

# BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷墨水的制备和性能 \*

丁 湘 杨正方 袁启明

(天津大学)

**摘 要** 制备了喷射打印用 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷墨水,研究了墨水的理化性能.结果表明,在固相含量一定的条件下, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷墨水的分散稳定性随分散剂 PAA 加入量的增加而增大,存在一个与固相含量有关的分散剂的最佳加入量.墨水的粘度随固相含量的增加而增大.

**关键词** 钛酸钡 陶瓷墨水 分散稳定性 理化性能

**分类号** TB321

**文章编号** 1005-3093(2002)03-0247-04

## PREPARATION AND PROPERTIES OF BaTiO<sub>3</sub> CERAMIC INKS

DING Xiang\*\* YANG Zhengfang YUAN Qiming  
(School of Material Science and Engineering, Tianjin University)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59842001. Manuscript received Mar. 26, 2001; in revised form Feb 8, 2002

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(021)62512990-6420,  
E-mail:sorata@eyou.com

**ABSTRACT** Preparation and physicochemical properties of BaTiO<sub>3</sub> ceramic inks for jet-print forming has been investigated in this paper. Inks in the form of suspensions with suitable viscosity were prepared by milling. The selection of a appropriate dispersant has enabled BaTiO<sub>3</sub> ceramic inks to possess satisfying dispersion and stability for jet-printing successfully. The results showed that, for a constant solid volume fraction, the dispersion and the stability of BaTiO<sub>3</sub> ceramic inks increased as the concentration of PAA increased. The optimum concentration of PAA required to stabilize BaTiO<sub>3</sub> ceramic inks was related to the solid volume fraction of the inks.

**KEY WORDS** barium titanate, ceramic ink, dispersion and stability, physicochemical properties

近年来,通过固体无模成型技术(Solid Freeform Fabrication)制造各种复杂形状的陶瓷零部件的方法引起了人们极大的关注.这种新的陶瓷成型思路是在九十年代初由 Marcus 等人<sup>[1,2]</sup>首次提出的.无模成型可以简化陶瓷材料的制备过程,产品的几何形状、尺寸及组成可通过计算机软件处理系统随时改变的优点,有利于实现材料的微型化和功能化.目前已发展出多种固体无模成型的方法,陶瓷墨水的喷射打印成型技术<sup>[3~10]</sup>是其中之一.喷射打印用陶瓷墨水应该具有良好的分散稳定性和一定的粘度等理化性能<sup>[11,12]</sup>.本文制备喷射打印用 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷墨水,并研究其性能.

\* 国家自然科学基金资助项目 59842001. 2001 年 3 月 26 日收到初稿; 2002 年 2 月 8 日收到修改稿.  
本文联系人: 丁 湘, 上海市 200050, 中国科学院上海硅酸盐研究所

## 1 实验方法

实验用  $\text{BaTiO}_3$  粉体中 Ba 与 Ti 的原子比为 1.014, 平均粒径为  $0.5\sim 1.5\ \mu\text{m}$ , 比表面积为 (BET)  $2.82\ \text{m}^2/\text{g}$ . 静电阻型分散剂 PAA 由丙烯酸单体加引发剂聚合而成, 平均分子量为 3000. PAA 分散剂的分散效果与 pH 值有很大的关系<sup>[13]</sup>, 实验中选择  $\text{pH}=11.5$ . 采用球磨法制备  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷墨水, 料与球的质量比为 1 : 2, 球磨介质为直径 7 mm 的玛瑙球, 用  $0.5\ \text{mol/L}$  的 HCl 和  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  调节墨水的 pH 值, 球磨 24 h 后得到所需的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷墨水.

将制备好的陶瓷墨水放入体积为 10 ml 的量筒中, 静置 7 d, 读出其沉降层的体积, 以此体积表征体系的稳定性, 此体积越小, 则体系越稳定. 用 ZD-2 型自动电位滴定仪测量陶瓷墨水的 pH 值, 用英国 MALVERN 公司的 ZETA-SIZER4 测定墨水的 Zeta 电位.

