

文章编号:1674-2869(2017)01-0059-05

## 琼脂糖凝胶注模成型 3Y-ZrO<sub>2</sub> 的制备及表征

王璀璨, 陈常连\*, 黄小雨, 罗马亚, 黄志良

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘要:**经球磨且真空除泡后的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 浆料通过添加质量分数为 4.5% 的琼脂糖溶液, 制备出了 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯. 生坯于高温烧结炉中在 1 550 °C 下烧结 4 h 制得 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷. 研究了固相体积分数对 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯相对密度和抗弯强度的影响, 固相体积分数对烧结体的密度、抗弯强度、显微结构和物相结构的影响. 结果表明, 当固相体积分数从 47% 升高到 56% 时, 生坯的相对密度从 47.8% 提高到 57.2%, 其抗弯强度从 0.31 MPa 提高到 0.76 MPa; 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的密度从 5.32 g/cm<sup>3</sup> 增加到 5.81 g/cm<sup>3</sup>, 其抗弯强度从 312.772 MPa 提高到 427.3 MPa; 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷以四方相为主, 晶粒尺寸均匀, 几乎没有气孔.

**关键词:** 3Y-ZrO<sub>2</sub>; 凝胶注模成型; 琼脂糖; 力学性能

**中图分类号:** TB321      **文献标识码:** A      **doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.01.010

## Preparation and Characterization of Gel-Casting 3Y-ZrO<sub>2</sub> Using Agarose

WANG Cuican, CHEN Changlian\*, HUANG Xiaoyu, LUO Maya, HUANG Zhiliang

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The 3Y-ZrO<sub>2</sub> green bodies were prepared by the using ball-milled and evacuated 3Y-ZrO<sub>2</sub> slurry with mass fraction 4.5% of agarose solution, then they were sintered at 1 550 °C for 4 h to fabricate 3Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics. The effects of solid volume fraction (3Y-ZrO<sub>2</sub> slurry) on bending strength and relative density of green bodies, and the influences of solid volume fraction on sintered bodies density, bending strength, microstructure and phase structure were discussed. The results show that the relative density and the bending strength of green body increase respectively from 47.8 % and 0.31 MPa to 57.2 % and 0.76 MPa, and the density and the bending strength of 3Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics increase respectively from 5.32 g/cm<sup>3</sup> and 312.772 MPa to 5.81 g/cm<sup>3</sup> and 427.3 MPa, with the solid volume fraction from 47% to 56%. The main phases of 3Y-ZrO<sub>2</sub> ceramics are tetragonal with homogeneous grain size and few pores.

**Keywords:** 3Y-ZrO<sub>2</sub>; gel-casting; agarose; mechanical property

3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷具有优异的力学性能, 广泛应用于工业和制造业<sup>[1-6]</sup>. 传统的成型方式如挤出成型、浇灌成型和模压成型等对模具要求比较高, 费用昂贵, 工艺也相对复杂. 凝胶注模成型是美国橡树岭国家实验室与 20 世纪 90 年代初发明的一种陶

瓷净尺寸成型技术, 该技术将陶瓷成型工艺与高分子化学结合起来, 将高分子化学的聚合物单体引入到陶瓷成型工艺中<sup>[7-9]</sup>. 高固相体积分数、低黏度的陶瓷浆料在催化剂和引发剂的作用下与有机单体交联聚合成三维网状结构, 从而使陶瓷浆料

收稿日期: 2016-04-01

基金项目: 湖北省科技支撑计划(研发与示范类)(2015BAA105); 湖北省自然科学基金(2014CFB796)

作者简介: 王璀璨, 硕士研究生. E-mail: 328638765@qq.com

\*通讯作者: 陈常连, 博士, 副教授. E-mail: cnsdqdccl@hotmail.com

引文格式: 王璀璨, 陈常连, 黄小雨, 等. 琼脂糖凝胶注模成型 3Y-ZrO<sub>2</sub> 的制备及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(1): 59-63.

WANG C C, CHEN C L, HUANG X Y, et al. Preparation and characterization of gel-casting 3Y-ZrO<sub>2</sub> using agarose[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(1): 59-63.

