

SiC 超细粉体分散性的研究进展*

李敏, 刘向春, 王晓刚, 邓丽荣, 陆树河, 王贞

(西安科技大学材料科学与工程学院, 西安 710054)

摘要 SiC 超细粉体的分散是其应用的关键技术之一。综述了国内外近年来对 SiC 超细粉体分散方法的研究, 并针对其研究现状提出了几个问题, 以期对其分散和应用有所助益。

关键词 SiC 超细粉体 团聚 分散

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A

Research Progress in Dispersion of Ultra-fine SiC Powder

LI Min, LIU Xiangchun, WANG Xiaogang, DENG Lirong,
LU Shuhe, WANG Zhen

(School of Material Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054)

Abstract SiC ultra-fine powder dispersion is one of key technologies of its application. Therefore in this paper the research on dispersion methods of ultra-fine SiC powder at home and abroad is summarized. For the current research status, several issues are proposed in order to be helpful to its dispersion and application.

Key words ultra-fine SiC powder, agglomeration, dispersion

0 前言

目前对于超细粉体尚无一个严格的定义, 从几十纳米到几十微米的粉体都统称为超细粉体, 根据我国超细粉体技术领域的现状及国情, 定义粒径 100% 小于 $30\mu\text{m}$ 的粉体为超细粉体^[1]。超细粉体其的表面积大、表面能大、表面活性高, 往往处于不稳定状态, 粉体之间会相互吸引靠近以使自身转变成稳定状态, 由此极易引起颗粒团聚。在粉体制备中, 超细化、窄粒级化已成为不可逆转的趋势。因此, 必须对粉体进行高效分级, 而粉体分级的精度及效率最终取决于粉体是否充分分散; 此外, 利用化学方法或物理方法制备的超细粉体材料在贮存或加工中不经特殊处理也会团聚“长大”, 从而失去超细粉体材料的优良性能^[2]。从某种意义上讲, 超细粉体的分散是超细粉体技术中的一项关键技术。

1 SiC 超细粉体的性质与用途

SiC 具有硬度高、抗蠕变性能好、耐化学腐蚀性和抗氧化性能优异、热膨胀系数小、热导率高, 用作热交换器、燃气涡轮以及各种热工设备; 表面具有的 SiO_2 层能使 SiC 作脱氧剂使用; 由于其具有宽带隙、高临界击穿电压和高饱和漂移速率等优异的物理和电学性能而被用作吸波材料、防晕材料和高频大功率器件^[3-5]。SiC 制品以其优异的性能在工业上得到广泛应用。

2 SiC 超细粉体的团聚

工业上生产的 SiC 微粉主要是通过碳热还原法合成粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的粉体, 再经过机械粉碎法得到粒径为 $1\mu\text{m}$ 的粉体^[6]。

在粉碎过程中, 粉体吸收了大量的机械能和热能, 因而使新生颗粒表面具有相当高的表面能和比表面积, 粒子处于极不稳定状态, 并易吸附气体和各种介质; 同时表面也积累了大量的正电荷或负电荷。由于颗粒的形状各异、极不规则, 使得新生粒子的凸起处有的带正电、有的带负电^[7]。这些原因都会使 SiC 颗粒极不稳定而易发生团聚, 进而影响了其优异性能的充分发挥。

3 SiC 超细粉体的分散技术

根据分散方法的不同可分为物理分散和化学分散。物理分散方法有机械搅拌分散、超声波分散、干燥分散、静电分散和高能处理分散等。化学分散方法有偶联剂法、表面接枝聚合改性法、分散剂分散。

3.1 物理分散技术

3.1.1 机械搅拌分散

机械搅拌分散通常是借助外在的剪切力或冲击力等机械能使微纳米粉体在介质中充分分散的一种方法, 也是目前应用最为广泛的分散方法。它是一种强制性分散方法, 排出分散器后又可能重新黏结团聚^[8]。易中周等^[9]将 SiC 颗粒与一定比例的分散剂四甲基氢氧化铵分散在丙烯酰胺单体水溶液中, 机械搅拌 1h, 最终浓悬浮体的 pH 值保持在 11.9 附近。张庆勇等^[10]改性 SiC 粉体时加入甲苯溶剂中, 再加入偶联剂 WD-50, 高速搅拌分散后, 在一定条件下进行改性处理。为了避免机械搅拌分散的缺点, 一般采用与化学分散相结合的手段进行分散。

