

含镁离子电解质对氧化铝浆料流变性能的影响^{*}

林晓军¹, 程璇^{1,2}, 张颖^{1,2}

(1. 厦门大学 材料学院 材料科学与工程系, 福建 厦门 361005;

2. 特种先进材料福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 通过高纯氧化铝陶瓷浆料粘度和 zeta(ζ) 电位等参数的考察, 探讨了不同 pH 值下, 含镁离子电解质对其流变性能的影响。结果表明, 镁离子会降低氧化铝浆料的流变性能。在其存在下, 无分散剂时与添加聚丙烯酸(PAA)作分散剂时, pH 值分别为 6.5 和 9.5 的浆料具有良好的流变性能。无镁离子存在时, PAA 的最佳添加量为 0.5%; 镁离子浓度为 0.05mol/L 时, 该量增加至 0.9%。

关键词: 高纯氧化铝; 镁离子; 浆料; 流变性能

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2010)06-1061-03

1 引言

制备分散性能良好的、易于流动的氧化铝水浆料, 是湿法制备氧化铝陶瓷的一个重要工艺过程。在高纯氧化铝陶瓷的烧结过程中, 适量的氧化镁等含镁化合物^[1]因可抑制晶粒长大、降低烧结温度, 常被用作烧结助剂。鉴于镁在水中、特别是酸性水介质中, 易于以离子形式存在, 因此, 研究含镁离子电解质对氧化铝浆料分散稳定性及流变性能的影响具有重要的应用价值。

研究者一般通过添加分散剂的方式来提高粉体浆料的分散稳定性及流变性能。聚丙烯酸(PAA)是一种兼具静电和空间位阻双重稳定机制的分散剂, 常被用于分散氧化铝浆料。电解质会压缩浆料颗粒表面的双电层而减小其 zeta(ζ) 电位绝对值, 这将降低浆料的分散稳定性和流变性能。而含镁离子电解质还会影响分散剂在颗粒表面的吸附状况, 有研究表明^[2]: Mg^{2+} 的引入会增加 PAA 在氧化铝颗粒表面的吸附量, 在 pH = 8 时, Mg^{2+} 浓度从 0.001mol/L 增加至 0.005mol/L 会导致 PAA 的吸附量提高 5.7 倍。另外, Mg^{2+} 可以与水中的羟基(-OH)结合成水合镁离子, 后者在氧化铝颗粒表面的吸附会增加颗粒表面的正电荷, 并使其等电点(IEP)向碱性方向偏移^[3]。PAA 的吸附量及氧化铝颗粒表面电荷性质的变化均可能会影响到浆料的流变性能。然而, 关于含镁离子电解质对于浆料流变性能影响的文献却较少见于报道。本文选取硝酸镁作为镁离子来源, 研究了不同 pH 条件下其对于氧化铝浆料流变性能的影响, 以及其对于 PAA 分散效果的影响。

2 实验

$\alpha-Al_2O_3$ 粉体, 福建省智胜矿业有限公司, 纯度 > 99%, 中位粒径 0.47 μ m, 比表面积 9.17m²/g。聚丙烯酸(Polyacrylic Acid, PAA), 平均分子量 4500g/mol。硝酸镁, 硝酸, 氨水, 均为分析纯。超纯去离子水, 18.2 M Ω ·cm。

制备一定固含量的氧化铝浆料, 调节 pH, 超声分散 30min, 搅拌吸附 24h, 再次调节 pH 以使之稳定, 利用德国 Haake 公司 RV1 粘度计在 25℃ 下测定浆料的流变性能: 令浆料在 200s⁻¹ 恒定速率下剪切 1min 后, 再在不同剪切速率下读取其数据并绘制流变曲线。利用美国 Brookhaven 公司 Zeta PALS 电位仪测定 ζ 值: 令氧化铝稀浆料静置 1d, 超声分散, 调节 pH(PHS-25 pH 计, 上海雷磁)后测定。

