

微米碳化硅晶须在水介质中的分散行为

杨 辉 张玲洁 郭兴忠* 朱 林 沈建超

(浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

摘要: 以去离子水为分散介质, 六偏磷酸钠(SHP)和羧甲基纤维素钠(CMC)为分散剂, 利用沉降法、 ζ 电位、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、TEM 等测试技术研究了微米碳化硅晶须在水介质中的分散稳定机制, 探讨了 pH 值、分散剂种类及含量对 SiC 微米晶须分散行为的影响机制。结果表明: 微米 SiC 晶须的分散机理为静电稳定机制, pH 值、SHP 和 CMC 对微米 SiC 晶须的分散性和稳定性有较大影响; pH 值为 11 时, 微米 SiC 晶须的分散性和稳定性较好; SHP 和 CMC 含量均为 4wt% 时, SiC 微米晶须悬浮液具有良好的分散性能, 分别在沉降时间 18.5 h 和 22 h 时相对沉降高度仍达 96.89% 和 98%。六偏磷酸钠的分散机制主要以提高颗粒间的静电斥力为主, 而羧甲基纤维素钠则为增大晶须表面的亲水性和提高晶须表面的电位绝对值。

关键词: 微米 SiC 晶须; 六偏磷酸钠; 羧甲基纤维素钠; 分散

中图分类号: 0614.41+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)01-0153-06

Dispersion Behavior of SiC Micro Whiskers in Aqueous Medium

YANG Hui ZHANG Ling-Jie GUO Xing-Zhong* ZHU Lin SHEN Jian-Chao

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: With deionized water as dispersion medium, as well as sodium hexametaphosphate (SHP) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as dispersants, the dispersion and stabilization mechanisms of SiC micron whiskers aqueous suspension were studied by sedimentation test, ζ potential, FTIR, SEM and TEM. The effect of pH value, the kinds and contents of dispersants was discussed. The results showed that the dispersion behavior of SiC micron whiskers followed the mechanism of electrostatic stabilization to some extent. The dispersibility and stability of SiC micron whiskers were strongly influenced by pH value, SHP and CMC. The best dispersion was obtained when pH value was 11. When the content of both SHP and CMC was 4wt%, SiC micro whiskers can be dispersed effectively, and the relative sedimentation heights of them were 96.89% and 98% at the time of 18.5 h and 22 h respectively. However, the dispersion mechanisms of SHP and CMC were different. The main mechanism of SHP is improving the static electricity among whiskers, whereas the dispersion modes of CMC are increasing the hydrophilicity and ζ potential of SiC micro whiskers.

Key words: SiC micro whisker; sodium hexametaphosphate; sodium carboxymethyl cellulose; dispersion

0 引言

碳化硅晶须(SiCw)是一种长径比一般大于 10、截面积一般小于 $52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 的单晶无机纤维碳化硅材料, 具有高硬度、高弹性模量、高比强度及良好

的热稳定性和化学稳定性, 并且与铝、镁、钛等金属及氧化铝、氧化锆等陶瓷有很好的化学相容性, 是金属基、陶瓷基材料的重要补强增韧用材料之一, 在航空航天、汽车、热机、运动器材等领域得到广泛应用^[1-3]。但由于范德华引力、表面张力作用及其自

收稿日期: 2011-07-07。收修改稿日期: 2011-09-05。

浙江省重点创新团队(No.2009R50010)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: msewj01@zju.edu.cn

身的形貌特性, SiCw 极易产生严重的团聚和缠绕, 大大影响其补强增韧效果的发挥^[4]。因此, 碳化硅晶须在应用之前能否均匀、稳定地分散是必须要解决的首要问题。

