

分散剂对氧化锆浆料和烧结坯片性能的影响

吴旭旭, 谢光远, 吴传栋, 时 可

(武汉科技大学 材料与冶金学院, 湖北 武汉 430081)

摘要: 分别选取三乙醇胺、三油酸甘油酯、玉米油和鱼油作为分散剂, 根据不同配方制备氧化锆浆料并分别测试其沉降高度; 通过 SEM 扫描电镜观察分析分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响; 优选出最佳分散剂后, 再制作烧结坯片并测试其弯曲强度和烧结收缩率, 研究最优分散剂的质量对烧结坯片力学性能的影响。结果表明: 以鱼油为分散剂时, 氧化锆浆料最为稳定均匀, 沉降高度达到最低 3.9 cm, 在 4 种分散剂中效果最佳; 以鱼油为分散剂时, 浆料沉积物颗粒大小均匀, 形状规则整齐, 颗粒间隙很小, 几乎没有气孔, 而且随着鱼油质量的增大, 烧结坯片的弯曲强度先增加后减小, 收缩率先减小后增加; 当鱼油质量为 1.5 g、氧化锆质量为 105 g 时, 烧结坯片的弯曲强度最大为 33 MPa、烧结收缩率最小为 4.2%。

关键词: 分散剂; 氧化锆浆料; 烧结坯片; 沉降高度; 烧结收缩率; 弯曲强度

中图分类号: TP206

文献标志码: A

Effect of dispersant on properties of zirconia slurry and its sintered billet

WU Xuxu, XIE Guangyuan, WU Chuandong, SHI Ke

(School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Triethanolamine, trioleate, corn oil and fish oil were selected as four kinds of dispersants. Zirconia slurry were prepared according to different formulations and their sedimentation heights were tested respectively. The influence of dispersant types on the microstructure of slurry sediments was observed and analyzed by SEM. After the optimal dispersant is selected, the sintered billets were made and their bending strength and sintering shrinkage were tested and the influence of mass of the optimal dispersant on the mechanical properties of the sintered billet was studied. The results show that when fish oil is used as dispersant, the zirconia slurry is the most stable and uniform and the sedimentation height reaches the minimum of 3.9 cm and the effect is the best among the four dispersants. When fish oil is used as the dispersant, the size of slurry sediment particles is uniform, the shape is regular, the particle gap is small and there is almost no pores. With the increasing of fish oil mass, the bending strength of sintered billet firstly increases and then decreases, and the sintering shrinkage firstly decreases and then increases. When the mass of fish oil is 1.5 g and the mass of 5YSZ is 105 g, the maximum bending strength of the sintered billet is 33 MPa and the minimum sintering shrinkage is 4.2%.

Keywords: dispersant; zirconia slurry; sintered billet; sedimentation height; sintering shrinkage; bending strength

汽车尾气危害城市环境, 加重城市热岛效应, 造成地表空气臭氧质量浓度过高, 引发一系列环境污染问题, 因此, 净化处理汽车尾气势在必行。NO_x 传感器是净化汽车尾气的重要功能器件, 氧化锆 (ZrO₂) 则是 NO_x 传感器的基体。

ZrO₂ 陶瓷粉体具有耐磨损、耐腐蚀、高熔点、低导热等特点, 是良好的功能材料和结构材料^[1-3]。在常压下, 纯 ZrO₂ 存在 3 种晶体形态: 单斜型氧化锆 (m-ZrO₂)、四方型氧化锆 (t-ZrO₂) 和立方型氧化锆 (c-ZrO₂)。这 3 种晶体形态存在于不同的温度范围内, 并且三者之间可以互相转化^[4-6]。为了提高纯

收稿日期: 2021-04-20, 修回日期: 2021-06-28。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 51904213。

第一作者简介: 吴旭旭 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为 NO_x 传感器芯片的工艺设计。E-mail: 1756075401@qq.com。

通信作者简介: 谢光远 (1965—), 男, 教授, 博士, 硕士生导师, 研究方向为氧化锆固体电解质传感器的开发。E-mail: xiegywh65@126.com。

