

文章编号:1007-6735(2012)03-0277-04

硬脂酸对 ZTA 粉体表面改性的研究

侯晓蓓^{1,2}, 肖建中³, 夏 风³, 张 琪³

(1.上海理工大学 医疗器械与食品学院, 上海 200093; 2.上海医疗器械高等专科学校 医疗器械工程系, 上海 200093;
3.华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 为了获得具有较好分散性的粉体以满足陶瓷成型要求,采用不同含量的硬脂酸球磨改性 ZTA 粉体.研究表明:通过对粉体的处理,使硬脂酸中的羧基(—COOH)与粉体中的羟基(—OH)发生反应,使粉体由极性变成了非极性.粉体分散性和流动性有较大的改善,平均粒径也有所降低.

关键词: ZTA 陶瓷; 硬脂酸; 分散性
中图分类号: TB 332 **文献标志码:** A

Study on ZTA Ceramic Powder Processed by Stearic Acid

HOU Xiao-bei^{1,2}, XIAO Jian-zhong³, XIA Feng³, ZHANG Qi³

(1. School of Medical Instrument and Food Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. Department of Medical Instrument Engineering, Shanghai Medical Instrumentation College, Shanghai 200093, China;
3. College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to get ceramic powder with better dispersity to meet the requirement of ceramic product formation, stearic acid was introduced to improve the powder properties. After treatment, the powder shows better dispersibility and flowability and the average diameter decreases also. It is concluded that a covalent bond is formed between hydroxyl group of ZTA surface and carboxyl group of stearic acid, and the polar powder changes to nonpolar after the treatment.

Key words: zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramic; stearic acid; dispersibility

在陶瓷粉末成型工艺中,要求陶瓷粉体具有较好的分散性,如注射、热压铸以及流延等成型工艺均要求陶瓷粉体均匀分散于粘结剂体系中^[1].粉体颗粒在液体介质中的分散程度取决于颗粒特性以及固体—分散剂界面吸附行为的化学(如表面杂质)和物理特性(如颗粒的大小、形状、表面能等)^[2].一般陶瓷粉体颗粒之间存在较强的相互作用力,团聚现象严重,粉体的分散性较差,粒径分布不均匀.陶瓷粉

体中团聚颗粒的存在降低了粉体的堆积效率,使陶瓷产品在生产过程中容易产生宏观缺陷和不必要的显微组织缺陷,从而降低了陶瓷产品的性能^[3-4].此外,陶瓷粉末颗粒表面具有较高的表面极性,不能很好地溶于有机溶剂中,影响了粉体的成型性能.因此,需要对粉体进行处理以得到适合成型工艺的陶瓷粉末^[5-6].

本文通过加入硬脂酸对氧化锆增韧氧化铝

收稿日期: 2011-03-07
基金项目: 上海市教委晨光计划资助项目(11CGB07)
作者简介: 侯晓蓓(1982-),女,讲师.研究方向:医用材料. E-mail:houxbsmic@yahoo.cn

(ZTA)粉体进行球磨处理,改变硬脂酸的添加量来研究其对粉体性能的影响,分析了粉体粒径和流动性的变化,采用红外光谱分析了硬脂酸对粉体表面改性的机理.

1 实验

1.1 ZTA 陶瓷粉体的制备

实验以 ZrO_2 (Y_2O_3 的摩尔分数为 3%) 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以及少量 MgO 为原料,其中 3Y-ZrO₂ 粉体平均粒径约为 $0.31\ \mu\text{m}$; $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纯度为 99.7%,平均粒径约 $1.0\ \mu\text{m}$. 采用机械混合法制备复合粉体,经 $1200\ ^\circ\text{C}$ 煅烧后得到 ZTA 陶瓷粉体.

1.2 粉体的改性处理

将制得的 ZTA 复合粉体添加于含有硬脂酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) 的酒精溶液中,球磨混合,硬脂酸的含量分别为粉体质量的 0%, 1%, 2%, 3%, 4%, 混合过程是在 QM-ISP4 行星式球磨机中进行,球磨时间为 48 h.