3 结果与讨论

3.1 无分散剂下浆料的流变性能

图 1 是无分散剂时, pH 分别为 6.5 和 9.5 条件下, 60%(质量分数)氧化铝浆料流变性能随硝酸镁浓度变化的曲线图。由图可见, 浆料总体呈现“剪切变稀”流变特征。这是由于本来聚团的颗粒因外剪切力的作用而解团聚, 剪切速率愈高, 解团聚程度愈高, 浆料粘度因而随之不断降低。但值得注意的是, pH = 6.5 条件下, 在 > 100s⁻¹ 时无硝酸镁的浆料流变曲线出现类似牛顿流体的特征。硝酸镁和 pH 值对浆料的分散稳定性均有很大的影响。浆料的剪切应力和粘度越高, 一般表明浆料因颗粒间引力作用而导致的聚团程度越大, 即浆料的分散稳定性越差。由图 1 可见, 两种 pH 条件下, 浆料在同一剪切速率下的剪切应力和粘度均随着硝酸镁浓度的增加而上升, 表明硝酸镁会使浆料的分散稳定性变差。根据 DLVO 理论, 硝酸镁电解质会压缩浆料颗粒表面的双电层, 削弱其颗粒间的静电斥力, 致使颗粒团聚程度更加严重。这就是浆料的剪切应力和粘度会随硝酸浓度增加而上升的原因。然而, 相比之下, pH 值较小的浆料在相同的硝酸镁浓度和剪切速率下表现出相对较低的剪切应力和粘

* 基金项目: 福建省重大科技专项计划资助项目(2007HZ0002)

收到初稿日期: 2009-11-12

收到修改稿日期: 2010-03-08

通讯作者: 程璇

作者简介: 林晓军 (1986-), 男, 福建泉州人, 在读硕士, 师承张颖教授, 从事氧化铝陶瓷材料研究。

度, 具有较好的流动性。

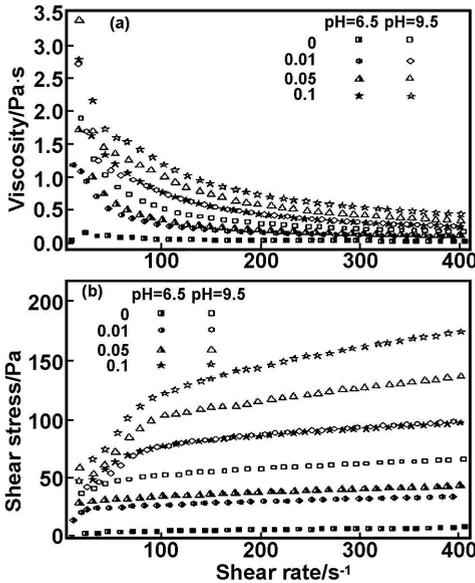


图1 无分散剂时, 硝酸镁对60%(质量分数)氧化铝浆料流变性能的影响

Fig 1 Effect of Mg(NO₃)₂ concentration on the rheological properties of 60wt% Al₂O₃ slurries without adding dispersant

图2分别显示了纯氧化铝以固体颗粒形式分别悬浮在水中(曲线A)和0.01mol/L硝酸镁溶液中(曲线B), 其颗粒表面的ζ电位图。

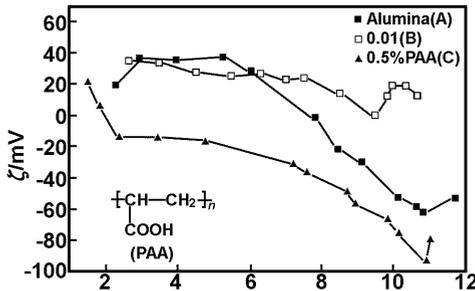
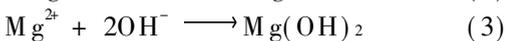
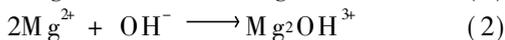
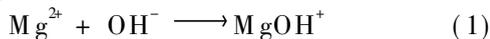


图2 氧化铝颗粒的ζ-pH关系图

Fig 2 ζ-pH plots of Al₂O₃ particle

可见, 硝酸镁使氧化铝颗粒表面的等电点(IEP)发生了从pH=7.8~9.5的移动; 且在pH=9.5附近出现了电荷的反转现象。等电点的移动和电荷的反转是由于氧化铝颗粒表面对镁离子特性吸附的结果。在水溶液中, 镁离子的存在形式有Mg²⁺、MgOH⁺、Mg₂OH³⁺和Mg(OH)₂, 其中, 水合镁离子的形成反应如式(1)~(3)所示:



当pH接近10时, MgOH⁺、Mg₂OH³⁺和Mg(OH)₂在双电层的stern层中与氧化铝颗粒表面紧密结合, 产生了特性吸附^[3], 导致氧化铝等电点往碱性方向移动。随着镁离子吸附量的增加, 氧化铝颗粒表面正电荷不断增加, 终而导致电荷反转现象的出现。由此可以推断, 图1中pH=9.5浆料表现出较差的流动

