

行星球磨法加工制备 SiC 超细粉*

申玉芳 张振军 邹正光

(桂林工学院有色金属材料及其加工新技术省部共建教育部重点实验室, 桂林 541004)

摘要 用行星式球磨机对平均粒径约为 10 μm 的 SiC 粉料进行了球磨, 酸洗, 制粉。发现粉料在酸化除铁过程中产生的硬团聚为 Fe(OH)₃ 胶桥所致; 另外, 测试溶液接近 SiC 等电点致使颗粒发生团聚, 亦是粒度测试结果偏大的原因所在。深入分析了其物理化学变化过程与机理, 制备出平均粒径为 523nm 的 SiC 粉料。

关键词 行星式球磨 粒度 SiC 微粉 Fe(OH)₃ 胶桥
中图分类号: TF123.1

Preparation of SiC Fine Powders by Ball-Milling

SHEN Yufang ZHANG Zhenjun ZOU Zhengguang

(Key Laboratory of Nonferrous Materials and New Processing Technology of Ministry of Education, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004)

Abstract SiC powders of 10 μm in average diameter are processed by planetary-milling machine and fine powders of 523nm in mean size are made. It is determined that aggregated particles are formed while pickling because of the formation of Fe(OH)₃ colloidal bridge, and reach the value around the isoelectric point (IEP) of SiC. The relationship between the granularity and milling time (h) is studied, so is the physical and chemical transformation during the Fe²⁺-removing process. Results show that SiC powders in sub-micron or even smaller size can be prepared by this method.

Key words planetary-milling, granularity, SiC fine powder, Fe(OH)₃ colloidal bridge

0 引言

众所周知, 决定陶瓷材料性能的主要因素有材料组分和显微结构, 在组分一定的前提下, 显微结构成为材料性能得以发挥的至关重要的影响因素。显微结构, 尤其是陶瓷材料在烧结过程中形成的显微结构, 在很大程度上由原料粉体的特性, 诸如颗粒度、形状、粒度分布、团聚状态等决定。因此, 适当粒度及粒度分布的原料粉体的获得显得尤为重要。

粉体的粒径大小对粉体系统的各种性质有很大影响。同时, 颗粒粒径的大小也决定了粉体的应用范畴, 如土木、水利等行业所用的粉体粒径一般在 1cm 以上; 而冶金、火药等部门则用粒径为 40 μm ~ 1cm 的粉体; 近年来新兴起的纳米、亚微米粉体是各种新兴材料制备与改性的首选原料^[1]。

目前较普遍采用的制备超细粉的方法多为物理化学合成法: 喷雾法、化学气相沉淀法 (CVD)、爆炸反应法、反应性球磨法等。利用 CVD 技术在 1300 $^{\circ}\text{C}$ 以上制备 SiC 纳米粉末^[2,3]; 将无水二醋酸铝加热到 1200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3h 以上, 可获得粒度小于 0.5 μm 的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 超细粉体^[4]。上述制备方法工艺路线较复杂、技术条件及成本高, 难以满足用量小的实验室加工制备研究的需要。

本实验采用行星球磨法, 对粗 SiC 粉料 (平均粒径约 10 μm , 粒度分布范围在 0.2 ~ 100 μm 不等) 进行粉碎球磨, 制备了平均粒径为 523.6nm 的 SiC 超细粉料, 分析了加工过程中所发生的物理化学变化, 为实验室的研究提供了有益的参考。

