一个最低值 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$, 继续增加 TAC 的用量, 粘度又在增大, 故分散剂的用量存在一个最佳值. 加入适量分散剂, 当固体颗粒表面刚好覆盖一层电解质形成单层吸附时粘度最低, 此时分散剂分子长链垂直于颗粒表面排列; 当分散剂浓度低于最佳浓度时, 单层吸附浓度不足, 这时长链分散剂分子就不会象上述有规则的排列; 如果浓度很高, 可能产生双电层甚至是多层吸附, 第 1 层和第 2 层的极性方向相反, 第 1 层和第 3 层方向相同, 这样就把原来已改变的颗粒表面极性又改变过来, 影响浆料的性能. 表面分散剂不仅能改变颗粒表面的极性, 而且还能影响表面的其它力, 特别是范德华力, 此外颗粒表面吸附的表面分散剂所形成的有机膜, 当颗粒相互靠近时会起位阻稳定作用, 使颗粒中有一定的间距, 阻止粘附.

2.1.2 pH 值对粘度的影响

根据胶体化学^[14], 液相中颗粒之间相互作用力是范德华力和双电层排斥力, 范德华力使颗粒相互吸引而团聚, 双电层排斥力则阻碍其团聚. DLVO 理论认为颗粒在液相中的稳定性取决于两者的总位能, 当颗粒间的双电层排斥能很小时, 范德华力将起主要作用, 颗粒相互吸引而产生团聚; 当双电层排斥能增大时, 形成排斥能势垒, 颗粒无法越过势垒而相互靠近, 这时颗粒呈分散状态. 在等电位点附近位能势垒小, 易于沉降. 调节 pH 值使其远离等电位点, zeta 电位绝对值大, 排斥能增大, 有利于颗粒在液相中分散, 因而粘度小. 浆料的 pH 值也严重影响分散剂的电离度, 影响浆料颗粒的表面电荷进而影响浆料的粘度. 实验对固相体积百分数含量为 55 的浆料进行分析, 通过加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和稀 HCl 对 pH 值进行调节, 其浆料的粘度与 pH 值的关系曲线如图 3 所示.

从图 3 中曲线可以看出, 当 pH 值在 10.2 左右时, 此时粘度虽然较低, 在 $1.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右, 但随着 pH

增大, 粘度呈线性下降, 趋势较为明显. 当 pH 值在 10.66 时, 粘度为 $0.25 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 浆料趋于平衡, 处于比较均匀的分散状态, 而且较稳定; 在随后的 pH 值里, 虽然粘度仍在下降, 但变化不大. 另外, 加入过多的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在排胶过程中由于 NH_3 的排放, 将在坯体内部形成较多的孔隙, 从而降低坯体的强度.

2.1.3 球磨时间对粘度的影响

球磨时间对浆料粘度的影响关系如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 随着球磨时间的延长, 粘度逐渐减小, 在 8 h 时, 粘度达到一个最低值; 当球磨时间大于 8 h 以后, 随着球磨时间的过分延长, 粘度不但没有继续降低, 反而有所增加. 造成这种现象的原因是因为球磨过程既是一个研磨体对颗粒的不断冲击, 碰撞使颗粒研磨细化的过程, 又是一个浆料均匀化的过程. 本实验所用原料均为微米级粉料, 在球磨前一阶段以均匀化过程为主, 使水分均匀分布, 同时也有利于分散剂等有机物能均匀附着在颗粒表面上而使浆料的稳定性、流动性随球磨时间的延长而有所提高. 而在后一阶段均匀化过程已完成, 随着颗粒的不断细化, 颗粒的比表面积逐渐增大, 颗粒的活性增大, 颗粒的粒径越小, 排斥能越小, 吸引能越大, 而使浆料稳定性、流动性随着球磨时间的过分延长而降低. 因此, 确定好合理的球磨时间对获得最佳性能的浆料很重要, 本实验球磨时间确定为 8 h.

