

纳米氧化锆陶瓷墨水的制备*

汪丽霞, 何臣, 侯书恩

(中国地质大学纳米科技中心, 武汉, 430074)

摘要:对喷墨打印成型用纳米 ZrO_2 陶瓷墨水的分散制备法进行了研究。采用聚丙烯酸铵和聚乙二醇 20000 作为分散剂, 以水为介质, 探索了聚丙烯酸铵、聚乙二醇 20000 的含量, pH 值及试液浓度对纳米 ZrO_2 陶瓷墨水的分散性和稳定性的影响, 对不同百分含量的纳米 ZrO_2 陶瓷墨水进行了研究, 获得了均匀分散、微粒尺寸 $< 1 \mu m$ 的纳米 ZrO_2 陶瓷墨水, 考察了它的理化性能, 如粘度、电导率、稳定性等, 并对性能改善进行了探讨, 使所制墨水满足打印机的要求。

关键词: ZrO_2 ; 陶瓷墨水; 分散; 制备工艺; 理化性能

中图分类号: TQ174.75⁺8.11; TB383 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2005)01-0029-04

Preparation of Nano - ZrO_2 Ceramic Inks for Continuous Ink - Jet Printing by Dispersion Method

WANG Li - xia, HE Chen, HOU Shu - en

(Nano - Science and Technology Center, Chinese University of Geosciences, Hubei 430074, China)

Abstract: With polyacrylic acid ammonium and polyethylene glycol 20000 as dispersant, water as solvent, the dispersion method was chosen to prepare ink - jet printing ZrO_2 ceramic ink. Though the experiment, test conditions such as the content of polyacrylic acid ammonium and polyethylene glycol 20000, the pH value and the solid content of the inks were explored. Afterward, the inks of different solid content were researched. The nano - ZrO_2 ceramic inks were readily prepared by reaction after mixing the two agents uniformly, with the particle size lower than $1 \mu m$. The physics - chemical properties of nano - ZrO_2 ceramic inks, such as viscosity, conductivity, stability, etc. were determined and optimized through several ways. It can satisfy the demand of the printer.

Key words: ZrO_2 ; ceramic ink; dispersion; preparation technique; physics - chemical properties

喷墨打印成型技术是一种极具潜在应用价值的成型技术^[1-4]。实现喷射打印成型的关键之一是陶瓷墨水的制备技术。陶瓷墨水的制备中存在两个问题^[5-7]:一是陶瓷颗粒在墨水中的稳定分散,二是陶瓷墨水的理化性能与打印机硬件要求相匹配。已有众多文献对陶瓷墨水的制备方法进行了研究。溶胶法^[4,11]可获得分散性好、稳定性高的陶瓷墨水,但它是一种热力学不稳定体系,长期放置会出现沉降现象;反相微乳液法^[4,12-13]制备的陶瓷墨水分散性

好,并且可以长期稳定保存,很好地满足了喷射打印的要求,但是固含量低是它还需解决的一大难题。这两种方法较昂贵。而分散法^[5,7-10]是一种最常用的方法,它的工艺过程简单,但要制得高度分散、高度稳定的陶瓷墨水仍很困难。到目前为止,以纳米氧化锆前驱体(主要含有 $Zr(OH)_4$ 和少量丁醇)为原料分散法制备陶瓷墨水的方法还未见报道。

本文以纳米氧化锆前驱体为原料,用分散法制备了分散均匀、固含量可控制的喷射打印用纳米

* 收稿日期:2004-09-30

作者简介:汪丽霞(1980-),女,湖北省京山县人,材料学专业硕士研究生。

ZrO₂ 陶瓷墨水,并探讨了其性能。

1 试验方法

1.1 试验原料

纳米氧化锆前驱体为湖北葛店开发区地大纳米材料制造有限公司生产(主要成分为 Zr(OH)₄ 和少量丁醇),粒径为几个到几十个纳米。

聚丙烯酸铵为聚丙烯酸加氨水配制而成;聚乙二醇 20000 为进口分装。

1.2 方法

将纳米氧化锆前驱体加入蒸馏水中,加入一定比例的分散剂聚丙烯酸铵、聚乙二醇 20000,调节 pH 值为 10 搅拌均匀,用电动搅拌研磨 0.5~1 h,再在磁力搅拌机上搅拌 1~2 h 后用超声清洗机清洗 4~6 h。

1.3 性能测定

用 NDJ-79 旋转式粘度计测量粘度。将试液长时间放置,用日立 220A 分光光度计测试沉降情况,以观察其稳定性。

1.4 纳米 ZrO₂ 陶瓷墨水喷打效果研究

试验用 CANON BJC-210SP 型喷墨打印机。先将墨盒取出,于其顶部钻一针状大小的孔,用注射器反复抽洗至墨盒内无颜色。将所制备好的纳米 ZrO₂ 陶瓷墨水用注射器吸入后注射到墨盒中,封好。

