

碳化硅粉体表面改性对分散性能的影响研究

苏小红¹, 周波², 武七德², 吉晓莉²

(1.理学院 海军工程大学, 湖北 武汉 430033; 2.硅酸盐材料与工程教育部重点实验室 武汉理工大学, 湖北 武汉 430070)

摘要:采用表面接枝改性的方法对碳化硅粉体进行表面改性。通过对3种改性粉的表面特性、分散稳定性、流变性能进行比较,发现水杨酸和丙烯酰胺组合的改性剂对SiC微粉的改性效果优于单一体系。包覆后SiC粉的表面与流变特性发生很大的改变,其中水杨酸使其等电点向酸性方向移动,丙烯酰胺使其等电点向碱性方向移动,水杨酸和丙烯酰胺复合改性的SiC微粉,其等电点在两者之间移动,并在pH=12.5时,粉体有最大Zeta绝对值,Zeta电位由原始粉的30.5 mV提高到60.0 mV,所配料浆的固相含量达到57.0%(体积分数),料浆粘度为0.1 Pa·s。

关键词:碳化硅; 流变特性; 包覆改性; 表面结构

中图分类号: TQ174.75*8.12

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)05-0027-04

Study on Influence of Modified SiC Powder on Disperse Capability

SU Xiao-hong¹, ZHOU Bo², WU Qi-de², JI Xiao-li²

(1.Institute of Science, University of Navy Engineering, Wuhan 430033;

2.Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The surface of SiC powder were modified by surface grafting method. By comparing surface characteristic, disperse stability and rheology of the three different kinds of modified SiC ultrafine powder, the effect of the compound modifying agent excelled that of salicylic acid and acrylamide were found. The effect law of modifying agent to ultrafine powder surface characteristic was studied. Being clad, surface and rheology characteristic of the SiC ultrafine powder change a lot, the salicylic acid can transfer the IEP of the powder to the acidity, the acrylamide can transfer the IEP of the powder to the alkalinescence, the isoelectric point of the powder coated by them will move about the two isoelectric point, and the Zeta potential increased from 30.5 mV to 60.0 mV, solid phase volume content of the slime reached 57.0% and the viscosity was 0.1 Pa·s.

Key words: silicon carbide; rheological behavior; coat and modification; surface structure

SiC陶瓷因其独特的力学性能在高温结构领域,

收稿日期: 2006-10-18。

基金项目: 湖北省自然科学基金, 编号: 2005ABA014。

第一作者简介: 周波(1980-), 男, 硕士研究生。电话: 027-63578639, E-mail: surrey0908@sina.com。

尤其是在高科技领域得到了越来越广泛的应用。陶瓷材料的可靠性较低是限制其应用的瓶颈之一。近年来提出的原位凝固胶态成型工艺,如DCC和Gelcasting是解决这一问题的有效途径^[1]。研究表明,应用胶态成型工艺的前提是制备高体积分数达到50%、低粘度的稳定陶瓷料浆。为此,可采取调节料浆的pH值以及使用解胶剂等方法^[2,3]。但是,以上方法在SiC浆料中的减水降粘效果有限。也有文献介绍了采用无机包覆的方法^[4,5],但是由于包覆材料的种类和包覆工艺的限制,其应用受到一定的局限。在国内,以有机体系的包覆改性也进行了初步的研究^[6,7],但由于对包覆粉表面性质和分散机制缺乏深入了解,因此对改性剂的选择也一直少有规律性。本文中探讨了通过硅烷偶联剂,在SiC粉体表面分别包覆水杨酸小分子、聚丙烯酰胺大分子以及水杨酸和聚丙烯酰胺共同包覆粉体等3种表面包覆体系对SiC陶瓷料浆分散特性的影响。

1 实验

1.1 实验原料

本实验选用SiC粉体的粒度为 $d_{50}=1.17\sim1.20\mu\text{m}$ (SiC含量>98.60%),硅烷偶联剂WD-60(γ -2,3-环氧丙氧]丙基三甲氧基硅烷)、WD-20(乙烯基三乙氧基硅烷)为武汉大学化工厂生产;甲苯, HCl, 丙烯酰胺(AM), 水杨酸(BHA), 过硫酸铵(AP), 均为化学纯。