3.1.2 超声波分散

超声波分散是一种高效的分散方法, 一般认为因为超声波

产生空化作用而使颗粒分散。郭小龙等^[11]制备体积分数为2.0%的纳米SiC水悬浮液时分别加入聚甲基丙烯酸铵(PMAA-NH₄)、聚乙二醇分散剂,经搅拌,超声震荡1h后进行分散性测试。

宋春军等^[12]选用平均粒度小于50nm的β-SiC粉体研究了超声震荡时间对SiC纳米颗粒团聚程度的影响,结果表明,超声波处理对打开纳米粉体中的软团聚有明显作用,处理后粉体中的较大团聚完全消失,转变成了较小尺寸的颗粒。其粉体粒径分布与超声震荡时间的关系如图1所示,适度的超声震荡可以打开粉体中的大团聚,减小粉体颗粒尺寸,以20~40min为宜。但当超声震荡时间达到1h后,颗粒粒径反而增大,说明超声波震荡时间不宜过长。

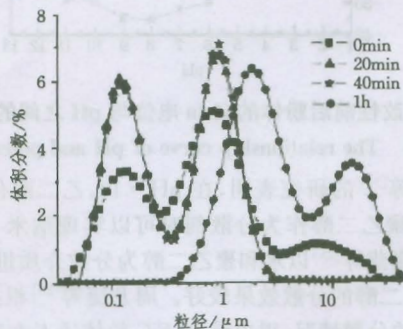


图1 纳米SiC粒径分布与超声震荡时间的关系

Fig. 1 Particle size distribution varying with ultrasonication time

3.1.3 干燥分散

在潮湿的空气中,微纳米粉体间形成的液桥是超微粉体团聚的主要原因,通过加热干燥以破坏液桥,可减少颗粒间的作用力,使颗粒分散均匀。随着新技术、新设备的不断出现和运用以及防团技术的不断更新和补充,现有的干燥技术有闪蒸、喷雾干燥、真空干燥、溶剂干燥法、冷冻干燥法、超临界干燥法及微波干燥法等^[8]。干燥分散方法有很多,主要用在表面处理的过程中,但目前深入研究的较少。

3.1.4 静电分散

静电分散是指根据生产技术的需要给粉体颗粒同极性的电荷,利用荷电粒子间的库仑斥力,实现颗粒间完全、均匀的分散。静电分散的关键是如何使颗粒充分荷电^[8]。国内外还未有对SiC粉体进行静电分散的报道。

3.1.5 高能处理分散

郭兴忠等^[13]采用流化床对撞式气流粉碎(QLM280K)对工业用SiC粉体进行了超微化处理,结果如图2所示,从粒度分析可以看出,超微化前存在的大块状颗粒基本消失,团聚现象明显减少。

3.2 化学分散技术

尽管物理方法能较好地实现粉体的分散,但一旦机械力的作用停止,颗粒又会相互团聚。而采用化学方法,即在悬浮体中加入分散剂,使其在颗粒表面吸附,就可以改变表面性质,从而改变颗粒与液相介质、颗粒与颗粒间的相互作用,使颗粒间有较强的排斥力,抑制浆料絮凝的作用更为持久。Huang Q.等^[14]发现表面改性能极大地提高SiC悬浮液的分散性。

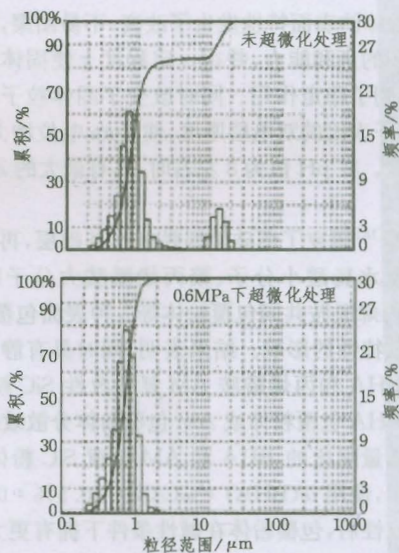


图2 超微处理化前后SiC粉体的粒度分布

Fig. 2 The particle size-distribution of SiC powder before and after superfine-treatment