2 结果与讨论

经参考相关文献及试验对比几种分散剂对纳米氧化锆分散效果的影响,本研究采用聚丙烯酸铵 PAA-NH₄ 和聚乙二醇 20000 为分散剂。

2.1 悬浮液的分散效果

通过比较图 1 上下两图可以发现,上图在 4 000~2 500 cm⁻¹ 处有一个大的羟基吸收峰,而下图在 3 200~3 100 cm⁻¹ 出现一很强的吸收峰,为醇羟基的缔合峰。这说明改性后的粉体表面羟基几乎完全和别的基团结合或者形成吸附,包裹在表面,分散比较成功,聚乙二醇 20000 几乎完全包裹或吸附在粉体表面,有利于得到均匀分散适合打印的陶瓷墨水。

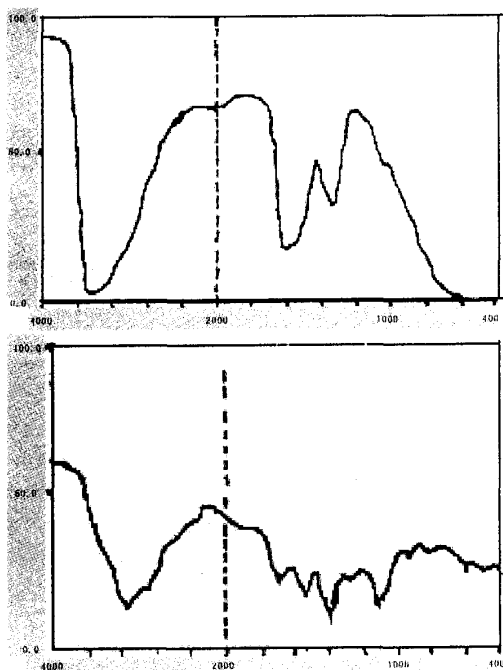


图 1 原料和纳米 ZrO₂ 陶瓷墨水的红外光谱图
Fig.1 IR pattern of nano-ZrO₂ and nano-ZrO₂ ceramic ink

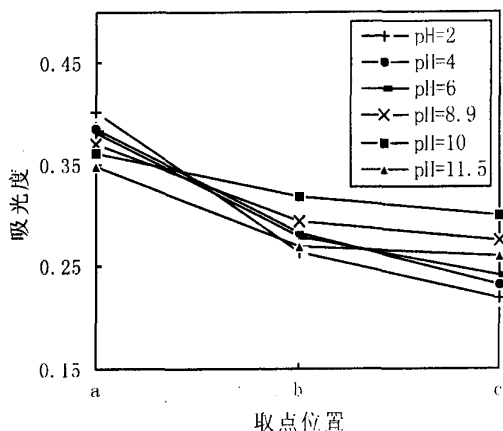


图 2 溶液 pH 值对分散效果影响
Fig.2 The effect of pH values on the dispersion

溶液 pH 值对粉体的分散效果有一定的影响。文献[14]对聚甲基丙烯酸 PMAA-NH₄ 的解离情况做了详细研究,认为在 pH < 3.4 时,解离分数近似等于 0,这时的 PMAA-NH₄ 高分子链具有不溶性,形成圆环或簇状,而 pH > 8 时,解离分数近似等于 1,高分子链可以展开。PAA-NH₄ 应该具有类似的

性质^[15]。图 2 各样品均静置了 36 h。pH > 3.4 时, PAA - NH₄ 才电离出 PAA⁻ 和 NH₄⁺, PAA⁻ 吸附在粉体颗粒表面, 具有空间位阻, 同时还存在静电排斥力, 使分散效果增强。pH > 8 时, PAA - NH₄ 的电空间稳定作用才全面发挥, 悬浮液分散性大幅度提高。pH = 10 时完全电离, 静电分散作用最大。由于分散剂电离, 导致悬浮液电导率大于 100 mS/m, 符合喷墨打印机的要求。

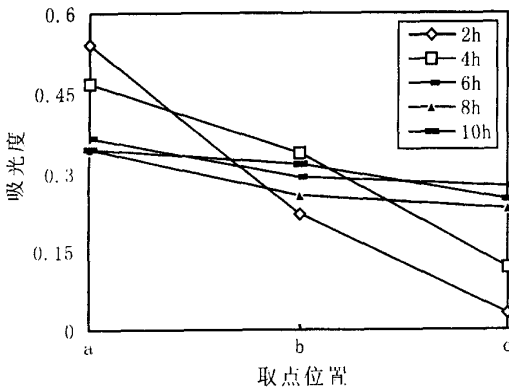


图 3 分散剂分散效果与分散时间的关系

Fig. 3 The relationship between dispersion effect and dispersion time

样品分别分散不同时间后静置 36 h。由图 3 可以看出, 试液的分散效果随着分散时间的延长而逐渐变好, 当分散时间达到 6 h 以后, 试液的分散效果基本不随时间的变化而变化, 分散达到平衡。这为陶瓷墨水的制备探索了一个最佳的分散时间。