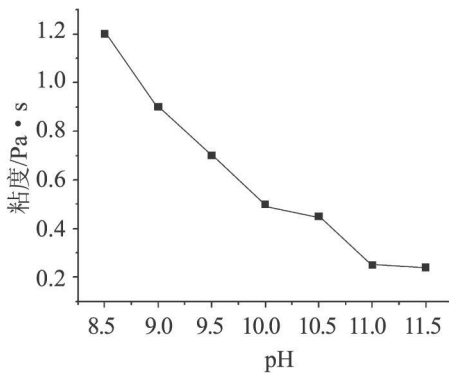


图3 pH值对粘度的影响

Fig.3 Effect of the pH on viscosity of slurry

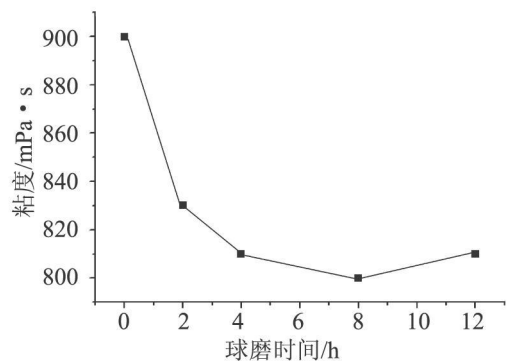


图4 球磨时间对粘度的影响

Fig.4 Effect of milling time on viscosity of slurry

2.2 模压成型和 RP-Gelcasting 成型样品性能比较

为了比较, 本实验还用传统的模压成型工艺制备了三元系 PMN-PZT 压电陶瓷样品, 并在与 RP-Gelcasting 相同的配方组成、烧结制度和极化条件下对样品进行了处理.

2.2.1 显微形貌分析

图 5 和图 6 分别为模压成型和 RP-Gelcasting 成型两种工艺制备的样品的显微形貌图.

由图 5 可知: 模压成型样品晶粒大小不均匀, 气孔较多, 致密性较差. 由图 6 可知: RP-Gelcasting 样品相对于模压成型来说, 其显微结构较致密, 晶粒大小均匀、气孔较少. 由于 RP-Gelcasting 工艺为湿法成型, PMN-PZT 颗粒分布均匀, 样品整体受力非常均匀, 而模压成型存在成型压力分布不均匀的缺点. 这导致了 RP-Gelcasting 成型坯体比模压成型坯体的颗粒分布更均匀, 而降低了气孔的数量, 有利于得到致密化的烧结体和均匀而致密的显微结构.

2.2.2 电学性能

对模压成型和 RP-Gelcasting 成型的样品进行电学性能测定, 结果如表 1.

表 1 表明: 两种工艺制备的压电陶瓷的压电常数相

表 1 模压成型和凝胶注模成型样品的电学性能

Tab 1 Comparison of electrical properties of die pressed samples and gelcast ones

Preparing Method	d_{33} (10^{-12} C/N)	ϵ_r	tg^δ
Die pressed	418	470	0.0430
RP-Gelcasting	425	763	0.0316

差不多, 但在相同条件下, RP-Gelcasting 样品具有较低的介质损耗和较高的介电常数. 在测试的过程中, RP-Gelcasting 样品的任何部位性能都较接近, 而模压成型则偏差相对较大. 这主要是由于 RP-Gelcasting 工艺为湿法成型, PMN-PZT 颗粒分布均匀, 样品整体受力均匀, 因而制备的样品显微结构均匀致密、缺陷少而导致样品宏观上的结构和性能比较均匀.

