DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.03.005

基于挤出成型的陶瓷膏体的制备与分析

上官林建[1],杨　铎[1],石卫华[2]

(1. 华北水利水电大学 机械学院,河南 郑州 450045; 2. 郑州睿之鲲机电科技有限公司,河南 郑州 450045)

摘　要:为实现陶瓷膏体3D打印铸型来取代传统的蜡模制壳,选择以固相含量、pH值、分散剂3个因素进行正交试验。通过对粘度的测试与分析,研究氧化铝陶瓷膏体的流变性能及最优配比方案。结果表明,分散剂对膏体粘度的影响最大,pH值次之,固相含量影响最小。采用氧化铝粉末51%,柠檬酸钠0.5%,丙三醇4%,聚乙烯醇2.25%,蒸馏水42.25%,pH呈碱性的配比方案,膏体的流变性能最好。

关键词:挤出成型; 氧化铝陶瓷; 膏体; 粘度

中图分类号:TH145.1;TG249.5　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)03-0253-03

Preparation and Analysis of Ceramic Paste Based on Extrusion Forming

SHANGGUAN Linjian[1], YANG Duo[1], SHI Weihua[2]

(1. College of Mechanical, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450045, China; 2. Zhengzhou ROC Technology Co., Ltd., Zhengzhou 450045, China)

Abstract: In order to realize the 3D printing casting of ceramic paste to replace the traditional wax mold for shell making, orthogonal tests were conducted on three factors: solid phase content, pH value and dispersant. The rheological properties and optimal ratio of alumina paste were studied by viscosity measurement and analysis. The results show that dispersants have the greatest influence on paste viscosity, followed by pH value and the least influence on solid content. Aluminum oxide powder is used 51%, sodium citrate 0.5%, glycerin 4%, polyvinyl alcohol 2.25%, distilled water 42.25%, alkaline pH ratio scheme, paste rheology can be the best.

Key words: extrusion molding; alumina ceramic; paste; viscosity

熔模铸造是广泛用于工业生产的一种金属零件近净尺寸成型的工艺方法,多用于生产尺寸精度高、表面质量好、结构复杂的产品。但是其型壳制作工艺过程复杂、生产周期长且成本较高,已无法满足现代社会对企业产品多样化和市场快速响应的需求[1,2]。将3D打印技术与熔模铸造技术相结合,利用陶瓷膏体直接打印铸型来取代传统的蜡模制壳,优化制壳工艺,降低生产成本,使其在现代工业生产中具备更强的竞争力[3-5]。由于陶瓷材料具有高强度、高硬度、耐腐蚀以及高温性能稳定等优点,所以其完全符合铸型的使用要求[6,7]。陶瓷膏体挤出成型是3D打印技术的一种,该成型方法的首要条件是必须制备出具有高固相含量和良好流变性能的膏体[8-10]。本文选择氧化铝陶瓷粉末作为主体材料,对所制备的水基氧化铝膏体的流变性能进行研究与分析。

收稿日期:2018-11-08

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(18A560014)

作者简介:上官林建(1972-),河南信阳人,博士,教授.研究方向:现代设计方法及新产品开发.

电话:0371-69127328,E-mail:sgljbh@163.com

1　试验材料与方法

试验材料及膏体的具体配比方案如表1所示。

表1　试验材料及膏体配比

Tab.1 Test materials and paste ratio

试验材料	体积比	作用
氧化铝粉末(Al_2O_3)	49%~51%	主体材料
聚乙烯醇(PVA)	2.25%	粘结剂
丙三醇(甘油)	4%	润滑剂
柠檬酸钠(Na-citrate)	0.5%	分散剂
商用分散剂(KH)	0.4%	分散剂
三聚磷酸钠(STPP)	0.25%	分散剂
蒸馏水	其余	溶剂
盐酸(HCl)		pH值调节剂
氨水($NH_3·H_2O$)		pH值调节剂

