

料浆表观黏度和沉淀速度的应用性研究

李 波

(西安航天发动机厂, 陕西 西安 710100)

摘 要: 对纳米颗粒浓料浆流动性和沉降稳定性及其影响因素进行了阐述, 并对各影响因素作用的机理进行了深入的分析。研究表明, 料浆流动性的本质取决于料浆所含各组成相的性质、各组成相之间的界面和表面特点以及各宏观颗粒的表面状态和颗粒之间的相互作用; 料浆的沉降稳定性直接取决于颗粒的等效直径, 直径越大, 沉浆的速度越快。根据分析结果指出了控制料浆流动性和提高料浆沉降稳定性的理论依据和目前搪瓷涂层工艺的改进方向。

关键词: 搪瓷料浆; 流动性; 表观黏度

中图分类号: V446 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2010) 06-0046-06

Application research on slurry apparent viscosity and precipitation velocity

LI Bo

(Xi'an Space Engine Factory, Xi'an 710100, China)

Abstract: The fluidity and sedimentation stability of nano-particle concentrated slurry are elaborated. Their affecting factors and mechanism are analyzed. The results show that the slurry fluidity was subject to the properties of slurry constituent phases, features of constituent phase interfaces and surfaces, and surface states of macro-particles and their interaction. Slurry sedimentation stability directly depends on the equivalent diameter of particles: sedimentation velocity is increased along with the increase of particle diameter. A theoretic basis of controlling slurry fluidity, enhancing slurry sedimentation stability and direction of improving current enamel coating process is proposed.

Keywords: enamel slurry; fluidity; apparent viscosity

0 引言

随着航天航空技术的快速发展, 对各结构件

的力学性能、高温性能以及物理化学性能提出了越来越高的要求, 进而为新材料以及新材料处理技术的发展提供了大量的机会, 同时也提出了严峻的挑战。为提高材料的综合性能, 主要在合金

收稿日期: 2009-12-30; 修回日期: 2010-09-13

作者简介: 李波 (1980—), 男, 工程师, 研究领域为喷涂、电加工工艺

化和表面防护涂层两个方面做了大量的工作^[1]。研究表明，合金化工艺在综合了多种材料优势的同时也弱化了各自的优势，只限于在一定范围内提高材料的性能，并且这种提高是以牺牲其他性能为代价的；表面涂层技术是借助某种手段，在基材的表面制备一定厚度、具有某种特殊性能的防护层，从而对基材进行保护。防护涂层具有优异的可设计性，对基材的性能影响较小，制备方法灵活多样，且实验证实其具有优异的防护功能。目前，在众多涂层制备工艺中，料浆烧结技术以它制备工艺简单、成本较低和涂层质量稳定而越来越受到各领域的重视。

在料浆烧结工艺中，料浆的黏度是关键。料浆的黏度过大，流动性差，对待涂型面具有选择性，涂层的厚度过厚，导致在干燥和烧结过程中涂层内部应力过大，容易引起涂层崩落；黏度过低，相对含水量高，涂覆中不易控制料浆的流动，干燥时间长，易造成大量的流痕，并且黏度过低涂层厚度过薄，不能满足使用。

1 影响搪瓷料浆表观黏度的因素及机理分析

料浆作为固液混合的两相体系，从热力学的角度属于一种非稳定体系。随着静置时间的延长，体系中的固相颗粒会在自身重力和范德瓦耳斯力的作用下逐渐发生团聚、絮凝产生沉淀。料浆的沉降速度过快，涂层成分的不均匀，并且在快速沉浆过程中容易因多余的溶剂来不及挥发而造成涂层被冲刷脱落。本文主要针对目前使用的纳米搪瓷料浆体系的表观黏度和沉降稳定性进行分析。

在工程上往往认为搪瓷生料浆是符合幂定律模型的非牛顿流体，一般采用公式（1）来描述流体剪切应力和剪切速率之间的关系：

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \tag{1}$$

式中： K 为稠度系数， n 为流变指数， $\dot{\gamma}$ 为剪切速率， τ 为剪切应力。虽然使用 K 和 n 能够描述流体的流变特性，但很难根据这两个参数比较两种非牛顿流体流动时内摩擦力的大小。