SiC粉先经HCl酸洗提纯。在装有冷凝器、搅拌器和温度计的四口烧瓶中,加入350.0 mL甲苯,加入SiC粉100.0 g,升温至90并搅拌1 h,以0.5 mL/h速度滴加硅烷偶联剂,搅拌4 h,抽滤烘干;干燥后的粉置于四口烧瓶在水溶液中分别加入水杨酸和丙烯酰胺进行表面接枝聚合。经此处理的微粉再通过洗涤和离心分离,干燥后得到包覆改性SiC微粉。料浆稳定性采用测试一定浓度料浆沉降高度的方法进行表征。

1.2 测试方法

采用美国 Nicolet 公司产 20SX 型傅立叶变换红外光谱仪测定 SiC 粉的。以上海上立测试仪器厂产 BDL-B 型表面电位粒径仪测定粉体的 Zeta 电位。分别用盐酸和氨水调节其 pH 值。以 pH-S-3D 型精密 pH 计测量悬浮液的 pH 值。以美国产 BROOKFIELD DV- + 型粘度计测定 SiC 料浆的绝对粘度及其流变特性。TEM 测试所用仪器为日本 Mitachi 产 H- 600STEM/E9Xpv9100 透射电镜。

2 结果和讨论

2.1 改性 SiC 微粉表面结构分析

改变表面改性剂成分，分别获得 3 种改性粉 A (AM 包覆)、B(BHA 包覆)、H(AM 和 BHA 混合包覆)，其构成见表 1。图 1 与图 2 为 3 种改性粉以及未改性的原始 SiC 粉的红外光谱图。

表 1 包覆体系中 BHA 和 AM 构成
Tab.1 The proportions of BHA and AM in the coating system

SiC	w(BHA)/%	w(AM)/%	w(WD-20)/%	w(WD-60)/%
A	-	1.0	1.0	-
B	1.0	-	-	1.0
H	0.5	0.5	0.5	0.5

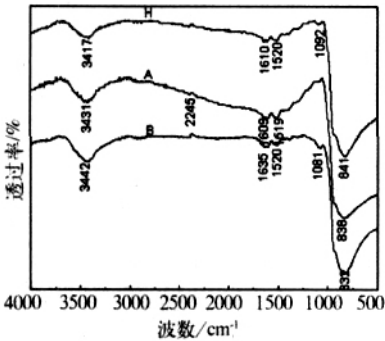


图 1 改性粉的红外光谱图

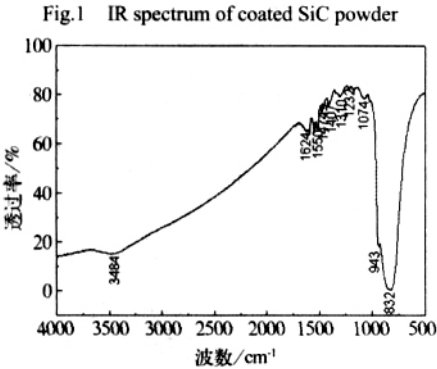


图 2 原始 SiC 粉体的红外吸收光谱

Fig.2 IR spectrum of original SiC powder

从图 1 中可见，改性粉 B 在 1 635 cm⁻¹ 处出现 C= O 键伸缩振动峰，在 1 520 cm⁻¹ 处出现苯环特征峰，改性粉 A 在 2 245 cm⁻¹ 处为—CN 伸缩振动峰，改性粉 A 在 1 609cm⁻¹ 以及改性粉 H 在 1 610 cm⁻¹ 处出的- NH₂ 弯曲振动峰，以及增强了的 Si—O 键吸收峰(1 081、1 092 cm⁻¹)^[9]。以上特征峰的出现说明改性剂与 SiC 微粉表面发生了接枝反应。

2.2 改性剂对 SiC 微粉表面特性的影响

图 3 是不同改性剂对 SiC 微粉表面 Zeta 电位的影响。原始粉的等电点为 4.2, 其 Zeta 电位绝对值在 pH=11.3 时达到 30.5 mV, 在酸性条件下的 Zeta 电位较小; B、A、H 样的等电点所对应 pH 值分别为 3.8、5.6、4.0, 同原始粉相比, 改性粉的 Zeta 电位绝对值都有很大的提高, 在 pH=12.5 时, H 的 Zeta 电位绝对值高达 60.0mV。单纯以 BHA 改性粉体的等电点向低 pH 值方向移动, 单纯以 AM 改性粉体的等电点向碱性方向移动, 前者在碱性条件下拥有更大 Zeta 电位, 而后者在酸性条件下能获得更好的分散性能。