在室温下,将分散剂、润滑剂、粘结剂按一定比例加入一定量的蒸馏水中,放到QM-5型球磨机中球磨5 min,使其充分混合溶解,制成预混液。然后加入一定量的氧化铝粉末,球磨2 h,得到高固相稳定的浆料。加入少量盐酸或氨水调节浆料pH值,并在TMV-310TT真空搅拌机中搅拌,得到试验用的膏体。

影响氧化铝陶瓷膏体流变性能的因素主要有固相含量、溶剂、pH 值、分散剂、粘结剂和润滑剂等，本试验选择固相含量、pH 值和分散剂 3 个因素来做正交试验，因素水平如表 2 所示。

表 2 因素水平表
Tab.2 Factor level table

因素	A.固相含量	B.pH	C.分散剂
水平 1	49%	酸性	柠檬酸钠(Na-citrate)
水平 2	50%	中性	商用分散剂(KH)
水平 3	51%	碱性	三聚磷酸钠(STPP)

膏体的流变性能与粘度密切相关，一般来说，膏体的粘度越小，其流变性能越好。本试验用粘度来表征膏体的流变性能，所有粘度均由 NDJ-5S 型旋转粘度计测得。

2 试验结果及讨论

本试验的试验结果经整理，如表 3 所示。

表3 不同组分氧化铝膏体的试验结果
Tab.3 Test results of different components of alumina paste

编号	A	B	C	空列	粘度 /mPa·s
1	1(49%)	1(酸性)	1(Na-citrate)	1	10 453
2	1(49%)	2(中性)	2(KH)	2	11 897
3	1(49%)	3(碱性)	3(STPP)	3	28 213
4	2(50%)	1(酸性)	2(KH)	3	25 196
5	2(50%)	2(中性)	3(STPP)	1	30 621
6	2(50%)	3(碱性)	1(Na-citrate)	2	4 125
7	3(51%)	1(酸性)	3(STPP)	2	33 682
8	3(51%)	2(中性)	1(Na-citrate)	3	4 631
9	3(51%)	3(碱性)	2(KH)	1	9 974
K_{1j}	50 563	69 331	19 209	51 048	
K_{2j}	59 942	47 149	47 067	49 704	
K_{3j}	48 287	42 312	92 516	58 040	
$\overline{K}_{1J}$	16 854.33	23 110.33	6 403	17 016	
$\overline{K}_{2j}$	19 980.67	15 716.33	15 689	16 568	
$\overline{K}_{3j}$	16 095.67	14 104	30 838.67	19 346.67	
R_j	3 885	9 006.33	24 435.67	2 778.67	
$\overline{\omega}_{1j}$	-789.23	5 466.77	-1 1240.56	-627.56	
$\overline{\omega}_{2j}$	2 337.11	-1 927.23	-1 954.56	-1 075.56	
$\overline{\omega}_{3j}$	-1547.89	-3539.56	13195.11	1703.11	

试验 1、试验 6 和试验 8 的粘度值较低，这 3 组试验使用的分散剂都为柠檬酸钠；试验 3、试验 5 和试验 7 的粘度值较高，这 3 组试验使用的分散剂都为三聚磷酸钠。分散剂对膏体粘度的影响主要是通过改变颗粒之间的表面电荷，同时在颗粒表面产生空间位阻来达到分散的目的，从而影响膏体的粘度。当膏体中加入分散剂时，高分子分散剂会包裹在颗粒表面，增加颗粒表面的同种电荷，从而形成电性排斥力，与高分子链产生的空间维族斥力共同作用使颗粒分散。这两种作用结合在一起，从而克服颗粒间的范德华力，使膏体中的团聚体解体，其内包裹的水被释放出来，自由水的含量增加，从而使膏体的粘度降低。由试验所得数据可知，试验所用的 3 种分散剂中，柠檬酸钠的分散效果最好，三聚磷酸钠的分散效果最差。