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} \tag{2}$$

式（2）为表观黏度的表达式，它更为直接地反应出非牛顿流体的流变特性，直接反应出流体在流动过程中产生的内部摩擦力。

由公式（2）可以看出表观黏度也可以理解成实现单位剪切速率所需要的剪切应力，因此，所有影响流体运动时内部摩擦力的因素都直接影响它的表观黏度。

1.1 含水量对搪瓷生料浆表观黏度的影响

图 1 是通过实验得到的不同含水量的搪瓷料浆的黏度变化曲线，图中的实验数据是使用涂-4 黏度计测量得到。

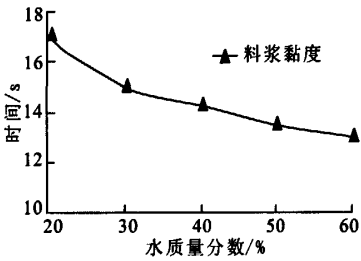


图 1 含水量与料浆黏度关系

Fig. 1 Water content versus slurry viscosity

从图 1 可以看出随着料浆中含水量的增加，表观黏度逐渐下降。出现这种规律主要是因为含水量较低时，料浆中的固相颗粒相互接触^[2]，在颗粒之间的相互作用下易形成复杂疏松的结构。疏松结构的形成使得一部分水分子被包围在其中，减少了流体中自由水的含量，使得体系流动的阻力较大。然而，由于颗粒之间各种作用力较弱，在一定条件下体系中结构被拆散，并且在一定条件下这种结构的形成和拆散会达到一个平衡状态。这时体系表现出稳定的表观黏度。当料浆含水量质量分数增加时，体系的自由水增加，使得这种平衡被破坏，体系结构减少最终在结构更少的状态下达到平衡。因此，随着料浆含水量质量分数的增加，体系的表观黏度有较大下降，更容易流动。

1.2 温度对料浆表观黏度的影响

有资料^[3]显示，由于温度升高液体分子间的作用力减弱，纯液体的黏度随温度的升高而降

低。但对于搪瓷料浆而言,它是一种特殊的浓悬浮体系,组成成分较多相互之间的作用非常复杂,因此温度对其黏度的影响也应该非常复杂。李小斌^[2]等人研究了温度对氧化铝料浆黏度的影响,结果显示随着温度的升高,生料浆的屈服应力、表观黏度逐渐减小。李小斌等人认为温度升高,料浆中各质点的运动加剧,这导致料浆中的结构更容易被拆散,料浆更容易流动。温度升高使得料浆中固相颗粒表面能增大,从而料浆溶剂更容易在颗粒表面铺展,这一作用使得料浆发生流动的阻力减小。

1.3 表面活性剂对浓料浆表观黏度的影响

一般在料浆的制备过程中,表面活性剂得到了广泛的应用,如氧化铝生产过程多次加入表面活性剂,水泥生产中为达到减水效果添加表面活性剂,陶瓷烧结时添加表面活性剂提高流动性,纳米粉末制备时阻止颗粒间的团聚的分散剂等。其作用机理是:表面活性剂能够一定程度上改变料浆体系中颗粒之间作用,从而能够降低料浆的表观黏度。活性剂在水的作用下发生电离,憎水基团吸附在颗粒表面,亲水基则指向水溶液构成水分子吸附膜,在周围形成双电层。颗粒之间由原来具有相互吸引的倾向,转变成具有相互排斥的倾向。颗粒之间不易形成疏松结构,体系自由水相对增加。

另一方面,由于颗粒间相互作用状态的改变,体系流动过程中颗粒间的阻力大大降低。因此,表面活性剂能够降低料浆的表观黏度。表面活性剂的作用机理决定了它并不能无限度地降低料浆的表观黏度。王绪海^[4]等人在研究高岭土的实验中发现分散剂用量在 0~0.3%(w)范围内时,料浆的黏度随分散剂浓度的增加而降低,用量在 0.3~0.5%(w)范围内料浆黏度随分散剂用量的增加而逐渐升高。这是由于在分散剂用量在 0~0.3%(w)范围内增加时,能够与分散剂发生作用的颗粒逐渐增多,表现为料浆的黏度逐渐降低。分散剂与颗粒之间的吸附具有饱和性,当分散剂和颗粒满足一定比例的时候,两者之间的吸附将达到一种平衡。继续增加分散剂的量,分散剂本身将会与吸附在颗粒表面的基团发生作用,

使得彼此发生缠结。因此分散剂作为表面活性剂总有一个最佳含量值。

1.4 颗粒表面特性对搪瓷生料浆表观黏度的影响

作为固液混合的悬浮料浆体系,料浆的表观黏度主要取决于固体颗粒表面和液体间的润湿亲和作用。相同温度下,若固液间亲和作用强,则黏度高;亲和作用弱,则黏度低,而亲和作用受颗粒表面特性和液体极性支配^[9]。

