

ZrO₂ 基陶瓷注凝成型料浆流变性的研究

李 斌¹,冯春霞¹,焦宝祥^{1,2},胡 洁¹,张其士¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院,江苏 南京 210009;

2. 盐城工学院 材料工程系,江苏 盐城 224003)

摘 要:陶瓷料浆流变性能是注凝成型工艺的关键,料浆流变性要求高固含量,低粘度。实验通过在 ZrO₂ 表面包覆 Al₂O₃ 形成 ZrO₂-Al₂O₃ 复相陶瓷料浆。根据静电位阻稳定理论,通过调节 pH 值和分散剂的加入量,可得到满足成型要求的高固含量,低粘度的料浆。结果表明,在 pH 值为 10 左右,分散剂加入量为粉料质量的 3% 时,料浆固相体积分数可以达到 40%。同时表明了 Al₂O₃ 对 ZrO₂ 颗粒表面有改性作用,提高了悬浮体的稳定性。

关键词:流变性; pH 值; 分散剂; 固含量

中图分类号: TQ174.75⁺ & 11

文献标识码: A

文章编号: 1671-7643(2005)05-0089-04

ZrO₂ 陶瓷材料由于具有优良的机械和物理性能,且具备多种特异的电及电化性能,因而成为一种用途广泛的结构和功能材料。ZrO₂ 作为结构陶瓷可用作光纤插针、光纤套筒、拉丝模和切割工具等;作为功能陶瓷元件可用作氧传感器、高温固体燃料电池、压电陶瓷、铁电陶瓷等方面^[1,2]。

注凝成型是一种可制备高均匀性、高密度、复杂形状的生坯的成型方法,它是传统的陶瓷工艺和聚合物化学相结合的产物。它根据使用介质的不同可分为非水基注凝成型和水基注凝成型^[3],分别以有机溶液和水为分散介质,通过加入分散剂使之形成均匀稳定的悬浮液,同时,悬浮液中掺加少量的有机单体,在引发剂和催化剂的作用下,使浆料的有机单体交联聚合成三维网状结构,从而将均匀分散于其中的陶瓷粉料原位固化成型。注凝成型基本实现近净尺寸成型复杂形状的陶瓷部件^[4]。

注凝成型不同于其他的成型方法,它是通过内部有机体的反应来形成较链状,使得料浆固化成型,获得的坯体密度与料浆的固含量有着紧密的联系。因此制备低粘度、流动性较好的高固相体积分数的料浆,才能很大程度上减少坯体在干燥和烧结时的收缩率^[5]。料浆稳定分散的调节措施主要有静电稳定和位阻稳定两种^[6],本文就是通过调节包裹 Al₂O₃ 的 ZrO₂ 基陶瓷料浆的 pH 值,找出使料浆粘度最低的 pH 值;通过加入分散剂调节粘度,找到最佳

的分散剂加入量;再在研究基础上提高固含量。

1 实验方法及过程

本实验所用的原料为深圳南玻公司生产的 ZrO₂ 和 Al(NO₃)₃。采用聚丙烯酸胺作为分散剂,实验所用氨水按 1:1 配成,这里的氨水用来控制包裹粉料时的酸碱度。本实验中包裹粉料是指以 ZrO₂ 为基体,在其颗粒表面附上 Al₂O₃,其包裹的过程是通过 Al(NO₃)₃ 加氨水形成 Al(OH)₃,包裹在预混液中 ZrO₂ 颗粒表面,然后预烧使其分解成 Al₂O₃,从而形成所需的 ZrO₂ 基包裹粉料。实验仪器主要采用 MCR300 扩展式旋转粘度仪,用来做流变性测试;采用 PHS-25 型 pH 计来进行 pH 值测试。具体制备料浆及实验过程步骤如图 1 所示。

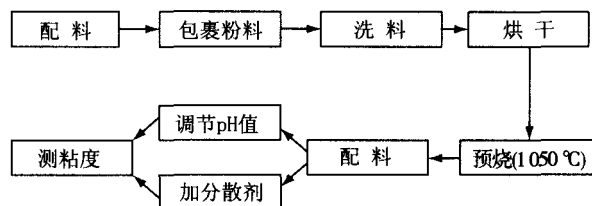


图 1 ZrO₂ 基陶瓷料浆流变性研究的流程图

Fig 1 Flow chart of study on rheological properties of ZrO₂ matrix ceramics suspension

收稿日期: 2005-03-09

基金项目: 江苏省高技术项目(BG2002025)

