

盐离子对纳米氧化锆浆料流变性能的影响*

汤枫秋 黄校先 张玉峰 郭景坤

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

通过测定浆料的 Zeta 电位和粘度曲线,研究了含高浓度盐溶液电解质 (NaCl, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 对纳米氧化锆浆料电动性能和流变性能的影响. 研究表明,盐离子的加入可显著改变浆料的悬浮特性. 增加盐离子的浓度,氧化锆浆料的 Zeta 电位降低,粘度增大. 对同一种电解质而言,浆料的等电点并不随盐离子浓度的改变而改变,说明氧化锆浆料对这些盐离子无特性吸附. 从浆料的粘度曲线可以看出,盐离子的加入均对浆料产生絮凝作用,使颗粒间产生一种互相吸引的架状结构,这种架状结构将导致浆料触变性的产生,并且高固相含量的 ZrO_2 浆料对盐离子的加入反应更为敏感.

关 键 词 氧化锆浆料, 盐离子, 流变性能, 絮凝状态

分 类 号 TF 123

1 引言

胶态成型,由于可以有效控制颗粒的团聚,减少坯体缺陷,可制备高密度的均匀坯体,并可显著地提高陶瓷的力学性能以及电性能,因此被认为是解决陶瓷材料可靠性的最佳途径^[1]. 在这种成型方法中,首先制成稳定悬浮的浆料,然后通过各种途径,使颗粒间产生一定的引力而相互连结成一个密实的坯体,并能保持一定的强度和形状,由此可制成高密度的素坯.

浆料的稳定悬浮和浆料的絮凝是两个相反的过程. 浆料中颗粒间的长程斥力通常可通过两种方式来达到失稳状态,一是通过调整浆料的 pH 值达到颗粒的等电点,二是通过加入一定量的盐离子,使颗粒间的静电斥力被溶液中的反离子屏蔽而聚沉. 直到最近人们在 Al_2O_3 成型过程中才认识到这两种状态的不同^[2,3]. 最近研究的一种 DCC(Direct Coagulation Casting) 成型方法^[4,5],就是利用生物酶或自身催化反应,使浆料内部发生化学反应来增加浆料中的盐离子浓度或改变浆料的 pH 值至等电点,而使浆料原位凝固的一种净尺寸成型方法. 因此,最终浆料中盐离子浓度的大小是浆料原位固化程度的一种量度. 相反,在稳定浆料的制备过程中,由于盐离子能引起浆料失稳,通常被认为是一种有害物质,但是盐离子对浆料的流变性能到底会产生多大的影响,很少有人做过具体研究.

纳米氧化锆粉体的湿法成型过程中,由于其巨大的比表面积给高固相浆料的制备增加了困难,盐离子杂质对浆料制备的影响也不可忽视,尤其是用化学共沉淀法制备粉料,以

* 1998-04-15 收到初稿, 1998-05-14 收到修改稿

本课题由中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室资助

及在浆料的 pH 值调试过程中,不可避免地会引入 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Na^+ 以及碱性溶液吸附空气中的 CO_2 而形成的 CO_3^{2-} 离子等. 本文系统地研究了 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 NaCl 盐溶液的浓度对 ZrO_2 浆料的 Zeta 电位和流变性能的影响.

2 实验过程

2.1 实验原料及浆料的制备

实验采用化学共沉淀法制备的 3Y-TZP 粉体为原料,粉体的一次粒径为 30nm,二次平均粒径为 $0.30\mu\text{m}$,比表面积为 $34\text{m}^2/\text{g}$. NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 及 NaCl 均为分析纯试剂.

以蒸馏水为溶剂,制备 ZrO_2 的高固相含量的浆料,用分析纯盐酸、四甲基氢氧化铵溶液调 pH 值. 在 $\text{pH}=9.5$ 时,通过添加不同盐离子确定浆料达到最高粘度峰值所需的盐离子浓度,即临界絮凝浓度. 实验选用 10vol% 和 15vol% ZrO_2 浆料.

