

纳米 Y-TZP 形成稳定浆料的流变性质*

孙 静 高 濂 郭景坤

(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 上海 200050)

摘 要

本文研究了纳米 Y-TZP 超细粉体分别添加聚丙烯酸钠 (NaPAA) 及聚丙烯酸铵 (NH_4PAA) 所制备的浆料的稳定性. 综合考虑 Zeta 电位和分散剂的解离条件, pH 8~12 为浆料的稳定范围. 通过对浆料流变性质的测定, 给出固含量与其相应的最佳分散剂用量关系, 并比较了 NaPAA 与 NH_4PAA 在稳定高固含量浆料中的分散作用. 结果表明, 使用 NH_4PAA 可获得较 NaPAA 低的粘度, 且由于它不引入杂质而有更大的优越性. 对不同纳米尺寸的 Y-TZP, 如果吸附等量的分散剂, 颗粒越大粘度越低. 在一定范围内达到相同的粘度, 颗粒越小, 所需分散剂用量越多.

关键词 纳米, Y-TZP, 稳定浆料, 流变性质

1 引言

随着陶瓷材料在各工业领域应用面的不断扩大, 对陶瓷的成型方法提出了更高的要求, 如具有较高的可靠性、可重复性、可批量生产性等等. 为了满足制备复杂形状陶瓷物件的要求, 发展了在物料中使用热塑性添加剂, 使物料被注射时由于被加热而获得塑性得以成型的注射成型法^[1]; 由稳定浆料经吸浆干燥的注浆成型方法^[2]; 由单体聚合使浆料原位成型的凝胶铸方法^[3]; 通过陶瓷浆料内部可控制的化学反应而使注入模具中的浆料凝固的直接凝固注模成型方法^[4]. 在这些陶瓷粉料的湿法成型方法中, 一个关键步骤是制备高固含量的稳定浆料. 只有采用体系均一、稳定性好、流动性好的浆料才能成型为具有复杂形状、且烧结后无缺陷的陶瓷. 浆料的稳定性是通过浆料的流变性质来反映的^[5], 低粘度浆料有助于模具的填充、气孔的排除; 而高固含量的浆料则可以在脱模后降低收缩率, 保持近于净尺寸的形状. 提高固含量的同时, 往往不可避免地引起粘度的升高, 这两个矛盾因素通过添加分散剂、选择合理的颗粒尺寸分布^[6]而得以协调.

影响浆料流变性质的因素是多方面的, 固含量的多少、粉体颗粒的大小、颗粒表面性质及分散剂用量等等都在很大程度上影响着浆料的流动性、稳定性及素坯微观结构的均匀性. 我们采用 NaPAA、 NH_4PAA 两种阴离子型表面活性剂制备了固含量由 30~75wt% 的稳定浆料, 考察了浆料的 pH 值、分散剂用量对其流变性的影响. 对颗粒尺寸引起的粘度变化也进行了讨论.

2 实验

2.1 粉体制备与表征

* 1996 年 5 月 8 日收到初稿, 6 月 21 日收到修改稿

采用化学共沉淀法制备 Y-TZP 粉体, 沉淀物经水、乙醇洗涤后烘干. 分别在 450、700、750、900°C 下煅烧, 得到不同颗粒尺寸的粉体, 通过 TEM 观察粉体形貌, 用 BET 法测量粉体的比表面积.

2.2 浆料流变性的测定

在 Mettler 公司生产的 RM 260 RHEOMAT 旋转粘度仪上进行浆料流动曲线的测定. 利用 SWR 37 软件对曲线进行分析.

3 结果与讨论

3.1 pH 对 Y-TZP 浆料稳定性的影响

浆料的稳定性受粉体本身的性质, 如表面吸附、等电点等的影响, 同时也与添加的分散剂种类、数量有密切的关系. 结合文献 [7, 8] 的结果, 我们对固含量为 10wt%、分散剂用量 (相对粉体用量) 为 2wt% 的较稀浆料体系进行了不同 pH 条件下的沉降实验. 沉降时间为 2、24、140、200h 的沉降高度如图 1 所示.