1 实验过程及方法

本实验所用原料——SiC 的初始粒径分布见图 1。

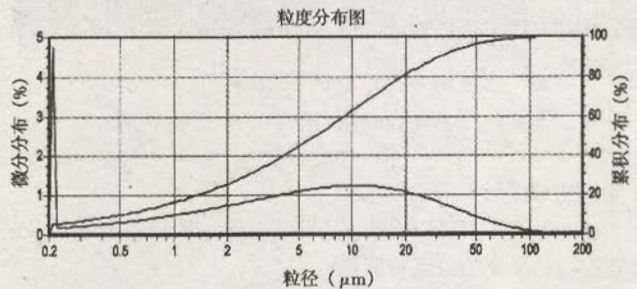


图 1 SiC 的初始粒径分布

Fig. 1 Size distribution of unmilled SiC

SiC 微粉的球磨加工制备工艺流程具体如图 2 所示。

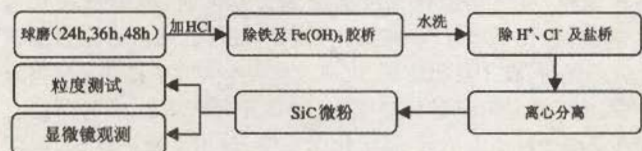


图 2 SiC 微粉加工制备工艺流程

Fig. 2 Flow chart for preparation of SiC fine powders

* 广西自然科学基金资助项目 (桂科自 0339073); 广西高校中青年学科带头人基金 (桂教人 [2002] 467 号); 广西新世纪十百千人才工程基金 (2002210)

申玉芳: 女, 1977 年生, 硕士, 讲师 E-mail: dinahyfish@126.com

1.1 球磨

称取适量 SiC 粗粉料,用行星式球磨机球磨,料:球(wt%)为:1:10;所用研磨介质为蒸馏水;球磨时间分别为:24h、36h、48h,磨机转速为 480r/min。

1.2 除铁

因实验所用球磨罐及磨球均为钢质材料,长时间球磨硬质 SiC 粉料无疑会混入一定量的铁,故将球磨好的粉料进行酸洗以去除杂质铁及 $Fe(OH)_3$ 胶桥。具体过程为:在粉料中加入 5% 稀 HCl,充分搅拌,随后置于 60℃ HH.W21·600 型恒温水箱中令其充分反应,每 4h 更换一次洗液,直至 $Fe(OH)_3$ 胶桥被完全打开,铁或 Fe^{3+} 彻底除去。

1.3 水洗、干燥

将经除铁处理后的 SiC 粉料用蒸馏水反复清洗,以去除酸洗过程中所引入的 H^+ 和 Cl^- 及其与固体颗粒所形成的盐桥,最后经 TDL-40B 台式离心机离心分离干燥后得到 SiC 微粉,对不同球磨时间所得粉料进行粒度测试(欧美克 LS-POP(III) 粒度测试仪,欧美克科技有限公司;nano ZS90i 型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪,英国马尔文公司)、显微镜观测(4X-20X 体视显微镜)。

2 结果与分析

对经相同条件下处理后的 SiC 粉料作粒度分析,图 3 为不同球磨时间后 SiC 微粉的粒径分布。由图 3 可以看出,与初始粒径相比,经 24h、36h、48h 球磨后, SiC 粉料粒径均大幅度地减小,从 $10\mu m$ 分别降到了 $3.8\mu m$ 和 $8.2\mu m$,粒度分布变窄,粒度更趋均匀化。从理论上讲,随着球磨时间的延长,颗粒粒径应逐步减小,但此实验结果却出现了异常,经 36h、48h 球磨后的 SiC 粉料粒度呈逐步增大的趋势,且大颗粒所占比重亦增加。为进一步查明原因,取各时间段下的球磨粉料,在显微镜下对其进行观测,发现有明显的红色胶团将 SiC 颗粒耦联在一起,这是酸洗过程不彻底所致,使得粒度测试结果偏大。