2.2 实验测试

2.2.1 Zeta 电位测定

利用 TS940 型微电泳仪进行 Zeta 电位测定, ZrO_2 浓度为 0.01vol%, 介质分别为 10^{-4}M 、 10^{-3}M 和 10^{-2}M 不同种类的盐溶液浓度,用分析纯 HCl 、 NaOH 溶液调 pH 值.

2.2.2 流变性能测定

通过调整 pH 值及加入相应含量的盐离子制成一定浓度的浆料,利用瑞士 RM260 旋转粘度计进行浆料流变性能的测试.

3 实验结果和讨论

3.1 ZrO_2 浆料的电动性能

ZrO_2 浆料的稳定性与其在水溶液中的电动性能密切相关. 浆料 ζ 电位的绝对值较大,表明浆料的稳定性好, ζ 电位的绝对值较小,则浆料易于聚沉. 通常 ζ 电位的测定是采用强酸强碱盐为介质. 本实验以 NaCl 为介质,测定了 ZrO_2 的电动性能,如图 1(a) 所示. 当

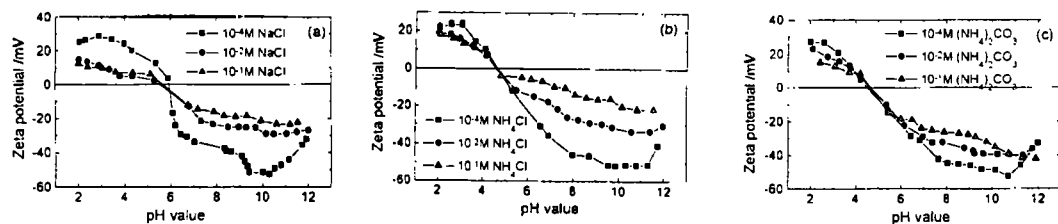


图 1 不同盐离子浓度中 Y-TZP 的 Zeta 电位曲线

Fig. 1 Zeta potential curve of Y-TZP in different salt ion concentrations

(a) NaCl ; (b) NH_4Cl ; (c) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

NaCl 浓度为 10^{-4}M 时,在 $\text{pH}>6$ 的碱性条件下,氧化锆颗粒表面带负电,在 $\text{pH}=9.5\sim 10.5$ 的碱性条件下,具有较大的负 ζ 电位, $\text{pH}<6$ 时,颗粒表面带正电,在 $\text{pH}=2\sim 3.5$ 的酸性条件下,具有较大的正 ζ 电位,表明这时颗粒之间的斥力较大. $\text{pH}=6$ 时, ζ 电位为零,

即颗粒表面之间的双电层斥力为零, 此 pH 值即为 3Y-TZP 浆料的等电点, 这与文献报道的 Y-TZP 的等电点稍稍偏低一点^[6], 可能主要是由于粉体制备方法及处理过程不同引起的. 等电点处的 ZrO_2 颗粒易发生团聚而聚沉.

3.2 盐溶液浓度对浆料电动性能的影响

如图 1(a) 所示, 当介质 NaCl 浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ 、 10^{-2}M 依次递增时, ZrO_2 悬浮颗粒之间的静电斥力也依次递减. 根据扩散双电层原理, NaCl 盐溶液浓度增加, 使溶液中反荷离子的浓度增大, 更多的反荷离子将被压入滑移面以内, 使扩散层厚度减薄. 从而使 ζ 电位在数值上降低. 由图还可以看出, 随着 NaCl 浓度的改变, 并不会影响 ZrO_2 的等电点, 其等电点仍保持在 6 左右. 图 1(b)、(c) 分别是以 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为介质的 ZrO_2 悬浮液的 ζ 电位图, 可以看出, 在浓度为 10^{-4}M 的 NH_4Cl 介质中, 无论在酸性还是在碱性条件下, ζ 电位的绝对值都仍然比较高, 说明这种环境下浆料之间的斥力较大, 可以较好悬浮. 并且 $\text{pH}=8\sim 11$, ζ 电位的大小几乎不变, 而不象在 NaCl 介质中, ζ 电位仅在 $9.5\sim 10.5$ 这样一个较小的范围内出现峰值, 因此 ZrO_2 悬浮液将在一个较大的范围内保持相对稳定. 与以 NaCl 作为介质的 ZrO_2 浆料不同的是, 该浆料的等电点由 $\text{pH}=6$ 移至 $\text{pH}=4.8$ 附近, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为介质的悬浮液中, ZrO_2 的等电点在 4.7 左右, 这说明在不同的介质中, ZrO_2 粉体的等电点不同. 与一般的强酸强碱盐相比, 在以 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为介质的浆料中, ZrO_2 的等电点移向酸性. 由此看来, 碱性条件下制备 ZrO_2 浆料是非常适合的. 因此在下面的流变性实验中, 如不特别标明, 均采用在 $\text{pH}=9.5$ 附近制备 ZrO_2 浆料.