3.2.1 偶联剂法

通常采用各种硅烷偶联剂,使SiC粉体与粉体表面的羟基产生化学键合,改变粉体原有的表面性质,防止粉体在液相中的团聚。武七德等^[15]利用硅烷偶联剂对 $d_{50}=1.23\mu\text{m}$ 的SiC粉体进行处理,结果表明,SiC表面越疏水,其抗沉降性越好,分散性明显好于未处理粉体。处理后SiC粉体的沉降情况如图3所示,原始SiC粉体为6#样品,1#-5#样品均为改性后的SiC粉体。武七德等^[16]采用亲水、亲油硅烷偶联剂WD-50、WD-20对 $d_{50}=140\text{nm}$ 的SiC超细粉进行包覆改性,改性剂与粉体表面的羟基产生了化学键合,粉体原有的表面结构发生了改变;在酸性条件下同样具有较好的分散稳定性;润湿性能也有一定程度的下降。

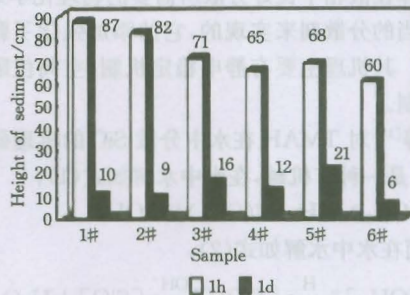


图3 表面处理后的SiC粉体与原始粉体经1h、1d后的沉降情况

Fig. 3 The particle height of sediment of SiC powder before and after surface modification

3.2.2 表面接枝聚合改性法

采用表面引发接枝聚合改性的较多,一般选用不同的偶联剂作基础层,在引发剂的作用下接枝聚丙烯酰胺、聚甲基丙烯酸甲酯等有机物,改善其在不同介质中的分散性。国内的武汉理工大学在这方面研究得最多。

王莘等^[17]用硅烷偶联剂对SiC粉体进行预处理,再滴加一定配比的含引发剂过硫酸铵的丙烯酸及甲基丙烯酸甲酯处理,

处理后 SiC 粉体的表面特性发生了改变,不易团聚,降低了颗粒表面和水分子的亲和能力,并在一定程度上使固体颗粒之间的斥力增强,起到了稳定作用。同时改变了固体粒子表面的荷电性,控制了粒子表面的双电层厚度,使 Zeta 电位增大,有效防止了粉体的团聚。在 pH 值为 8 左右时,具有最大的 Zeta 电位(绝对值)。

苏小红等^[18]研究了用硅烷偶联剂作基础层,再在 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(BHA)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。结果表明,同时具有静电位阻复合稳定机制的 BHA 和聚丙烯酰胺 AM 复合改性 SiC 粉体,比单一稳定机制的 BHA 包覆粉体或 AM 包覆粉体分散效果更好,图 4 为采用不同质量配比的 BHA 和 AM 包覆 SiC 粉体的 Zeta 电位曲线。其中,使用 $w(BHA) : w(AM) = 0.5\% : 0.5\%$ 的改性剂进行包覆改性后,包覆粉体在碱性条件下拥有更大的 Zeta 电位。其最大 Zeta 电位的绝对值由原始粉的 30.5 mV 提高至 60.0 mV,在所有包覆粉体中其分散性最好。

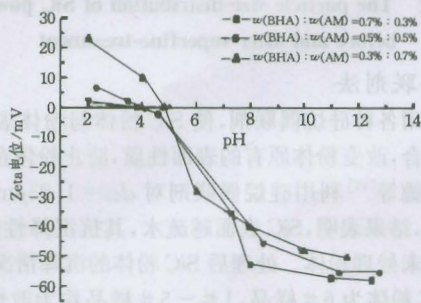
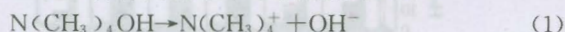


图 4 复合包覆 SiC 粉体的 Zeta 电位
Fig. 4 Zeta potential of SiC powder coated by salicylic acid and polyacrylamide

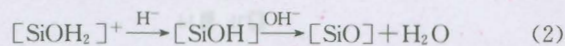
3.2.3 分散剂分散

超细粉体在液相中良好分散所需要的物理化学条件主要是通过添加适当的分散剂来实现的,它的添加强化了颗粒间的相互排斥作用。其机理主要有静电稳定机制,空间位阻稳定和电空间稳定机制。

Fei Li 等^[19]对 TMAH 在水中分散 SiC 的机理研究得很详细。TMAH 是一种有机碱,在水中水解如式(1):



SiC 表面在水中水解如式(2):



