

高分散、均混合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 水悬浮液*

张巨先^{ab} 杨静漪^a 郁新^a 侯耀永^a 高陇桥^b

^a(青岛化工学院 青岛 266042)

^b(电子部十二所 北京 100016)

43-08

70174-758

摘 要

用微波法制备纳米水合二氧化锆, 通过包覆工艺, 将 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 均匀地包覆在水合二氧化锆粒子表面, 制备出 $\text{ZO}_2(3\text{Y})$ 的先驱体, 然后用聚甲基丙烯酸铵 (PMAA-NH_4) 对 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、纳米 SiC 及包覆水合二氧化锆表面改性, 使三种单相水悬浮液在 $\text{pH}=9.0$ 时, 粒子表面电性相同, 且有良好分散状态, 从而制备出高分散、均混合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 先驱体水悬浮液。

关键词 胶体特性, 表面改性, 高分散悬浮液, 均混合悬浮液

复合陶瓷

分类号 TB 323

1 引言

陶瓷基纳米复合材料以其优异的力学性能受到日益广泛的重视。Niihara 等^[1]将纳米 SiC 弥散到 Al_2O_3 、 MgO 、 Si_3N_4 及 Mullite 等基体中的开创性研究, 使材料断裂强度高达 1.5GPa, 断裂韧性达 $7.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 而对于陶瓷材料实行多层次复合是获得超强超韧的有效途径。Jang H M 等^[2]研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_w$ 三相复合材料, 发现断裂韧性可达 $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 以上。Niihara 等^[3]研究 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiC}_p$ 复合材料, 断裂强度高达 1.75GPa, 断裂韧性达 $6.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

制备纳米复合陶瓷的目标是^[4], 把纳米级颗粒均匀分散在微米级陶瓷基体中, 并使其进入基体晶粒内部, 形成“内晶型”结构, 其关键是纳米陶瓷粉体的分散和复合粉体的均匀混合工艺。

亚微米级, 特别是纳米级陶瓷粉体, 由于其表面活性大, 极易团聚, 而在胶体悬浮液中, 纳米微粒较易分散, 因此, 采用胶体工艺是制备高分散、均匀混合水悬浮液的一种有效途径。但对于不同的粉体, 其水悬浮液的胶体特性存在一定差异, 很难具有相同的最佳分散条件。本文首先利用微波法合成单分散、纳米水合二氧化锆, 并通过包覆工艺, 将钇包覆在水合二氧化锆粒子表面, 然后用聚甲基丙烯酸铵 (PMAA-NH_4) 作为表面活性剂, 对 Al_2O_3 、SiC 及钇包覆水合二氧化锆进行表面改性, 调整他们的水悬浮液胶体特性, 使之具有相似的胶体稳定性, 以利于制备出高分散、均混合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 先驱体水悬浮液。

* 1997-11-13 收到初稿, 1998-01-24 收到修改稿

国家自然科学基金 (59572010) 和清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室资助项目

2 实验

2.1 实验材料

纳米 $ZrO_2(3Y)$ 先驱体按文献 [5] 制备工艺, 先用微波法制备出水合二氧化锆 ($ZrO_2 \cdot nH_2O$), 然后用异相成核法在其表面包覆一层 $Y(OH)_3$. 亚微粒级 $\alpha-Al_2O_3$, 平均粒径为 $0.37\mu m$, 比表面积 (BET) 为 $14m^2/g$. 纳米 SiC, 平均粒径 $0.054\mu m$, 比表面积 (BET) 为 $38.4m^2/g$, 聚甲基丙烯酸铵 (PMAA- NH_4) 本单位自制.

2.2 测试方法

用美国 Brookhaven 公司的 Zetaplus 测定 Zeta 电位. 用 JEM-2000EX 透射电镜观察水悬浮液中粒子分散状况. 配制不同 pH 值及 PMAA- NH_4 加入量不同的 2.0vol% $\alpha-Al_2O_3$ 和 1.0vol% 纳米 SiC 水悬浮液, 置于 25mL 刻度试管中, 放置七昼夜, 进行沉降实验. 量出沉降高度, 用以表征悬浮液的稳定性. 同时, 用 NDJ-1 型粘度仪 (0 号转子, 转速 30 转 / 分) 测定悬浮液粘度.