ZrO₂ 更加优异的力学性能,使晶型在一定的温度范围内保持状态稳定,需要加入不同种类的稳定剂。研究发现,氧化钇(Y₂O₃)是一种效果不错的氧化锆稳定剂^[7-9]。

因为氧化锆粉体粒径小,比表面积大,粒子团聚严重,极易导致陶瓷坯体的硬度、强度和韧性变低,所以在制备浆料的过程中,必须加入分散剂来降低陶瓷粉体的表面能,达到均匀分散的效果^[10-12]。王亚丽等^[13]研究了分散剂对氧化锆陶瓷生坯和烧结体的性能影响;王传创等^[14]研究了分散剂对低黏度、高固含量的氧化锆陶瓷浆料流变性的影响;李颖等^[15]研究了改性聚丙烯酸铵分散剂对氧化锆浆料黏度和 Zeta 电位的影响。烧结坯片的优劣对传感器性能具有决定性的影响,而流延浆料的质量是决定烧结坯片优劣的重要因素。

本文中针对氧化锆陶瓷粉体流延工艺中的分散剂进行优选设计,配制不同配方的氧化锆浆料并测试其沉降高度,通过 SEM 扫描电镜观察分析分散剂种类对流延浆料沉积物微观形貌的影响,优选出最佳分散剂后,再制作烧结坯片并测试其弯曲强度和烧结收缩率,研究分散剂质量对烧结坯片力学性能的影响。

1 实验

1.1 材料和仪器

陶瓷粉末选择由氧化钇稳定的氧化锆(5YSZ 粉末,纯度质量分数为 91.5%,广州宏武材料科技有限公司),选用二甲苯和无水乙醇(分析纯,武汉市国泰华昌化工有限公司)作溶剂,选用邻苯二甲酸丁苄酯(BBP,武汉富鑫远科技有限公司)作增塑剂,选用聚乙烯醇缩丁醛(PVB,天元化工研究所生产)作粘合剂,4 种分散剂分别为三乙醇胺(辛集市润基科技有限公司)、三油酸甘油酯(江苏省海安石油化工有限公司)、玉米油和鱼油(工业纯,山东无棣裕金商贸有限公司)。

场发射扫描电子显微镜(Nova NanoSEM400,美国 FEI 公司);电子万能试验机(WD-P4204B,济南普业机电技术有限公司)。

1.2 ZrO₂ 浆料的沉降高度测试

在 4 个球磨罐中,分别加入二甲苯和无水乙醇各 10 g,烘干的 5YSZ 粉末 10 g。再向 4 个球磨罐分别加入三乙醇胺、玉米油、鱼油和三油酸甘油酯各 0.5 g,在球磨机上以 180 r/s 的速度球磨 6 h。球磨完成后,分别取 4 种浆料各 50 mL 置于试管中,静置 10 h 后测量其沉降高度,并将沉降后的浆料进行烘干处理,通过扫描电镜观察其微观形貌,确定最佳分散剂。

1.3 烧结坯片的制作和烧结收缩率测试

分别称取 95、100、105 g 的 5YSZ 粉末,5.8 g 的 BBP 增塑剂,9.0 g 的 PVB 粘合剂,各 17.6 g 的二甲苯和无水乙醇溶剂,分再别添加 0.5、0.8、1.0、1.3、1.5、1.8、2.0 g 的最佳分散剂,制备出各种氧化锆浆料,氧化锆浆料配方如表 1 所示。

表 1 氧化锆浆料配方
Tab. 1 Formulation of zirconia slurry g

5YSZ	最佳分散剂
95	0.5, 0.8, 1.0
100	1.3, 1.5, 1.8
105	2.0

烧结坯片的制备方法为:先将溶剂(二甲苯和乙醇)和分散剂装入球磨罐中,球磨 30 min;将烘干好的 5YSZ 粉末放入球磨罐中,球磨 8 h;最后往球磨罐中加入 PVB 和 BBP,球磨 16 h;将球磨后的浆料过滤,在印刷板上制成坯片,然后将坯片烧结成测试试样。记录烧结前后的坯片大小,用烧结收缩率反映烧结坯片的烧结性能。为保证测试结果的精确性,每组实验过程保持一致。