1.4.1 颗粒表面特性

固体表面一般是结晶粒子的表面集合,但在各种加工过程中会产生由不完整的结晶粒子组成的新表面^[6]。这种表面位置的原子或分子因其外侧缺少了与原有原子或分子之间的相互作用,与处于内部的相比所受的作用力场不同。对料浆中的颗粒而言,其表面是在不断的磨削、细化等外界条件的作用下形成的,这种表面处于热力学非稳定状态。另一方面,限于固体表面原子的可动性,这些位置的原子或分子会受到一个额外的作用力,以使其处在原来的位置上。这个额外的作用力就被称为固体的表面张力或称作表面能,当表面之间发生接触时表面将转化为界面,表面能也将转化为界面能,Shell 和 Nauman^[7]给出了表面张力和界面张力之间的关系:

$$\gamma_{sl} = \frac{(\gamma_s^{1/2} - \gamma_l^{1/2})^2}{1 - 0.015(\gamma_s \gamma_l)^2} \quad (3)$$

式中: γ_{sl} 为液-固体系间界面张力; γ_s 为固体的表面张力; γ_l 液体的表面张力。

1.4.2 颗粒表面的润湿

根据润湿方程^[8]

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos \theta \quad (4)$$

式中: θ 为自固-液界面经液体内部到气-液界面的夹角; γ_{sg} 为固-气界面张力; γ_{sl} 为固-液界面张力; γ_{lg} 为液-气界面张力。从润湿方程可以看出,欲使液滴铺展($\theta \rightarrow 0^\circ$),固-气界面张力越大越好,而液体表面张力和固-液界面张力越小越好。由此可见,固相颗粒的表面能越高与液相的亲合作用越强,黏度也就越高。图 2 为液滴在固体表面上的平衡状态示意图。

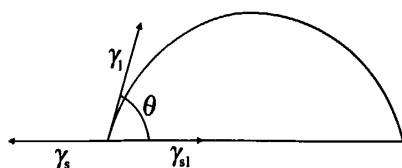


图2 液滴在固体表面上的平衡状态

Fig. 2 Equilibrium state of droplet on solid surface

1.5 固相颗粒的尺寸

固相颗粒的尺寸对料浆黏度的影响只在颗粒直径小到一定范围内时才较为显著。在没有表面活性剂的条件下,颗粒尺寸变小,比表面积增大,表面活性增高,极易发生团聚。这种团聚相比起普通颗粒之间的作用力要强得多,从而形成较大范围内的链状结构。这种结构会锁住大量的自由水,降低料浆的流动性。此外随着颗粒直径的减小,表面活性逐渐增大,与液相之间的亲和作用也就越强,同样会降低料浆的流动性。

2 纳米悬浮料浆的沉降特性

近几年在材料研究领域中,由于纳米粒子其自身独特的“表面效应”、“体积效应”、“量子效应”,逐渐被各研究单位所注重,并都取得了较大的进展。研究发现,将普通材料的纳米颗粒借助一定的材料成型工艺,可以制备出超高性能的材料,例如借助纳米颗粒的作用制备超高强度和超高密度的陶瓷材料。为提高涂层的性能,人们将纳米技术引进了陶瓷或搪瓷类等脆性涂层制备工艺过程中。将制备涂层固相颗粒细化到纳米级别,希望通过提高涂层的制备工艺性和涂层本身的韧性来改善其综合性能。但在纳米颗粒悬浮液中,粉体团聚是粉体的固有特征,并且粉体越细团聚越严重,当团聚发展到一定程度时体系将发生沉降分层而失效。在纳米悬浮液中颗粒受到的沉降力 F_1 可表示为