性的原因是: (1) 镁离子使氧化铝表面等电点向碱性方向移动, 导致pH=9.5处氧化铝颗粒间的静电斥力变弱; (2) 在碱性条件下, 为氧化铝颗粒所吸附的水合镁离子因可能会形成一种无机聚合物^[3], 一则, 无机聚合物自身就会增加浆料粘度; 二则, 无机聚合物在颗粒间会产生类似于“桥连”的作用, 从而降低颗粒的流动性。

3.2 PAA分散下浆料的流变性能

PAA是一种聚电解质型分散剂, 兼具静电和空间位阻双重稳定机制。一方面, PAA分子通过静电及氢键等作用吸附于氧化铝颗粒表面, 并通过其分子结构中羧基的解离(COOH ⇌ COO⁻ + H⁺)增加氧化铝颗粒表面的负电荷量, 使其等电点向酸性方向移动。比较图2曲线A与曲线C可见, 由于PAA的添加, 氧化铝电位的绝对值在中性和碱性区域明显增大; 当pH=10.9时, 其电位值达-93mV。同时, 由于PAA的添加, 氧化铝的等电点从原始的pH=7.8减小到pH=2; 因而在远离等电点(pH=2)处, 浆料的静电位阻机制便可发挥作用。另一方面, PAA以其分子链之一端吸附于氧化铝颗粒表面, 而另一端则伸展于水介质中, 从而在氧化铝颗粒之间形成一空间位阻层, 阻止了颗粒间因布朗运动而相互聚团。图3是60%(质量分数)氧化铝浆料经PAA分散后在不同硝酸镁浓度下的流变曲线图。比较图3和1可知, PAA的添加使得氧化铝浆料的粘度明显降低: 无硝酸镁时, 在400s⁻¹下, pH分别为6.5和9.5浆料的粘度分别从21.3和166mPa·s(图1)降低到18.4和9.7mPa·s(图3); 而0.01mol/L硝酸镁下, 则分别从89和250mPa·s(图1)降低到30和9mPa·s(图3); 0.1mol/L硝酸镁下, 其在pH=9.5时的粘度(400s⁻¹)也从436mPa·s(图1)降低到230mPa·s(图3)。

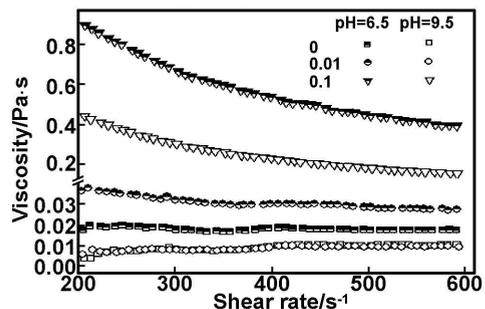


图3 添加PAA后, 硝酸镁对60%(质量分数)氧化铝浆料流变性能的影响

Fig 3 Effect of Mg(NO₃)₂ concentration on the rheological properties of 60wt% Al₂O₃ slurries after adding PAA as the dispersant

不同的酸碱度条件对PAA分散的浆料的流变性能也有很大的影响。酸性条件下, PAA分子中羧基的解离受到抑制, 其分子链呈卷曲构象^[4], 氧化铝颗粒间的空间位阻层因此而变薄。而在碱性条件下, PAA分子链得以充分伸展, 则空间位阻机制对颗粒的分散起

了主导作用。因此,在相同硝酸镁浓度下, pH= 9.5 浆料的流动性均优于 pH= 6.5 的浆料。图 3 还显示,在 pH= 9.5 时,硝酸镁分别为 0 和 0.01mol/L 时,浆料的粘度曲线基本重合。通过以上的分析可以得知,碱性条件更有利于 PAA 的分散稳定效果。

