

文章编号: 1000-324X(2002)06-1292-05

## 纳米 Y-TZP 悬浮液的团聚抑制研究

刘阳桥, 高 濂

(中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 研究了几种阴离子型分散剂对纳米 Y-TZP 水悬浮液的胶体特性、流变特性的影响, 并通过等温吸附研究了分散剂与粉体的相互作用. 结果发现, 几种分散剂均可在粉体表面发生化学吸附, 分散剂的加入使 Y-TZP 在碱性条件下的 zeta 电位由  $-20\text{mV}$  变为  $-40\sim-50\text{mV}$  左右. 流变性测试表明, 分散剂的加入使浆料流动性明显改善, 粘度大大降低. 最后对分散剂抑制团聚的机理进行了讨论.

**关 键 词:** 纳米 Y-TZP; 团聚抑制; zeta 电位; 流变性

**中图分类号:** O 648 **文献标识码:** A

### 1 引言

氧化钇稳定四方相氧化锆陶瓷(Y-TZP)具有优异的常温力学性能及化学稳定性, 是重要的结构陶瓷材料之一. 胶态成型, 如注浆成型、流延成型、凝胶浇注成型等以高固含量、低粘度的稳定浆料为基础, 通过某种固化机制, 实现陶瓷的原位固化, 因保持了浆料状态的均一性而有效地控制坯体的团聚, 减少坯体缺陷, 并可成型复杂形状陶瓷<sup>[1]</sup>. 稳定性好, 流变性好的浆料是胶态成型的关键. 为降低陶瓷的烧结温度, 提高其力学性能, 人们趋向于采用亚微米甚至纳米粉体为原料来制备陶瓷, 但粉体粒径越小, 越易团聚, 因此其分散就更加困难<sup>[2]</sup>. A.Dietrich 等以 PEI 为分散剂分散了  $20\text{nm}$  的  $\text{SiO}_2$  粉体, 并获得了固含量为  $25\text{vol}\%$  的牛顿型悬浮体<sup>[3]</sup>. Shan 等以 PAA 和多聚磷酸盐为分散剂分散了平均粒径为  $20\text{nm}$  的 Y-TZP 粉体, 获得的浆料的最高固含量为  $15.6\text{vol}\%$ <sup>[4]</sup>. D.M.Liu 等研究了一种聚电解质分散剂在纳米 Y-TZP 粉体表面的吸附状况, 并发现该分散剂可显著降低悬浮颗粒的平均粒径, 但并未给出流变学数据<sup>[5]</sup>.

本文以纳米 Y-TZP 为研究对象, 采用三种分散剂—聚丙烯酸(PAA)、丙烯酸—丙烯酸酯共聚物(copolymer)、2-膦酸丁烷-1, 2, 4-三羧酸(PBTCA)制备浆料. 测定了分散剂在粉体表面的等温吸附曲线, 研究了分散剂对粉体表面电位的影响. 通过流动曲线研究了浆料的粘度与分散剂种类及用量间的关系.

### 2 实验

#### 2.1 实验原料与表征

收稿日期: 2001-11-15, 收到修改稿日期: 2001-12-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G199906450)

作者简介: 刘阳桥(1973-), 女, 博士, 助理研究员. 通讯联系人: 高 濂. E-mail: liangaoc@online.sh.cn

Y-TZP 粉体 (深圳南玻公司), 经 8 点氮吸附法 (Micromeritics ASAP 2010, USA) 测定比表面积为  $28.7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 由此推算其平均粒径为  $35\text{nm}$ . 从其 TEM 照片 (图 1) 可见, 粉体基本呈球形, 粒径接近  $35\text{nm}$ .

## 2.2 浆料的制备与性能测试

将 Y-TZP 粉加入含有不同量分散剂的水溶液中, 用  $\text{HCl}$  或  $\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$  调节 pH 至 8.9 左右, 在万向球磨机 (Turbula, Maschinenfabrik, Basel, Switzerland) 上球磨 24h 后备用, 料球比为 1:3. 用 Brookhaven 公司的 Zetaplus 仪器测量 Y-TZP 粉体的 zeta 电位, 以  $1\text{mM KNO}_3$  溶液调节离子强度, 悬浮浓度为  $0.01\text{vol}\%$ , 测试前超声分散 15min. PBTCA 及二元共聚物的吸附量分别用 5-硝基水杨酸合铁褪色分光光度法<sup>[6]</sup> 和化学耗氧量法<sup>[7]</sup> 测定. PAA 的吸附量采用滴定曲线法, 具体步骤参照文献<sup>[8]</sup>. 用瑞士 Rheomat Mettler 260 型流变仪测定不同固含量浆料的流动曲线, 浆料测试前在  $500\text{s}^{-1}$  的剪切速率下预剪切 60s 以消除剪切历史的影响.

