

文章编号: 1000-2278(1999)03-0170-06

喷雾造粒 ZrO_2 粉料坯体性能的研究

丁 湘 李金有 杨正方

(天津大学)

摘 要

以喷雾造粒 ZrO_2 粉料为研究对象,通过对粉料的压力-密度曲线及坯体的 SEM 显微结构分析,发现喷雾造粒粉料的粒度分布对坯体密度的影响较小;颗粒强度的大小是获得均匀的坯体结构的关键,颗粒的强度与其大小及环境湿度有关,因此颗粒适当的增塑及去除大颗粒均有利于坯体显微结构的改善。

关键词 喷雾造粒 ZrO_2 粉料,坯体性能,粒度分布,环境湿度

中图分类号: TQ174.6⁺21 **文献标识码**: A

STUDY ON THE GREEN COMPACT PROPERTIES OF ZrO_2 SPRAY-DRIED POWDER

Ding Xiang Li Jinyou Yang Zhengfang

(Tianjin University)

Abstract

The green compact properties of ZrO_2 spray-dried powder are studied by means of pressure-density compaction curves of powder and SEM photographs. It is found that granule size distribution of spray-dried powder has a smaller effect on green compact density. Granule yield strength, which depends on the dimension of granule and the relative humidity in the environment, is a critical factor influencing the uniforming of green compact microstructure. Therefore, plasticization of granule and elimination of larger granule can improve the microstructure of green compact.

Keywords ZrO_2 spray-dried powder, green compact properties, granule size distribution, relative humidity in the environment

1 前 言

作为结构材料的 ZrO_2 陶瓷,其优良的性能在很大程度上取决于材料内部的显微结构,而烧结体中均匀显微结构的获得与坯体显微结构密切相关,因此获得具有均匀显微结构的坯体成为制备高性能 ZrO_2 陶瓷的关键步骤之一。

目前,压制成型是陶瓷生产中最常用的成型方法。为满足压制成型对粉料流动性和填充性的要求,粉料在成型前需经造粒形成具有一定粒度及分布的坯料。喷雾造粒由于其具有诸多优点,已成为陶瓷生产中应用最广泛的造粒方法之一。喷雾造粒所得粉料是一种人工团聚体^[1],它有利于提高粉料流动性,增加成型密度,减少烧结收缩。有关粉料中的团聚体在成型过程中的变形行为^[2-5]及坯体中未破碎团聚体对烧结的

影响^[6-9]等方面的研究较多,但是喷雾造粒粉料的粒度分布及成型过程中环境湿度对坯体显微结构的影响的报导却较少。

本工作旨在研究粉料的粒度分布及环境相对湿度对坯体性能的影响,从而找到改善坯体性能的途径。

2 实 验

实验所用原料为工业 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 超细粉。使用 ZJM-65 型搅拌磨制备料浆,并在此过程中加入 0.5wt%PVA 作为粘结剂。采用二流体式喷雾造粒装置,该装置的主要控制参数为进料速度和喷嘴气流量。进料速度控制在 $12 \pm 2 \text{ ml/min}$,喷嘴气流量由压缩空气的压力控制,为 $0.08 \sim 0.1 \text{ MPa}$,空气进口温度约为 400°C ,出口温度为 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 。

粉料在单向加压条件下制成坯体,测量坯体的尺寸及重量,计算得到坯体的成型密度。

采用扫描电镜观测坯体断口的形貌,分析其均匀程度及颗粒破碎情况。

颗粒的强度是指在粉料压制成型的过程中,颗粒基本上完成重排,开始发生变形或断裂时的压力。颗粒强度的求法采用文献^[10]中介绍的方法。首先作出粉料的压力-密度曲线,然后再求出粉料的振实密度(ρ_t)水平线与第二段曲线的切线的交点,该点所对应的压力即为颗粒的强度 P_y (见图 1)。