作者简介: 李 斌(1982-),男,江苏常州人,硕士生,主要研究方向为复合材料;张其士(联系人),教授,Email: zhqt@njut.edu.cn

2 实验结果与分析

2.1 pH 值对料浆粘度的影响

对于包裹 Al_2O_3 的 ZrO_2 基粉料,其中 ZrO_2 质量分数为 95%,固相体积分数为 10%,无分散剂的条件下,如图 2 和图 3 所示。

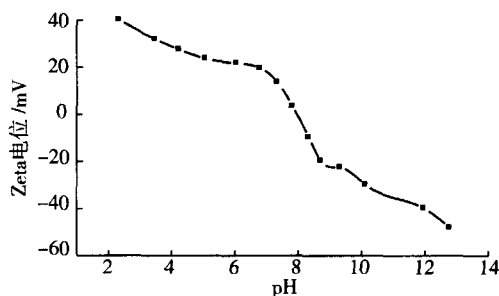


图 2 pH 值与 Al_2O_3 包裹 ZrO_2 粉体的 Zeta 电位的关系

Fig 2 Relation between Zeta potential and pH of ZrO_2 powders coated by Al_2O_3

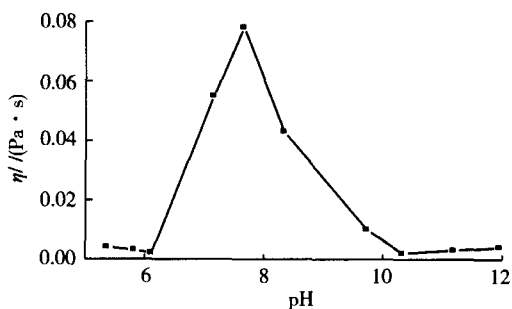


图 3 包裹粉料 pH 值对粘度的影响

Fig 3 Effect of pH on viscosity of coated powders

由图 2 看出在 pH 值接近 8 时 Zeta 电位为 0,结合图 3 可以看出此时料浆粘度最大。在酸性和碱性范围内,相应的 pH 值减小或增大,Zeta 电位都有明显提高。当 pH 为 6 左右和 10 左右时,料浆粘度很小,但是在酸性范围内,料浆悬浮性不好,容易沉淀。

氧化物粉体分散在水溶液中容易在粉体表面形成一层水化膜,尤其是所用的 ZrO_2 粉体为纳米粉体,由于其巨大的比表面积使粉体表面会吸附 H^+ 和 OH^- 而带电,在不同的 pH 值下,分散在水中的粉体的表面化学特性就由吸附到颗粒表面的 H^+ 和 OH^- 所决定,因此水溶液中的 H^+ 和 OH^- 是氧化物粉体颗粒的表面电荷决定离子。若颗粒表面带有某

种电荷(如正电荷),其表面就会吸附相反符号的电荷(即负电荷),构成双电层。众所周知,在吸附层和扩散层滑动面处产生的电动电位叫做 Zeta 电位,这就是我们通常所测的颗粒表面的电动电位。假如颗粒表面上的正电荷数与固定层吸附的负离子数相等,Zeta 电位就变成了 0,此时对应溶液的 pH 值称为等电点。图 2 中 pH 值为 8 左右 Zeta 电位为 0,此时就是悬浮液的等电点。在酸性条件下, ZrO_2 颗粒表面的 O^{2-} 吸附 H^+ 而带正电。在碱性条件下, ZrO_2 表面吸附 OH^- 而带负电,在 pH 为 8 左右的等电点处,颗粒表面吸附的 OH^- 与固定层电荷数相等,Zeta 电位就为 0,因此颗粒表现不带电荷,颗粒间无相互作用力,粘度变大。

在酸性条件下, ZrO_2 颗粒表面的 O^{2-} 吸附 H^+ 而带正电,通过在悬浮液中滴加氨水,调节 pH 值,当 pH 值大于 6 时, H^+ 减少,颗粒表面电荷密度降低,降低了 Zeta 电位,颗粒间斥力变小,所以粘度增大。碱性条件下, ZrO_2 表面吸附 OH^- 而带负电,在 pH 值大于 8 时, H^+ 减少, OH^- 增加,颗粒表面电荷密度增加,提高了 Zeta 电位,颗粒间的斥力变大,粘度就持续降低。