3.3 盐溶液浓度对浆料流变性能的影响

盐离子的种类和浓度对浆料制备的影响最直观的表现是浆料流变性能的变化. 图 2 给出了浆料粘度随氧化锆固含量和 NaCl 盐溶液浓度的变化曲线. 由图 2(a) 可看出, 固含量为 10vol% 时, 增加盐溶液的浓度, 浆料的粘度增加, 当盐溶液浓度为 0.91M 时, 粘度出现极

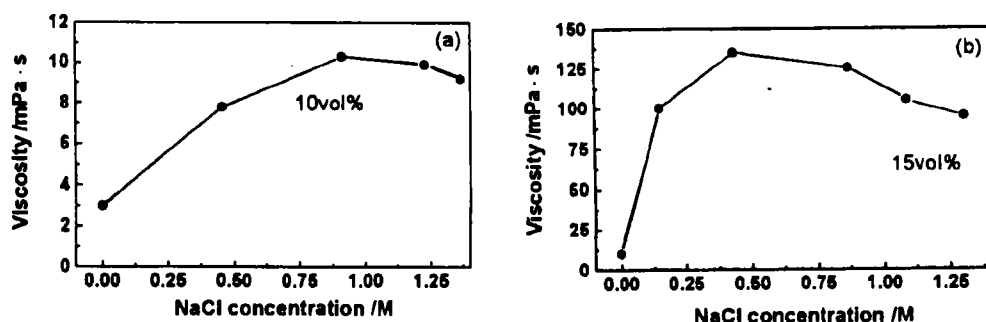


图 2 NaCl 浓度对 ZrO_2 浆料粘度的影响

Fig. 2 Viscosity of zirconia slurry vs NaCl concentrations

(a) 10vol%; (b) 15vol%

大值, 即为临界絮凝浓度. 继续增加盐离子的浓度, 浆料的粘度基本保持不变. 当固含量增至 15vol% (图 4(b)) 时, 加入少量的盐离子, 浆料粘度急剧上升, 盐离子浓度为 0.435M 时, 粘度达到最大值 135mPa·s, 继续加入盐离子, 氧化锆浆料的粘度基本保持不变或稍呈下降

趋势. 图 3、4 分别是加入不同浓度的 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 盐离子对 ZrO_2 粘度的影响曲线. 固含量为 10vol% 时, 浆料粘度在 NH_4Cl 浓度为 1.136M 时达到极大值, 而在 15vol% 的浆料中, 少量的盐离子仍可引起浆料粘度的急剧增加, NH_4Cl 浓度为 0.87M 时为其临界絮凝浓度, 此时浆料的粘度为 44mPa·s. 由 NaCl 和 NH_4Cl 盐离子的引入可以发现, 高浓度固