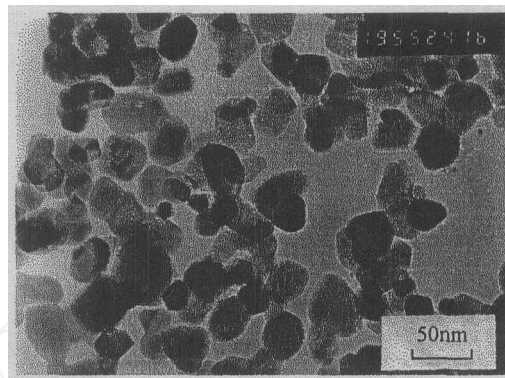


图 1 纳米 Y-TZP 粉体透射电镜照片

Fig. 1 TEM micrograph of nano-sized Y-TZP powders

## 3 结果和讨论

### 3.1 纳米 Y-TZP 粉体的表面电势

氧化物粉体在水介质中因 pH 值的不同而使其表面基团的离解程度不同, 可能带正电、不带电或带负电. 由此产生的颗粒间静电作用力与浆料的稳定性密切相关, 通常静电斥力越

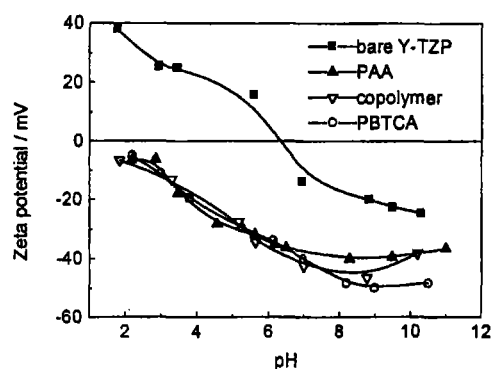


图 2 Y-TZP 的 zeta 电位随 pH 的变化关系  
Fig. 2 Zeta potential of Y-TZP as a function of pH

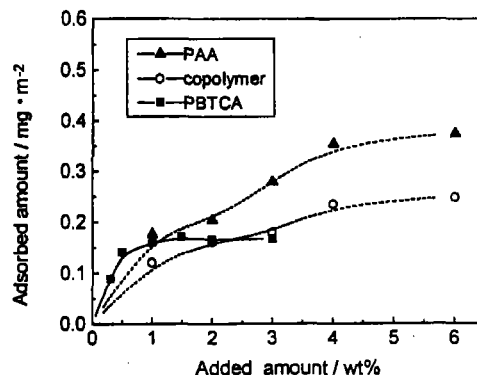


图 3 分散剂在 Y-TZP 表面的等温吸附曲线  
Fig. 3 Adsorption isotherm of dispersants on Y-TZP

大, 悬浮液越稳定. 通过测量粉体的 zeta 电位可以表征其表面带电状况. 图 2 为 Y-TZP 粉体的 zeta 电位随 pH 值的变化曲线. 粉体的等电点在  $\text{pH}=6.3$  附近, 这与文献<sup>[4]</sup> 的结果十分

接近. 加入 PBTCA、PAA 及共聚物后, 等电点向较低的 pH 方向移动, 移至  $\text{pH} < 2.0$  处. 这是由于所用的分散剂均为阴离子型分散剂, 离解后带负电荷, 吸附在粉体表面从而使胶粒表面电荷变得更负, 引起 zeta 电位的变化, 等电点也相应向酸性范围移动. 有研究表明, 当  $\text{pH} < 4$  时, 粉体表面的 Y 会发生溶解而溶出,  $\text{Y}^{3+}$  作为反离子压缩双电层, 将影响浆料的稳定性<sup>[9]</sup>. 但由图 2 可见, 未加入分散剂时, 碱性范围内粉体表面的 zeta 电位绝对值较低, 仅为二十几个 mV, 而加入 PAA 或共聚物后, zeta 电位绝对值升至 40mV 以上. PBTCA 的加入对碱性范围 zeta 电位的影响更显著, 可使其绝对值提高到 50mV 以上. 由图可见, 加入分散剂后  $\text{pH}=9$  左右 zeta 电位的绝对值最大, 即颗粒间的静电斥力最大, 浆料的稳定性也应最强. 因此本文重点研究了以上三种分散剂在  $\text{pH}$  为 8.9 时的吸附状况及 Y-TZP 浆料的流变行为.

