

聚乙二醇表面改性 SiC 粉体的物性表征

The Material Properties Characterization of SiC Powder
Surface-modified by Polyethylene Glycol

郭兴忠, 杨 辉, 王建武, 曹 明

(浙江大学纳米材料科学与技术中心, 杭州 310027)

GUO Xing-zhong, YANG Hui, WANG Jian-wu, CAO Ming

(Center of Nanometer Materials Science and Technology of

Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

摘要: 采用聚乙二醇 (PEG 200) 作为分散剂对工业用 SiC 粉体进行表面改性处理, 通过 TG、IR、电镜等测试技术研究了改性前后 SiC 粉体的流动特性、吸附、热重以及形貌等物性, 分析了 PEG 加入量及液体介质对各种物性的影响。试验结果表明: PEG 添加量为 5% (质量分数), 介质为乙醇时, 改性 SiC 粉体流动特性较好; PEG 在粉体表面的吸附量随 PEG 量的增加而增加, 介质基本不影响吸附量; SiC 粉体表面吸附的 PEG 可以烧尽; 改性后颗粒之间分散较好, 尺寸分布均匀, 形状多为块状分布; 粉体改性后碳化硅陶瓷制品的烧结性能得到改善。

关键词: SiC 粉体; 聚乙二醇; 表面改性; 物性

中图分类号: TF123 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2004) 03-0007-04

Abstract: The surface modification of industrial SiC powders were carried out by polyethylene glycol (PEG 200), and the effects of PEG weight and liquid media on the flow characteristics, adsorption, thermal analysis and morphology of the modified powder were analyzed by TG, IR and SEM. The results show, when the content of PEG 200 is 5% (mass fraction) and liquid media is alcohol, the modified powder has better flow characteristics; the adsorption content on SiC powder surface increases with PEG content, it is not effected by liquid medias; the PEG on SiC powder surface can be burned out at 0 ~ 500 °C; the particles in the modified powder has better dispersive and of uniformly blocky; the sintering characteristics of the silicon carbon product with the modified SiC can be improved.

Key words: SiC powder; polyethylene glycol; surface modification; material property

SiC 粉体超细化已经成为碳化硅材料的发展趋势, 但其巨大的表面能及表面效应引起的团聚现象, 使超细粉体的优势难以发挥。因此, 加入表面活性剂, 改善 SiC 粉体的流动特性, 消除团聚, 是提高超细化粉体的成型性能以及制品最终性能的有效方法之一^[1]。聚乙二醇 (PEG, Polyethylene Glycol) 是一种非离子型表面活性剂, 通过空间位阻稳定机制, 吸附于颗粒表面, 形成微胞, 使颗粒间产生排斥, 从而达到分散的目的, 在陶瓷粉体的成型过程中常用作塑化剂^[2]。目前的研究主要针对采用较高分子量的 PEG (> 1000) 对低固相含量的 SiC 或纳米 SiC 悬浮液的分散特性及沉降行为进行研究^[2-4], 针对较低分子量以及干燥后粉体的流动特性及形貌的研究甚少。为此, 本工作采用低分子量的 PEG (200) 作为表面活性剂, 对工业用 SiC 粉体进行分散处理, 通过对添加 PEG 改性 SiC 粉体的流动特性、吸附情况及颗粒形貌等进行试验研究, 分析较低分子量的 PEG 对 SiC 粉体的物性和制品烧结性能的影响。

1 实验内容

1.1 原料

实验所用的 SiC 粉由浙江东新密封有限公司提供。经超微化处理后, 粒径主要分布在 0.5 ~ 1.5 μm 之间, 平均粒径为 0.78 μm, 粉体的纯度 > 98%。表面活性剂 PEG 购于上海试剂厂, 分子量为 200; 乙醇和异丙醇购于上海试剂厂。

1.2 试验过程

试验条件如表 1 所示。将 SiC 粉体、SiC 砂子、液体介质 (乙醇、去离子水或异丙醇) 按一定的比例混合, 固相含量为 24%, 加入不同含量的表面活性剂 PEG, 在球磨机上充分混合, 浆料在 70 °C 下烘干, 粉体经研磨后全部通过 90 目筛子。