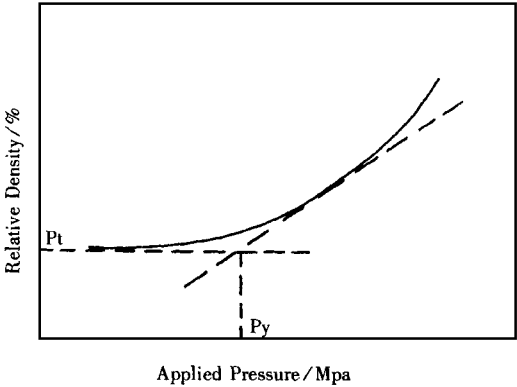


图 1 颗粒强度的求法示意

Fig.1 Diagram of granule yield strength

3 结果与讨论

3.1 造粒粉料的粒度分布对坯体性能的影响

本实验通过筛分的方法,对大量造粒粉料的粒度

分布与其成型行为的关系进行了统计分析,发现 160 目以细的颗粒含量对粉料的成型性能有很大的影响,因此,在本实验中粉料的粗细程度是以 160 目以细的颗粒含量来标志的。

现选取某细颗粒含量为 60% 的粉料,用 160 目标准筛过筛,将 160 目筛上粉料定为 1#,原粉料定为 2#,160 目筛下定为 3#,这三种粉料的细颗粒含量分别为 0%、60%和 100%。图 2 即为这三种粉料的压力-密度曲线。从图中可以看到,在同样的压力下,3#粉料的坯体密度最大,并且在低压下细颗粒含量对坯体密度的影响要大些。这是由于在较低的压力下,外力不足以使所有的颗粒都发生变形或破碎,此时的坯体密度主要取决于颗粒自由堆积时的密度,颗粒的平均粒径越小,堆积时的气孔越小,坯体密度越大,因此随细颗粒含量的增加,坯体密度增大。此外,细颗粒比粗颗粒更易破碎,这也会增大它的坯体密度。但当压力大到可以使粉料中各种强度的颗粒均发生破碎时,颗粒的大小对坯体密度几乎没有影响。从图中还可以看到,虽然三种粉料在成型密度上存在一定的差异,但此差异较小,这表明粉料的粒度分布对坯体密度的影响较小。

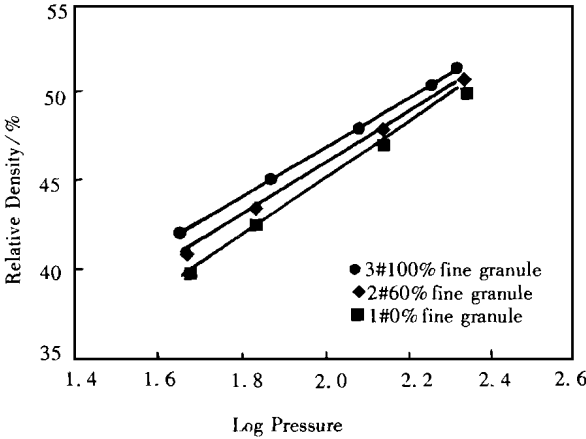


图 2 不同细颗粒含量粉料的压力-密度曲线

Fig.2 Pressure-density compaction curves for spray-dried powder with different amount of fine granule

将这三种粉料在 120 MPa 下干压成型,所得坯体断口形貌见图 3。图 3 反映出三种粉料的坯体在微观结构上的不同。3#粉料坯体的结构较均匀,未破碎颗粒也较少。这表明相近的密度并不意味着坯体有相近的微观结构,密度只是一个代表坯体平均性质的量,而结构上的微小差异也会引起烧结体性质上的有相近的微