试验 1、试验 4 和试验 7 的粘度值较高，这 3 组试验的 pH 都为酸性；试验 3、试验 6 和试验 9 的粘度值较低，这 3 组试验的 pH 都为碱性。膏体粘度受 pH 值的影响主要表现在影响颗粒之间的 Zeta 电位。当膏体呈酸性时，颗粒之间的表面电荷较小，其 Zeta 电位在等电点附近，此时颗粒间的静电斥力较小，范德华力较大，颗粒间的作用力以范德华力为主。颗粒间的范德华力使得颗粒呈团聚状态，膏体的稳定性较差，粘度较高。随着 pH 值的增大，当膏体呈碱性时，颗粒的表面电荷增加，Zeta 电位增大，颗粒间的静电斥力增强，范德华力减小，此时颗粒间的静电作用力最强，膏体处于相对稳定状态，粘度较小。

由表 3 可以看出，试验 6 的粘度值是最小的，说明在此正交试验中试验 6 的膏体的流变性能是最好的。试验 6 的膏体的具体组成是氧化铝粉末 50%，柠檬酸钠 0.5%，丙三醇 4%，聚乙烯醇 2.25%，蒸馏水 43.25%，pH 呈碱性。根据试验计算所得的极差分析，所选 3 个因素影响的大小顺序为 C>B>A，即分散剂是影响膏体粘度的主要因素，pH 是次要因素，固相含量影响较小。以每个因素的水平为横坐标，以粘度的平均值为纵坐标，绘制各因素的趋势图，如图1。

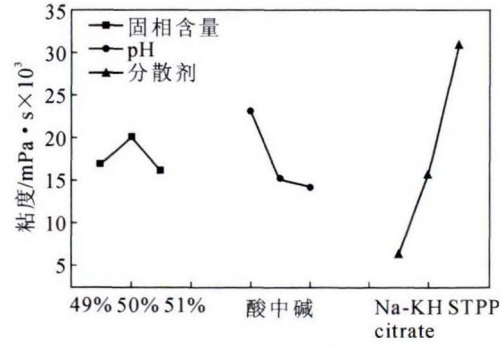


图 1 三因素与粘度的关系
Fig.1 The relationship between three factors and viscosity

由图 1 可知，膏体粘度随固相含量的增加先增大后减小，在固相含量为 50%时，粘度最大，51%时粘度最小；随着 pH 值的增大，膏体粘度逐渐减小，膏体呈酸性时，粘度最大，呈碱性时粘度最小；在所选用的 3 种分散剂中，使用三聚磷酸钠时的膏体粘度最大，使用柠檬酸钠时膏体的粘度最小。通过对试验数据的分析计算，可以推论出使膏体粘度最小的

最佳配比方案，即氧化铝粉末 51%，柠檬酸钠 0.5%，丙三醇 4%，聚乙烯醇 2.25%，蒸馏水 42.25%，pH 呈碱性。通过试验测得该配比方案制成膏体的粘度为 3 859 mPa·s，小于试验 6 膏体的粘度值。

3　结论

(1)在试验所选的三因素中，对膏体流变性能影响最大的是分散剂，pH 次之，固相含量的影响最小。

(2)采用氧化铝粉末 51%，柠檬酸钠 0.5%，丙三醇 4%，聚乙烯醇 2.25%，蒸馏水 42.25%，pH 呈碱性的配比方案，膏体的流变性能最好。

参考文献：

[1] 张敏华. 快速铸造和快速精密铸造技术的研究与发展 [J]. 热加工工艺，2009，38(03): 36-39，44.

[2] 杨冰倩. 熔模铸造模料配方及蜡模成型工艺参数优化[D].合肥：合肥工业大学，2015.

[3] 李少海，李昭青. 3D 打印在铸造技术中应用 [J]. 铸造技术，2018，39(02): 384-389.

[4] 王世杰，吕乐华，郭亚辉，等. 3D 打印技术在熔模铸造中的应用 [J]. 铸造技术，2017，38(6): 1487-1489.