1.3 物性表征

采用测定改性前后粉体的压缩度以及休止角来分析粉体的流动特性^[5]。通过在一定温度 (0 ~ 500 °C) 下的烧损量来表示 PEG 在粉体表面的附着量。采用

NEZACH 409 综合热分析进行改性前后 SiC 粉体的热重分析。采用 Nicolet 公司的 AVATAR 360FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪进行 SiC 粉体的红外光谱测试。采用 HITACHI S-570 扫描电镜观察粉体颗粒形貌。

表 1 试验条件
Table 1 Experimental conditions

Sample	PEG/ % (mass fraction)	Media	Milling tim e/ h
N -1	2. 5	Alcohol	6
N -2	5	Alcohol	6
N -3	7. 5	Alcohol	6
N -4	10	Alcohol	6
N -5	5	De-ionized water	6
N -6	5	Isopropanal	6

2 结果及讨论

2. 1 粉体的流动特性

表 2 是改性前后碳化硅粉体的流动特性。从表 2 看出, 与未加入 PEG 相比, 加入 PEG 后, 粉体的密度、压缩度和休止角都要小些; 随 PEG 加入量的增加, 松装密度、填充密度基本上减小, 而压缩度及休止角则是先降低后升高, 在 PEG 量为 5% (质量分数, 下同) 时, 粉体的压缩度和休止角最小。液体介质对密度、压缩度及休止角有一定的影响, 液体介质为乙醇时, 改性粉体可以获得较小的密度、压缩度及休止角。

表 2 改性前后碳化硅粉体的流动特性
Table 2 Flow characteristics of iC powder
before and after modified

Sample	Loose density/ (g · cm ⁻³)	Packing density / (g · cm ⁻³)	Compre- ssion ratio/ %	Angle of repose θ/ (°)
N -1	0. 519	0. 601	13. 64	40. 3
N -2	0. 511	0. 583	13. 25	38. 6
N -3	0. 497	0. 590	15. 76	38. 5
N -4	0. 467	0. 589	20. 7	43. 8
N -5	0. 524	0. 618	15. 21	38. 5
N -6	0. 522	0. 636	17. 92	40. 2
No PEG	0. 529	0. 659	19. 73	43. 9

粉体密度是粉体性能的一个参数, 其高低只能侧面说明粉体的流动特性。粉体流动性还主要看粉体的

压缩度和休止角大小。当粉体颗粒分散性好, 团聚减少, 形状较为均匀, 粉体的压缩度就小, 休止角也就小, 粉体的自由流动性就好。从试验中看出, 液体介质为乙醇, PEG 加入量为 5% 时, 改性粉体压缩度和休止角较小, 粉体可以获得较好的流动特性。

2. 2 粉体差重分析及烧损量

粉体表面的 PEG 吸附情况可以通过粉体在一定温度下的烧损量得到, 另外还要考察表面活性剂在 SiC 粉体的烧结中能否烧尽而不影响碳化硅制品的最终性能。图 1 是 PEG 加入前后粉体的热重分析。表 3