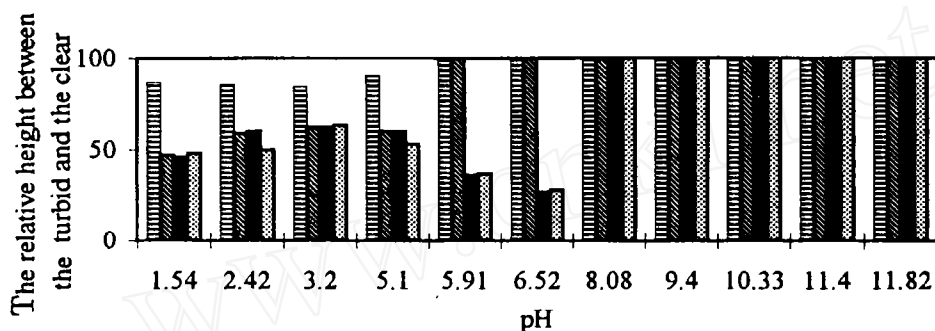


图 1 pH 的变化对浆料稳定性的影响

Fig.1 The effect of pH on the stability of slurry

The setting time of the four columns from left to right is 2h, 24h, 140h, and 200h respectively

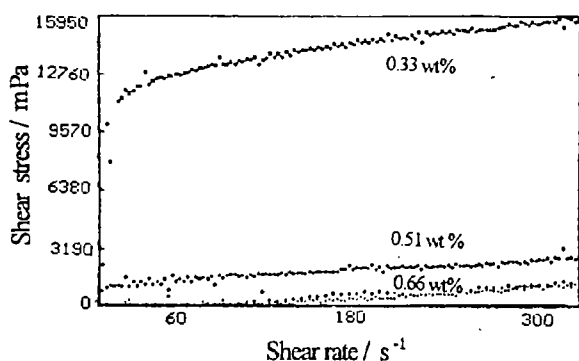


图 2 固含量为 30% 的流动曲线图

Fig.2 When the solid content is 30wt%, the flow curve of slurry containing different dispersant

力、粘度与剪切速率的关系. 所用粉料在 750°C 下煅烧.

ZrO₂ 粉体的等电点 [9] 在 pH 5~8 的范围, 添加 Y₂O₃ 后粉体的等电点有所提高 [10]. 但由于测定时, 平衡时间和介质的不同, 很难给出一个确定的数值. 聚丙烯酸盐类分散剂在碱性条件下 (pH>8) 可全部解离出聚丙烯酸根离子, 它的长链被纳米 Y-TZP 巨大的比表面所吸附, 起到静电位阻稳定作用. 从图 1 可以看出, 综合考虑 Zeta 电位及分散剂的分散效果, pH 8~12 为制备稳定浆料的合适范围. 经过 200h 后, 处在这个范围的浆料几乎没有沉降.

3.2 NaPPA 对纳米 Y-TZP 的分散作用

图 2 为固含量为 30wt%, NaPAA 用量分别为 0.33、0.51、0.66wt% 时, 剪

从图中可以看出分散剂用量为 0.33wt% 时, 浆料表现出非牛顿流体性质, 属于 Bingham 型, 屈服力为 13.4MPa. 剪切速率为 80s^{-1} 时, 粘度为 $169\text{mPa}\cdot\text{s}$. 虽然这时粉体含量仅占总体积的 6.7vol%, 但由于颗粒处在纳米尺寸范围, 需要更多的连续相润湿, 使其有效的相体积