3 结果与讨论

图 1 为 $\alpha-Al_2O_3$ 和纳米 SiC 在水悬浮液中的 Zeta 电位与 pH 关系曲线. 由图可见, SiC 粒子的等电点 pH 3.5. 在很宽的 pH 范围内, SiC 粒子带负电荷, 只有在碱性条件下, 才具有

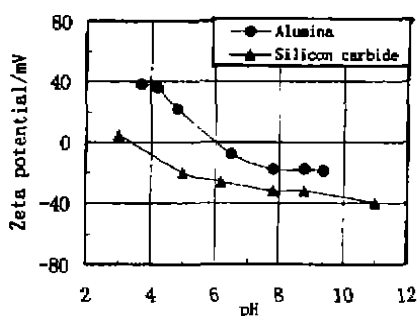


图 1 Zeta 电位与 pH 值关系

Fig. 1 Zeta potential versus pH

有良好的静电稳定性. $\alpha-Al_2O_3$ 粒子等电点约为 pH 6.2, 最高正电位为 $+38mV$ (在 pH=4.0 左右), 最高负电位为 $-14mV$ (在 pH>8.0), 可见 $\alpha-Al_2O_3$ 在酸性条件下才有较好的静电稳定性. 钇包覆水合二氧化锆粒子, 其包覆层 $Y(OH)_3$ 在酸性条件下极易发生 $Y(OH)_3=3OH^-+Y^{3+}$ 电解反应, Y^{3+} 溶于水溶液中而损失, 要保持钇包覆水合二氧化锆粒子化学性质, 其水悬浮液 pH>7.5^[5]. 所以三种单相水悬浮液应在 pH>7.5 条件下混合. 这样就需调整 $\alpha-Al_2O_3$ 胶体特性, 改善其在碱性条件下悬浮液的分散性和稳定性.

PMAA 是一种阴离子聚电解质. 其在水溶液中的离解度随 pH 值而变. 当 pH=3.4 时, PMAA 不离解, 呈中性, 当 pH>3.4 时, PMAA 的离解度从 0 开始随 pH 增加而增大, 在 pH>8.5 时, 离解度达到 1. 当悬浮液中加入 PMAA, 颗粒表面会被聚电解质层覆盖, 并随 PMAA 的电解, 而改变粉体颗粒带电特性^[6]. 因此实验选取 PMAA- NH_4 作为表面活性剂.

为了优化 PMAA- NH_4 加入量及最佳 pH 值条件, 我们做了沉降实验和测粘度实验. 图 2(a) 为加入 0.25mol% PMAA- NH_4 时, $\alpha-Al_2O_3$ 水悬浮液沉降体积和悬浮液粘度 η 与 pH 值的关系, 可以看出 pH 值在 8.5~9.5 之间, 具有最低粘度和最好稳定性. 图 2(b) 为加入 0.4%PMAA- NH_4 时, SiC 水悬浮液的沉降体积和水悬浮液粘度与 pH 值关系, 可以看出 pH>7.0 具有最低粘度值和最好稳定性. 因而 pH 在 8.5~9.5 间为制备高分散、均混合水悬浮

液的最佳 pH 值条件. 图 3(a) 为 $\text{pH}=9.0$ 时, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水悬浮液沉降体积和悬浮液粘度 η 与 PMAA- NH_4 加入量间的关系. 由图可见 PMAA- NH_4 加入量为 0.2~0.3wt%(与干 Al_2O_3 重量比) 时, 悬浮液具有最低粘度和最小沉降体积. 说明 $\text{pH}=9.0$ 的条件下 PMAA- NH_4 加入量为 0.2~0.3wt% 范围内可得稳定分散的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 水悬浮液. 图 3(b) 为 $\text{pH}=9.0$ 时, SiC 水悬浮液的沉降体积和水悬浮液粘度于 PMAA- NH_4 加入量的关系. 由图可见, PMAA- NH_4 加入量在 $\geq 0.3\text{wt}\%$ (与干 SiC 重量比) 时, 悬浮液沉降体积最小, 且粘度 η 也最低. 说明 $\text{pH}=9.0$ 条件下 PMAA- NH_4 加入量 $\geq 0.3\text{wt}\%$ 时, 可得稳定分散的纳米 SiC 水悬浮液.