1.3 粉体性能测试

陶瓷粉体的粒度分析采用日本 SHI-MADZU SA-CPS3 型离心粒度分析仪测量. 将粉体置于无水乙醇中,超声波分散 10 min, 然后进行粒度测量. 粉体形貌的观察采用 JSM-5510LV 型扫描电镜. 所用粉末样品的准备方法为:将粉体置于酒精中并用超声波分散 5 min, 然后将悬浮液滴加在导电胶片上,干燥后喷金. 采用自制休止角测定仪器测定休止角,结合其大小来表征粉体的流动性. 根据相似相容原理来判断粉体的极性,分别将粉体加入到酒精、水、石蜡溶液中,根据粉体在液体中的状态来判断粉体的极性. 采用 VERTEX70 FT-IR 光谱仪确定化学结构,用 KBr 压片法制样.

2 结果

2.1 粉体中径随硬脂酸加入量的变化

图 1 为不同硬脂酸添加量对粉体中径的影响,原始的 ZTA 粉末的中径为 $4.45\ \mu\text{m}$. 图 1 中曲线 1 为不同硬脂酸含量球磨处理后粉体的中径大小,由图中可以看出,添加硬脂酸球磨处理后的粉体相对于未添加硬脂酸球磨的粉体粒径均有不同程度的减小,未添加硬脂酸球磨的粉体中径约为 $3\ \mu\text{m}$,当硬脂酸添加量在 1%~3% 之间时,粉体颗粒粒径均有较明显的减小,继续增加硬脂酸含量至 4% 时,颗粒

中径反而有所增大.

图 1 中曲线 2 为上述改性处理后的粉体在 $400\ ^\circ\text{C}$ 下烘烤后的中径大小,中径测试发现硬脂酸含量为 2%~4% 时,粉体的中径均有所减小,中径大小基本相同.

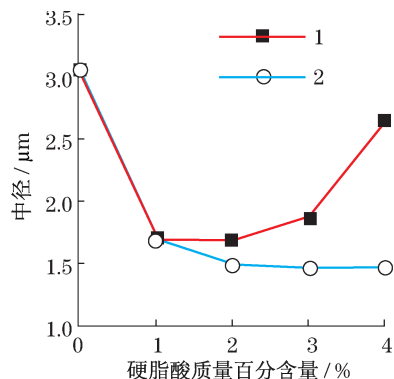


图 1 硬脂酸含量对粉体颗粒中径的影响

Fig.1 Effect of stearic acid on the median diameter

2.2 粉体形貌观察

图 2 为硬脂酸添加量为 0% 时用扫描电子显微镜 (SEM) 拍摄的 ZTA 复合粉体显微形貌,可以看出,粉体中具有较为严重的团聚现象,并且颗粒分布不均匀,存在较大的颗粒. 图 3 为添加硬脂酸球磨处理后的粉体显微形貌,可以看出经过硬脂酸球磨处理后的粉体颗粒分布比较均匀,分散性较好,有效改善了粉体的团聚现象.

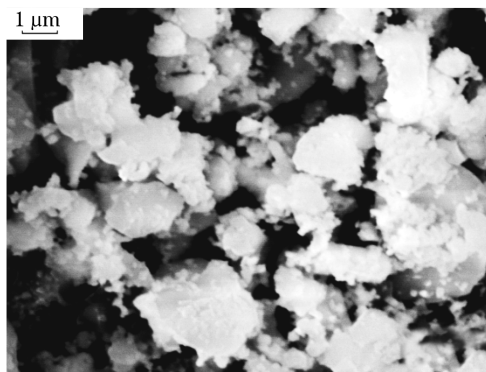


图 2 未添加硬脂酸的 ZTA 粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM photos of ZTA powder without stearic acid

2.3 粉体的流动性

在本实验中,选用休止角来表征粉体的流动性,休止角越小表示流动性越好^[7]. 如表 1 所示,不同硬脂酸含量粉体的休止角不同,但是相对于经硬脂酸改性之前均有不同程度的降低. 可以看出,当粉体表面吸附了硬脂酸后,粉体间的相互作用力降低,流动性提高. 不同的添加量对其流动性有不同程度的影

响,从表 1 中可以看出当硬脂酸的添加量在 3% 时粉体具有较好的流动性.