## 2 结果与讨论

由图 1 可见,  $\text{BaTiO}_3$  粉体的等电点在  $\text{pH} = 6.4$  处. 当  $\text{pH} < 6.4$  时,  $\text{BaTiO}_3$  粒子带正电荷, 当  $\text{pH} > 6.4$  时, 带负电荷. Gherardi 等人给出的化学计量的  $\text{BaTiO}_3$  的等电点为  $\text{pH} = 8.5$ <sup>[14]</sup>, 本文的结果与纯  $\text{TiO}_2$  的等电点范围 ( $\text{pH} = 5.8\sim 8.5$ ) 接近<sup>[15]</sup>, 其原因是  $\text{Ba}^{2+}$  的溶解. 在球磨期间, 酸性条件促使  $\text{BaTiO}_3$  颗粒表面的  $\text{Ba}^{2+}$  溶解, 且随 pH 的降低,  $\text{Ba}^{2+}$  的溶解量越趋明显.  $\text{Ba}^{2+}$  的溶解导致  $\text{BaTiO}_3$  颗粒表面阳离子不足, 从而使等电点由原来的  $\text{pH} = 8.5$  降至  $\text{pH} = 6.4$ , 表现出类似  $\text{TiO}_2$  溶胶的性质. 此外, 图 1 中曲线的最大正电位为 26 mV, 最大负电位为 18 mV, 远小于单纯静电稳定所必需的  $50\ \text{mV}$ <sup>[16,17]</sup>, 因此只调节 pH 值无法获得稳定的分散体系<sup>[18]</sup>.

图 2 表明, 对于一定的固相含量, 随分散剂 PAA 加入量的增加, 墨水的沉积体积减小, 稳定性增加; 当分散剂的加入量为最佳值时, 墨水中沉积体积达到最小值, 再增加分散剂的加入

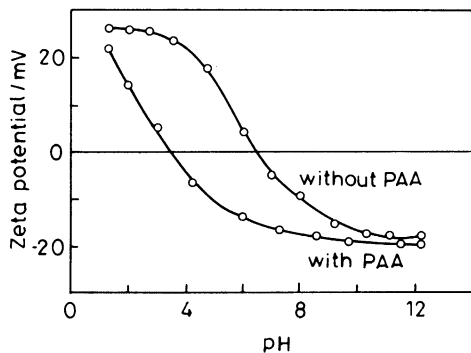


图 1  $\text{BaTiO}_3$  粉体的 Zeta 电位与 pH 值的关系

Fig.1 Relationship between Zeta potential and pH values for  $\text{BaTiO}_3$  powder

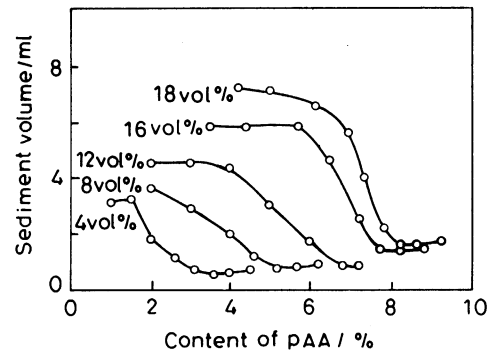


图 2 具有不同固相含量的  $\text{BaTiO}_3$  陶瓷墨水的稳定性与 PAA 加入量的关系

Fig.2 Relationship between stability of  $\text{BaTiO}_3$  ceramic inks of different solid volume fraction and content (mass fraction) of PAA

量, 则沉积体积又略有增加. 存在分散剂的最佳加入量是聚电解质类分散剂的特点之一. 吸附在 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒表面的 PAA 分子间的静电位阻作用使 BaTiO<sub>3</sub> 颗粒间的引力大大削弱, 因此沉积体积随 PAA 加入量的增加而减小, 墨水稳定性增加; 当对 PAA 的吸附饱和后, 分散剂用量的增加导致体系中自由的 PAA 分子数量的增加, 从而发生分子链的架桥和缠绕, 使墨水稳定性降低.

当墨水中固相含量增加时, 体系中的颗粒数目也增加, 颗粒间距离变小, 引力增强. 因此, 随着墨水中固相含量的增加, 分散剂的最佳加入量亦增加. 当固相的体积分数小于 12% 时, 墨水呈牛顿型流体性质, 粘度不随剪切速度而变化; 当固相的体积分数大于 12% 以后, 墨水有一定的剪切稀化行为, 且随固相含量的增大而趋明显. 随固相含量的增加, 墨水粘度亦增加, 当固相含量为 18vol% 时, 其粘度已达到 9.875 mPas, 其后再增加固相含量, 粘度超出了打印所要求的 <10 mPas 的范围. 固相含量为 18vol% 的墨水呈现比较明显的剪切稀化现象, 且粘度变化超过 20%. 墨水的剪切稀化行为虽有利于墨水在使用中的输送, 但在喷射过程中, 当粘度的变化超过 20% 时, 将会影响墨滴的形成, 并引起振荡, 使喷射变得不稳定.