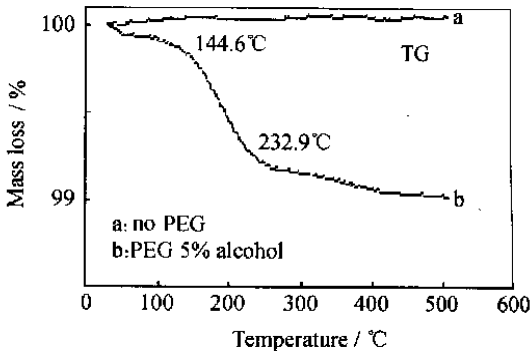


图 1 改性前后 SiC 粉体的热重分析
Fig. 1 TG of SiC powder before and after modified

是一定温度范围内 (0 ~ 500 °C) 改性 SiC 粉体的烧损量情况。从图 1 中看出, 未加入 PEG 时, 在 0 ~ 500 °C 内, 粉体基本没有失重; 加入 PEG (5%, 乙醇为介质) 时, 失重曲线分为三段, 50 ~ 144.6 °C, 缓慢失重, 主要是少量物理水挥发所致; 144.6 ~ 232.9 °C, 失重较快, 主要是 PEG 开始分解挥发所致; 232.9 ~ 500 °C, 失重较慢, 主要是残余 PEG 挥发所致, 且 400 °C 以后, 挥发基本结束, 说明 PEG 基本烧尽。从表 3 看出, 随 PEG 加入量的增加, 粉体的烧损量增加; 介质对粉体烧损量影响较小。当介质为乙醇, PEG 加入量为 5% 时, 改性粉体表面的 PEG 吸附量为 1. 01%。

从差热分析和烧损量看, 改性粉体的热失重和烧损量分析结果基本吻合, 说明 PEG 在粉体表面的吸附量可以用烧损量来表示, 也可以看出, PEG 在 SiC 表面的吸附量随加入量的增加而增加, 介质基本不影响粉体表面的 PEG 吸附量。吸附在粉体表面的 PEG 在 144 ~ 500 °C 可以烧尽, 不影响 SiC 制品的性能, 并有助于 SiC 烧结制度的建立。

2. 3 改性 SiC 粉体的红外分析

改性粉体的性能不单纯取决于改性剂在表面吸附量的多少, 还取决于 PEG 与粉体表面的吸附机理及作用机制。图 2 是 PEG 改性前后粉体的红外光谱 (IR) 分析。

表 3 改性后粉体烧损量情况/ %

Table 3 Mass loss of SiC powder before and after modified/ %

N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	N-6	No PEG
0.31	1.01	1.8	2.92	1.07	1.06	0

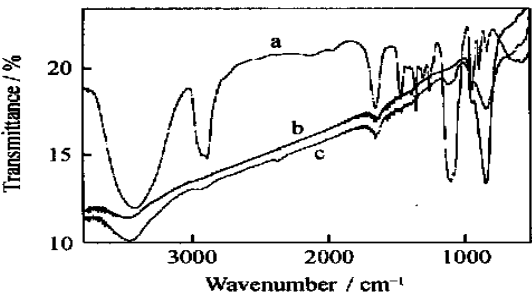


图 2 PEG 与改性前后粉体的 IR 光谱分析
(a- PEG 200; b- SiC 粉; c- 改性 SiC 粉)
Fig.2 IR of PEG and SiC powder (a- PEG 200;
b- SiC powder; c- modified SiC powder)

从图 2 中看出，与改性前的 SiC 粉体相比，改性后粉体的红外光谱图与之基本相同，但也存在以下变化：SiC 在 839cm^{-1} 处特征峰的强度明显降低，说明 SiC 表面有其它物质存在；在 1105cm^{-1} 处出现新的特征峰，这主要是 PEG 的 C—O 特征峰 (1104cm^{-1}) 作用的结果；在 1644cm^{-1} 处较强的 O—H 弯曲振动峰则是 PEG 的 O—H 弯曲振动峰 (1650cm^{-1}) 强化的结果；在 $2838\sim 2971\text{cm}^{-1}$ 处的小峰是 PEG 的 C—H 的非对称和对称伸缩振动特征峰 (2833cm^{-1} 和 2951cm^{-1}) 键合的作用；至于在 3460cm^{-1} 处的较强的 O—H 伸缩振动峰也受到 PEG 中 O—H 伸缩振动峰的强化^[2,6]。上述 IR 分析表明，SiC 颗粒表面发现 C—O 和 C—H 的特征峰，且 O—H 得到强化，由于 PEG 的基团主要是 $\text{OH}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ，所以这进一步证明了 PEG 在 SiC 颗粒表面能够产生吸附，形成空间位阻效率，从而达到表面改性的目的。