国内外已有一些关于碳化硅晶须分散的研究报道。Timothy^[5]等研究了 pH 值对碳化硅晶须分散的影响, 以及使用 Hypermer KDI 和 Oloa 1200 两种分散剂在甲酸、乙醇、正丁胺、正己烷、丁酮、丙酮、甲苯等不同非水基介质中分散碳化硅晶须, 结果表明, 当 pH 值在 9~11 之间时, 碳化硅晶须分散最好, 而甲酸是最好的非水基分散介质; 罗伍文^[6-7]等选用水、乙醇、异丙醇、正丁醇、甲苯、己烷、四氯乙烯等不同分散介质及金属醇盐、高分子化合物等分散剂, 研究其对碳化硅晶须的分散效果, 结果表明, 金属醇盐和高分子化合物均对碳化硅晶须有良好的分散效果; 缪世群^[8]等以正丁醇、异丙醇、乙醇、水等为分散介质, 以聚乙二醇、尿素、BRIJ35 为分散剂研究了对 SiC 晶须的分散效果, 正丁醇为最佳的分散介质, 聚乙二醇为分散效果最佳的分散剂; 凌律巍^[4]等以无水乙醇作为溶剂, 采用醇铝作为分散剂, 研究了 SiC 晶须的分散性能, pH 值为 11 时分散效果最好, 醇铝可很好地分散碳化硅晶须; 李绍纯^[9]等研究了焦磷酸钠、六偏磷酸钠、吐温 80 及聚乙二醇等不同分散剂对 SiC 晶须分散的影响, 结果表明焦磷酸钠对碳化硅晶须具有最佳的分散效果; 王成文^[10-11]等研究了 SiCw 晶须在水介质中的分散与团聚行为, 考察了 DP518、DP270、AMP-95 和 A-1230 四种分散剂的分散效果, 研究表明 AMP-95 具有最佳的分散能力; 熊昆^[12]等以蒸馏水、乙醇与乙二醇的混合液为分散介质, PEI、非离子型聚丙烯酰胺为分散剂, 对 SiCw 悬浮液的均匀稳定分散性进行了研究, 结果表明, 以 75%(体积分数)乙二醇与 25%(体积分数)无水乙醇的混合液为分散介质, 分散效果最佳; 添加 1.5%(质量分数)PEI 时, SiCw 能在 pH=4~10 的范围内实现均匀稳定分散, 添加 0.1%~0.3%(质量分数)PAM 时, 仅在 pH=8~10 能实现 SiCw 均匀稳定分散。然而, 上述研究侧重于分散介质及分散剂对 SiC 晶须分散效果的表征, 分散机理尚未统一, 常用的分散剂的分散效果不太理想, 在一定程度上限制了 SiC 晶须的应用。本课题的研究者经过大量实验, 发现六偏磷酸钠(SHP)和羧甲基纤维素钠(CMC)对碳化硅晶须有较好的分散, 且价格低廉。

六偏磷酸钠是一种长链状的无机多聚磷酸盐,

在水介质中能增大颗粒表面电位导致斥力增大以及水解产物吸附形成位阻效应的双重效应而实现颗粒的分散。羧甲基纤维素钠是天然纤维素与氯乙酸经化学改性得到的一种具有醚结构的衍生物, 是一种水溶性阴离子有机表面活性剂。它们均是水介质悬浮液的有效分散剂, 然而两种分散剂, 应用于 SiCw 晶须的分散, 鲜有研究。本文以去离子水为分散介质, 采用无机的六偏磷酸钠(SHP)和有机的羧甲基纤维素钠(CMC)为分散剂, 通过机械搅拌和超声波方法对 SiC 微米晶须悬浮液进行分散, 分析了 SiC 微米晶须在水介质中的团聚分散行为, 研究了表面电位、pH 值、分散剂种类及含量对 SiC 微米晶须稳定分散的影响及分散机理, 并确定最佳分散条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用 SiC 微米晶须(微米 SiCw)由徐州捷创新材料科技有限公司生产, 纯度 99%。分散介质为去离子水(浙江大学化学系), HCl(分析纯, 杭州化学试剂有限公司)和 NaOH(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)作为 pH 值调节剂, 分散剂为六偏磷酸钠 SHP(分析纯, 温州东升化工试剂厂)和羧甲基纤维素钠 CMC(化学纯, 上海展云化工有限公司)。

1.2 实验过程

将一定量 SiC 微米晶须加入到去离子水中, 机械搅拌 1 h, 配制成质量分数为 1% 的悬浮液。将悬浮液倒入带刻度的试管中, 采用 HCl 和 NaOH 调节悬浮液的 pH 值, 或分别加入不同含量(0%~6%)的分散剂 SHP 和 CMC (以相对于 SiCw 的质量分数计), 进行超声波分散 15 min, 超声功率为 45 W, 频率为 59 kHz; 将经过超声分散的悬浮液分别静置 10 min, 30 min, 4 h 及 18.5 h(22 h), 观察并记录沉降高度; 利用 Colloidol Dynamics-Zetaprobe 电位仪测量粉体表面电位, 采用 Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 分析粉体表面特性, 采用 JEM200CX 型透射电子显微镜(加速电压 200 kV)分析晶须的形貌和分散状态。