2.2 悬浮液的稳定性研究

图 4 为纳米 ZrO₂ 陶瓷墨水分散好后稳定性与放置时间的研究。通过对比了 15 d 里分散好的试液的稳定性发现, 随着时间的延长, 试液稍有沉降。通过用肉眼观察发现, 每 10 ml 试液在分别放置 2 d、4 d、6 d、10 d 和 15 d 后, 试液底部的沉降分别为 0.0 ml、0.0 ml、0.0 ml、0.1 ml、0.1 ml。可以看出, 在放置 15 d 后, 试液并无明显沉降, 稳定性较好。说明所制备的陶瓷墨水的稳定性能比较好。

2.3 悬浮液百分含量的控制

考虑到墨水的固含量要求, 调节陶瓷墨水的固含量使 5vol % < 固含量 < 20vol % 为佳。由表 1 可以看出, 调节固含量后所制得的纳米氧化锆陶瓷墨

水各项性能指标基本符合标准喷射打印机的要求。

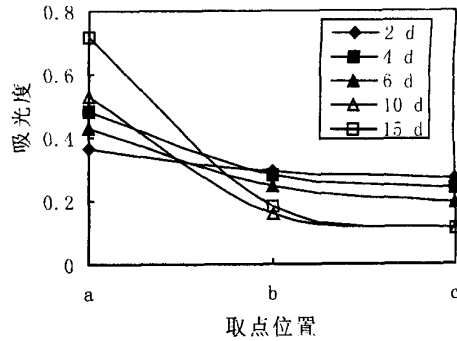


图 4 试液稳定性与放置时间的关系

Fig. 4 The relationship between stability and time

表 1 纳米氧化锆陶瓷墨水各项性能指标
Table 1 Properties of nano - ZrO₂ ceramic ink

打印机类型	电导率 (mS/m)	粘度 (mPa · s)	表面张力 (mN/m)	最大粒度 (μm)
(标准)连续式	> 100	1 ~ 10	25 ~ 70	< 1
(标准)间歇式	—	1 ~ 30	35 ~ 60	< 1
所制陶瓷墨水	1.8 × 10 ⁴	3.2	—	< 1

表 2 不同固含量对 ZrO₂ 陶瓷墨水粘度的影响

Table 2 Effect of solid content on viscosity of ceramic ink

固含量 (%)	4.5	9.0	18.0	22.5
粘度 (mPa · s)	3.2	6.2	9.7	13.7

由表 2 可以看出, 随着固含量的增加, 体系中颗粒数目也增加, 颗粒间距离变小, 引力增强, 粘度亦不断变大。当固含量为 18.0 vol % 时, 其粘度已达到 9.7 mPa · s, 其后再增加固含量, 粘度达到 13.7 mPa · s, 超出了打印所要求的 < 10 mPa · s 的范围。固含量为 18.0 vol % 的墨水呈现比较明显的剪切稀化现象, 这种行为虽有利于墨水在使用中的输送, 但在喷射过程中, 当粘度大于 10 mPa · s 时, 将会影响墨滴的形成, 并引起振荡, 使喷射变得不稳定。

将陶瓷墨水喷打在纸张上, 喷出后字很快风干, 不易变形。试验比较成功。

参考文献:

[1] 高瑞平, 吴厚政. 计算机辅助陶瓷无模制造方法进展 [J]. 材料导报, 1998, 12(4): 13 - 17.