2.4 SEM 分析

在干压成型中，粉体颗粒的均匀分布非常重要。图 3 是 PEG 加入前后 SiC 粉体的 SEM 照片，粉体试

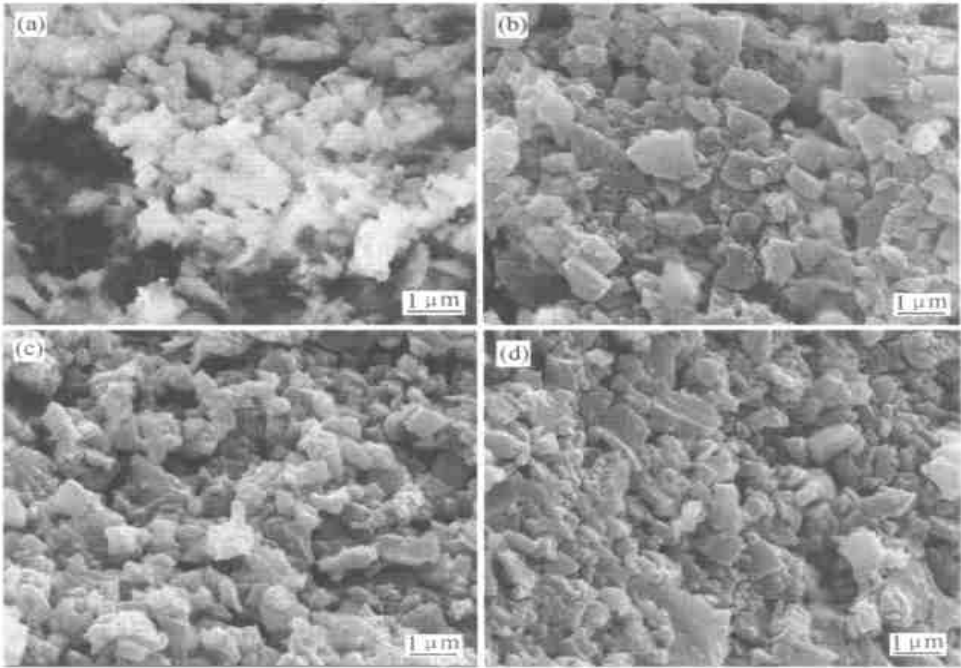


图 3 PEG 加入前后 SiC 粉体的 SEM 照片
(a) 无 PEG (介质: 乙醇); (b) PEG0.5% (介质: 乙醇);
(c) PEG0.5% (介质: 水); (d) PEG0.5% (介质: 异丙醇)
Fig. 3 SEM photos of SiC powder before and after modified
(a) no PEG (media: alcohol); (b) PEG0.5% (media: alcohol);
(c) PEG0.5% (media: water); (d) PEG0.5% (media: isopropanol)

样未经分散处理直接喷 Au 进行测试。
从图 3 中可以看出，未加入 PEG 时，粉体的团聚很严重，片状颗粒之间相互堆垛，并与块状颗粒和细

颗粒形成团聚体，团聚体之间有明显的缝隙或空洞出现。加入 PEG 改性后，粒径主要在 $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$ 范围，形状分布均匀，无明显的团聚体出现。这说明 PEG 不

但可以起到分散剂、稳定剂的作用,同时还起到助磨剂的作用。液体介质对粉体的形貌的影响并不十分明显。从粉体的形貌分析看,PEG的加入不但可以使SiC粉体颗粒尺寸和形状分布均匀,而且还起到分散、稳定及助磨的功效。

采用PEG 200 (5%, 介质为乙醇) 表面改性后的SiC粉体添加B、C等烧结助剂,干压成形后,在2100℃的温度下真空无压烧结得到碳化硅陶瓷制品,与未加入PEG改性相比,加入PEG后陶瓷素坯密度由 1.65 g/cm^3 提高到 1.76 g/cm^3 ,制品体积密度由 3.01 g/cm^3 提高到 3.05 g/cm^3 ,显气孔率由0.40%降到0.22%,陶瓷制品的烧结性能得到改善。

3 讨论

聚乙二醇是非离子表面活性剂,分子式为 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$,其中C—O、C—H和O—H具有很高的极性,形成的分子链在水溶液中呈蛇形,易与氢氧化物胶粒(Si—OH)表面建立较强的氢键,从而在胶粒表面形成一层大分子亲水膜,导致空间位阻效应^[2]。