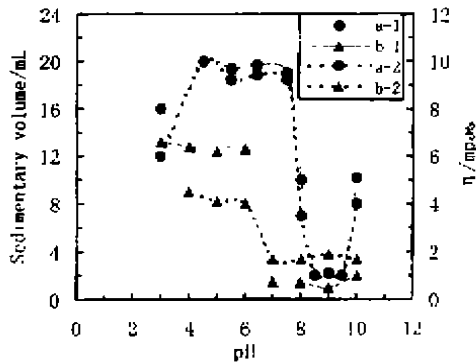


图 2 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)、SiC(b) 水悬浮液的沉降体积 (1) 和粘度 η (2) 与 pH 值的关系
Fig. 2 Sedimentary volume (1) and viscosity (2) versus pH for Al_2O_3 (a), SiC (b) suspensions

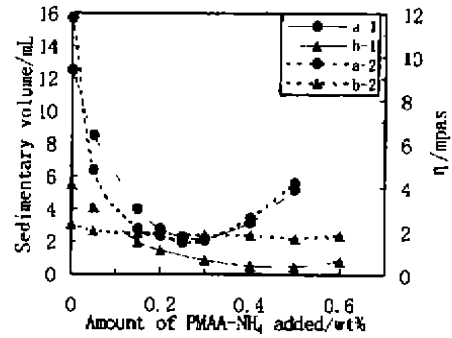


图 3 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a)、SiC(b) 水悬浮液的沉降体积 (1) 和粘度 η (2) 与 PMAA- NH_4 加入量的关系
Fig. 3 Sedimentary volume (1) and viscosity (2) versus amount of PMAA- NH_4 for Al_2O_3 (a), SiC (b) suspensions

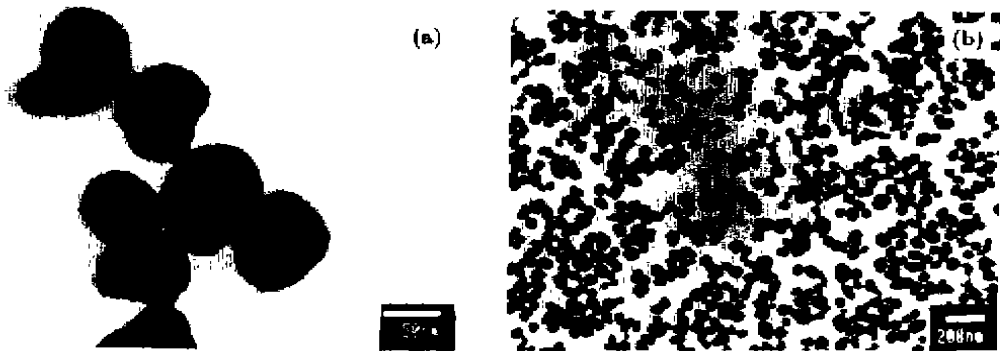


图 4 钇包覆水合二氧化锆悬浮液 ($\text{pH}=9.0$)TEM 照片
Fig. 4 TEM photographs of the suspensions of hydrous-zirconia coated with yttrium ($\text{pH}=9.0$)

图 4 是钇包覆水合二氧化锆悬浮液在 $\text{pH}=9.0$ 时 TEM 照片. 从图中可看出 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 为单分散、纳米球形粒子, 表面有均匀包覆层 (图 4(a)), 并且包覆后水合二氧化锆粒子在 $\text{pH}=9.0$ 时具有良好的分散状态 (图 4(b)). 然而三相混合时, 却出现了聚沉现象. 通过 TEM

观察, 可以看到严重的团聚现象 (见图 5(a)). 文献 [7] 报道氧化钇粉体等电点为 $\text{pH}=9.5$. 而钇包覆水合二氧化锆表面被 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 覆盖, 其表面特性与水介质中氧化钇相似. 所以, 钇包覆水合二氧化锆水悬浮液等电点应 >9.0 , 那么在 $\text{pH}=9.0$ 时, 钇包覆水合二氧化锆粒子表面电荷为正. 而 PMAA-NH_4 改性的 Al_2O_3 、 SiC 粒子在 $\text{pH}=9.0$ 时表面电荷为负. 三相混合时, 表面带正电荷的钇包覆水合二氧化锆粒子会与表面带负电荷的 Al_2O_3 、 SiC 粒子间发生异相吸附, 并部分或全部中和粒子表面的电量, Zeta 电位减小. 于是导致混合悬浮液团聚并沉降. 从图 5(a) 中可以看出, 钇包覆水合二氧化锆粒子与 Al_2O_3 、 SiC 粒子间紧紧地吸附在一起.