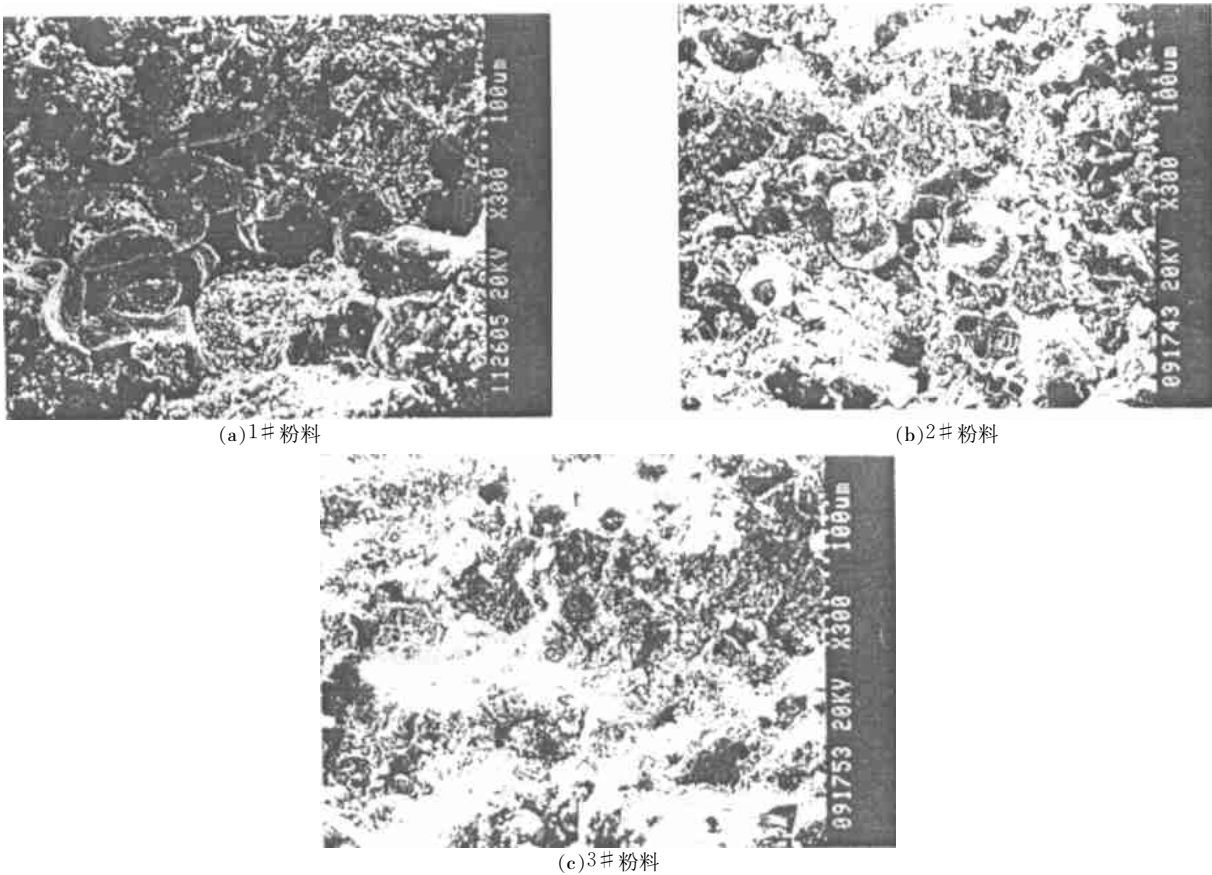


图 3 粉料的粒度分布对坯体显微结构的影响

Fig.3 Effect of granule size distribution of spray-dried powder on microstructure of green compact

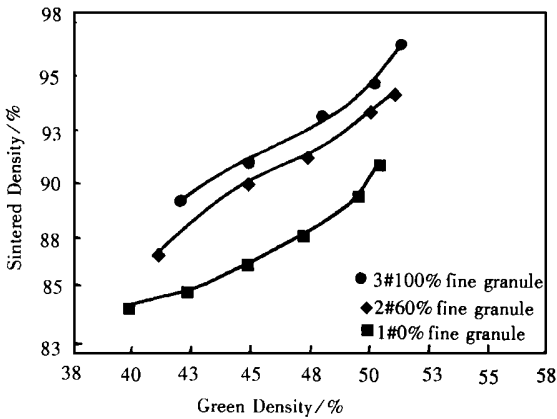
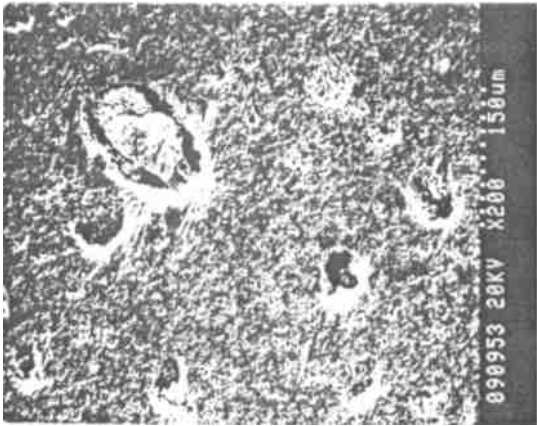