1.4 烧结坯片的弯曲强度测试

取烧结坯片试样置于万能试验机的弯曲支辊中间,设置一定的加荷速度,待试样断裂后记录数据,用弯曲强度反映烧结坯片的力学性能。

2 结果及分析

2.1 分散剂种类对 ZrO₂ 浆料沉降高度的影响

表 2 为不同分散剂的化学性质和 ZrO₂ 吸附率。从表 2 得知,鱼油中含有大量的不饱和脂肪酸,其所具有的锚固基团使它对粉体的饱和吸附量更高,它对 ZrO₂ 的吸附率(质量分数,下同)为 59%,远大于其他分散剂。

表 2 不同分散剂的化学性质和 ZrO₂ 吸附率
Tab.2 Chemical properties and adsorption rate of ZrO₂ of different dispersants

分散剂	主要分子式	基团	ZrO ₂ 吸附率/%	空间位阻效应
三乙醇胺	N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	OH	36	极小
三油酸甘油酯	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₆	C=C	42	小
玉米油	不饱和脂肪酸	COOH	45	大
鱼油	ω-3 长链不饱和脂肪酸	COOH	59	极大

分散剂种类对 ZrO₂ 浆料沉降高度的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,三乙醇胺作为分散剂时试样沉降高度最高,三油酸甘油酯次之,鱼油和玉米油的沉降高度相近且较低,以鱼油为分散剂的 ZrO₂ 浆料沉降高度最低为 3.9 cm。这种现象产生的原因,在于有机物分散剂的空间位阻稳定原理^[16-17]。三乙醇胺具有弱碱性,在溶剂中反应会电离出 HN(HOCH₂CH₂)₃⁺,占据胶粒的吸附层,降低了电动电位,对粉体颗粒表面进行了包覆,触发了胶粒的团聚趋势,使沉淀颗粒聚合成大的球团;另外,由于三乙醇胺中含有极性基团的羟基,在溶剂中会形成氢键,而氢键则会引起陶瓷粉末团聚导致絮凝。三油酸甘油酯也是一种有机高分子分散剂,由于所存在的碳碳双键能够对粉体颗粒产生吸附作用,形成了一层薄膜,发生空间位阻效应,但只有在其达到饱和和吸附量时才会形成位阻层,而且它的热稳定性比较差^[18-19]。鱼油和玉米油都含有大量的不饱和脂肪酸,属于有机高分子分散剂,分子中的锚固基团会吸附在粉体颗粒表面,形成位阻层,从而阻止颗粒的沉降和团聚。羧基作为锚固基团的吸附能力远大于羟基和碳碳双键,而鱼油中含有比玉米油更多的羧基,更多的锚固基团比单一的锚固基团吸附能力更强,因此,在相同条件下,想要达到相同的分散效果,玉米油的使用量就要更多,所以选择鱼油作为本实验中的分散剂。

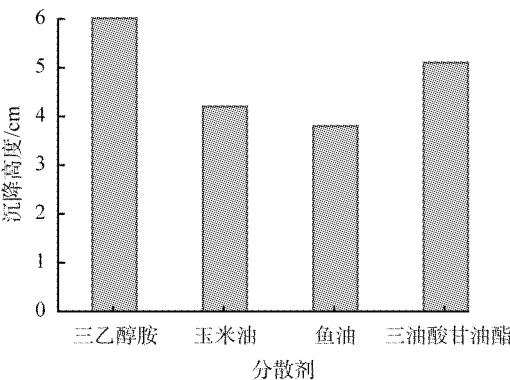


图 1 分散剂种类对 ZrO₂ 浆料沉降高度的影响

Fig.1 Influence of dispersant types on sedimentation height of ZrO₂ slurry

2.2 分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响

在 1 000 倍放大倍数下通过 SEM 扫描电镜进行观测,分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响如图 2 所示。由图 2 a)可见,三乙醇胺作为分散剂时,颗粒间隙之较大,颗粒形状各异,并伴有明显