2 结果与讨论

2.1 pH 值对碳化硅晶须分散性的影响

图 1 示出了 SiCw 相对沉降高度(Relative Sedimentation Height, RSH)与 pH 值的关系, 从图 1 中可以看出, 在未加分散剂条件下, SiCw 的沉降高

度 RSH 均偏小,大部分都小于 50%,说明 SiCw 的分散稳定性总体偏差;pH 值对 SiCw 的分散性和稳定性有较大影响,随着 pH 值的增加,RSH 总体上呈增大趋势,表明分散稳定性有所改善。在相同的 pH 值下,随着沉降时间的增加,RSH 明显降低,表明分散稳定性急剧变差;静置 4 h 后,碳化硅晶须已基本沉降结束,相对沉降高度均在 20%左右。

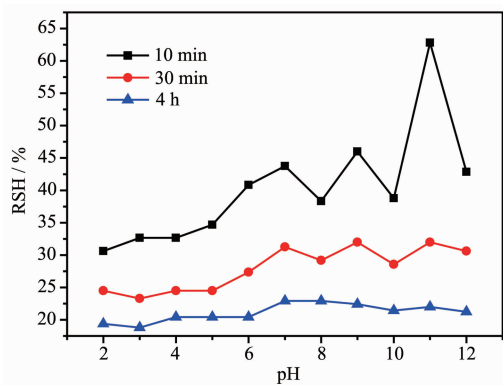


图 1 SiCw 相对沉降高度与 pH 值的关系

Fig.1 Dispersion of silicon carbide whiskers as a function of pH

图 2 为 SiC 晶须 ζ 电位与 pH 值的关系曲线。从图 2 中可以看出,随 pH 值的增加,碳化硅晶须表面由正电荷转变为负电荷,等电点在 pH=3.2 附近。在 pH=11 时,晶须表面 ζ 电位达到 -44.6 mV,这与 10 min 时的相对沉降高度数据相对应。SiCw 在不同 pH 值下的分散行为主要取决于双电层的静电斥力,在等电点处,晶须之间的范德华引力大于双电层的静电斥力,晶须会产生团聚而聚沉,当 ζ 电位最大时,晶须的双电层表现为最大斥力,晶须更容易分散。然而,随着时间的延长,晶须之间的相互桥连和缠结作用不断增强,当团聚形成的重力大于彼

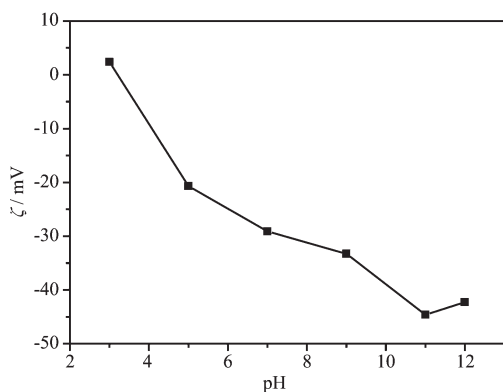


图 2 SiC 晶须 ζ 电位与 pH 值的关系

Fig.2 ζ potential of silicon carbide whiskers as a function of pH

此间的斥力时,晶须逐渐沉降,pH 值对晶须分散的影响减弱。因此,单纯通过调节 pH 值难于获得稳定的 SiCw 分散体系。

2.2 六偏磷酸钠对碳化硅晶须的分散

图 3 为碳化硅晶须添加不同含量六偏磷酸钠 (SHP) 经不同时间的沉降情况。从图 3 可见,当沉降时间为 10 min 时,随六偏磷酸钠的含量(相对碳化硅晶须的含量)从 0 增加到 1wt%,碳化硅晶须的分散性有所提高,但波动较大,并且在 1wt% 时有所降低;当含量提高到 2wt% 时,相对沉降高度迅速提高到 99.18wt%,并在六偏磷酸钠含量为 4wt% 时达到最高,为 99.22wt%,当继续增加六偏磷酸钠的含量至 6wt%,分散性有所降低,此时相对沉降高度为 95.92wt%。在分散剂含量在 0~1wt% 范围内,随着沉降时间的延长,碳化硅晶须迅速沉降,4 h 时已基本沉降完毕;六偏磷酸钠在 2wt%~6wt% 范围内时,沉降高度下降不明显。当沉降时间为 18.5 h 时,六偏磷酸钠含量为 4% 的晶须分散性最好,达 96.89wt%。