图 4 粉料的粒度分布对烧结密度的影响

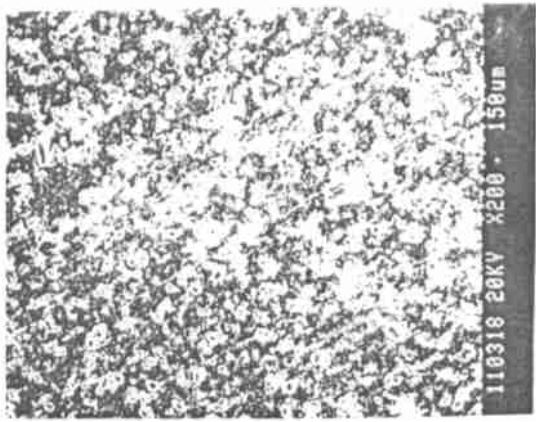
Fig.4 Effect of granule size distribution of spray-dried powder on sintered density

曲线与图 2 相比,可以看到这三种粉料在烧结密度上存在较大的差异。并且 3# 粉料烧结体的显微结构也明显优于 1# 粉料,在 1# 粉料烧结体的显微结构中存在许多球壳状空洞裂纹及内表面,根据 Lange 等人^[6]的研究可知,这就是由于坯体中未破碎团聚体与基体间的差分烧结引起的。

分析造成坯体在微观结构上的差异的原因是由于小颗粒与大颗粒相比,其比表面积较大,而所含的粘结剂的量相对较少,因此在相同的湿度条件下,小颗粒比大颗粒中的 H_2O /粘结剂比值要大。而粘合剂的玻璃化转变温度 T_g 与 H_2O /粘结剂比值有关, T_g 随 H_2O /粘结剂比值的增大而减小^[12]。这表明在相同的情况下,小颗粒比大颗粒更易破碎,在成型的过程中,形成一种较均匀的结构。3# 粉料完全是由 160 目以细的小颗粒组成的,与 1# 粉料相比,在相同的压力下,它的坯体结构均匀性好,未破碎的颗粒也少,这使得它的坯体在烧结后可达到高的密度和均匀的显微结构。而 1# 粉料由于颗粒的强度大,坯体中残留较多的未破碎的



(a)1# 粉料



(b)3# 粉料

图 5 1# 和 3# 粉料烧结体断面的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of fracture surfaces of sintered bodies of 1# powder and 3# powder

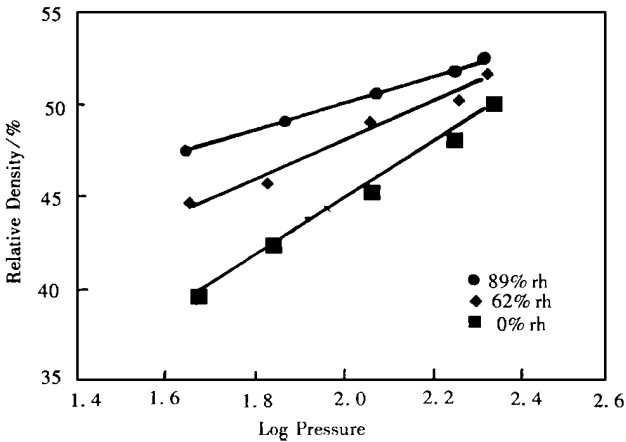


图 6 环境相对湿度对坯体密度的影响

Fig.6 Effect of relative humidity in the environment on green compact density

各种强度的颗粒均发生了较大的变形,因此减小了各坯体间的密度差别。

图 7 是 2# 粉料在不同的湿度条件下放置后经 120MPa 干压成型的坯体断口的 SEM 照片。在 0% 相对湿度条件下的粉料坯体中存在较多的未破碎颗粒,且从照片上可清晰地看到坯体的断裂是从颗粒间开始的,这表明颗粒间的作用力较弱。而对于 89% 相对湿度条件下放置的粉料的坯体来说,它的结构较均匀,从照片上几乎看不到完整的颗粒表面,断裂发生在颗粒的内部。这表明此时颗粒间的结合力已超过颗粒内部一次粒子间的结合力,而颗粒间强的结合力就意味着颗粒间气孔的消除和坯体强度的增加。