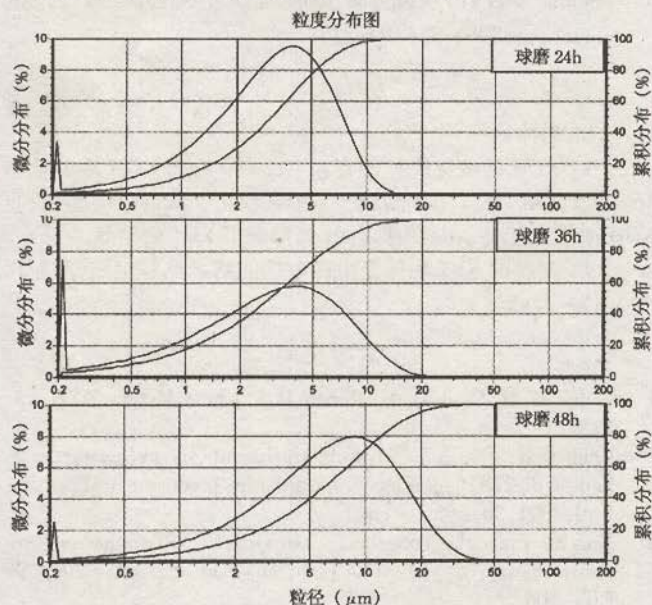
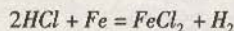
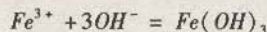


图 3 不同球磨时间内 SiC 微粉的粒度分布
Fig. 3 Size distribution of SiC fine powders in various milling time

经分析,该红色胶体为 $Fe(OH)_3$, 在除铁过程中加入 HCl, 发生如下反应:



铁由零价变为 Fe^{2+} ,使其周围的酸性相对较弱,空气中的 O_2 通过颗粒间的毛细管力传到 Fe^{2+} 表面,随着酸洗过程的延长, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} ,在一定的条件下, Fe^{3+} 水解成为 $Fe(OH)_3$ 胶体:



进而, $Fe(OH)_3$ 胶体钳住周围的 SiC 微粉,形成红色胶桥硬团聚体。

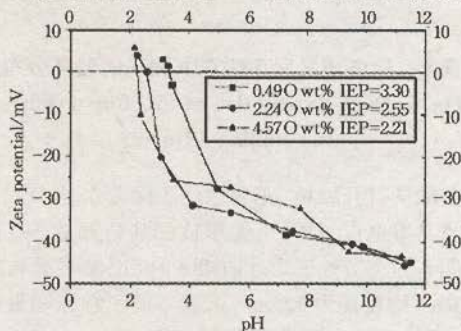


图 4 SiC 的 Zeta 电位与含氧量 wt% 和 pH 值间的关系
Fig. 4 Zeta potential of SiC vs pH and O wt%

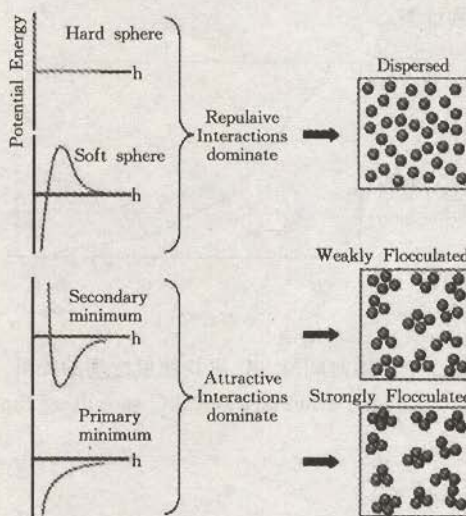


图 5 颗粒表面电势能与相应溶液结构关系图
Fig. 5 Schematic illustration of the relationship between the interparticles potential energy and the resulting suspension structure

此外,据资料显示^[5],平均粒径为 $1.48\mu m$ 的 SiC 微粉在水中的 Zeta 曲线如图 4 所示,随着含氧量及溶液酸碱度的不同 SiC 在水溶液中的等电点 (IEP) 略有变化,在 $pH = 2.21 \sim 3.30$ 时,即处在酸性范围内。由 Derjaguin 等提出的著名的 DLVO 理论^[6]可知:细粉体颗粒在水中形成胶体溶液,因电离和吸附使胶体带上电荷,带电颗粒之间存在 2 种力——引力和斥力。力的来源即表面电荷密度与 pH 值有直接的关系,在等电点处颗粒表面带电荷为零,颗粒相互间的斥力为零,此时易产生团聚;远离等电点处颗粒间相互排斥增大而呈良好分散状态(如图 5)。由此可见,水洗不充分致使 SiC 微粉处在酸性团聚状态,也是粒度测试结果偏大的根源之一。