3.3 硝酸镁对 PAA 添加量的影响

为进一步考察硝酸镁对 PAA 分散效果的影响,在 pH= 9、不同 PAA 添加量条件下,测定了硝酸镁浓度分别为 0、0.01 和 0.05mol/L 时氧化铝浆料的粘度,结果如图 4 所示。可见,存在着一个最佳的 PAA 添加量,分别为 0.5%、0.5% 和 0.9%,其所对应的粘度分别为 48.5、55 和 77.6mPa·s。这表明,PAA 添加量不足,将导致颗粒间的空位絮凝;而过量,则会因 PAA 分子链的相互缠绕而增加浆料的粘度。硝酸镁的引入,在使 PAA 的最佳添加量增大的同时,还会导致浆料流动性能变差。0.05mol/L 硝酸镁、0.5% PAA 情况下,浆料的粘度已达 220mPa·s; PAA 添加量 < 0.5%,浆料粘度过大,已无法准确测定。

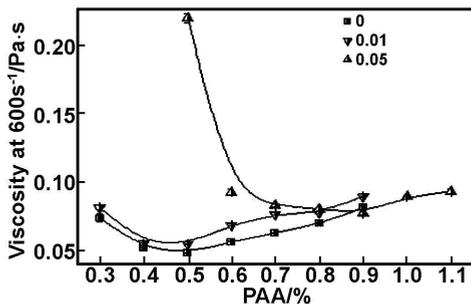


图 4 pH= 9 时,不同硝酸镁浓度下 70%(质量分数)氧化铝浆料粘度与 PAA 添加量关系

Fig 4 Viscosity versus PAA addition for 70wt% Al₂O₃ slurries in different Mg(NO₃)₂ concentrations at pH= 9

镁离子的引入,一则因其与 PAA 功能基团 COO⁻ 结合^[2,5,6],会导致后者所带负电荷被屏蔽,单位氧化铝

颗粒表面上可以附着更多的 PAA 分子;二则因其强的亲水能力,会引起的类似于“盐析”的作用^[7]。两者均会导致分散剂吸附量的增加,并表现为硝酸镁的引入使得 PAA 分散效果变差。在这一情况下,只有增加 PAA 的添加量,才能保证 PAA 接近或达到饱和吸附量,避免颗粒间因桥连而团聚。然而,随着 PAA 添加量的增加,其自身的粘度必然会使得浆料的整体粘度增加。另外,硝酸镁电解质削弱颗粒间的静电位阻作用,也是导致 PAA 分散稳定效果变差的原因之一。

4 结 论

含镁离子电解质严重影响着氧化铝浆料的流变性能。无论氧化铝浆料添加或不添加分散剂 PAA,硝酸镁的引入均会降低其流变性能。pH 值会影响浆料的抗电解质效果。在相同的硝酸镁浓度下,弱酸条件下制备的无分散剂氧化铝浆料的流变性能优于弱碱条件下制备的;添加 PAA 后,由于其空间位阻作用的缘故,则碱性条件下更易于制得到流变性能良好的氧化铝浆料。镁离子的引入,使 PAA 的分散效果的变差,其最佳添加量必须随之增加。

参考文献:

- [1] Zeng Y P, Jiang D L, Peter G. [J]. J Eur Ceram Soc, 2000, 20: 1691-1697.
- [2] Sun J, Bergstrom L, Gao L. [J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84 (11): 2710-2712.
- [3] Pugh R J, Bergstrom L. [J]. J Coll Inter Sci, 1988, 124 (2): 570-580.
- [4] 赵振国. 吸附作用应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 236.
- [5] Dakskobler A, Kosmac T. [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83 (3): 666-668.
- [6] Dakskobler A, Kosmac T. [J]. Colloids Surf A, 2001, 195: 197-203.
- [7] 焦 剑, 雷渭媛. 高聚物结构、性能与测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 174-175.

Effects of magnesium electrolyte on rheological properties of alumina slurry

LIN Xiao-juan¹, CHENG Xuan^{1,2}, ZHANG Ying^{1,2}

(1. Department of Materials Science and Engineering,

College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen 361005, China)

Abstract: Effects of magnesium electrolyte on the rheological properties of ultra-pure alumina slurries at different pH values were investigated by examining the viscosity and zeta (ζ) potential. The results showed that the introduction of magnesium ions reduced the rheological properties of alumina slurries. Under the condition of existence of magnesium ions, favorable rheological properties of alumina slurry without adding dispersants was obtained at pH= 6.5. When added PAA, the slurry with better rheological properties was prepared at pH= 9.5. The best adding amount of PAA increased as magnesium ions were introduced. When no magnesium ion and 0.05mol/L magnesium ions were introduced, the best adding amount of PAA in the slurries were 0.5% and 0.9% respectively.

Key words: ultra-pure alumina; magnesium ions; slurry; rheological properties