的较大团块和尖脚状的颗粒团。图2 b)中玉米油作为分散剂时,颗粒虽然也大小不一,并存在较大团块,但相比三乙醇胺的要小,数量也更少。图2 c)中三油酸甘油酯作为分散剂时,颗粒大小比较均匀,仅有少部分颗粒存在过小或过大现象。图2 d)中鱼油作为分散剂时,颗粒大小均匀,形状规则整齐,颗粒之间的间隙很小,几乎不存在异形团块颗粒和尖角状颗粒。

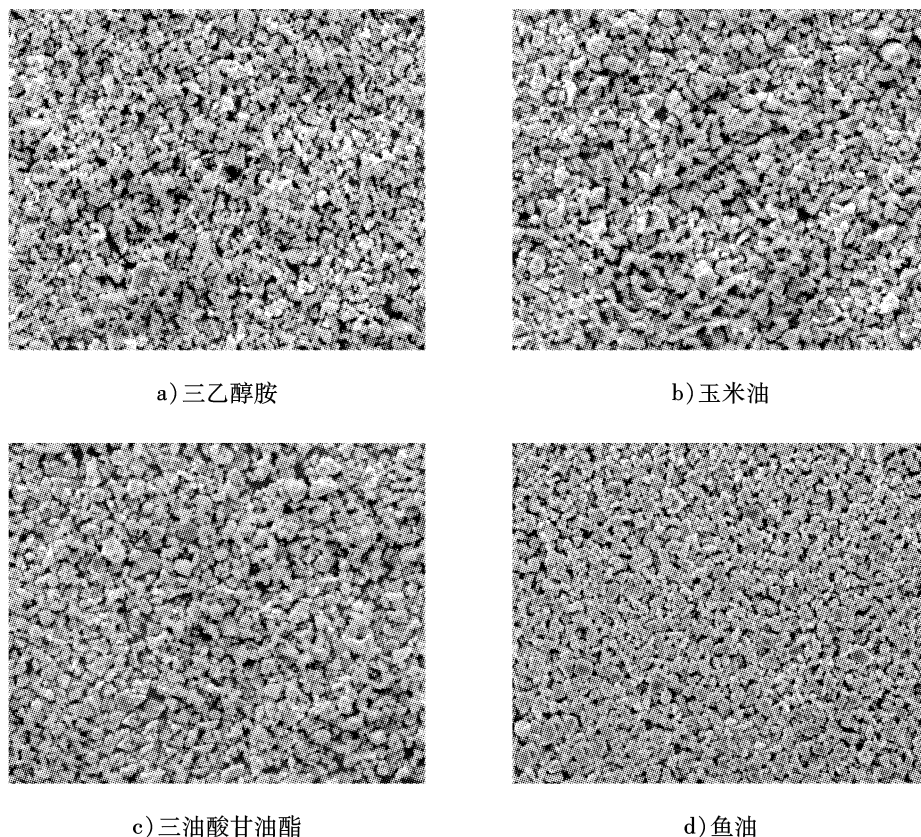


图2 分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响($\times 1\ 000$)

Fig. 2 Influence of dispersant types on micro-morphology of ZrO_2 slurry deposits ($\times 1\ 000$)

在10 000倍放大倍数下通过SEM扫描电镜进行观测,分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响如图3所示。图3 a)中三乙醇胺作为分散剂时,颗粒间存在大量气孔。图3 b)中玉米油作为分散剂时,仅存在数量稀少的气孔,不存在尖角颗粒团和聚团块。图3 c)中三油酸甘油酯作为分散剂时,存在少量较大的气孔。图3 d)中鱼油作为分散剂时,几乎没有气孔,颗粒大小分布也较均匀,符合陶瓷烧结的特征要求。这是由于,在陶瓷烧结过程中,主要是颗粒间的接触面积扩大并逐渐形成晶界,颗粒间的大部分气孔和间隙也逐渐缩小甚至排除消失,从而使成型体的致密度和抗压抗拉强度增加,拥有良好的烧结效果^[20]。鱼油作为分散剂时,氧化锆浆料沉积物颗粒间无气孔并且间隙均匀,更符合烧结要求,所以鱼油是最优的分散剂。