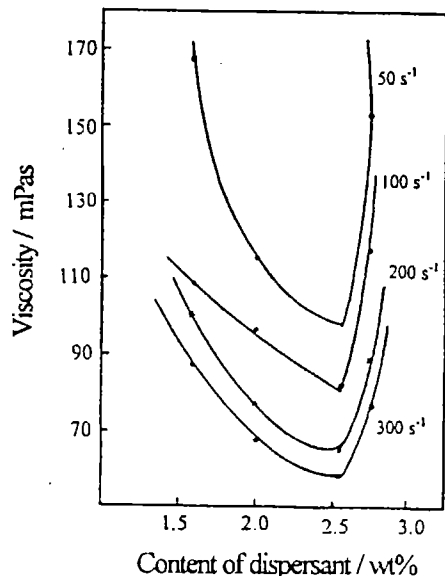


图 3 固含量为 65wt% 时, 粘度与分散剂用量的关系

Fig.3 When the solid content is 65wt%, the relationship between viscosity and dispersant. 增加分散剂用量至 0.5wt%, 剪切速率为 80s^{-1} , 粘度下降为 $20.2\text{mPa}\cdot\text{s}$. 继续增加分散剂用量至 0.66wt% 时, 粘度下降到和水相仿的水平, 为 $1.28\text{mPa}\cdot\text{s}$. 可见分散剂的加入对改善浆料流动性的作用是十分显著的. 分别提高粉体含量到 65wt% 和 70wt%, 在一定剪切速率下, 分散剂用量与粘度的关系分别示于图 3 和图 4.

从两个图中可以看出, 对 65wt% 的浆料来说, 其分散剂的最佳用量在 2.56wt% 左右; 对 70wt% 的浆料来说, 其分散剂的最佳用量在 1.95wt% 左右. 粘度随分散剂用量的增加先呈下降趋势, 达到一个最低值后, 粘度又升高. 说明对一定固含量的浆料来说, 有其最佳的分散剂用量的范围, 偏离这个最佳值将引起粘度升高, 偏离越多升高也越显著. 这个结果与文献 [11] 中由较低固相含量做出的浆料的稳定条件 (包括分散剂用量) 可适用于配制稳定的、高浓度浆料的结论有所不同. 对固含量从 30~70wt% 其相应的最佳分散剂用量进行了研究, 结果如图 5 所示.

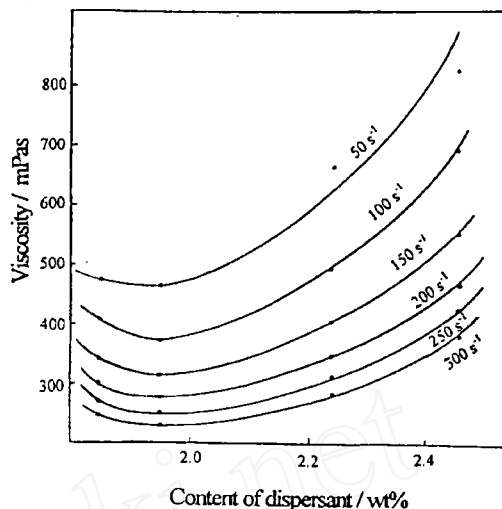


图 4 固含量为 70wt% 时, 粘度与分散剂用量的关系

Fig.4 When the solid content is 70wt%, the relationship between viscosity and dispersant

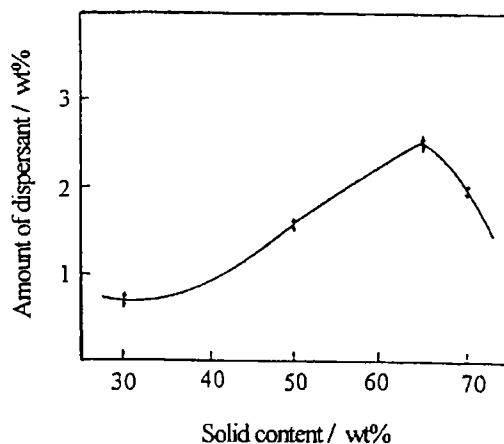


图 5 固含量与相应的最佳分散剂用量

Fig.5 The relationship between solid content and the optimum amount of dispersant

固含量从 30wt% 增加到 65wt%, 其相应的分散剂最佳用量是不断增加的, 而固含量为 70wt% 时, 分散剂最佳用量降至 1.95wt%。这个下降趋势是由于随粉体含量的增加, 颗粒间的距离减小, 引起颗粒间排斥力的提高, 因此所需的分散剂用量有所下降。从 Woodcock 公式^[12] 我们可以看到, 颗粒间距随固含量的增加而明显减小的变化。