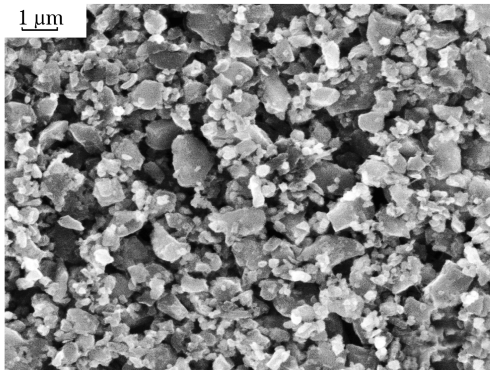


图 3 硬脂酸(3%)改性后的 ZTA 粉末的 SEM 照片
Fig.3 SEM photos of ZTA powder modified by stearic acid

表 1 ZTA 粉体的休止角及休止角的变化		
Tab.1 Angle of repose and angle reduction of ZTA powder		
硬脂酸添加量/%	休止角/(°)	休止角的变化/%
0	49.0	0
1	40.7	17.0
2	41.7	14.9
3	36.9	24.7
4	40.1	18.1

2.4 粉体极性的变化

未经过硬脂酸改性的 ZTA 复合粉体能够稳定悬浮于水中,但是很难悬浮于非极性液体如石蜡溶液中,因此可以说明 ZTA 粉体为极性粉体.经过硬脂酸表面改性后,粉体能够较好地悬浮于酒精、石蜡等非极性溶液中,但是不能够悬浮于水中.根据相似相容性原理可以知道经过硬脂酸表面处理后,由于 ZTA 粉体表面吸附了一层有机分子膜而使粉体由极性变成了非极性.

2.5 粉体的红外光谱分析

图 4 中曲线 SA 代表硬脂酸的红外光谱(FTIR)图,可以看出,在 3 000 cm⁻¹附近有一个较宽的 O—H 伸缩振动吸收峰与 2 920 cm⁻¹附近的甲基 C—H 对称伸缩振动和亚甲基 C—H 不对称伸缩振动吸收峰以及 2 850 cm⁻¹处的亚甲基 C—H 对称伸缩振动峰相重叠.在波数为 1 704 cm⁻¹附近出现了硬脂酸中游离羧基(—COOH)中的 C=O 特征吸收峰.波数 1 468 cm⁻¹处为亚甲基中 C—H 的吸收峰.

曲线 1 为原始 ZTA 粉体的红外光谱图.在波数为 3 500 cm⁻¹处有一个较宽的 O—H 的振动谱带.在 1 641 cm⁻¹处有一个较宽且比较弱的吸收峰,是 O—H 的弯曲振动谱带,表明原始粉末中有结晶水

存在.曲线 2 为经硬脂酸(3%)表面处理过的 ZTA 粉体的 FTIR 图谱,可以看出在 3 200~3 550 cm⁻¹范围有较宽的吸收峰,为 O—H 伸缩振动.在波数为 2 920 cm⁻¹附近存在的峰为甲基 C—H 对称伸缩振动和亚甲基 C—H 不对称伸缩振动.2 850 cm⁻¹处的吸收峰为亚甲基 C—H 对称伸缩振动.在 1 584 cm⁻¹和 1 467 cm⁻¹出现了新的吸收峰.

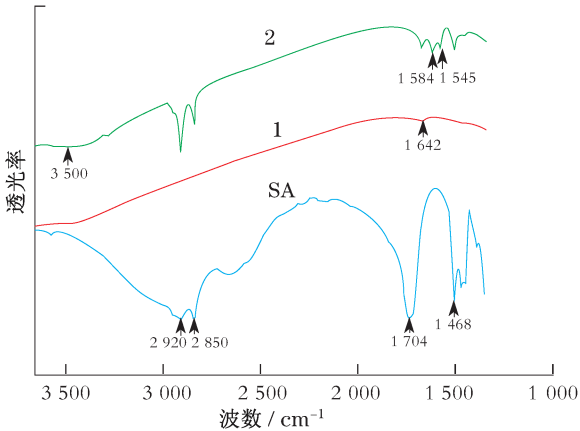
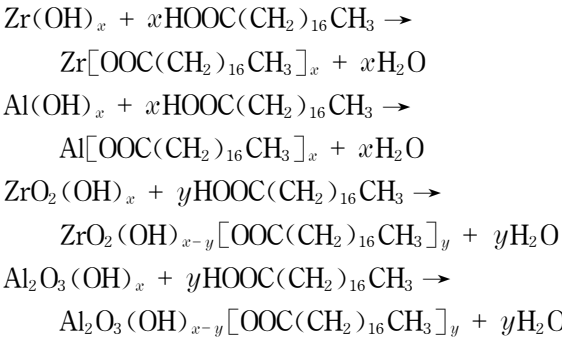