原位凝固成型<sup>[10-11]</sup>. 该工艺适合制备复杂形状的陶瓷零件,其浆料的固含量高,坯体有一定的强度,可以在陶瓷烧结前进行机械加工. 目前,AM-MBAM体系是被用于工业化生产的凝胶体系,该体系反应可控性和适应性强,生成的凝胶强度十分高,价格低廉,来源广泛. 但是AM和MBAM具有神经毒素,接触后极易被皮肤吸收,且该体系有机物含量较多,烧结前需要排胶,工艺的工业化自动化程度不高<sup>[12-13]</sup>. 所以无毒体系的凝胶注模成型开始广泛的被研究.

琼脂糖是一种天然的多糖大分子,在水中加热到90℃以上可以溶解,温度下降到35℃~40℃时形成良好的半固体状的凝胶,凝胶浓度越高则强度越高. 琼脂糖作为凝胶注模成型中的凝胶介质具有很多优点:环保,无毒,坯体具有一定的强度,有机物含量较少,烧结前不需要排胶等等. 谢志鹏等<sup>[14]</sup>采用琼脂糖开展了复杂形状的陶瓷成型工作,烧结出了均匀、缺陷少的氧化铝陶瓷部件. ADOLFSSON等<sup>[15]</sup>研究了体积分数为35%的ZrO<sub>2</sub>和质量分数为0.7%的琼脂糖组成的悬浮体,制成了内部空隙均匀的陶瓷部件. 凝胶注模成型的陶瓷浆料,高的固相体积分数制备出来的陶瓷致密性,力学性能都比较好. 但是注模前,陶瓷浆料需要升温容易造成水分蒸发,琼脂糖溶液在制备过程中也是加热状态,体系内的水分也会流失,所以给工艺带来了不便. 迄今为止,鲜有用琼脂糖凝胶

注模成型来制备高固相体积分数的3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的报道. 本文以3Y-ZrO<sub>2</sub>为陶瓷基体,琼脂糖为凝胶介质制备出了高固相体积分数、较高初始强度的3Y-ZrO<sub>2</sub>生坯,并对生坯进行了高温烧结,得到了显微结构均匀、强度较高、致密的3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷.

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及原料

陶瓷粉体为3Y-ZrO<sub>2</sub>气流粉体,平均粒径为0.8 μm(广东东方锆业有限公司);琼脂糖粉末购于国药集团化学试剂有限公司,用作凝胶注模成型凝胶介质;柠檬酸钠用作陶瓷浆料的分散剂,氨水用来调节悬浮液PH均来源于国药集团化学试剂有限公司;所有原料均为分析纯. 实验所用仪器为:行星式球磨机(南京析科实验仪器研究所),循环水式真空泵(武汉科尔仪器设备有限公司),电热式鼓风干燥箱(上海新苗医疗器械制造公司),高温烧结炉(Nabertherm Industrial Furnace Ltd., Co.).

### 1.2 实验配方及制备

实验配方如表1所示,其中固相体积分数通过式(1)计算:

$$\varphi_{(\text{固})} = \left\{ \left( \frac{m}{\rho} \right) / \left[ \left( \frac{m}{\rho} \right) + V \right] \right\} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $\rho$  表示陶瓷粉体的真密度,  $m$  为陶瓷粉体的质量,  $V$  表示蒸馏水的体积.

表1 实验配方

Tab. 1 Experimental formula

试样序号 serial number	3Y-ZrO <sub>2</sub> 陶瓷料浆 3Y-ZrO <sub>2</sub> slurry		琼脂糖溶液 agarose solution		固相体积分数 solid volume fraction / %
	3Y-ZrO <sub>2</sub> 粉体 3Y-ZrO <sub>2</sub> powder / g	蒸馏水 distilled water / mL	琼脂糖粉末 agarose powder / g	蒸馏水 distilled water / mL	
1	54.1	10	0.325	8.21	47
2	61	10	0.366	8.13	50
3	68.8	10	0.413	9.17	53
4	77.7	10	0.466	10.35	56
5	80.8	10	0.485	10.79	57

准确量取一定量的蒸馏水置入烧杯,准确称取一定量的3Y-ZrO<sub>2</sub>气流粉体,分4次加入蒸馏水中. 随着3Y-ZrO<sub>2</sub>气流粉体的加入,陶瓷浆料的黏度逐渐上升,在第3次加入粉体后,添加质量分数为0.8%~1.0%(相对于3Y-ZrO<sub>2</sub>粉末质量)的柠檬酸钠作分散剂,均匀搅拌. 由于静电效应和空间位阻,容易团聚的陶瓷粉体就会均匀的悬浮在水中,