[5] 田芳，王嘉，韩文华. 3D 打印技术应用[J]. 铸造技术，2018，39(4): 851-853.

[6] 贲玥，张乐，魏帅，等. 3D 打印陶瓷材料研究进展[J]. 材料导报，2016，30(21): 109-118.

[7] 李爱农，潘宇飞，何博，等. 熔模铸造用型壳材料的优选[J]. 热加工工艺，2018，47(5): 106-110，114.

[8] 陈文革，李淑娟，熊斐，等.基于成型用 Al_2O_3 陶瓷膏体浆料的配制与分析[J]. 硅酸盐通报，2013，32(7): 1276-1280，1290.

[9] Wu Haihua, Li Dichen, Tang Yiping, et al. Rapid casting of hollow turbine blades using integral ceramic moulds [J]. Journal of Engineering Manufacture, 2009, 223(6): 695-702.

[10] 冯建伟. 水基 Al_2O_3 陶瓷膏体制备工艺研究[D]. 兰州：兰州理工大学，2011.

(上接第 248 页)

大缝隙带来的位错，我们用粒径为 0~2 mm 颗粒料填充，从形核理论中我们了解到，小的颗粒料的形核能更强，所以此部分填充料极易过早的形成细小晶粒，结合晶体生长的动力学理论分析[5]，对于类金属硅而言，它的固液界面的微观结构呈现小台阶式的混合界面结构，当硅熔体与细小晶粒接触时会发生局部过冷，造成固液界面不稳定，界面上出现的少量凸起，进入过冷液体中，由于其量少，无法形成枝状晶体，只能形成胞状结构的细晶，进而加大位错的产生。红外探伤的结果再次证明碎多晶做籽晶更有益于形成高质量的晶体硅。

3　结论

(1)采用粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅料做籽晶比用原生多晶硅板料做籽晶更加有利于晶体的生长，对降低晶体内部位错、缺陷有促进作用。

(2)选择合适的籽晶对降低低少子寿命区厚度也有促进作用，本试验中采用粒径为 2~5 mm 的原生多晶硅料做籽晶优于用原生多晶硅板料做籽晶，一定程度上提高了铸锭的少子得料率。

(3)结合晶体的生长理论分析，可得出大小合适且均匀的颗粒料做籽晶，长晶初期更有利于生成分布均匀大小合适的晶粒，减少由于晶粒大小不均伴随其竞争生长所产生的位错缺陷，均匀的晶体生长一定程度上也有利于抵抗由内部应力带来的破坏，这类硅料更有益于用来做籽晶。

(4)选择何种籽晶性价比更高且更有利于晶体生长，此类问题还有待进一步研究。

(5)本文采用的在同一坩埚中进行不同籽晶试验的方法，具有很好的推广性，为实际生产中的试料环节提供了可行性的试验方法，为铸锭配料的决策者提供了科学依据。

参考文献：

[1] 朱笛笛，明亮，黄美玲，等. 有籽晶铸锭多晶硅中晶体生长分析 // 第九届中国太阳级硅及光伏发电研讨会[C]. 常熟：中国可再生能源学会，2013：1-4.

[2] 胡动力，何亮，曹盛，等. 利用少子寿命仪对多晶硅缺陷的快速量化表征 // 第九届中国太阳级硅及光伏发电研讨会[C]. 常熟：中国可再生能源学会，2013：1-4.

[3] 戚凤鸣，张兆玉，尹长浩，等. 籽晶尺寸差异对多晶硅铸锭质量的影响 //2015 中国光伏大会暨第十五届中国光伏学术年会[C]. 北京：中国可再生能源学会，2015：80-83.

[4] 段金刚，明亮，邱昊，等. 多晶硅铸锭红外探伤阴影问题浅析[J]. 电子工业专用设备，2017(6):26-28.

[5] 张志强，黄强，黄振飞，等. 定向凝固多晶硅中细晶产生的原因分析[J].中国科学，2011(6):754-759.