图 4 ZTA 粉体和硬脂酸的 FTIR 谱图
Fig.4 FTIR spectrum of ZTA powder and stearic acid

3 讨 论

图 4 中曲线 2 为添加硬脂酸球磨处理后的红外光谱,在波数为 1 725~1 700 cm⁻¹处未出现 C=O 特征吸收峰,说明硬脂酸中的游离羧基(—COOH)经表面处理后不存在了.且曲线 2 在 1 584 cm⁻¹和 1 467 cm⁻¹出现了新的峰,而曲线 1 和曲线 SA 在此波数处均未出现过吸收峰,说明可能有新的基团产生.由图 4 中的图谱可以推断出硬脂酸固有的游离羧基(—COOH)很有可能与粉体中的羟基(—OH)发生反应,生成了新的基团.复合粉体的表面可能发生如下反应:



由于上述反应的发生,使 ZTA 粉体表面吸附了一层有机分子链,粉体由极性变成了非极性,使粉体具有较好的分散性,流动性也随之提高.

由图1可以看出,添加硬脂酸使粉体的粒径明显减小,但是硬脂酸含量继续增加时,粉体粒径反而呈现增大趋势.当添加硬脂酸对粉体进行球磨处理时,适量的硬脂酸能够较好的吸附于粉体表面,起到了包覆作用,促进了粉体的分散与细化,其分散作用如图5(a)所示.另一方面,当硬脂酸较多时,粉体的表面的硬脂酸会增加,反而促使了粉体之间的团聚,如图5(b)所示.

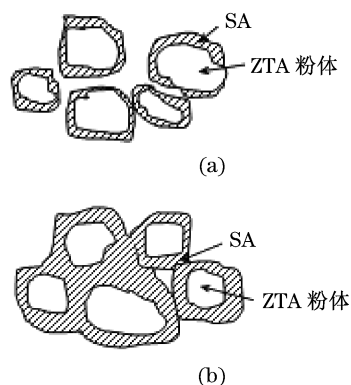


图5 ZTA粉体颗粒表面吸附硬脂酸示意图
Fig.5 Schematic illustration of ZTA powder surface coated with steric acid

为了证明是否因为硬脂酸的作用而促使粉体再次团聚,将硬脂酸处理后的粉体在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘烤,由于硬脂酸的沸点在 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,烘烤后粉体中的硬脂酸将会挥发.对烘烤后的粉体再次进行粒径分析,分析结果如图1中曲线2所示,发现硬脂酸含量为 $2\%\sim 4\%$ 粉体的粒径基本相同.因此可以证实,粉体表面堆积的过量的硬脂酸使粉体发生了二次团聚,粉体粒径增大.

4 结 论

通过在ZTA粉体中添加适量的硬脂酸并进行

球磨,粉末颗粒粒径有不同程度的减小,流动性有所改善,粉体颗粒分散性较好.粉体分散性得到改善的原因是硬脂酸中的羧基($-\text{COOH}$)与粉体中的羟基($-\text{OH}$)发生反应,使粉体由极性变成了非极性.

添加适量的硬脂酸对粉体进行表面改性处理使得粉体的团聚现象得到了明显改善,粉体表面极性降低,较大程度上提高了粉体的成型性能.

参考文献:

- [1] Hwang K S, Shu G J, Lee H J. Solvent debinding behavior of powder injection molded components prepared from powders with different particle sizes[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2005, 36(1): 161-167.
- [2] Liu D M. Influence of dispersant on powders dispersion and properties of zirconia green compacts[J]. Ceramic International, 2000, 26(3): 279-287.
- [3] Halloran J W. Role of powder agglomerates in ceramic processing[C] // Proc of a Special Conference of the 85th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Ohio: American Ceramic Society, 1984: 65-75.
- [4] Song J H, Evans J R G. The effect of undispersed agglomerates on the relative viscosity of ceramic moulding suspensions [J]. Mater Sci Lett, 1994, 13 (22): 1642-1644.
- [5] 李国栋. 氧化物超细粉体团聚机理研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 645-648.
- [6] Fameá G, Ricciardiello F G, Podda L K, et al. Innovative milling of ceramic powders; influence on sintering zirconia alloys[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19(3): 347-353.
- [7] 郭兴忠, 杨辉, 王建武, 等. 聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征[J]. 材料工程, 2004(3): 7-10.