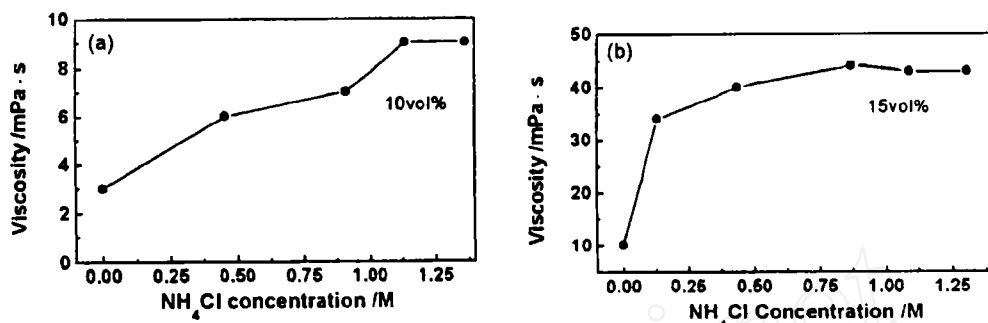


图 3 NH_4Cl 浓度对 ZrO_2 浆料粘度的影响

Fig. 3 Viscosity of zirconia slurry vs NH_4Cl concentrations

(a) 10vol%; (b) 15vol%

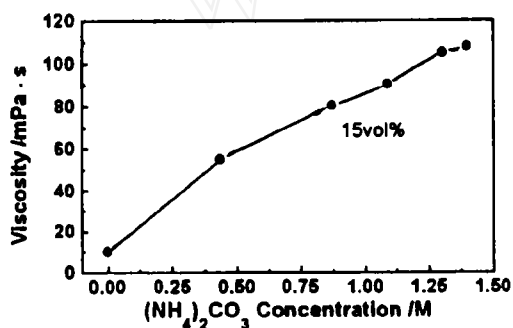


图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 浓度对 ZrO_2 浆料粘度的影响

Fig. 4 Viscosity of zirconia slurry vs $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ concentration

相含量的浆料比低浓度固相含量的浆料对杂质的引入更为敏感, 少量的盐离子杂质可引起浆料粘度大幅度的上升, 表现为临界絮凝浓度降低. 因此制备高固相含量的浆料时, 应尽量避免或减少这些杂质盐离子的引入, 否则将会使浆料粘度增加导致浆料的失稳和絮凝. 如果是在 DCC 成型的絮凝过程中, 可以据此控制浆料内部的化学分解反应产生的盐离子浓度来使浆料产生絮凝, 从而达到快速凝固的净尺寸成型的目的. 图 4 中 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的引入对浆料粘度的影响规律与前两种类似, 其临界絮凝浓度为 1.304M. 三种盐离子杂质比较而言, NaCl 对氧化锆浆料的絮凝效果最好.

钠盐的引入, 一方面可以引起固含量的降低和浆料粘度的增加, 另一方面它对陶瓷材料的烧结又会产生不良影响, 因而在浆料制备的过程中尽量避免钠盐的引入是十分必要的. NH_4Cl 对 ZrO_2 浆料的絮凝效果最小, 但仍使浆料的粘度有不同程度的增加.

3.4 ZrO_2 浆料的絮凝机理

图 5 是加入 NH_4Cl 电解质的 15vol% ZrO_2 浆料的粘度随剪切速率的变化关系. 可以看出, 浆料的粘度随剪切速率的增加而降低, 并且粘度随初始剪切速率的增加而迅速减小. 悬浮液的剪切变稀行为一般是由于系统中存在一定的结构或粒子荷电性质. 浆料经放置后, 粒子之间的静电力和 Van der Waals 引力使悬浮体粒子形成一定的架状结构, 这种

架状结构的形成和破坏, 均需要一定的时间和外力作用, 因此表现出对时间和外力的依赖性. 当架状结构因受到剪切作用时, 这种相连着的架状结构被破碎成较小的架状单元, 当剪切速率达到一定值时, 这种较小的架状单元能够产生流动, 包裹在架状结构中的自由水