### 3.2 阴离子型分散剂的等温吸附曲线

图 3 为 2wt% 纳米 Y-TZP 悬浮液中测得的三种阴离子型分散剂的等温吸附曲线,  $\text{pH} = 8.9 \pm 0.1$ . 由图 3 可见, 对 PAA 及共聚物两种聚电解质类分散剂而言, 在实验范围内, 吸附量一直随加入量的增加而增加, 并未达到饱和和吸附. 对 PBTCA 而言, 随分散剂用量的增加, 吸附量也逐渐增加, 当用量超过 0.5wt% 时, 继续增加用量, 吸附量不再改变, 说明已达到饱和和吸附, 其饱和吸附量为  $0.15\text{mg}/\text{m}^2$  左右; 另外, 在达到饱和吸附之前, 溶液中几乎不存在游离的 PBTCA, 说明其吸附强度较高. 由图 2 可知,  $\text{pH}=8.9$  左右, 粉体表面带负电, 而阴离子型分散剂此时离解后也带负电, 尽管有静电斥力存在, 仍有较可观的吸附量, 说明粉体与分散剂间具有较强的化学键合作用. PAA 及共聚物主要是通过  $-\text{COOH}$  与粉体表面金属离子的键合来实现吸附的<sup>[7]</sup>, PBTCA 则是通过羧基和磷酸基共同与金属离子键合来实现的<sup>[6]</sup>.

### 3.3 悬浮液的流变性

图 4 是  $\text{pH}=8.9$  时, 固含量为 20vol% 的纳米 Y-TZP 浆料的粘度随剪切速率的变化曲线, 其中 (a)、(b)、(c) 分别以 PAA、共聚物、PBTCA 为分散剂. 测量时若不加分散剂则浆料团聚过于严重, 无法流动. 加入分散剂后, 粘度大大降低. 这些阴离子型分散剂的吸

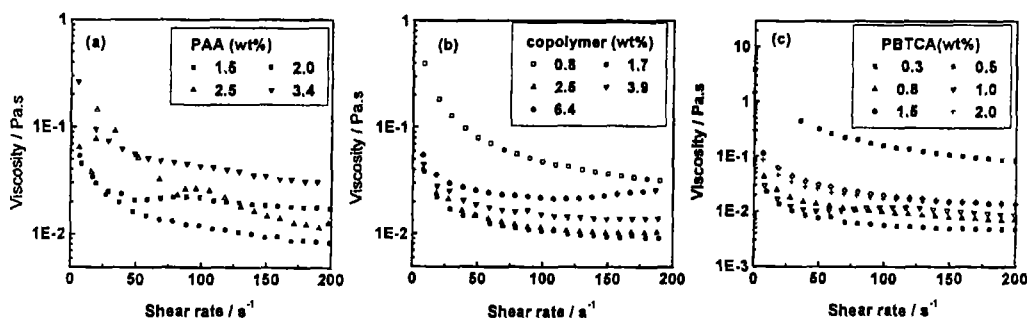


图 4 20vol%Y-TZP 浆料粘度随剪切速率的变化

Fig. 4 Viscosity of 20vol% Y-TZP slurry with various dispersants as a function of shear rate

(a) PAA; (b) Copolymer; (c) PBTCA

附使碱性条件下粉体所带的负电荷量显著增加, 颗粒间静电斥力提高; 另一方面, PAA 及共聚物等高分子长链的吸附层具有一定厚度, 从空间上阻止了颗粒的相互靠近, 又存在一位阻作用, PBTCA 等高价小分子的吸附层尽管要薄一些, 但也会产生一定的位阻作用,

从而使颗粒不易团聚, 浆料的粘度降低. 由图可见, 悬浮液的粘度随剪切速率的增加而降低, 即呈现剪切变稀行为. 浆料放置后, 粒子间的静电力和 Van der Waals 力使悬浮体粒子形成一定的架状结构, 当架状结构受到剪切作用时, 这种相连的架状结构破碎成较小的单元而产生流动, 包裹在架状结构中的自由水被释放出来, 使浆料具有较好的流动性<sup>[10]</sup>. 另外, 由图可见, 对每种分散剂而言, 存在着一个最佳用量, 此时浆料的粘度最低, 低于或高于该用量, 浆料的粘度都较高. 当分散剂用量较低时, 单位面积粉体表面吸附的分散剂较少, 因此其表面负电荷量增加得不多, 颗粒间的静电斥力较弱, 因此易发生团聚; 当分散剂用量过高时, 过多的分散剂游离在液相中, 增加离子强度, 压缩双电层, 从而降低了胶粒间的静电斥力, 使团聚加剧. 对于 PAA 及共聚物等聚合物类分散剂而言, 游离的长链易形成桥联效应<sup>[10]</sup>, 这也将促进胶粒间的团聚.