### 3 结 论

在固相含量一定的条件下, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷墨水体系的分散稳定性随分散剂 PAA 加入量的增加而增加, 存在一个分散剂的最佳加入量, 此最佳加入量随固相含量的增加而增加. 墨水的粘度随固相含量的增加而增加.

### 参 考 文 献

- 1 M.Marcus, Solid Freeform Fabrication: Powder Processing [J]. Am.Ceram.Soc.Bull., **69**(6), 1030(1990)
- 2 E.Sachs, M.Cima, P.Williams, Three Dimensional Printing—Rapid Tooling and Prototypes Derictly from a CAD Model [J].J.Eng.Ind., **14**, 481(1992)
- 3 W.D.Teng, M.J.Edirisinghe, J.R.Evans, Optimization of Dispersion and Viscosity of a Ceramic Jet—Printing Ink [J].J.Am.Ceram.Soc., **80**(2), 486(1997)
- 4 W.D.Teng, M.J.Edirisinghe, Development of Continuous Direct Ink Jet Printing of Ceramics [J]. British Ceram.Trans., **97**(4), 169(1998)
- 5 M.Mott, J.H.Song, J.R.G.Evans, Microengineering of Ceramics by Direct Ink—Jet Printing [J].J.Am.Ceram.Soc., **82**(7), 1653(1999)
- 6 M.Mott, J.R.G.Evans, Zirconia/Alumina Functionally Graded Material Made by Ceramic Ink Jet Printing [J].Mater.Sci.Eng., **A271**, 344(1999)
- 7 J.H.Song, M.J.Edirisinghe, R.G.Evans, Formulation and Multilayer Jet Printing of Ceramic Inks [J].J.Am.Ceram.Soc., **82**(12), 3374(1999)
- 8 P.Blazdell, Seiji Kuroda. Bimodal Ceramic Ink for Continuous Ink—Jet Printer Plasma Spraying [J].J.Am.Ceram.Soc., **84**(6), 1257(2001)
- 9 M.Mott, J.R.G.Evans, Solid Freeforming of Silicon Carbide by Inkjet Printing Using a Polymeric Precursor [J].J.Am.Ceram.Soc., **84**(2), 307(2001)
- 10 GUO Ruisong(郭瑞松), DING Xiang(丁 湘), LIANG Qingju(梁青菊), GUO Duoli(郭多力), QI Haitao(齐海涛), YANG Zhengfang(杨正方), CHEN Yuru(陈玉如), Preparation and Parameters of ZrO<sub>2</sub> Ceramic Ink for Jet—Printing Forming [J] (用反相微乳液法制备陶瓷墨水), Chinese J. Mater. Res. (材料研究学报), **15**(5), 583(2001)

- 11 C.D.Robert, S.Sol, *Output Hardcopy Devices* [M], (New York, Academic Press, 1998) p.328
- 12 WANG Lijun(王利军), LIANG Xingguo(梁兴国), LIU Zhihua(刘志华), Ink-Jet Printing Technology and Ink-Jet Ink [J] (喷墨打印技术及喷墨打印用墨水)[J], (电子计算机与外部设备), *Computer and Peripherals*, **21**(4), 7(1997)
- 13 Y.Hirata, J.Kamikakimoto, A.Nishimoto, Interaction Between  $\alpha$ -Alumina Surface and Polyacrylic Acid [J].*J.Ceram.Soc.Jap.*, **100**(1), 7(1992)
- 14 P.Gherardi, E.Matijevic, Homogeneous Precipitation of Spherical Colloidal Barium Titanate Particles [J].*Colloids Surf.*, **32**, 257(1988)
- 15 R.H.Yoon, T.Salman, G.Donnay, Predicting Points of Zero Charges of Oxides and Hydroxides [J].*J.Colloid Interface Sci.*, **70**(3), 483(1979)
- 16 T.Sato, R.Ruch, *Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption* [M], (New York, Marcel Dekker, 1982) p.16
- 17 Z.C.Chen, T.A.Ring, J.Lemaitre, Stabilization and Processing of Aqueous BaTiO<sub>3</sub> Suspensions With Polyacrylic Acid [J].*J.Am.Ceram.Soc.*, **75**(12), 3201(1992)
- 18 J.A.Bzdawka, D.T.Haworth, The Dispersibility of Barium Titanium Oxide in Water and Methylisobutylketone [J].*J.Dispersion Sci.Technol.*, **1**(3), 323(1980)