$$F_1 = \frac{1}{6} \pi d^3 (\rho - \rho_0) g \quad (5)$$

式中: ρ_0 为基液密度; d 为颗粒等效直径; ρ 为颗粒密度; g 为重力加速度。根据 Stokes^[9] 定律,

颗粒所受沉降阻力 F_2 为

$$F_2 = 3\pi\eta d v_0 \quad (6)$$

式中: η 为基液的动力粘度; v_0 为沉降速度。当颗粒稳定悬浮或者匀速下降时则有 $F_1 = F_2$, 亦即

$$v_0 = \frac{d^2 (\rho - \rho_0)}{18\eta g} \quad (7)$$

由式 (7) 可知, 悬浮液中粉体的沉降速度跟其等效直径的平方成正比关系, 粉体颗粒度大的沉降快, 颗粒度小的沉降慢。悬浮液的基液与颗粒的密度之差越大, 溶液的沉降速度越高。悬浮液的基液黏度越高, 其沉降速度越低。就纳米悬浮液而言, 体系中颗粒的等效直径在不同条件下会表现出较大的差异。当颗粒直径在纳米级别时, 颗粒将表现出非常高的表面张力。根据基本热力学规律, 在无外界干扰的情况下, 体系将向降低体系自由能的方向发展。在颗粒热运动和布朗运动过程中, 颗粒之间相互吸引、团聚和聚集, 从而使得颗粒的等效半径变大, 以降低体系自由能。为控制颗粒的聚集, 通常在悬浮液体系内添加表面活性剂、调节体系 pH 值、施加超声波等来提高颗粒的分散性。目前, 就纳米粉体分散稳定性的机制而言有: 双电层稳定机制、空间位阻稳定机制、静电空间稳定机制三种^[10]。

3 实际生产中问题描述及原因浅析

使用纳米粉末为主原料, 颗粒粒度分布在 0.03~5 μm 范围内, 使用分析纯工业蒸馏水为稀释剂, 以有机盐作为分散剂, 组成悬浮状态的搪瓷料浆体系。涂层制备过程为先将料浆通过浸涂的方式均匀涂覆于产品表面, 待自然烘干后, 进行高温烧结; 表检和厚度检测后, 再次进行浸涂操作, 使涂层满足一定厚度要求。在涂层制备过程中, 目前最主要的问题是一次合格率仅 30%, 且出现一定程度的崩瓷现象, 如图 3 所示, 结合对料浆特性和实际生产条件分析认为有以下几点问题:

1) 涂层毛坯流痕

根据对每次浸涂过程出现的流痕现象进行对

比分析,结果表明,在浸涂后的一定时间内所有涂覆表面,能够保持均匀、光滑,但约 10~15 分钟以后会突然产生大量的流痕,使得涂层不连续导致返工。通过仔细观察流痕现象,发现有一定规律:工件的内腔深处产生流痕的几率明显高于内腔出口部位,如图 4 和图 5 所示;产生流痕位置能够分辨出料浆分层现象。

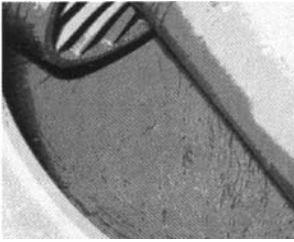


图 3 二次烧结后内腔表面
Fig. 3 Inner surface after two-step sinter

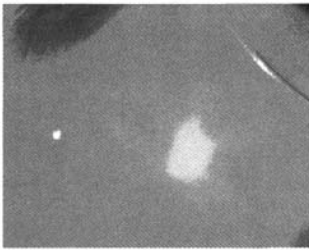


图 4 浸涂工件出口外段
Fig. 4 Exit outer section of impregnated workpiece

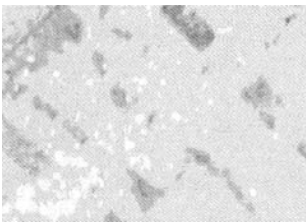


图 5 浸涂工件深腔内表面
Fig. 5 Inner surface of impregnated workpiece deep cavity

分析认为,产生流痕的原因是料浆的沉降过程不稳定,在沉降过程中产生多余水分。理想状态的料浆涂层毛坯形成过程为伴随料浆水分的挥发,逐渐发生料浆沉降,直至水分完全挥发形成涂层毛坯。如果料浆快速沉降分层,料浆中的水

分来不及挥发,分离出的剩余水分将在自重的条件下进行流动冲刷其流经区域的涂层,形成流痕。

结合理论分析,产生上述流痕的原因有两点:其一,目前使用的纳米料浆在毛坯涂层形成过程中因颗粒之间发生聚集,颗粒的等效半径增大,沉降速度增高,导致水分挥发速度和沉降速度不匹配;其二,目前的料浆为成品料浆,料浆经过长期存放处于沉降分离状态,添加的表面活性剂因颗粒聚集处于失效状态。