图 4 为采用不同配比的 BHA 和 AM 包覆 SiC 粉的 Zeta 电位曲线。可以看到, 随着改性剂中 BHA 和 AM 的含量不同, 改性粉 H 的等电点在改性粉 S

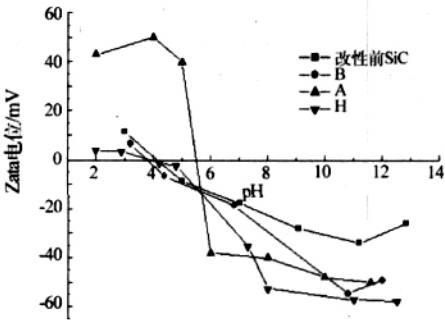


图 3 改性剂对改性 SiC 粉 Zeta 电位的影响
Fig.3 Zeta potential as a function of pH for coated SiC particles at various dispersant amounts

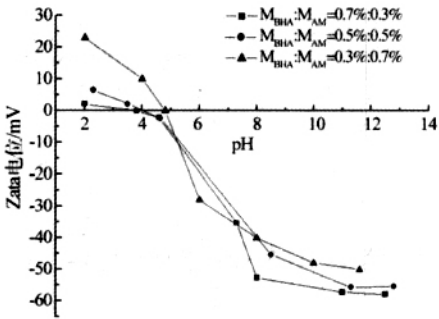


图 4 复合包覆 SiC 粉体的 Zeta 电位
Fig.4 Zeta poerntial of SiC powder coated by salicy lic acid and polycary lamide

和 B 的等电点之间移动。其中, 使用 w (MBHA): w(MAM)=0.5%:0.5%的改性剂进行包覆改性后, 包覆粉在碱性条件下拥有更大的 Zeta 电位。

2.3 改性剂对 SiC 微粉分散稳定性的影响

图 5 为 3 种改性粉以及原始粉的分散稳定性实验结果示意图。与原始粉相比, 3 种改性粉的分散稳定性都得到了改善, 其中, BHA 和 AM 复合包覆的改性粉 H 具有更好的分散稳定性。这一点与表面 Zeta 电位的测试结果是一致的。

图 6 为 3 种改性粉以及原始粉的 TEM 照片。由于改性粉 A 和 H 的包覆体系中引入了 AM, 而且在粉体表面接枝聚合成为 PAM, 在碱性条件下, PAM 一定程度上水解成有机聚电解质, 在 SiC 颗粒表面

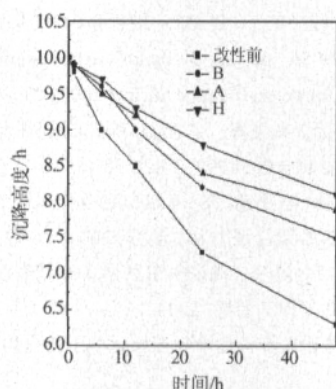
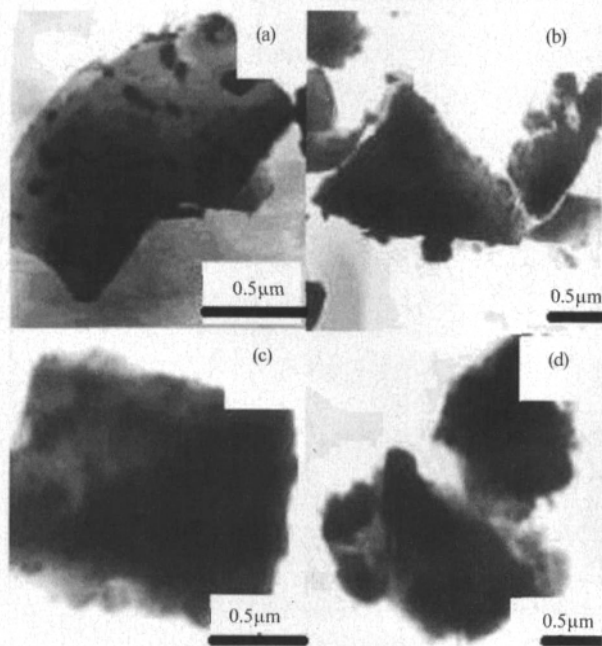