Woodcock 公式:

$$\frac{h}{d} = \left(\frac{1}{3\pi\phi} + \frac{5}{6} \right)^{1/2} - 1$$

其中 d 为颗粒直径, h 为颗粒间的距离, ϕ 为相体积。对固含量为 50wt% 的浆料: $\phi=14.3\text{vol}\%$, $h=0.255d$; 对固含量为 65wt% 的浆料: $\phi=23.6\text{vol}\%$, $h=0.132d$; 对固含量为 70wt% 的浆料: $\phi=28.0\text{vol}\%$, $h=0.101d$ 。

3.3 NaPAA、NH₄PAA 对浆料分散作用的比较

考虑到 NaPAA 中 Na⁺ 的引入对浆料的污染, 我们采用 NH₄PAA 来调制稳定浆料, 发现稳定高固含量的浆料使用 NH₄PAA 要多一些。从图 6 中可以看出, NH₄PAA 分散的浆料较 NaPAA 在相同的剪切速率下可使粘度降低近一倍, NH₄PAA 在 500°C 下可以完全分解, 不引入杂质。

3.4 不同尺寸的 Y-TZP 形成稳定浆料的流变性质比较

我们对四种不同煅烧温度下的粉料测定其比表面积, 估算粒径尺寸, 并与 TEM 方法进行对比, 列于表 1。

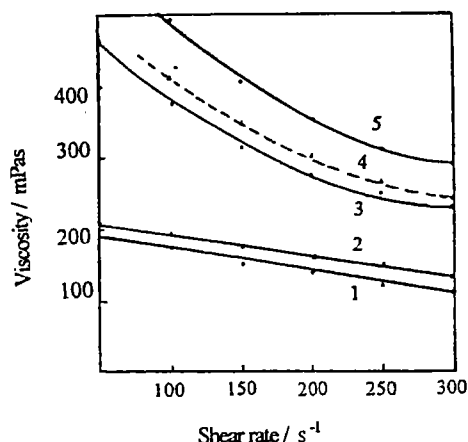


图 6 固含量为 70wt% 时, NaPAA 与 NH₄PAA 对浆料的分散作用

Fig.6 The comparison of NaPAA and NH₄PAA in dispersing the slurry of 70wt% solid content

1. NH₄PAA (3.3wt%); 2. NH₄PAA (3.1wt%); 3. NaPAA (1.95wt%); 4. NaPAA (1.85wt%); 5. NaPAA (2.24wt%)

表 1 所用粉体的煅烧温度与比表面

Table 1 Calcination temperature and specific surface area of power used

Calcination temperature/°C	450	700	750	900
Specific surface area/m ² ·g ⁻¹	81.9	48.1	27.0	18.3
Diameter estimated by BET/nm	6.0	10.4	18.2	27.3
Diameter estimated by TEM/nm	10.0	24.1	30.5	36.8

保持粉体用量均为 49wt%, 分散剂用量均为 1.12wt%, 得到图 7 中曲线 1, 随比表面的增大, 粘度增加。提高分散剂用量至 65wt% 时得到曲线 2, 粘度随比表面的增加呈指数上升, 且比表面大的粉体要较其它粉体吸附更多的分散剂才能够流动。根据 Krieger-Dougherty 公式^[12]:

$$\eta = \eta_s(1 - \phi/\phi_m) - [\eta]/\phi_m$$

ϕ_m 为最大堆积分数, η_s 为介质粘度, $[\eta]$ 是与颗粒形状有关的参数, 颗粒呈球形时, 该值为 2.5。当颗粒变细后, 需要更多的连续相润湿, 相当于 ϕ 比从粉体含量直接计算得到的粉体体积大, ϕ 升高, 粘度增大。

从图 7 可以认为, 对不同尺寸的粉体吸附等量的分散剂, 颗粒越大, 粘度越低. 在可能的范围里, 达到相似的粘度, 颗粒越小, 所需分散剂量越多.