另外, H^+ 和 Cl^- 与溶液中的 SiC 微粉形成盐桥,也会导致团聚使粒度测试结果偏大。

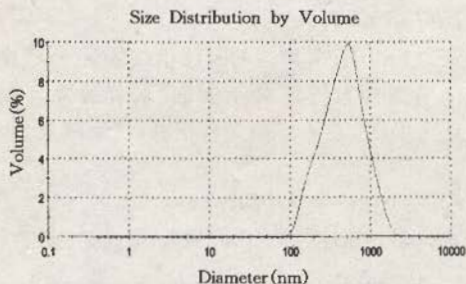


图6 除去团聚后 SiC/48h 微粉的粒径分布
Fig. 6 Size distribution of SiC fine powders after milling 48 hours

进一步酸洗打开胶桥,充分水洗去除多余的 H^+ ,使 SiC 胶体颗粒远离其等电点,打开可能形成的盐桥释放 SiC 微粉后测试粒度。图6为充分处理后球磨 48h 的 SiC 粒径分布图,由图6可见, SiC 的平均粒径为 523nm,远远不同于存在团聚时的粒度分布(图3中),粒度分布范围明显变窄,约 100~2000nm,考虑因粉体太细,可能存在一定的软团聚体,故实际粒径应更小。显微镜下观测结果表明,100nm 的微粉占主体,最大粒径约 $1\mu m$,进一步得到证实。

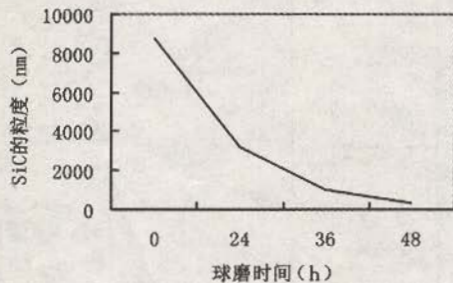


图7 球磨时间与 SiC 平均粒度之间的关系
Fig. 7 Mean granularity of SiC vs milling time

图7为球磨时间与 SiC 平均粒度之间的关系,由图7可见,球磨初期, SiC 平均粒度降幅较大,此时球磨效率最高;进一步延长球磨时间, SiC 粒度随时间下降的速度逐渐减慢,球磨效率逐步降低。对本试验而言,球磨 48h 后, SiC 粒度已达亚微米至纳米级。

3 结论

通过以上实验得出以下结论:

- (1) 采用星型球磨法可制备亚微米甚至纳米级 SiC 超细粉;
- (2) 球磨过程中引入的杂质铁可经酸洗除去,酸洗过程中产生的胶桥是由 Fe^{2+} 氧化水解产生的 $Fe(OH)_3$ 胶体将颗粒粘结所致,并可通过缩短酸洗时间、增加酸洗次数和提高酸洗温度等措施拆除;
- (3) SiC 粒度测试过程中溶液的 pH 值将影响到其测试结果,应尽量偏离 SiC 的等电点;
- (4) 球磨初期,球磨效率高,粒径下降速度快,随着球磨时间的延长,球磨效率逐渐减小,最后稳定在一定值不再变化。

参考文献

- 1 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1990. 88
- 2 刘茜,高谦,严东生,等. 无团聚 SiC 粒子复合 Sialon 陶瓷[J]. 无机材料学报,1996,11(2):381
- 3 梁博,黄政仁,江东亮,等. 化学气相沉积法制备 SiC 纳米粉[J]. 无机材料学报,1996,1(3):441
- 4 李江,潘裕柏,宁金威,等. 氧化铝陶瓷低温烧结的研究现状和发展前景[J]. 中国陶瓷,2001,(5):42
- 5 周龙捷,黄勇,许兴利,等. 氧含量对碳化硅粉料等电点和分散型的影响[J]. 高技术通讯,2000,3:87
- 6 Jennifer A Lewis. Colloidal processing of ceramics[J]. J Am Ceram Soc,2000,83(10):2341