2.3 分散剂和5YSZ的质量对烧结坯片弯曲强度的影响

以鱼油为分散剂时,分散剂和5YSZ的质量对烧结坯片弯曲强度的影响如图4所示。从图可以看出,不同质量的5YSZ所制作的烧结坯片的弯曲强度曲线的变化趋势基本一致,5YSZ质量越大,烧结坯片弯曲强度越高;随着分散剂质量的增大,烧结坯片的弯曲强度先增大后减小,当鱼油质量为1.5 g、5YSZ质量为105 g时,烧结坯片的弯曲强度达到最大值33 MPa。5YSZ质量对烧结坯片的弯曲强度的影响低于分散剂的,烧结坯片的弯曲强度主要与分散剂质量有关,适度增加分散剂质量有利于提高烧结坯片的弯曲强度。由于分散剂中的基团在颗粒表面形成多点锚固,能够紧紧地吸附在颗粒周围,产生良好的稳定作用。当分散剂质量过高时,会压缩颗粒立体障碍的位阻或者互相缠结,造成颗粒的再聚集或絮凝,使浆料的黏度大大下降,反而导致烧结坯片弯曲强度的降低。

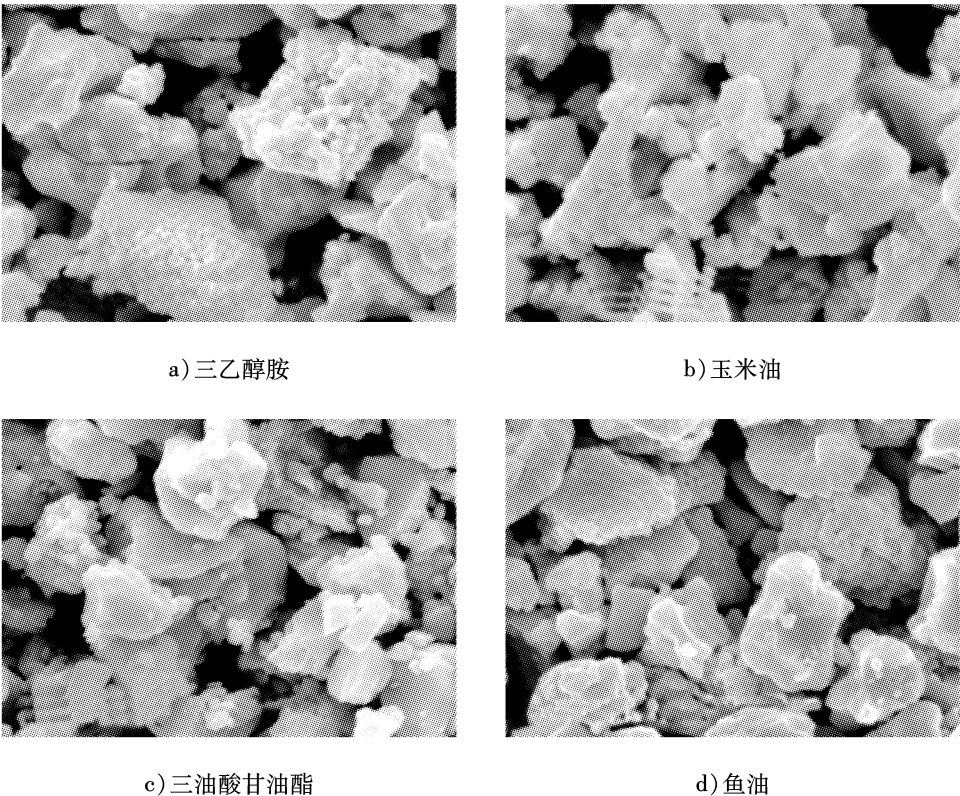


图 3 分散剂种类对氧化锆浆料沉积物微观形貌的影响 (× 10 000)

Fig. 3 Influence of dispersant types on micro-morphology of ZrO_2 slurry deposits (× 10 000)