图 5 SiC 粉体的分散稳定性

Fig. 5 The dispersity stability of SiC powder



(a)原始粉,(b)改性粉 B,(c)改性粉 A,(d)改性粉 H

图 6 SiC 粉的透射电镜照片

Fig. 6 TEM photos of SiC partilces

形成发状结构, 使得 SiC 颗粒彼此间依靠静电空间位阻作用获得稳定分散的料浆, 从图中可以看出, 改性粉 A 和 H 的 SiC 颗粒表面的絮状结构更加厚实, 而改性粉 B 由于其颗粒表面仅包覆一层小分子包覆层, 所以 TEM 图中无法观察到表面的包覆层。

2.4 改性 SiC 微粉表面结构对其流动特性的影响

图 7 为 3 种改性粉料浆在固相含量均为 57.0% 时所测的粘度曲线图。可以看到, 改性粉 A 和 H 料浆粘度更低。改性粉 H 颗粒表面的 BHA 小分子依靠其本身所带电性, 结合 PAM 长分子链段协同作用, 极大地提高了微粉分散性能, 所以改性粉 H 的料浆粘度最低。

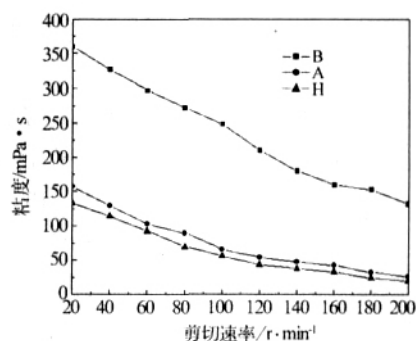


图 7 改性 SiC 微粉粘度曲线图

Fig.7 Rheological curve of coated SiC suspension

2.5 包覆体系对 SiC 微粉分散稳定性影响机理

根据 DLVO 理论, SiC 粉体可以通过静电作用, 空间位阻作用, 以及静电空间位阻作用获得稳定分散。H 试样在微粉表面不仅接枝聚合而形成大分子的包覆层^[4], 并引入 BHA 通过偶联剂牢固地附着于 SiC 颗粒表面, 使 SiC 颗粒表面形成静电和空间复合稳定机制。根据文献^[9]提出的“熵稳定作用”, 在 SiC 粉体颗粒互相靠拢时, 由于 PAM 大分子链段互相压缩, 使得粉体表面高分子包覆层可能存在的总的构象数下降, 这种熵的减少使得 ΔG 增加, 在颗粒之间产生了净的排斥力效应, 从而提高分散体系的稳定性。改性粉 H 表面除了具有 PAM 高分子包覆层, 由于 BHA 的引入, 增大了扩散层内负电荷密度, 具有高 Zeta 电位。所以改性粉 H 同时通过静电作用以及静电空间位阻作用维持颗粒的稳定分散。图 8 为向固相含量均为 57.0%(体积分数)的 B、A、H 料浆中加入占其总量 1.0%, 浓度为 0.1%的 NaCl 溶液前后其粘度对比示意图。可以看出, 在加入 NaCl 溶液前后粘度变化最大的是改性粉 B, H 其次, 变化最小的是改性粉 A, 这正是 3 种粉具有不同的稳定机制导致

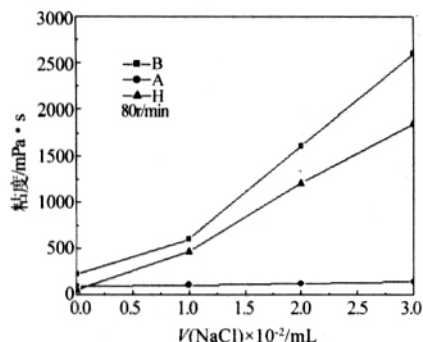


图8 电解质对包覆改性SiC粉流性的影响

Fig.8 Effect of electrolyte solution on viscosity of the coated SiC slurry 的结果。

4 结 论

(1) 经 BHA 改性的 SiC 微粉在碱性条件下有较大 Zeta 电位; AM 改性的 SiC 微粉在酸性和碱性条件均具有较大 Zeta 电位; 复合改性的 SiC 微粉在碱性条件下, 其最大 Zeta 电位由原始粉的 30.5 mV 提高至 60.0 mV, 在所有包覆粉中其分散性最好。