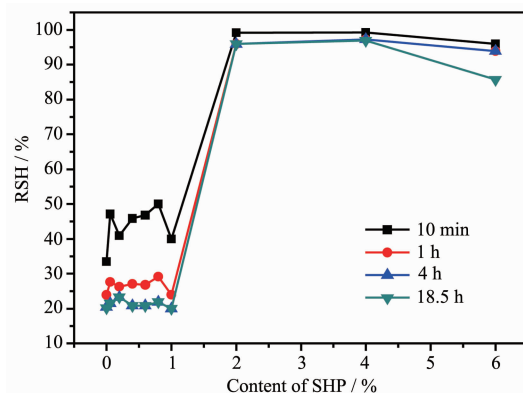


图 3 六偏磷酸钠对 SiCw 沉降高度的影响

Fig.3 Effects of SHP on RSH of silicon carbide whiskers

图 4 为六偏磷酸钠及其作用前后碳化硅晶须的红外光谱,其中谱线 a 为纯碳化硅晶须的红外光谱,在 1112 cm^{-1} 和 476 cm^{-1} 处的吸收峰,归属为 SiO_2 的 Si-O 键,在 808 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为 Si-C 键特征峰^[11]。谱 c 为六偏磷酸钠的红外光谱, 1273 cm^{-1} 为六偏磷酸钠分子中的 P=O 特征峰,P-O-P 特征峰在 881 cm^{-1} ,P-O 特征峰在 1088 cm^{-1} 和 1012 cm^{-1} 处^[14-15]。谱线 b 为六偏磷酸钠作用后的碳化硅晶须的红外光谱图,与 a、c 谱线对比,发现在 1273 cm^{-1} , 1632 cm^{-1} , 3435 cm^{-1} 处均出现较为明显的特征峰,而 1632 cm^{-1} 和 3435 cm^{-1} 处分别为水和 -OH 的特征峰,虽然在 1632 cm^{-1} 和 3435 cm^{-1} 处的特征峰位置发生了位移,但可以说明六偏磷酸钠以化

学吸附的形式在碳化硅晶须表面吸附,并由于六偏磷酸钠分子长链中带有大量的 PO_3^- 基团,可以改变碳化硅晶须表面的电性,增加晶须表面电位的绝对值,如图 5 所示,当沉降时间为 18.5 h 时,六偏磷酸钠含量为 4wt%(pH=6.4) 的晶须分散效果最佳,达 96.89%,此时 ζ 电位值为 -42.2 mV,而在同一 pH 值下,纯碳化硅晶须的 ζ 电位为 -26.71 mV。

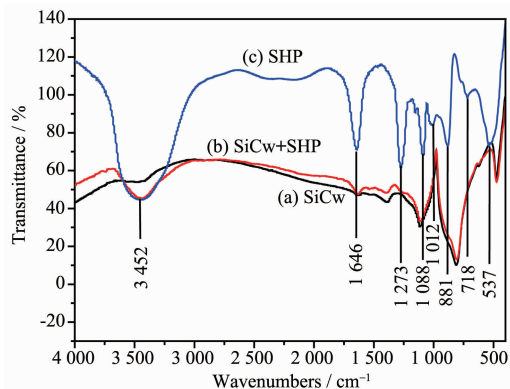


图 4 六偏磷酸钠作用前后碳化硅晶须的红外光谱

Fig.4 FTIR of silicon carbide whisker with and without SHP

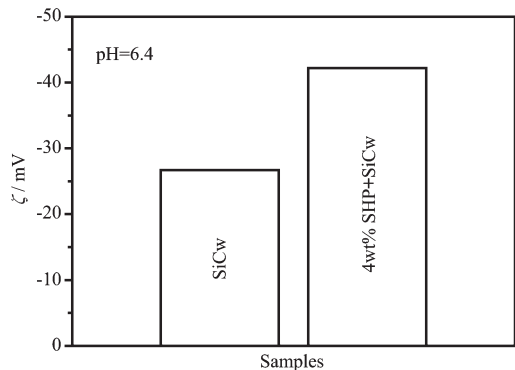


图 5 pH 值为 6.4 时,添加六偏磷酸钠前后碳化硅晶须的 ζ 电位

Fig.5 ζ potential of silicon carbide whiskers with and without SHP when pH value is 6.4