其黏度就会急剧下降. 待陶瓷粉体完全加入且搅拌数分钟后,滴加数滴氨水调节陶瓷浆料的pH至9~11左右,球磨搅拌均匀,将搅拌均匀后的陶瓷浆料用除气泡. 准确称取一定量的琼脂糖粉末(相对于3Y-ZrO<sub>2</sub>粉末质量的0.6%),加入一定量的蒸馏水,配成质量分数为4.5%的琼脂糖溶液. 将其加入陶瓷浆料中混合搅拌均匀. 将制备好的混合浆料

置入密闭无孔模具内,然后放入 90 ℃ 的烘箱内加热 30 min 后,再自然冷却到 30 ℃ 左右,干燥数小时即可制成密实的陶瓷生坯.干燥速率直接影响 3Y-ZrO<sub>2</sub> 的成型状态,速率过快容易发生开裂,速率过慢则不易成型加工.本实验的干燥制度如下:生坯在湿度为 90% 的环境下干燥 12 h~18 h,然后在室温条件下继续干燥 12 h~15 h 即得到表面不发生卷曲和开裂的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯.最后将 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷生坯放入高温烧结炉,在 1 550 ℃ 下烧结 4 h 即得 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷.

1.3 测试与表征

采用阿基米德排水法测试氧化锆陶瓷的密度;选用 WDW-50 万能材料试验机测试已抛光的,尺寸为 40 mm×10 mm×10 mm 样品的抗弯强度;采用日本理光 D/MAX-IIIB 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成,使用 Cu 靶 K<sub>α</sub> 射线(λ=0.154 056 nm),仪器的测试电压为 30 mV,扫描范围 10°~80°,采用日本 JEOL 株式会社 JSM-5510LV 扫描电子显微镜测试样品的断口的显微结构.

2 结果与讨论

2.1 固相体积分数对 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯性能的影响

凝胶注模成型中,固相体积分数的多少直接决定成型坯体的密度大小,材料性能的好坏,高固相体积分数可以减少坯体在干燥中的收缩和翘曲,但固相体积分数的提高也会影响流动性和浇铸性<sup>[16]</sup>.一旦固相体积分数太高,其浆料的黏度急剧增加后,进入浆料内的气泡无法正常排出,材料的内部就会产生大量的缺陷.图 1 为不同固相体积分数的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯的抗弯强度和相对密度对比.由图 1 可知,在不影响流动性和浇铸性的前提下,

生坯的相对密度和抗弯强度随着固相体积分数的增加而提高,相对密度从 47.8% 提高到 57.2%,抗弯强度从 0.31 MPa 提高到 0.76 MPa,其中以固相体积分数为 56% 的样品综合指标较优.实验中发现:当浆料的固相体积分数超过 56% 的时候,体系内的黏度急剧增加,无法凝胶注模成型.

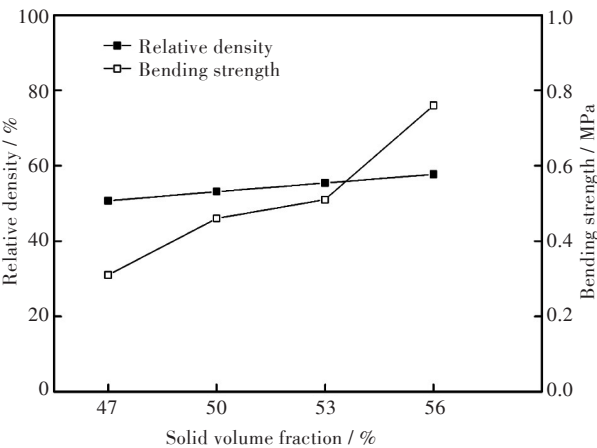


图 1 不同固含量浆料的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯的抗弯强度和相对密度

Fig. 1 Bending strength and relative density of 3Y-ZrO<sub>2</sub> with different solid volume fractions

2.2 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷的物相

图 2 为不同固相体积分数 3Y-ZrO<sub>2</sub> 生坯在 1 550 ℃ 下烧结样品的 XRD 图谱.由图 2 可以看出,烧结制得的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 陶瓷主要晶型为四方相,单斜相 3Y-ZrO<sub>2</sub> 均有少量存在.其主要原因在于陶瓷浆料制备过程中添加了柠檬酸钠作为分散剂,分散剂所带的 Na 离子会与 3Y-ZrO<sub>2</sub> 粉体中的氧化钇反应,使得样品中的部分氧化钇以非晶相存在,致使 3Y-ZrO<sub>2</sub> 烧结样品不能全部形成稳定的四方相.