(2) 不同的改性剂对 SiC 微粉表面特性的影响不同。BHA 使其等电点向酸性方向移动, AM 使其等电点向碱性方向移动, BHA 和 AM 复合改性 SiC 微粉等电点在两者之间移动, 并在 pH=12.5 时, 粉体有最大 Zeta 绝对值。

(3) 同时具有静电位阻复合稳定机制的 BHA 和 AM 复合改性 SiC 粉, 比单一稳定机制的 BHA 包覆粉或 AM 包覆粉分散效果更好。SiC 料浆分散稳定性大幅度提高, 同时也降低其粘度, 最终获得粘度小于 0.1 mPa·s, 固含量为 57.0%, 且能稳定分散的 SiC 料浆。

参考文献(References):

- [1] OMETRETE O O, JANNEY M A, STREHLOW R A. Gel casting—a new ceramic forming process [J]. J Am Ceram Soc Bull, 1991, 71 (10): 1641-1649.
- [2] 孙 静, 孙伟燕, 高 濂, 等. 聚乙烯亚胺在 SiC 粉体上的定量吸附研究[J]. 无机材料学报, 2000, 15(2): 259-263.
- [3] 徐明霞, 冯荣秀. Al₂O₃-SiO₂ 系透明溶胶的制备及溶胶特性[J]. 天津大学学报, 1996, 29(2): 198-282.
- [4] PRABHAKARN K, JAMES J, PAVITHRAN C. Surface modification of SiC powder by hydrolysed aluminium coating [J]. Journal of the European Ceramic Society 2003, 23: 379-385.
- [5] 张巨先, 杨静漪, 高陇桥, 等. Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 包覆的 SiC 复合粒子制备[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 380-384.
- [6] 李美娟, 武七德, 吉小莉, 等. 有机包覆改性 SiC 粉体水基分散稳定机制的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(3): 1- 4.
- [7] 郭兵健. 高固相含量 SiC 陶瓷料浆的制备及其胶态成型工艺的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.
- [8] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] 高 濂, 孙 静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 33-34.

全国中文核心期刊
全国性建材技术期刊

刊号: ISSN 1000-8098
CN32-1144/TD

《非金属矿》2008 年度征订启事

《非金属矿》杂志(国际标准大 16 开), 是 1978 年创刊的、国内外公开发行的全国中文核心期刊和全国性建材技术期刊之一。主要报道国内外非金属矿以及建材原料矿产等开发利用、制品、选矿深加工、采矿以及当前行业管理、设备研制、市场等方面的有关论文、科技成果、生产经验、综合评述等; 辟有试验研究、开发应用、选矿与深加工、采矿、各地非金属矿、环保工程、设备仪器、摩擦摩擦材料、国内外信息及动态等专栏。

《非金属矿》刊发的论文为美国 SCI 和 CA、日本《科技文献速报》、俄罗斯《文摘》等国际知名检索刊物收录, 海外发行包括美、英、日、俄、德、芬等国及港台地区。

为方便用户与生产厂家, 本刊辟有牵线搭桥专栏, 并承接国内外广告业务。欢迎利用, 欢迎刊登广告。读者可据此获得有关技术转让与咨询、仪器设备以及非金属矿产品等信息。

本刊主要面向非金属矿及有关的生、设计、科研、机关、院校、基建、地质勘探及乡镇企业等单位, 读者对象主要为科技人员、领导干部、院校师生和企业管理工作者。

本刊为双月刊, 邮发代号 28-84。凡单位或个人均可直接向当地邮局订阅。如邮局订阅不便, 亦可向本刊编辑部订购。每册 10.00 元(含邮资 2.00 元), 全年定价 60.00 元(含邮资 12.00 元)。本刊已出版各期尚有部分余额, 需要者可速函本部联系。

编辑部地址: 苏州市三香路 999 号, 苏州非金属矿工业设计研究院内; 邮编: 215004; 电话: (0512) 68272696, 68701080; 传真: (0512) 68272696; E-mail: szfjsk@163.com; 开户银行: 江苏省苏州市交通银行彩虹支行; 帐号: 325604000010149001601; 开户名称: 苏州非金属矿工业设计研究院。亦可信汇函购, 汇款时请注明期刊用款。