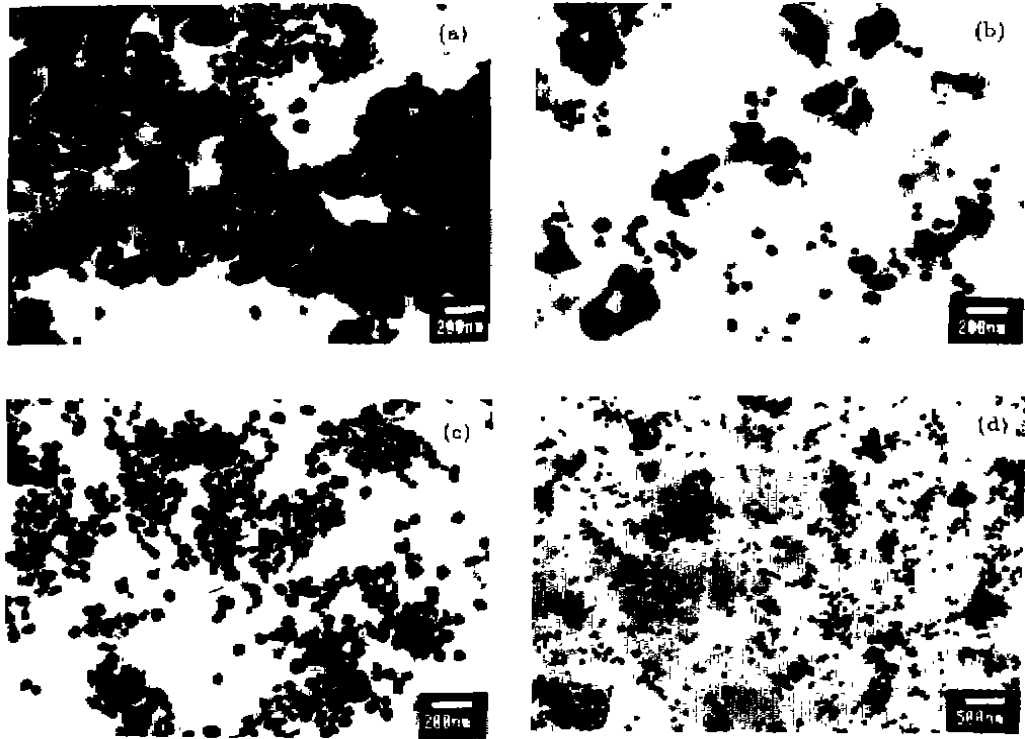


图 5 混合悬浮液的 TEM 照片

Fig. 5 TEM photographs of mixing suspensions

- (a) Initial $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(3\text{Y}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$, (b) Modifying $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(3\text{Y}) + \text{Al}_2\text{O}_3$,
 (c) Modifying $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(3\text{Y}) + \text{SiC}$, (d) Modifying $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}(3\text{Y}) + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC}$

文献 [7] 报道聚丙烯酸铵 (PMAA-NH_4) 能有效地改善氧化铝及氧化钇在水中的胶体特性. 而 PMAA 与 PAA 结构相似, 于是选择 PAA-NH_4 来改变钇包覆水合二氧化锆粒子表面电性. 由于钇包覆水合二氧化锆悬浮液稳定性较好, PMAA-NH_4 加入后, 沉降体积和粘度值变化不明显. 因而无法用沉降实验和测粘度实验来优化 PMAA-NH_4 的加入量. 实验中用 $\text{pH}=9.0$ 时, 不同 PMAA-NH_4 的加入量的钇包覆水合二氧化锆水悬浮液分别与加入了最佳量 PMAA-NH_4 的稳定分散 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 SiC 水悬浮液混合. 配制两组二相混合水悬浮液, 然后用 TEM 直接观察分散及混合状况. 结果发现, 在 PMAA-NH_4 加入量为 $0.4 \sim 0.6\text{wt}\%$ 时,