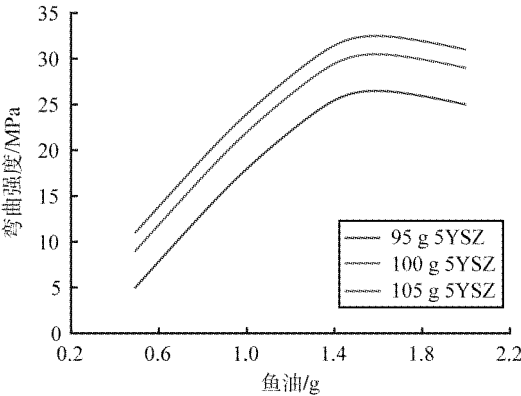


图 4 分散剂和 5YSZ 的质量对烧结坯片弯曲强度的影响

Fig. 4 Influence of massof dispersant and 5YSZ on bending strength of sintered billet

2.4 分散剂和 5YSZ 的质量对烧结坯片收缩率的影响

以鱼油为分散剂时,分散剂和 5YSZ 的质量对烧结坯片收缩率的影响如图 5 所示。由图可知,不同质量的 5YSZ 所制作的烧结坯片的收缩率曲线的变化趋势基本一致,5YSZ 质量越大,烧结坯片收缩率越低;随着分散剂质量的增大,收缩率先降低后升高,当鱼油质量为 1.5 g、5YSZ 质量为 105 g 时,收缩率达到最低值 4.2%。这是由于加入分散剂后,粉体颗粒在成型时紧密接触,增加了晶粒间的相互结合能力,同时烧结过程中随着温度升高,晶粒不断长大,晶粒间空隙不断缩小,从而降低了烧结坯片的收缩率,提高了烧结坯片的致密度及烧结性能;但分散剂用量过多时,粉体表面接近或者达到饱和吸附量,降低了空间位阻所产生的稳定作用,浆料的黏度也会增加,不利于形成均匀颗粒,从而影响浆料的稳定性,导致在烧结时收缩率升高。

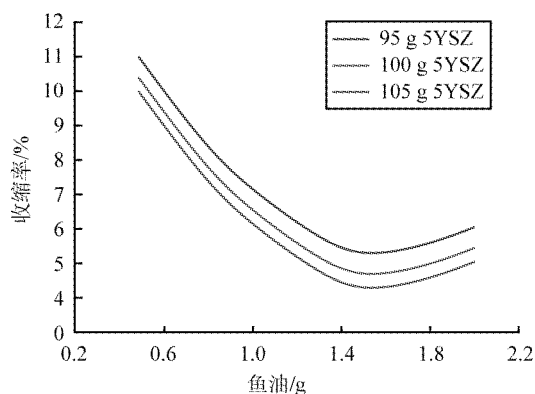


图5 分散剂和5YSZ的质量对烧结坯片收缩率的影响

Fig. 5 Influence of mass of dispersant and 5YSZ on sintering shrinkage of sintered billet

3 结论

1)在选取的三乙醇胺、三油酸甘油酯、玉米油和鱼油4种分散剂中,鱼油对 ZrO_2 的吸附率最高,达59%;以鱼油为分散剂时, ZrO_2 浆料稳定均匀,沉降高度最低,为3.9 cm。

2)以鱼油作为分散剂时,低倍扫描电镜下颗粒大小均匀,形状规则整齐,颗粒之间的间隙很小,几乎不存在异形团块颗粒和尖角状颗粒;高倍扫描电镜下几乎没有气孔,符合陶瓷烧结的特征要求。

3)以鱼油为分散剂时,随着5YSZ质量的增大,烧结坯片弯曲强度越高、烧结收缩率越小;随着分散剂质量的增大,烧结坯片的弯曲强度先增大后减小,烧结收缩率先减小后增大;当鱼油质量为1.5 g、5YSZ质量为105 g时,烧结坯片的弯曲强度最大为33 MPa、烧结收缩率最小为4.2%。

参考文献(References):