4 结论

以聚丙烯酸盐作为分散剂制备稳定的 Y-TZP 浆料, 适宜的 pH 范围为 8~12. 通过对不同固含量 Y-TZP 浆料流变性质的研究, 发现随粉体固含量的不同, 分散剂有其最佳的用量范围. 固含量提高 (由 30~65wt%), 分散剂用量随固含量的增加而增加, 进一步提高固含量, 颗粒间距离减小, 排斥力增加, 分散剂用量有下降趋势. 对不同尺寸的粉体, 颗粒越细, 其比表面越大, 形成稳定浆料所需吸附的分散剂量也越多, 而且由于颗粒变细后, 润湿所需的介质质量增加, 导致有效相体积提高, 因此在粉体含量相同时, 颗粒越细, 粘度也越大. 使用 NH_4PAA 可获得较 NaPAA 低的粘度, 且由于它不引入杂质而有更大的优越性.

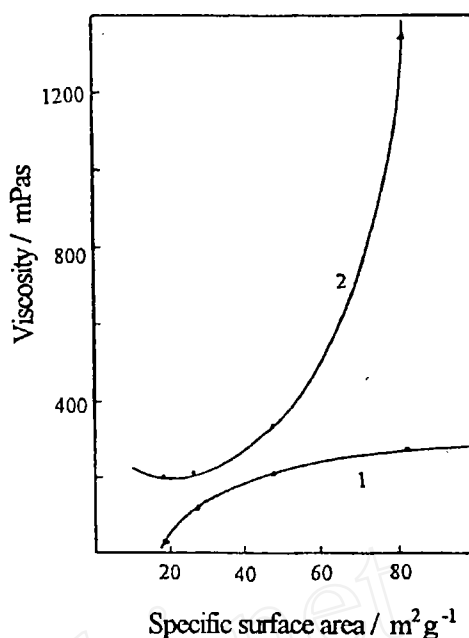


图 7 粘度随比表面的变化关系

Fig.7 The variation of viscosity with the specific surface area (shear rate is 40s^{-1})

1. solid content 49.2wt%, dispersant content 1.12wt%; 2. solid content 65wt%, dispersant content 3.1wt% (▲ dispersant content 4.2wt%)

参 考 文 献

- 1 Managels J A, Messing G L, ed. *Advances in Ceramics*, Vol. 9, Forming of Ceramics. 1986. 220.
- 2 Taguchi H, Takahashi Y, Miyamoto H. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, 64: 325.
- 3 Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *Ceram. Bull.*, 1991, 70 (10): 1641.
- 4 Graule T J, Gauckler L J, Baader F H. *Swiss Patent* Nr. 01 096/93-6.
- 5 Struble L J, Zukoski C F, Maitland G C, ed. *Flow and Microstructure of dense Suspensions*. Met. Res. Soc. Symp. Proc., Vol 289. 1993. 19.
- 6 Funk J E, Dinger D R. *Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspension*. Kluwer Academic Publishers, 1994. 211.
- 7 Cesarno J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71 (4): 250.
- 8 Cesarno J, Aksay I A. *J. Am. ceram. Soc.*, 1988, 71 (12): 1062.
- 9 Kugawa M, Syono Y, Imamura Y, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, C-50: 69.
- 10 Moreno R, Requena J, Moya J S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, 71 (12): 1036.
- 11 刘家臣, 刘方兴等. *硅酸盐通报*, 1993, 3: 29.
- 12 Barnes H A. *Introduction to Rheology*. 1988. 122.

Rheology Properties of Stable Slurry Formed by Nano-sized Y-TZP

SUN Jing GAO Lian GUO Jingkun

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

Abstract

The rheological properties of slurry formed by nano-sized Y-TZP were studied. With the adding of dispersant NaPAA or NH_4PAA , the optimum pH range for the stable slurry is between 8 to 12. The relationship of the solid loading and the amount of dispersant was obtained. The slurry dispersed with NH_4PAA has lower viscosity comparing to that of NaPAA. The variation of viscosity with the specific surface area (SSA) of powders was discussed. The viscosity does not change greatly with SSA if the solid content is less than 50wt%. When the solid content is 65wt%, the viscosity increases with SSA exponentially, the finer particles need more dispersant to adsorb to be flowable.

Key words nano-sized, Y-TZP, stable slurry, rheological property

www.cnki.net