2) 涂层崩落

由图 3 可见,完成两次烧结后涂层出现明显崩落,与完成一次烧结的结果相比崩落现象明显加重,并且产品内腔深处的崩落现象明显较出口部位严重。分析产生原因,认为造成崩落的直接原因是涂层厚度局部不均匀和基体表面不光整。分析本质原因,主要有以下几点:

a. 产品内腔深处水分挥发不良,料浆产生流动堆积的几率高,涂层厚度易产生不均匀,烧结过程引起较大的应力差致使涂层发生剥落;

b. 产品为组焊件,内表面有多处焊缝,形成多处不光整形面,导致在大温差条件下涂层因曲率过大而崩落;

c. 料浆表观黏度的均匀性差,各部分的流动性不一致,黏度大的部位涂层厚,反之,涂层薄;

d. 料浆发生沉降过程中,纳米颗粒发生聚集,导致颗粒的有效半径增大,使得烧结后的涂层一定程度地丧失了纳米材料所应有的超强性能而脆化。

3) 涂层表面微观针孔

根据扫描电镜分析结果,采用喷涂方法(图 6 所示)与浸涂方法(图 7 所示)制备的搪瓷涂层相比,在烧结后前者表面有较多的针孔。产生这种现象的原因是使用喷涂的方法使得毛坯涂层的含气量较高,在烧结时随着温度升高气体逐渐膨胀最终在某一位置排出而形成电镜下观察到的针孔。因此,从确保产品性能的角度出发,应尽可能对产品实施浸涂。

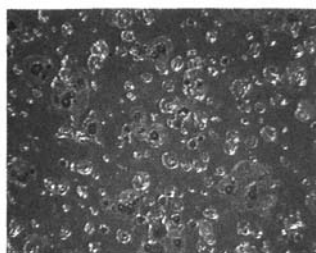


图6 喷涂试片(酒精擦拭表面, ×100)

Fig. 6 Sprayed specimen

(surface cleaned with alcohol, ×100)

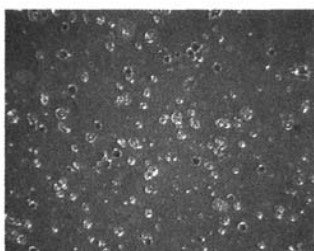


图7 浸涂试片(酒精擦拭表面, ×100)

Fig. 7 Impregnated specimen

(surface cleaned with alcohol, ×100)

4 结论

1) 通过调整体系中的稀释剂含量、控制料浆温度、延长搅拌时间, 能够提高料浆的悬浮稳定性, 解决毛坯涂层制备过程中产生流痕的问题;

2) 控制料浆中的表面活性剂的活性, 降低料浆中颗粒的聚集形成二次颗粒, 同时实现料浆

表观黏度均匀性的提高和烧结后纳米涂层的超强性能, 改善涂层崩落的问题;

3) 考虑烧结过程中对基材强度以及热膨胀系数的影响, 适当调整两次烧结涂层的厚度和两次所用料浆的黏度, 改善涂层崩落的问题;

4) 使用浸涂方法制备毛坯涂层, 降低图层中的含气量, 解决涂层微针孔问题。

参考文献:

- [1] 赵群, 于永泗. 镍基合金的抗高温氧化性研究[J]. 材料导报, 2003, 17 (2): 29-31.
- [2] 李小斌, 唐时健, 刘桂华. 烧结法生料浆流变性的研究[J]. 化学工程, 2006, 34 (7): 17-20.
- [3] 沈钟, 王闰庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] 王绪海, 卢旭晨, 李佑楚. 煤系高岭土料浆黏度及影响因素[J]. 过程工程学报, 2004, 4 (4): 295-299.
- [5] 丁浩, 卢寿慈, 张克仁, 等. 矿物表面改性研究的现状与前景展望(Ⅲ)-改性效果的预先评价[J]. 矿产保护与利用, 1997, 1 (1): 21-25.
- [6] 姜兆华, 孙德智, 邵光杰. 应用表面化学与技术[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2000.
- [7] 潘慧铭, 黄素娟. 表面、界面的作用及粘接机理(一)[J]. 粘接, 2003, 24 (2): 40-45.
- [8] ADAMSON A W. Physical chemistry of surface [M]. Beijing, China: Science Press, 1985.
- [9] 王补宣, 李春辉, 彭晓峰. 纳米颗粒悬浮液稳定性分析[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 11 (2): 168-173.
- [10] 张开. 高分子界面科学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1997.

(编辑: 陈红霞)