- [2] Teng W D, Edirisinghe M J. Key. Eng. Mater. [J], 1997, 132 - 136; 337 - 340.
- [3] Blazdell P F, Evans J R G, Edirisinghe, et al. J. Mater. Sci. Letter [Z], 1995, 14: 1562 - 1568.
- [4] 郭瑞松, 齐海涛, 郭多力, 等. 喷射打印成型用陶瓷墨水制备方法[J]. 无机材料学报, 2001, 16(6): 1049 - 1053.
- [5] 丁湘. 陶瓷墨水喷射打印无模成型的研究[D]. 天津: 天津大学, 2001.
- [6] 高瑞平, 吴厚政. 计算机辅助陶瓷无模制造方法进展[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 13 - 17.
- [7] Teng W D, Edirisinghe M J. Development of ceramic inks for jet printing, effect of conductivity [J]. Key Eng Mater, 1997, 132 - 136; 337 - 340.
- [8] Song Jinhua, Edirisinghe M J, Evans J R G. Optimization of dispersion and viscosity of a ceramic inks [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3374 - 3380.
- [9] Teng W D, Edirisinghe M J, Evans J R G. Optimization of dispersion and viscosity of a ceramic jet printing ink [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(2): 486 - 494.
- [10] 王瑞刚. 计算机辅助陶瓷喷射打印无模成型用陶瓷墨水制备研究[D]. 天津: 天津大学, 1999.
- [11] 杨社峰. 溶胶 - 凝胶法制备陶瓷墨水的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [12] 郭瑞松, 丁湘, 梁青菊, 等. 用反相微乳液法制备陶瓷墨水[J]. 材料研究学报, 2001, 15(5): 583 - 586.
- [13] 郭瑞松, 齐海涛, 陈贤礼, 等. 反相微乳液法制备高溶度 ZrO_2 陶瓷墨水(I) [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(4): 521 - 523.
- [14] 饶坚, 陈沙鸥, 戚凭, 等. 分散剂(PMAA - NH_4) 质量分数和 pH 值对纳米氧化锆悬浮液分散效果的影响[J]. 青岛大学学报, 2003, 16(3): 37 - 39.
- [15] 孙静, 孙伟燕, 高濂, 等. 聚丙烯酸铵在纳米 Y - TZP 上的定量吸附研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 645 - 649.

磁筛技术进入工业应用

中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所研制的磁场筛选机在栾川金吉公司铁选厂及徐州利国马山福利选矿厂已经过一年多的工业应用表明, 该设备性能稳定, 易于操作, 分选精度高, 具有提质、增效、简化流程的多重效果, 经济效益显著, 这标志着磁筛技术已进入成熟的工业应用阶段。

栾川金吉选矿厂位于河南洛阳栾川县三川镇, 铁矿位于上房沟钼矿矿体中心部位含钼较低的矿体, 采用露天开采, 多年来栾川钼矿在选钼的同时伴生回收铁, 在磨矿细度为 -200 目占 70% 时从选钼尾矿中经磁选回收的铁精矿品位仅为 TFe 50% 左右, 经再细磨后磁选铁最终精矿品位只能达 TFe 58% ~ 60%, 其难选的主要原因是矿石中的铁矿物嵌布粒度细微, 而磁铁矿物的磁性较强, 原矿品位较低, 首采出的原矿品位只有 TFe 20%, 因此多年来当地对夹在钼矿体中的铁矿一直未能很好地利用。

金吉公司于 2003 年 5 月开始筹建日处理原矿 1 000 吨的选厂, 于 10 月中旬正式投产, 磁选精矿 TFe 品位为 56% ~ 58% 左右, 经磁筛作业可提高到 TFe 61% ~ 66% 左右, 磁筛对这类难选矿在较粗的磨矿细度下, 远远超过传统工艺的指标。

通过磁筛在该矿的应用可以证明磁筛具有明显的优势, 它使呆滞多年的难选矿得以利用, 并产生了较大的经济效

益, 预计年利润可达 1 500 万元, 该厂在半年之内即可收回全部建厂投资。

徐州利国马山选矿厂位于苏、鲁两省交界处的微山湖畔, 由于当地铁矿资源短缺, 建厂一年来该厂一直从附近山东的一些小选厂购进铁粗精矿, TFe 品位在 57% ~ 62% 之间, 每小时生产 15 ~ 20 t, 通常每月生产品位 TFe 66% 左右的铁精矿 6 000 t。

2003 年 9 月中旬, 我们为该厂定做的一台 CSX - II 型磁场筛选机投入生产应用。采用磁筛设备对该厂外购的铁粗精矿原料经隔渣筛后直接进入磁筛精选, TFe 品位由 58% 提高到 66.5% 以上, 实际产率为 76%。后经对给矿系统改进, 现通常给矿量在 20 t/h 以上。

磁筛设备在该厂应用以来, 设备分选情况正常, 精矿品位在 TFe 66.5% ~ 67.5%, 实际精矿产率达 75% 以上。选厂普遍认为该设备生产上易管理, 在给矿量、给矿浓度波动条件下指标稳定, 应用磁筛后只需对 25% 的中矿再磨后磁选, 全厂生产能力可提高 1 倍以上, 相对原工艺每天磨矿费用就可节省近万元, 新增净利润 3 万元, 年增净利润 1 000 万元。

随着磁筛技术的完善成熟和在国内大量矿山的推广应用, 必将对我国磁铁矿选矿业的技术进步做出贡献。

李迎国 供稿