2.2 分散剂对料浆粘度的影响

对于包裹 Al_2O_3 的 ZrO_2 基粉料,其中 ZrO_2 质量分数为 95%,固相体积分数为 10%,在没有调节 pH 值的条件下,如图 4 所示。

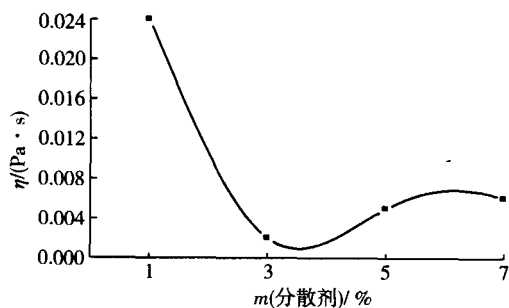


图 4 分散剂对包裹粉料料浆粘度的影响

Fig 4 Effect of dispersant on viscosity of slurry of coated powders

由图 4 可见,在分散剂为粉料质量的 3% 左右时,粘度最小。分散剂是一种阴离子型聚合电解质,在水溶液中,其电离出的离子会吸附溶液中的 H^+ 而解离带电,它容易吸附在 ZrO_2 表面上。加入分散剂后的 Zeta 电位提高,明显降低了料浆粘度。在最佳分散剂用量时,分散剂在颗粒表面的吸附达到了饱和和吸附,这时,分散剂大分子在粒子外围形成一壳

层,这一壳层增大了颗粒之间的距离,减小了范德华力的作用,增大了悬浮液的电动电位,从而使分散体系靠静电位阻的作用达到稳定。在注凝成型工艺中,适量加入分散剂,可以使浆料的粘度降低,有助于制备低粘度、高固相含量的浆料。在一定范围内增加分散剂的量,浆料的粘度持续降低,并存在一最低粘度值。但是,当分散剂加入质量超过 3%时,颗粒表面本来在 3%时就已经达到了饱和吸附,过多的分散剂反而会破坏悬浮液中的电离平衡,减小了颗粒间存在的斥力作用,使得粘度增加。

2.3 固相体积分数对料浆粘度的影响

实验先对纯 ZrO_2 粉料预烧 1 050 ,保温 2 h,没有调节 pH值和不分分散剂的条件下进行测定,如图 5所示。

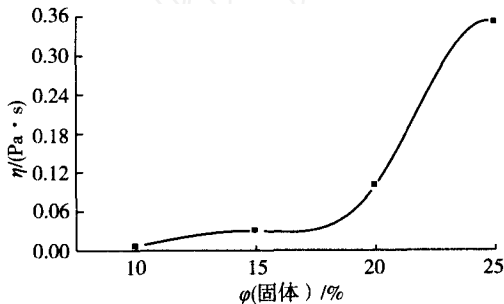


图 5 固相体积分数对纯南玻氧化锆料浆粘度的影响

Fig 5 Effect of solid phase volume content on viscosity of slurry of the pure ZrO_2

从图 5可以看到当固含量增加,料浆的粘度也会随着增加。这里纯 ZrO_2 在没有调节 pH值和分散剂情况下,固相体积分数可达到 25%。

然后再对包裹粉料进行测定,其中 ZrO_2 质量分数为 95%,粉料预烧 1 050 ,保温 2 h,分散剂为 3%,pH值为 10左右的条件下,如图 6所示。

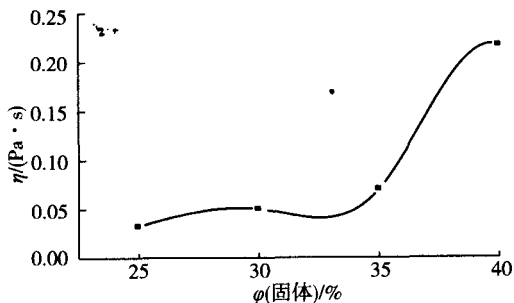


图 6 固相体积分数对包裹粉料料浆粘度的影响

Fig 6 Effect of solid phase volume content on viscosity of slurry of the coated powders

随着固含量增加,粘度就会变大,所以就需要通过调节 pH值和分散剂来降低粘度,从图 6看出,当固相体积分数达到了 40%时,料浆粘度相对不大,还在成型范围之内。通过静电稳定和位阻稳定使得料浆粘度大大降低,固含量大大提高。同时通过图 5、图 6比较也可以看到, Al_2O_3 包裹的 ZrO_2 颗粒,一定程度上改变了纳米氧化锆颗粒的性质,降低了比表面积,使纳米粉体进行了改性和组合,增加了颗粒粒度,从而很大程度上降低了 ZrO_2 颗粒表面活性,使得颗粒与颗粒之间团聚作用力大大减弱,也有利于降低粘度。在满足成型所需粘度的前提下,注凝成型技术要求浆料具有尽量高的固相体积含量。