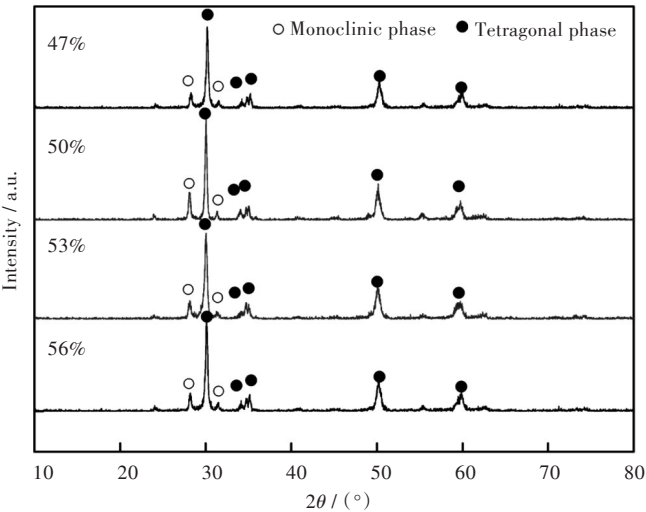


图 2 不同固含量的 3Y-ZrO<sub>2</sub> 烧结体的 X 射线衍射图

Fig. 2 XRD patterns of 3Y-ZrO<sub>2</sub> with different solid volume fractions



### 2.3 3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷断口的显微结构

图3是3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷断口的显微结构图.从图3中可以发现,所有的样品烧结后结构均匀,晶粒尺寸较为一致,随着固相体积分数的提高,气孔的数量减少,其尺寸不断缩小.其中图3(a)气孔较

多且尺寸较大,图3(d)样品中的气孔最少,且尺寸最小.由此可以看出,生坯中固相体积分数的增加对3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的显微结构气孔数量及尺寸有较大影响.