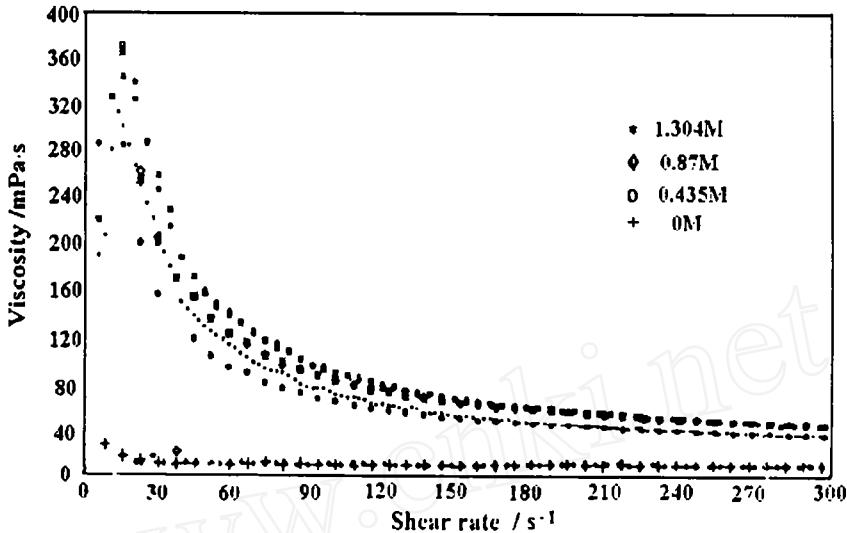


图 5 氧化锆浆料的粘度随剪切速率的变化曲线

Fig. 5 Viscosity curve of zirconia slurry vs shearing rate

被释放出来, 使浆料具有好的流动性. 架状结构破碎的难易程度依赖于颗粒间吸引力的大小、浆料的固含量及架状结构的连接程度. 去除外力作用, 则架状结构又会形成, 这种特性称为浆料的触变性. ZrO_2 浆料中加入盐离子, 由于盐离子的作用使颗粒间的双电层斥力减小, 相应的 Van der Waals 引力增强, 因此颗粒之间更容易在这种引力的作用下使颗粒聚集, 形成具有一定结构的、相互吸引的架状网络结构, 并且在网络结构中包裹着一部分自由水, 使浆料的流动性能变坏, 而呈现絮凝状态.

4 结论

1. 以 NaCl 为介质的 ZrO_2 浆料的等电点在 $\text{pH}=6$ 附近, 而以 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为介质时, ZrO_2 浆料的等电点移至 $\text{pH}=4.8$ 附近. 增加同种盐离子浓度时, ZrO_2 浆料的 Zeta 电位降低, 但并不影响浆料的等电点.

2. NaCl 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 三种盐溶液的加入, 均可增加氧化锆浆料的粘度, 固含量高的氧化锆浆料对盐溶液的反应更为敏感, 表现为临界絮凝浓度降低.

3. 盐离子的加入, 均对浆料产生絮凝作用, 使颗粒间形成一种相互吸引的架状结构, 这种架状结构导致浆料触变性的产生. 三种盐离子相比较而言, NaCl 对 ZrO_2 浆料的絮凝效果最为显著.

参 考 文 献

- 1 Lange Fred F. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (1): 3-15
- 2 Velamakanni Bhaskar V, Chang Jeanne C, et al. *Langmuir*, 1990. 6, 1323-1325
- 3 Chang Jeanne C, Lange Fred F, Pearson Dale S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (1): 19-26
- 4 Graule T J, Baader F H, Gauckler L J. *cf/Ger DKG*, 1994. 71, 37-40
- 5 Gauckler L J, Graule T J. *Swiss patent*, No. 02377/92-1, 1992
- 6 Masahiro Kagawa, Mamoru Omori, Yasuhiko Syono. *J. Am. Ceram., Soc.*, 1987, **70** (9): C-212-C-213

Effect of Salt Ions on the Rheological Properties of Nano-sized Zirconia Slurry

TANG Feng-Qiu HUANG Xiao-Xian ZHANG Yu-Feng GUO Jing-Kun
(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

The electrophoretic and rheological properties of nano-zirconia slurries containing high concentrations of the electrolytes (NaCl, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) were studied. It was indicated that zeta potential of zirconia slurries decreases when increasing the concentration of the electrolytes, but the isoelectric point (IEP) of the slurries is basically invariable. The IEP of zirconia slurries is different while in different species of electrolytes. An attractive, connective particle network is present with the addition of salt ions and induces to the thixotropy of the slurry. High solid content slurries are more sensitive to the salt ions expressed in the decreasing of critical coagulation concentration. Hence, the existence of electrolytes is disadvantageous to the preparation of high solid content slurries but can promote coagulation of the slurries.

Key words zirconia slurry, salt ion, rheological properties, coagulation