3 结 论

(1)研究表明 pH值对料浆粘度影响很大。在 pH值为 10左右时,料浆稳定性最佳,粘度已经达到注凝成型的要求。

(2)研究表明加入适量的分散剂可以使浆料粘度变低。研究出分散剂加入量为粉料质量的 3%时,料浆中颗粒之间团聚明显减少,粘度也最小。在实际运用中,在固含量一定的前提下,合适加入分散剂的量,能大大降低料浆的粘度。

(3)高固含量在粘度适合的前提下是我们所追求的,研究表明,分散剂加入量为 3%,pH值为 10左右的料浆悬浮体,固相体积分数可达到 40%。而且包裹了 Al_2O_3 的 ZrO_2 粉料也使得原来的纳米 ZrO_2 颗粒改性,提高了悬浮体的稳定性。

参考文献:

- [1] 黄 勇、杨金龙、谢志鹏,等.高性能陶瓷成型工艺进展 [J]. 现代技术陶瓷, 1995, 16(4): 1 - 8.
- [2] 黄 勇、何锦涛、马 天. 氧化锆陶瓷的制备及其应用 [J]. 稀有金属快报, 2004, 23(6): 11 - 17.
- [3] 李安明、唐竹兴、王树海. 陶瓷注凝成型工艺新进展 [J]. 现代技术陶瓷, 1999, (2): 26 - 31.
- [4] Young A C, Omatete O O. Gelcasting of alumina [J]. J Am Ceram Soc 1991, 74(3): 612 - 618.
- [5] Gilissen U R, Erawl J P, Snolders A, et al. Gelcasting, a near net shape technique [J]. Materials and Design, 2000, (21): 251 - 257.
- [6] 芦令超、申玉芳、常 钧,等. 氧化铝陶瓷料浆流变性的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2003, (4): 36 - 40.

Study on rheological properties of slurry of ZrO_2 matrix ceramics for gelcasting

LI Bin¹, FENG Chun-xia¹, JIAO Bao-xiang^{1,2}, HU Jie¹, ZHANG Qi-tu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. College of Materials Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224003, China)

Abstract: The rheological properties of the slurry is the key of the gelcasting process of compound materials. The slurry needs high solid phase volume content and low viscosity. The experiment prepared ZrO_2 - Al_2O_3 compound ceramic slurry by coating ZrO_2 powders with Al_2O_3 . The research showed that the slurry is dispersed steadily through adjusting the pH value and dispersant. It was shown that when the pH is about 10 and the amount of dispersant is 3 percent by weight of powders, solid phase volume content of the slurry can reach 40 percent. It also showed that Al_2O_3 changes the character of the surface of ZrO_2 , and improves stability of suspension.

Key words: rheological; pH value; viscosity; solid loading

(上接第 15 页)

Photocatalytic degradation of DMF over nano- TiO_2

LU Zhi-guo, YANG Zhu-hong, ZHENG Zhong, FENG Xin, LU Xiao-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Degradation of DMF aqueous solution was investigated when nano- TiO_2 (P25) was used as the photocatalyst. The effect of initial concentration, pH value, air, hydrogen peroxide, ozone on the rate of DMF photocatalytic degradation was studied. The results showed that photocatalytic degradation of DMF follows $L-H$ equation with the apparent reaction rate constant $k = 33.3 \text{ mg}/(\text{L} \cdot \text{min})$ and absorption rate constant $K = 1.84 \times 10^{-4} \text{ L}/\text{mg}$ at the low concentration. Furthermore, experiments demonstrate the poor adsorption character of DMF on the surface of P25, which is the control step of photocatalytic degradation of DMF. The results of experiments showed that pH value has the considerable influence on the degradation rate of DMF. When pH value varies from 11.0 to 4.0, photocatalytic degradation rate of DMF increases from 51.5% to 71.0%. Meanwhile, the photocatalytic degradation rate of DMF can be improved by air and hydrogen peroxide. And ozone can improve the photocatalytic degradation rate of DMF. With the intervention of ozone, photocatalytic degradation rate of DMF is almost 1.5 times higher than that of air system.

Key words: nano-titanium dioxide; photocatalysis; dimethylformamide; P25; ozone