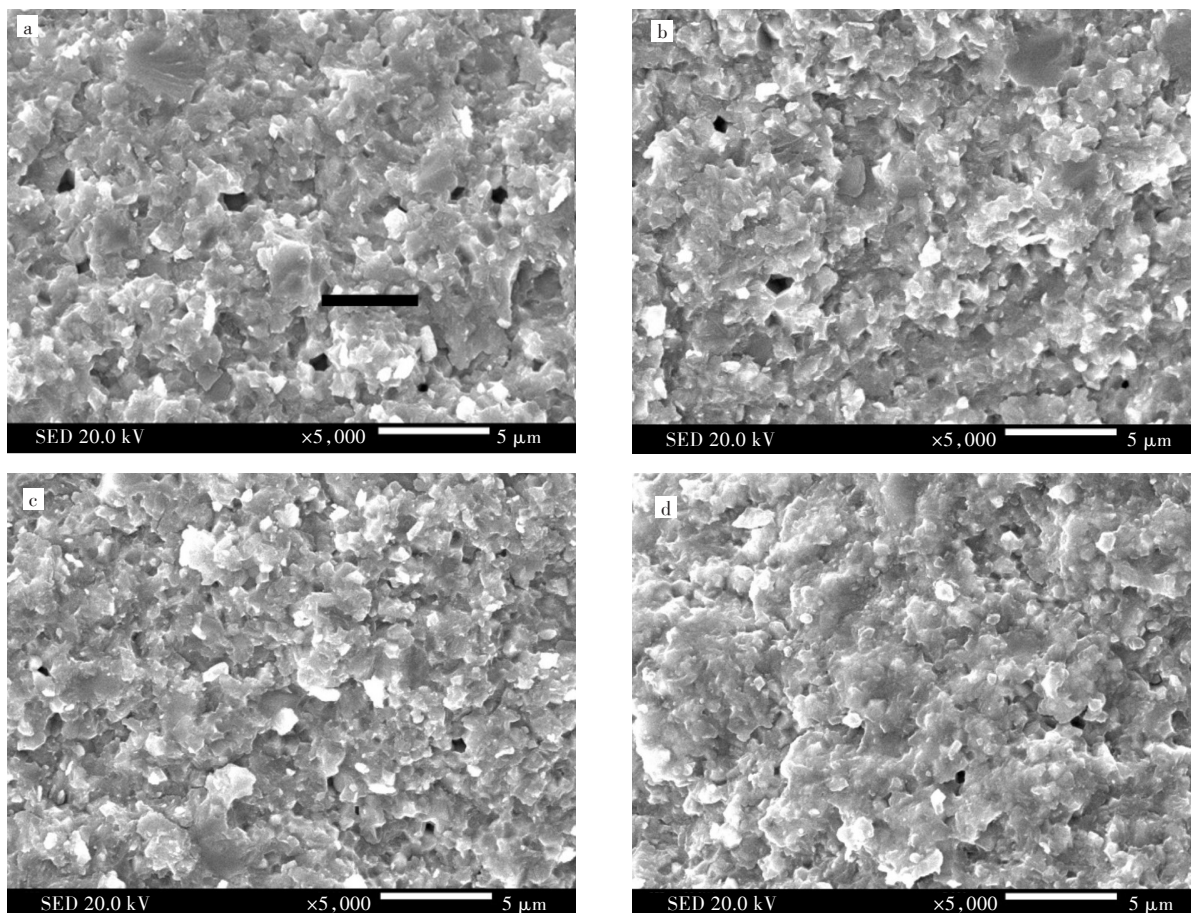


图3 固相体积分数为(a) 47%、(b) 50%、(c) 53%、(d) 56%的3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷断口SEM图

Fig. 3 SEM images of 3Y-ZrO<sub>2</sub> fracture surface at volume fractions of (a) 47%, (b) 50%, (c) 53% and (d) 56%

### 2.4 3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的密度及其抗弯强度

图4为3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的密度及其抗弯强度.如图4所示,随着生坯固相体积分数的提高,3Y-ZrO<sub>2</sub>烧结样品的密度及其抗弯强度也在不断提高.固相体积分数56%的样品密度和抗弯强度最大,分别为5.81 g/cm<sup>3</sup>和427.3 MPa.由显微结构分析可以知道,生坯中固相体积分数的提高,烧结样品内的气孔数量及尺寸变小,所以其密度和抗弯强度增加而且由于单斜相3Y-ZrO<sub>2</sub>的存在也降低了烧结体样品的力学性能.综上所述可以看出,凝胶注模成型制备3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的过程中,如何有效提高生坯中的固相体积分数至关重要.

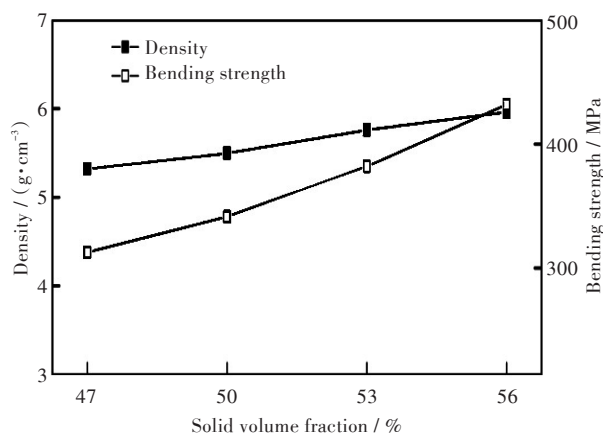


图4 不同固含量的3Y-ZrO<sub>2</sub>烧结体的密度及其抗弯强度

Fig. 4 Bending strength and density of 3Y-ZrO<sub>2</sub> sintered bodies with different solid volume fractions

### 3 结 语

利用琼脂糖来凝胶注模成型制备3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷主要探讨了固相体积分数变化对生坯性能及对3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷性能的影响,得出以下结论:

1) 利用琼脂糖凝胶注模成型能够制备出固相体积分数为47%~56%的3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷生坯,其相对密度与抗弯强度最高值分别为57.3%和0.76 MPa.