2.3 羧甲基纤维素钠对碳化硅晶须的分散

图 6 示出了添加不同含量羧甲基纤维素钠(CMC)的碳化硅晶须沉降情况。当在碳化硅晶须悬浮液中加入 0.06wt%的羧甲基纤维素钠,在沉降时间为 10 min 时,晶须分散性略微有所提高,但是提高不明显,仅从原来的 33.48wt%提高到 38.78wt%;而将羧甲基纤维素钠的含量提高到 0.2wt%时,相对沉降高度迅速提高到 99.2wt%,并随着其含量由 0.5wt%逐渐增加到 6wt%,相对沉降高度基本保持稳定,几乎无沉降。随着时间延长到 1 h,4 h 及 22 h,羧甲基纤维素钠含量在 0.06wt%~0.5wt%的碳化

硅晶须悬浮液逐渐沉降,并在 22 h 时沉降情况与无分散剂的悬浮液基本一致。而添加 0.8wt%~6wt% CMC 的碳化硅晶须悬浮液,直到沉降时间为 22 h 时依旧保持稳定,沉降高度达 96%以上,其中以添加 4wt%的 CMC 的分散效果最佳,相对沉降高度达 98%,几乎无沉降。

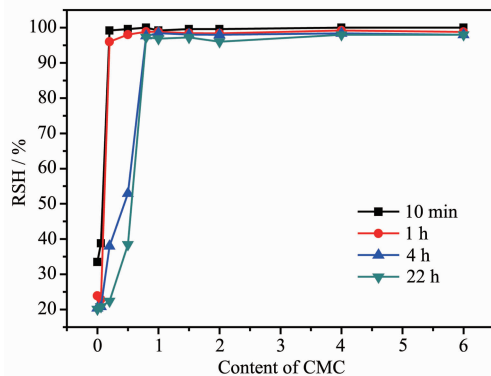


图 6 羧甲基纤维素钠对 SiCw 沉降高度的影响

Fig.6 Effects of CMC on RSH of silicon carbide whiskers

图 7 为羧甲基纤维素钠作用前后碳化硅晶须的红外光谱,对比谱线 a 和 b,特征峰基本一致,仅在 1632 cm^{-1} 和 3435 cm^{-1} 处,经羧甲基纤维素钠处理后的特征峰有所增强。3435 cm^{-1} 处为 -OH 的伸缩振动峰,这是由于经羧甲基纤维素钠处理后吸收水分所致。而 1632 cm^{-1} 处的特征峰对应为羧甲基纤维素钠中 COO-非对称伸缩振动吸收峰,但由于水的红外吸收峰在 1635 cm^{-1} 处^[16-17],因此,这只能说明可能有微量的羧甲基纤维素钠吸附在碳化硅晶须表面。如图 8 所示,沉降时间为 22 h,分散效果最佳的添加 4wt% CMC 的碳化硅晶须的表面 ζ 电位达 -79.8 mV,而在同一 pH 值时,纯碳化硅晶须的表面 ζ 电位仅为 -28.03 mV,这说明碳化硅晶须表面吸附有微量的 CMC。

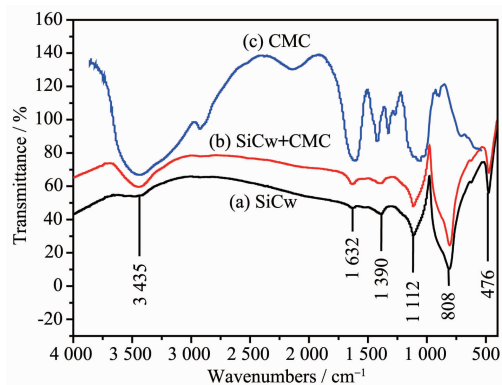


图 7 羧甲基纤维素钠作用前后碳化硅晶须的红外光谱
Fig.7 FTIR of silicon carbide whisker with and without CMC

3 结 论

(1) 碳化硅晶须在纯水介质中分散性较差,随着 pH 值的增加,碳化硅晶须在水中的分散性有所改善,而随着沉降时间的增加,其分散稳定性急剧变差;静置 4 h 后,碳化硅晶须已基本沉降结束。

(2) 六偏磷酸钠对碳化硅晶须具有良好的分散效果,当其相对碳化硅晶须含量为 4wt% 时效果最好,在沉降时间为 18.5 h 时,相对沉降高度为 96.89%。

(3) 羧甲基纤维素钠可以更好地促进碳化硅晶须在水介质中的分散,且在相对含量为 4wt% 时效果最好,在沉降时间为 22 h 时,其相对沉降高度达 98%。

(4) 六偏磷酸钠和羧甲基纤维素钠虽然都可以很好地在纯水介质中分散碳化硅晶须,但二者分散机理不同,六偏磷酸钠以提高颗粒间的静电斥力为主,而羧甲基纤维素钠的分散机理则为增大晶须表面的亲水性和提高晶须表面的电位绝对值。