在低的 pH 值下, $Si-OH_2^+$ 与 $N(CH_3)_4^+$ 吸附在颗粒表面,颗粒之间产生正电排斥而分散;在高的 pH 值下, $Si-O^-$ 与 OH^- 吸附在颗粒表面,颗粒之间产生负电排斥力而分散。

Yongheng Zhang 等^[20]采用分散剂 Hyamine KDL, Polyethyleneimine (PEI), Displex A40 (A40) 研究 SiC 在水中的分散情况,结果表明,阳离子型分散剂 HY 和 PEI 利用电空间位阻机制分散 SiC 颗粒比阳离子型 A40 更好,其中 PEI 的分散效果更好。Andrea Balbo 等^[21]以四乙基氢氧化铵作分散剂分散,可使 Zeta 的绝对值在 $pH = 10.6$ 时达到 50mV。

Wei Li 等^[22]对 TMAH 作为分散剂做了深入的研究。在 $pH=10$ 处固含量为 0.3%、0.6%, Zeta 的绝对值分别达到 53.3

mV、63.6mV。SiC 在水中的水解情况为: TMAH 为碱性,使 SiC 表面带更多的负电,提高了 Zeta 电位而达到了分散效果。

Mingkun Wei 等^[23]以聚丙烯酰胺作为分散剂,5d 后相对沉降高度还有 80%;其 Zeta 电位如图 5 所示,在 $pH=2$ 处, Zeta 电位值可提高到 50mV。

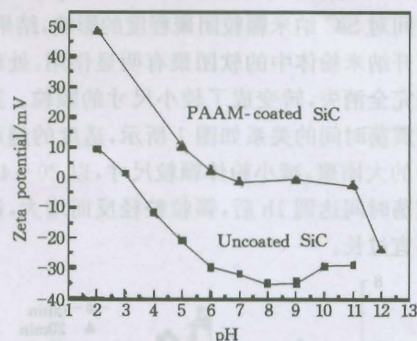


图 5 改性前后粉体的 Zeta 电位与 pH 之间的关系
Fig. 5 The relationship curve of pH and potential

宋春军等^[24]的研究表明,在 $pH=10$,乙二醇作为分散介质,使用 1% 聚乙二醇作为分散剂时可以实现纳米 SiC 的高稳定分散。伍联营等^[25]以水和聚乙二醇为分散介质进行研究,结果表明,聚乙二醇的分散效果较好。周龙捷等^[26]根据 SiC 粉体在水溶液中的分散情况,得出结论: SiC 粉体适于在碱性水溶液中分散,但溶液的 pH 值必须适当。通常采用水作分散介质,一般认为 SiC 粉体在碱性条件下易分散。

用分散剂分散时,主要研究不同类型分散剂的分散效果,如四甲基氢氧化铵、聚乙烯亚胺、聚甲基丙烯酸铵(PMAA-NH₄)、聚乙二醇、腐植酸钠、磷酸钠、硅酸钠、六偏磷酸钠、阿拉伯树胶粉、OP、多聚磷酸钠、单宁酸、聚丙烯酰胺、Hypermer KDL、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、四乙基氢氧化铵。其中四甲基氢氧化铵、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸用得最多,分散效果比较好。分散剂用量不同,其分散效果也会有很大差别,不足或过量都会影响分散剂的分散效果,其用量存在一个最佳值,并且受 pH 值的影响很大。

4 结语

SiC 超细粉体的分散性研究,不管在浓悬浮体还是稀悬浮体中都已受到广泛重视,采用不同方法、不同液相介质均能得到一定的分散效果,但对于纳米级 SiC 颗粒的分散还有待于进一步的研究;还需要大力研制高效、多功能化的分散剂;另外,对于干态粉体在空气中的分散性研究得较少。为了扩大 SiC 超细粉体的应用前景,有必要进行更深入的研究。

参考文献

- 李凤生. 超细粉体技术. 北京: 国防工业出版社, 2000. 9
- 陈俊涛, 沈笑君, 康华. 超细粉体颗粒团聚及分散的研究. 鸡西大学学报, 2004, 4(1): 61
- Dupertuis M A, Proctor M. Generalization of complex snell descartes and fresnel laws. J Opt Soc Am, 1994, 11(3): 1159
- Zweben C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging. JOM, 1998, 6: 47
- 王晓刚. 碳化硅合成理论与技术. 西安: 陕西科学技术出版