图 5 为剪切速率为  $200\text{s}^{-1}$  时, 固相体积含量为 20vol% 的浆料的粘度随分散剂用量的变化关系. 由该图可见, PAA、共聚物及 PBTCA 的最佳用量分别为 2.0wt%、1.7wt% 和 0.5wt%, 且在最佳用量时浆料的粘度分别为 4.5、8.0、9.0mPa·s. PBTCA 的用量最少, 且浆料粘度最低, 说明其分散效果最好. PAA 与共聚物的分散效果比较接近, 但从图中可见, 当超过最佳用量后, 添加共聚物的浆料粘度对分散剂用量的敏感程度不及 PAA 高, Kuo 等在使用共聚物类分散剂分散  $\text{TiO}_2$  时, 也得到了类似结果<sup>[11]</sup>. PAA 分子由于长链上的羧基间的氢键等相互作用, 容易发生桥联作用; 而共聚物分子由于惰性酯基的存在, 从空间上阻止了桥联的发生, 从而使较高分散剂浓度时浆料仍可保持比较低的粘度, 这在实际浆料的制备过程中是十分有意义的.

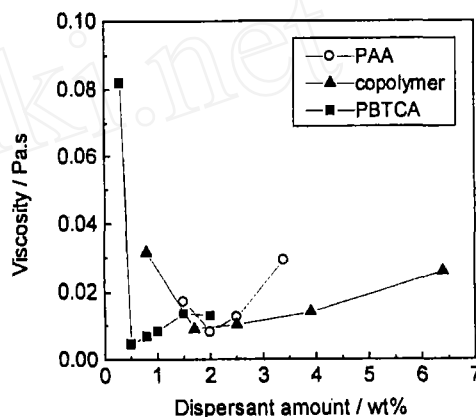


图 5 20vol% Y-TZP 浆料粘度 ( $200\text{s}^{-1}$ ) 随分散剂用量的变化

Fig. 5 Viscosity of 20vol% Y-TZP slurry at  $200\text{s}^{-1}$  as a function of dispersant amount

#### 4 结论

1. 阴离子型分散剂的加入使纳米 Y-TZP 粉体的等电点由  $\text{pH}=6.3$  移动到  $\text{pH}<2$  处, 且碱性条件下的 zeta 电位绝对值显著增加.

2. PAA、共聚物、PBTCA 在碱性条件下均可在 Y-TZP 表面发生化学吸附, 且 PBTCA 的吸附亲和性最强, 这与其分子结构中既含有羧基又含有磷酸基有关.

3. 阴离子型分散剂的加入可显著降低浆料的粘度, 对每一种分散剂存在着一个最佳用量, 对 PAA、共聚物、PBTCA 而言, 该最佳用量分别为 2.0wt%、1.7wt% 和 0.5wt%, 且加入 PBTCA 后浆料的粘度最低. 过剩分散剂的存在将增加液相中离子强度, 聚电解质间还会发生桥联作用, 从而使浆料粘度增加. 共聚物由于酯基的存在, 阻碍了桥联的发生.

## 参考文献

- [1] Lewis J A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 2341-2359.
- [2] Bourell D L, Parimal, Kaysser W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**: 705-711.
- [3] Dietrich A, Neubrand A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84**: 806-812.
- [4] Shan H B, Zhang Z T. *Brit. Ceram. Trans.*, 1996, **95**: 35-38.
- [5] Liu D M. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**: 207-210.
- [6] Liu Y Q, Gao L, Yu L. *J. Colloid Interface Sci.*, 2000, **227**: 164-170.
- [7] Liu Y Q, Gao L, Sun J. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, **22**: 863-871.
- [8] Cessarano III J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**: 250-255.
- [9] Greenwood R, Bergstrom L. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 537-548.
- [10] Jean J H, Wang H R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83**: 277-280.
- [11] Kuo P L, Chang T C, Lu L M. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1992, **44**: 859-864.

## Deflocculation Study of Nano-sized Y-TZP Suspensions

LIU Yang-Qiao, GAO Lian

(State Key Lab of High Performance Ceramics & Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The influences of several anionic dispersants on the colloidal and rheological properties of nanosized Y-TZP suspensions were investigated. Isothermal adsorption was conducted to study the interaction between the dispersant and the powder. It was found that these dispersants adsorbed chemically on the powder. The zeta potential of Y-TZP powder at alkaline region changed from -20mV to -40~-50mV after the addition of dispersants. Rheological measurements showed that the dispersant addition significantly enhanced the fluidity of the slurry. The deflocculation mechanism of the dispersant for the suspension was finally discussed.

**Key words** nano-Y-TZP; deflocculation; zeta potential; rheology