参考文献:

- [1] LIU Ling(刘玲), KANG Mao-Qing(亢茂青), WANG Xin-Kui(王心葵). *Ordinance Mater. Sci. Eng.(Bingqi Cailiao Kexue Yu Gongcheng)*, **2000**,**23**(5):59-63,64
- [2] HAN Min-Fang(韩敏芳), LI Bo-Tao(李伯涛), GUO Meng-Xiong(郭梦熊). *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **1996**,**25**(4):343-347
- [3] AI Yun-Long(艾云龙), LI Ling-Yan(李玲艳), CHENG Yu-Gui(程玉桂), et al. *Transact. Mater. Heat Treat.(Cailiao Rechuli Xuebao)*, **2005**,**26**(2):18-22
- [4] LING Lü-Wei(凌律巍), WU Wen-Biao(吴文彪), JIANG Dong-Liang(江东亮), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2001**,**16**(6):1084-1088
- [5] O'Sullivan T P, Taylor S E. *J. Mater. Chem.*, **1991**,**1**(3):393-399
- [6] LUO Wu-Wen(罗伍文), HUANG Yong(黄勇). *J. China Build. Mater. Academy(Zhongguo Jianzhu Cailiao Kexue Yanjiuyuan Xuebao)*, **1990**,**2**(1):1-10
- [7] LUO Wu-Wen(罗伍文), HUANG Yong(黄勇). *Bull. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **1990**,**02**:9-13
- [8] MIU Shi-Qun(缪世群), SHE Zheng-Guo(佘正国), GE Cun-Wang(葛存旺). *J. Jiangsu Univ. Sci. Technol.: Nat. Sci.(Jiangsu Ligong Daxue Xuebao)*, **2000**,**21**(2):52-56
- [9] LI Shao-Chun(李绍纯), DAI Chang-Hong(戴长虹), NIU Zhi-Sen(牛志森), et al. *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2005**,**19**(12):121-123
- [10] WANG Cheng-Wen(王成文), DAI Chang-Hong(戴长虹), LIU Chang-Ming(刘昌明), et al. *J. Filtr. Sep.(Guolv Yu Fenli)*, **2007**,**17**(3):4-5,48
- [11] WANG Cheng-Wen(王成文), DAI Chang-Hong(戴长虹), LIU Chang-Ming(刘昌明), et al. *J. Univ. Sci. Technol. Suzhou(Eng. Technol.)(Suzhou Keji Xueyuan Xuebao)*, **2007**,**20**(2):67-69,74
- [12] XIONG Kun(熊昆), XU Guang-Liang(徐光亮), LI Song-Tao(李松涛), et al. *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **2008**,**36**(10):1432-1436
- [13] LI Xuan-Ke(李轩科), LIU Lang(刘朗), SHEN Shi-De(沈士德). *Bull. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2000**,**5**:23-27
- [14] XIA Qi-Bin(夏启斌), LI Zhong(李忠), QIU Xian-Yang(邱显扬), et al. *Mining Metallur. Eng.(Kuangye Gongcheng)*, **2002**,**22**(2):51-54
- [15] DING Hao(丁浩), CUI Lin(崔林). *Nonferr. Metals(Youse Jinshu)*, **1991**,**43**(4):33-40
- [16] QIU Hai-Xia(邱海霞), YU Jiu-Gao(于九皋), LIN Tong(林通). *Acta Polym. Sin.(Gaofenzi Xuebao)*, **2004**,**3**:419-423
- [17] ZHANG Yan-Xing(张燕兴), YE Jun(叶君), XIONG Jian(熊健). *Paper Sci. Technol.(Zaozhi Kexue Yu Jishu)*, **2010**,**29**(1):71-75
- [18] LI Hai-Miao(李海淼), GUO Xing-Zhong(郭兴忠), ZHU Xiao-Yi(朱潇怡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**,**24**(3):456-460
- [19] CHEN Yong-Xi(陈永熙), ZHOU Yi(周毅), FU Huang-Pu(付黄埔), et al. *J. Wuhan Univ. Technol.(Wuhan Gongye Daxue Xuebao)*, **1994**,**16**(3):95-98
- [20] HUANG Zheng-Ren(黄政仁), LI Yu-Lin(李雨林), JIANG Dong-Liang(江东亮), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **1993**,**8**(2):214-220