钇包覆水合二氧化锆水悬浮液能与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 SiC 水悬浮液混合均匀, 无团聚现象 (见图 5b,c). 而 PMAA-NH₄ 加入量过多或过少, 混合悬浮液均产生团聚现象. 这主要是由于钇包覆水合二氧化锆粒子对 PMAA-NH₄ 的吸附量有一定限度. 当超过饱和吸附量时, 溶液中存在游离 PMAA-NH₄, 结果高分子链在颗粒间架桥而沉降. 当 PMAA-NH₄ 加入量过少时, 改变不了钇包覆水合二氧化锆粒子表面电性, 或则改变了电性, 但钇包覆水合二氧化锆粒子对 PMAA-NH₄ 还有一定吸附能力, 从而会影响 Al_2O_3 、SiC 粒子对 PMAA-NH₄ 的吸附.

综上所述, 高分散、均混合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 先驱体水悬浮液的制备条件是, 在 pH=9.0 条件下, 用 PMAA-NH₄ 进行表面改性, 制备出 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、纳米 SiC 及钇包覆水合二氧化锆单相水悬浮液, 然后按一定成份比混合, 搅拌 30min 后, 即可制备出高分散、均混合三相水悬浮液. 用 TEM 观察三相混合水悬浮液, 可看出混合均匀, 分散良好, 无团聚现象 (见图 5(d)). 将三相混合水悬浮液用喷雾干燥, 可制备出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 均匀混合粉体.

4 结论

1. 加入适量 PMAA-NH₄ 可在 pH=9.0 条件下, 分别制备出高分散、高稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 纳米 SiC 及钇包覆水合二氧化锆等单相水悬浮液.
2. 在 pH=9.0, 将三相高分散、高稳定水悬浮液混合, 即可制得高分散、均混合 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-ZrO}_2(3\text{Y})$ 先驱体水悬浮液.
3. 利用胶体工艺制备高分散、均混合水悬浮液时, 应保持各相在相同 pH 值条件下, 粒子表面电性相同, 并且有良好的分散特性.

参 考 文 献

- 1 Niihara K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1991, **99**: 974-982
- 2 Jang H M, Moon J H, Jang C W. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75**: 3369-3376
- 3 Niihara K, et al. *J. Mater. Sci.*, 1994, **29**: 164-168
- 4 高家化, 沈志坚, 丁子上. *复合材料学报*, 1994, **11**: 1-7
- 5 张巨先, 杨静漪等 (ZHANG Ju-Xian, et al). *无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials)*, 1998, **13** (6): 882-886
- 6 Cesarano III, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71**: 250-255
- 7 司文捷等. *硅酸盐学报*, 1996, **26**: 241-246

Preparation of Highly Dispersed and Uniformly Mixed Aqueous Suspension of Al_2O_3 -SiC-ZrO₂(3Y) Precursor

ZHANG Ju-Xian^{ab} YANG Jing-Yi^a YU Xin^a HOU Yao-Yong^a GAO Long-Qiao^b

^a(Qingdao Institute of Chemical Technology Qingdao 266042 China)

^b(Beijing vacuum Electronics Research Institute Beijing 100016 China)

Abstract

ZrO₂(3Y) precursor was prepared via hydrous-zirconia which was Y(OH)₃-coated prepared by microwave heating coated with Y(OH)₃. The surfaces of Al₂O₃, nanometer SiC and Y(OH)₃-coated hydrous-zirconia particles were modified with PMAA-NH₄, so that three kinds of particles in aqueous suspensions had the same charge and highly dispersed state at pH=9.0. Finally, a highly dispersed and uniformly mixed suspension of Al₂O₃-SiC-ZrO₂(3Y) precursor was obtained from mixing three kinds of single suspension.

Key words colloidal behaviour, surface modification, highly dispersed suspension, uniformly mixed suspension