当PEG加入量太少,不但颗粒间的静电斥力不够强,而且也不能彻底遮蔽颗粒间的非架桥羟基和吸附水,无法达到良好的分散效果;若加入量过大,不但没有明显改善分散效果,并且有使颗粒粗大的趋势,会导致粉体流动性变差,这在试验中得到证实,且过多的加入量也将提高制品的成本。对于本次试验,PEG添加量在5%左右,粉体的流动特性较好,附着量较大。

液体介质对分散剂自身的分散及在颗粒上的吸附量有影响。当介质为水时,由于水的极性很大,而SiC粉体也是极性固体粉体,SiC容易与水润湿和吸附^[3],SiC在水中易得到很好分散,但由于SiC表面会存在大量的吸附水、配位水、桥—OH基及非桥—OH基的作用会使SiC浆料中产生大的团聚体,在后续干燥过程中变成硬团聚^[6],加入少量的PEG不足以置换表面吸附的 H_2O 、—OH,所以粉体的流动性不是很好。当介质为乙醇时,由于乙醇对聚乙二醇的溶解性较好,使聚乙二醇的链可充分伸展,分散均匀,而且乙醇的表面张力要小于水的表面张力,在低温(70℃)干燥时,颗粒因溶剂的表面张力小而团聚的可能就小了,粉体的流动特性较好,并都得到试验证明。

4 结论

(1) PEG加入量为1%,液体介质为乙醇时,SiC粉体的压缩度和休止角分别为13.25%和38.6°;改性粉体获得较好的流动特性。

(2) 随PEG加入量的增加,PEG在SiC粉体表面附着量增加,介质对附着量的影响较小,粉体表面吸附的PEG在144~500℃可以烧尽。

(3) SiC粉体表面存在PEG的C—O、C—H特征峰,而O—H特征峰得到强化,形成的空间位阻效应起到了表面改性的作用。

(4) 改性后SiC粉体的颗粒分散性好,尺寸较为均匀,主要分布在 $0.4\sim 1.0\mu\text{m}$,颗粒形状多为块状分布,介质对颗粒形貌的影响较小。

(5) 改性后碳化硅陶瓷制品的烧结性能得到改善。

参考文献

- [1] 金志浩,高积强.工程陶瓷材料[M].西安:西安交通大学出版社,2001.
- [2] Q Liu, L Gao. Journal of the European Ceramic Society, 1997, (17): 581—585.
- [3] 郭小龙,陈沙鸥.纳米SiC水悬浮液稳定性的研究[J].青岛大学学报,2001,14(1): 29—33.
- [4] 候耀永,李理.高分散性高稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米SiC单相及混合水悬浮液的制备[J].硅酸盐学报,1998,26(2): 171—177.
- [5] 三轮茂雄,日高重助.粉体工程试验手册[M].北京:中国建筑工业出版社,1987.36—37,133—141.
- [6] 徐明霞,方洞浦.PEG在 ZrO_2 前驱体表面的吸附及改性[J].天津大学学报,1994,27(2): 172—178.

基金项目: 国家 863-704 青年基金资助项目 (No. 2002AA745100)

收稿日期: 2003-07-23; 修订日期: 2003-12-25

作者简介: 郭兴忠 (1974-),男,博士后,主要从事结构陶瓷制备技术的研究,联系地址: 浙江大学材化学院无机非金属材料研究所 (310027)。

* * * * *

(上接第6页)

- ual microstructures associated with the friction-stir welding of 2024 aluminum to 6061 aluminum [J]. Materials Science and Engineering, 1999, A271 (2): 213—223.
- [11] D J Shindo, A R Rivera, L E Murr. Shape Optimization for Tool Wear in the Friction-stir Welding of Cast Al 1359-20% SiC MMC [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37 (10): 4999—5005.

基金项目: 国家 863 计划 (2002AA724040)

收稿日期: 2003-07-27; 修订日期: 2003-12-20

作者简介: 王大勇 (1973-),男,黑龙江省伊春市人,现为哈尔滨工业大学博士研究生,从事专业: 材料加工工程,联系地址: 哈尔滨工业大学焊接系 (150001)。