2) 随着生坯中固相体积分数的提高,烧结制备的3Y-ZrO<sub>2</sub>陶瓷的密度和抗弯强度也逐渐提高,其中固相体积分数56%的样品,密度达5.81 g/cm<sup>3</sup>,强度达427.3 MPa,晶粒尺寸均匀,结构致密,几乎没有气孔.

#### 参考文献:

- [1] MAYO M J, HAGUE D C, CHEND J. Processing nanocrystalline ceramics for application in superplasticity [J]. *Materials Science & Engineering*, 1993, 166(1/2): 145-159.
- [2] THEUNISSEN G S A M, BOUMA J S, WINNUST A J A, et al. Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics [J]. *Journal of Materials Science*, 1992, 27(16): 4429-4438.
- [3] 靳喜海,董向红,阚艳梅. 四方氧化锆相变增韧及其影响因素[J]. *陶瓷学报*, 1999, 20(3): 164-166.  
JIN X H, DONG X H, KAN Y M. Stress-induced transformation toughening of tetragonal zirconia. and it's influencing factors [J]. *Journal of Ceramics*, 1999, 20(3): 164-166.
- [4] 饶平根,叶建东. 低温烧结3Y-TZP陶瓷的力学性能和耐磨性能[J]. *华南理工大学学报(自然科学版)*, 2001, 29(11): 62-66.  
RAO P G, YE J D. Mechanical and wear properties of low-temperature-sintered 3Y-TZP ceramics [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2001, 29(11): 62-66.
- [5] 陈静,黄晓巍,覃国恒. 两步烧结法制备纳米氧化钇稳定的四方氧化锆陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(3): 335-339.  
CHEN J, HUANG X W, QIN G H. Two-step sintering of nano-yttria-stabilized tetragonal zirconia ceramics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(3): 335-339.
- [6] 刘国豪,贾建峰,吴鹏,等. 不同含量钇稳定剂对氧化锆陶瓷性能的影响[J]. *材料导报*, 2009, 23(zl): 238-240, 243.
- [7] LIU G H, JIA J F, WU P, et al. Influence of Yttria with different molar fraction on mechanical properties of zirconia ceramic [J]. *Report of Materials*, 2009, 23(zl): 238-240, 243.
- [8] OMATETEO O, JANNEY M A, STREHLOW R A. Gelcasting-a new ceramic forming process [J]. *American Ceramic Society Bulletin*, 1991, 70(10): 1641-1649.
- [9] YAN J L, XIE Z P, HUANG Y. Development on consolidation in-situ forming techniques of fine ceramics [J]. *Journal of Ceramic*, 1996, 27(3): 47-51.
- [10] LI C C, QIU T, JIAO B, et al. Rheological behaviors of suspension for zirconia-toughened alumina ceramics [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2005, 33(3): 288-291.
- [11] 黄志彬. 陶瓷粉末凝胶注模成型工艺研究[D]. 长沙:湖南大学, 2008.
- [12] 易中周,黄勇,谢志鹏. 凝胶注模成型氧化锆耐火材料的研究[J]. *耐火材料*, 2002, 36(1): 9-12.  
YI Z Z, HUANG Y, XIE Z P. Study on gelcasting of zirconia refractories [J]. *Refractories*, 2002 36(1): 9-12.
- [13] 彭珍珍,蔡舒,吴厚政. 陶瓷的凝胶注模成型及其研究现状[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 23(1): 67-71.  
PENG Z Z, CAI S, WU H Z. Development of study on gelcasting ceramics [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 23(1): 67-71.
- [14] FENG W X, CHU W R, PENG C Q, et al. Research and development of gelcasting [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2010, 20(3): 496-509.
- [15] 谢志鹏,杨金龙,陈亚丽,等. 琼脂糖凝胶大分子在陶瓷原位凝固成型中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 1999, 27(1): 16-21.  
XIE Z P, YANG J L, CHEN Y L, et al. Application of agarose gel molecules to in-situ ceramic consolidation molding process [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999, 27(1): 16-21.
- [16] ADOLFSSON E. Gelcasting of zirconia using agarose [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(6): 1897-1902.
- [17] 王浚,高濂. 高固含量Y-TZP悬浮液的流变学特性[J]. *无机材料学报*, 1999, 14(4): 651-656.  
WANG J, GAO L. Rheology of concentrated Y-TZP aqueous suspensions [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 1999, 14(4): 651-656.

本文编辑:苗 变