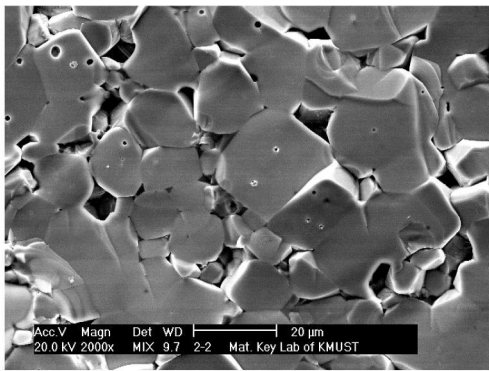


图5 模压成型样品的扫描照片

Fig. 5 SEM photograph of die pressed samples

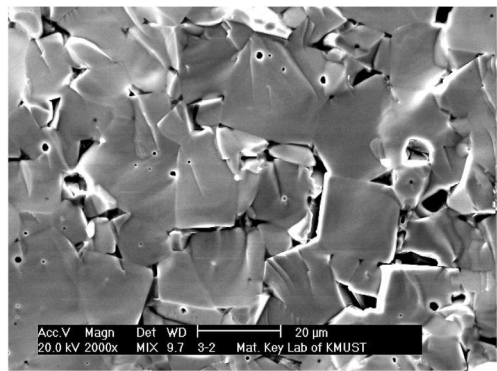


图6 快速成型和凝胶注模样品的扫描照片

Fig.6 SEM photograph of RP-Gelcasting samples

3 结论

1) 采用凝胶注模成型工艺可以制备出固相体积百分数含量为 55 粘度小于 $1\text{Pa}\cdot\text{S}$ 的 PMN-PZT 压电陶瓷浆料悬浮体。

2) 分散剂的用量、悬浮体的 pH 值、球磨时间对注模浆料的稳定性和流动性均有很大影响。当分散剂质量百分数用量为 1.06 pH 值在 10.66 左右, 球磨时间为 8 h 时, 浆料的粘度较为理想。

3) RP-Gelcasting 成型和模压成型工艺相比, RP-Gelcasting 制备的样品致密性好, 晶粒大小较均匀, 性能较稳定均匀, RP-Gelcasting 样品具有较低的介质损耗和较高的介电常数。

参考文献:

- [1] 张剑光, 韩杰才, 赫映东, 等. 制备陶瓷件的快速成型技术 [J]. 材料工程, 2001, 5: 37-40
- [2] 张琳, 田杰谟. 陶瓷材料的快速自动成型技术研究 [C]. 材料导报, 2000, 14: 376-378
- [3] 严继康, 甘国友, 孙加林. 适用 LOM 法的陶瓷膜研究: 第三届全国快速成型与快速制造技术学术会议论文集 [C]. 北京: 原子能出版社, 2004, 3: 219-224
- [4] MATETE O O O, et al. Gelcasting a New Ceramic Forming Process [J]. Ceramic Bulletin, 1991, 70(10): 1641-1649
- [5] MARK A J, MATETE O O O. Method for Molding Ceramics Powders Using a Water-Based Gelcasting Process [P]. US Patent No 5145908, Sept 8, 1992-09-08
- [6] 杨金龙, 谢志鹏, 汤强, 等. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 悬浮体的流变性及凝胶注模成型工艺的研究 [J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(1): 41-46
- [7] LONG JZH, YONG H, et al. Gas-Discharging Reactions and Their Effect on the Microstructures of Green Bodies in Gelcasting Non-Oxide Materials [J]. Materials Letters, 2000, 45: 51-57
- [8] 王红洁, 贾书海, 王永兰, 等. Si_3N_4 陶瓷的凝胶注模成型工艺 [J]. 西安交通大学学报, 2001, 35(4): 403-406
- [9] 郭栋, 蔡锴, 李龙土, 等. 用凝胶注模成型制备压电陶瓷体及其电学性能研究 [J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 1045-1050
- [10] VANDEPERRE L J DE W A M, LUYTEN J. Gelatin Gelcasting of Ceramic Components [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 135: 312-316
- [11] DONG G, KAI C, CEV W N, et al. Gelcasting Based Solid Freeform Fabrication of Piezoelectric Ceramic Objects [J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 383-387
- [12] JU R S, HAO C L, SEO W N, et al. Rapid Prototyping and Manufacturing by Gelcasting of Metallic and Ceramic Slurries [J]. Materials Science and Engineering, 2002, A334: 187-192
- [13] 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及其表面改性 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 180
- [14] 王果庭. 胶体与表面化学 (第 2 版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 78