- [1]乐红志,彭达岩,文洪杰.陶瓷料浆体系的稳定与分散[J].现代技术陶瓷,2004(3):42-44,46.
- [2]马悦,宋联荣,刘国盛,等.二氧化锆一种多用途的高性能新材料[J].当代化工研究,2021(1):134-138.
- [3]MARCO D, DIEGO N, GIANLUCA S. Fixed partial restorations made of a new zirconia-reinforced lithium silicate material: a preliminary report[J]. Clinical Oral Implants Research, 2020, 31: 216-216.
- [4]李亚伟,田彩兰,赵雷,等.碳包纳米氧化锆粉体的制备及其晶型转变[J].硅酸盐学报,2009,37(8):1273-1276,1281.
- [5]XIAO M Z, ALAN L, GAN C L, et al. Crystal orientation dependence of the stress-induced martensitic transformation in zirconia-based shape memory ceramics[J]. Acta Materialia, 2016, 116: 124-135.
- [6]曾翎,燕青芝.氧化锆晶型对负载钨催化剂结构和表面酸性的影响[J].平顶山师专学报,2000(4):33-37.
- [7]赵志龙,薛群虎,赵亮,等.添加不同稳定剂制备的四方氧化锆晶型转变临界尺寸研究[J].人工晶体学报,2017,46(3):468-474.
- [8]ALI A N, MAJID M, MARYAM S B. Hot corrosion behavior of calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) on the Yb_2SiO_5 -8YSZ composite as a candidate for environmental barrier coatings[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 243(45):114-118.
- [9]GUO Z P, WANG L, WANG C, et al. Effects of zirconium and yttrium oxide on mechanical and oxidation properties of $\text{Mo-3Si-1B-1Zr-1Y}_2\text{O}_3$ alloy[J]. Coatings, 2020, 10(9):833-833.
- [10]AUSCHER M C, FULCHIRON R, FOUGEROUSE N, et al. Zirconia based feedstocks: influence of particle surface modification on the rheological properties[J]. Ceramics International, 2017, 43(18):16950-16956.
- [11]顾凯杰.氧化锆陶瓷浆料制备及其光固化增材制造研究[D].南京:南京航空航天大学,2019.
- [12]NOOR F A, ANDANASTUTI M, NORZIHA Y, et al. Effect of dispersant agent amount in colloidal processing of zirconia dental ceramic[J]. Advanced Materials Research, 2013, 2154: 215-219.
- [13]王亚丽,尹兵,赵蕊,等.水溶性环氧树脂的氧化锆陶瓷凝胶注模成型[J].粉末冶金材料科学与工程,2017,

- 22(2): 228 – 235.
- [14] 王传创. 氧化锆陶瓷浆料流变性及其烧结性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2016.
- [15] 李颖, 迭杉杉, 李梦兰, 等. 分散剂用量对 3D 打印用氧化锆浆料分散性的影响[J]. 辽宁化工, 2019, 48(7): 612 – 614.
- [16] 梁建超, 肖建中, 罗志安, 等. 分散剂对 ZrO_2 料浆及陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2005(2): 45 – 48.
- [17] SURAJIT D, SOMENDRA N R, SWACHCHHA M, et al. Dispersion study of zirconia nano-powders using dolapix ce64 and m65 dispersant to develop of membrane over novel clay-alumina based ceramic support for water treatment [J]. Transactions of the Indian Ceramic Society, 2019, 78(4): 49 – 52.
- [18] 程程, 彭贵贵, 郑德一, 等. 分散剂对 PZTS-SZTS 压电陶瓷组织与性能的影响[J]. 功能材料, 2016, 47(12): 12250 – 12254, 12260.
- [19] ADOLFO D F, GIANPAOL S, EDOARDO S. Influence of ceramic firing on marginal gap accuracy and metal-ceramic bond strength of 3D-printed Co-Cr frameworks[J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2020, 124(1): 75 – 80.
- [20] VOJTKO M, KOVALCIKOVA A, PUCHY V, et al. Preparation of cerium stabilized zirconia bulk ceramics by spark plasma sintering[J]. Defect and Diffusion Forum, 2020, 59(76): 396 – 401.