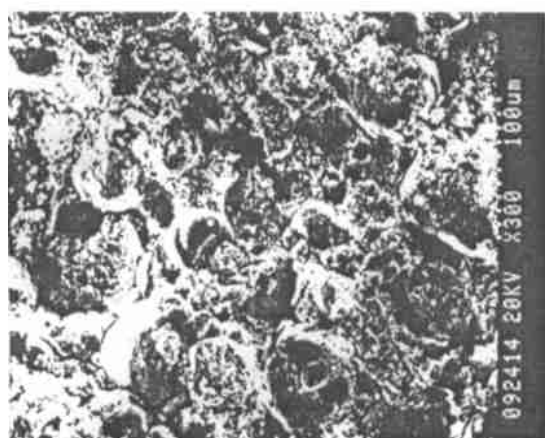
相对湿度对坯体密度及显微结构的这种影响应归因于水分对粘结剂的玻璃化转变温度的作用。喷雾造粒粉料中水分含量的大小主要是由操作时的工艺条件来决定的,但由于粉料放置在空气中时会吸收空气中的水分达到一个平衡值,因此其最终水分含量还受到环境湿度的影响,进而影响到粘结剂的玻璃化转变温度 T_g 及颗粒强度的大小,从而改变颗粒在受压过程中的变形或破碎行为。

本实验中使用的粘结剂为 PVA,这是一种水溶性的粘结剂,资料表明水溶性的粘结剂对周围环境的湿度比较敏感,它的分子中所含有的 OH^- 能吸附空气中的水分,从而使粘结剂的玻璃化转变温度发生改变^[10,11]。玻璃化转变温度 T_g 是粘结剂的一个重要性质,它决定着粘结剂在压制过程中的变形行为,当温度高于 T_g 时 PVA 是可塑的和易变形的,当温度低于 T_g

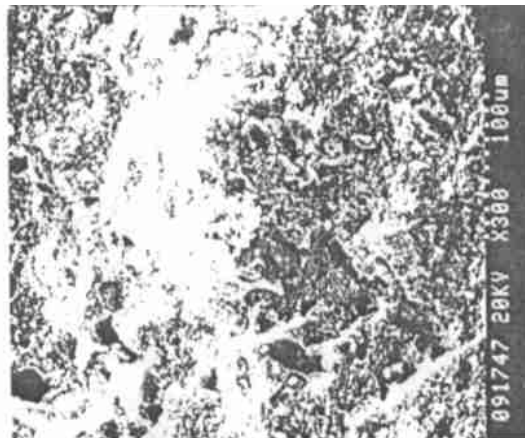
颗粒,大大降低了其烧结密度。

3.2 环境相对湿度对坯体性能的影响

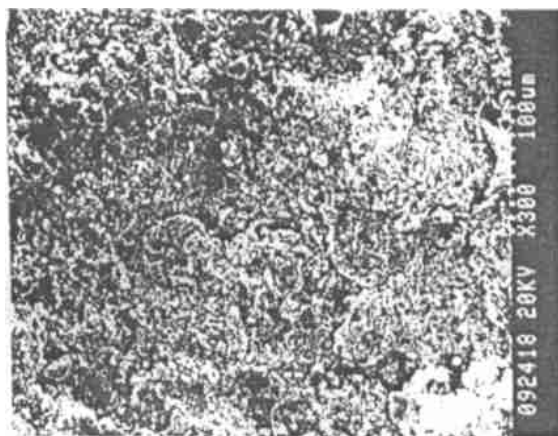
图 6 是将 2# 粉料在 28℃ 相对湿度分别为 0%、62%、89% 的条件下放置 24h 后得到的压力—密度曲线。将该图与图 2 相比可以看出环境湿度对坯体密度有较大的影响。随着相对湿度的增加,在同样的压力下,坯体密度增加。比较三条曲线的斜率,在相对湿度较小的情况下,密度随压力变化较快,而当相对湿度较大时,压力对密度的影响相对较小。这表明,在低湿度的情况下要获得较高的密度就要使用高的成型压力。在较低的压力下,这三条曲线在密度上有明显的差别,而在高压的情况下,密度的差别变小,这是由于高压使



(a) 0%rh



(b) 62%rh



(c) 89%rh

图 7 2# 粉料在不同湿度条件下放置后的坯体断面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM photographs of fracture surfaces of the green compacts of 2# powder treated at different relative humidity

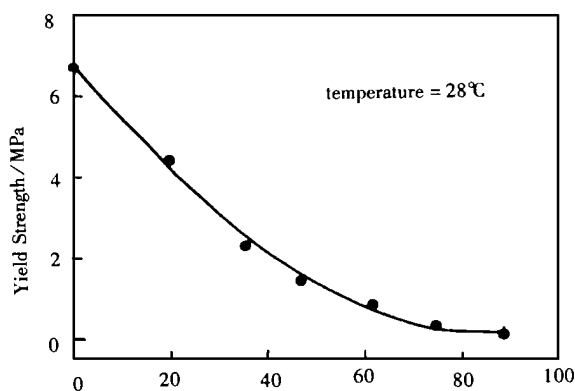


图 8 环境相对湿度与颗粒强度之间的关系

Fig. 8 Relationship between relative humidity in the environment and granule yield strength

加, PVA 的玻璃化转变温度降低, 这表明水分含量越高, PVA 的变形能力越强, 颗粒的强度也越小, 水分含量为 0wt% 的 PVA, 其 T_g 约为 72°C, 当粉料在 28°C、60% 相对湿度条件下放置时, 其水分含量可达到 0.04wt%, 折算为 PVA 中水分含量是 8wt%, 此时 T_g 降为 20°C, 在室温下是易变形的。

当粉料的致密化过程由颗粒的重排转变为颗粒的变形或断裂时, 粘结剂的强度对颗粒强度的影响就变得很重要了。图 6 中的曲线也反映出了水分对粘结剂的这种增塑作用。由于这三条曲线使用的都是同一种粉料, 颗粒的填充情况是相同的, 因此密度上的变化只能是由 T_g 的降低使颗粒的变形能力增强以及颗粒强度的降低引起的。本实验得出, 在 28°C 下相对湿度 0~47% 范围内时, 颗粒的强度急剧降低, 之后, 强度的变化变得缓慢, 特别是在高湿度下, 几乎趋于一个定值 (见图 8)。这些表明, 当粉料在高相对湿度条件下压

时, PVA 是硬的和刚性的。而随 PVA 中水分含量的增

制时, 粘结剂大的变形性导致低的颗粒强度。因此, 随相对湿度的增加, 坯体密度增大, 结构均匀性良好。

4 结 论

(1) 喷雾造粒粉料的粒度分布对成型坯体密度的影响较小, 但由于小颗粒的强度低于大颗粒, 因此由 160 目以细的小颗粒组成的粉料, 在相同的条件下可以形成具有更均匀的显微结构的坯体。

(2) 颗粒强度的大小是能否获得均匀的坯体结构的关键, 它除与颗粒的大小有关外, 还与环境的相对湿度有关, 随相对湿度的增大, 颗粒的强度降低, 坯体密度增大, 结构均匀性良好。

(3) 颗粒适当的增塑及去除大颗粒均有利于坯体显微结构的改善。

参 考 文 献

- 1 卢旭晨, 徐廷献等. 粉料喷雾造粒颗粒的形貌、显微结构及其成型性能. 硅酸盐学报, 1997. 25(3): 364
- 2 Dynys F W, Halloran J W. Compactoin of aggregated alumina powder. J Am Ceram Soc, 1983. 66(9): 655
- 3 Messing G L, Markhoff C J, McCoy L G. Characterization of ceramic powder compaction. Am Ceram Soc Bull, 1982. 61(8): 857
- 4 李懋强, 迟卓男. 团聚粉料的流动性和成型性能. 硅酸盐学报, 1990. 18(10): 406
- 5 Lukasiewicz S J, Reed J S. characterization and compaction response of spray-dried agglomerates. Am Ceram Soc Bull, 1978. 57(9): 798
- 6 Lange F F, Metcalf M. Processing-related fracture origins: II, agglomerate motion and cracklike internal surfaces caused by differential sintering. J Am Ceram Soc, 1983. 66(6): 398
- 7 Dynys F W, Halloran J W. Influence of aggregates on sintering. J Am Ceram Soc, 1984. 67(9): 596
- 8 Lange F F. Sinterability of agglomerated powder. J Am Ceram Soc, 1984. 67(2): 83
- 9 Rhodes W H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia. J Am Ceram Soc, 1981. 64(1): 19
- 10 Dimilia R A, Reed J S. Dependence of compaction on the glass transition temperature of the binder phase. Am Ceram Soc Bull, 1983. 62(4): 484
- 11 Nies C W, Messing G L. Effect of glass transition temperature of polyethylene glycol-plasticized polyvinyl alcohol on granule compaction. J Am Ceram Soc, 1984. 67(4): 301
- 12 Toyoshima K. Properties of polyvinyl alcohol films. In: Polyvinyl Alcohol—Properties and Applications, ed. Finch C. A. Wiley, New York, 1973. 339