

改性 SiC 粉悬浮浆料流变特性研究

武七德,周波,吉晓莉,王浩,郝慧

(武汉理工大学硅酸盐材料与工程教育部重点实验室,武汉 430070)

摘要: 采用亲水、亲油硅烷偶联剂 WD-50、WD-20 对 SiC 微粉进行包覆改性。研究表明,有机包覆改性 SiC 粉的表面结构中亲水与亲油基团的比例对料浆在低剪切速率下的流变特性有极大影响。改性粉表面全是亲水基团时,料浆触变性大,当固相体积含量由 57.4% 上升到 58.5% 时,料浆粘度突然增大 1 236.0 mPa·s;随着亲油基团的引入,料浆触变性降低,高固相含量时粘度增大平缓。

关键词: 碳化硅; 包覆改性; 剪切速率; 流变特性

中图分类号: TQ 174

文献标志码: A

文章编号: 1671-4431(2007)02-0026-03

Research on the Rheological Behavior of Modified SiC Powder Slurry

WU Qi-de, ZHOU Bo, JI Xiaoli, WANG Hao, HAO Hui

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

Abstract: The silicon carbide (SiC) fine powders were coated and modified with WD-50 and WD-20. The study showed that the proportions of hydrophile group and lipophile group on the surface of coated SiC powders affect greatly the rheological behavior. The SiC slurry caught high thixotropy when the SiC powders were coated all by hydrophile groups, and the viscosity of the SiC slurry would increase 1 236.0 mPa·s suddenly when its solid loading added from 57.4% to 58.5%; If the SiC powders were coated by lipophile group, the thixotropy of the SiC slurry would reduce and the enhance scope of the high solid loading SiC slurry's viscosity would also be weakened.

Key words: SiC; coat and modify; shear speed; rheological behavior

SiC 陶瓷材料具有优良的热学、力学、化学和电学性能,是一种颇具应用前景的结构陶瓷材料。但由于陶瓷实现后期加工的困难性、低可靠性等因素限制了其广泛应用。胶态成型工艺是解决此问题的有效方法之一^[1]。此种成型工艺的关键是制备具有高固相含量、低粘度特性的均匀稳定陶瓷料浆^[2,3]。文献[4]表明,通过对颗粒进行有机包覆改性,改变颗粒的表面微观结构,能够成功改变粉体的流变特性,制备出高固相含量、低粘度特性的均匀稳定陶瓷料浆。注浆成型过程中,随着石膏模具进一步吸收坯体中的水分,高固低粘料浆必然要经过一个减水增稠,料浆颗粒伴随水分流失而缓慢流动的低剪切速率过程,因此成型过程是一个浆料再致密化的过程,为了实现坯体的再致密化,必然伴随着颗粒重排过程。一般在研究 SiC 料浆的流变特性时都是采用稀浆作为研究对象,而高固相含量高粘度条件下的流变特性很少有报道。研究此极高固体体积含量和低剪切速率过程中浆料的流变学特性对坯体致密化的影响具有十分重要的意义。因此,深入研究了有机包覆改性 SiC 粉表面结构对其料浆在低剪切速率下的流变特性的影响。

收稿日期:2006-11-01.

基金项目:湖北省科技重点攻关项目(2003AA106B01).

作者简介:武七德(1949),男,教授. E-mail:wuqide@mail.whut.edu.cn

测试结果表明:改性粉 A、B、C 以及原始 SiC 粉的润湿性能有较大差异。3 种改性粉中, A 的润湿性最好,而 B 润湿性最差。相对原始粉而言,3 种改性粉的润湿性能都有一定程度的下降。文献[7]指出,偶联剂在粉体表面的键合可以阻止水分子靠近粉体表面。偶联剂 WD-50 带有极性基团 $-\text{NH}_2$,故改性粉 A 被水润湿的时间仍较短;改性粉 B 由于其表面完全被亲油的 $\text{C}=\text{C}$ 链段掩蔽,导致其润湿性能最差,而且在未添加表面活性剂时 B 完全不润湿;改性粉 C 由于其表面结构中部分为亲水官能团 $-\text{NH}_2$,部分为亲油性的 $\text{C}=\text{C}$ 链段,因此它仅有一定的亲水性能。

表 2 SiC 粉表面润湿性测试

试样	A	B	C	原始粉
润湿时间/s	16	98	-	13

2.3 改性 SiC 粉表面结构对浆料流变特性的影响

1) 改性粉表面润湿性对浆料流变特性的影响 实验测得由改性粉 A、B 和 C 所配置料浆的最高固相体积含量分别为 58.5%、55.6% 和 58.4%。从图 3 中可以看到,改性粉 A 的料浆粘度最低,而改性粉 B 的料浆粘度最高。由于改性粉 A 表面被带极性官能团 $-\text{NH}_2$ 的偶联剂 WD-50 包覆,酸性条件下能增大其表面电荷密度,有利于分散稳定;而改性粉 B 由于表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 被亲油偶联剂 WD-20 掩蔽,表面电荷密度大幅度减小,而且 WD-20 链段长度并不足以在料浆颗粒之间形成空间位阻,所以其分散性能最差。从图 3 中也可看出,改性后料浆的粘度呈剪切变稀现象,剪切速率逐渐增大以后,速度造成颗粒沿流动方向定向,布朗力已不足以使其恢复静止时的分布状况,颗粒流动时比低剪切时要自由,结果表观粘度下降,剪切变稀。在很高的剪切速率下,颗粒高度定向,形成不同的颗粒层,层间是连续相清液,粘度达到最低点^[8]。

图 4 显示的是对 3 种改性粉及原始粉在其最高固相含量时进行的触变性测试。从图 4 中可以看出,改性粉 B 以及改性粉 C 的触变性明显低于改性粉 A 和原始粉。这是由于 $\text{C}=\text{C}$ 双键的引入,使得颗粒表面电荷分布减少,颗粒之间的荷电作用减弱,最终降低了料浆的触变性,同时有利于增加料浆在低剪切速率下的流动度。

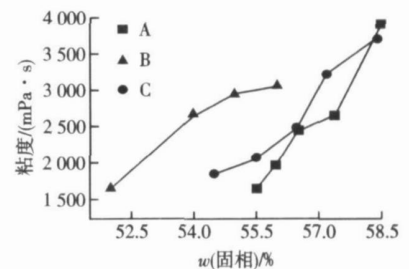
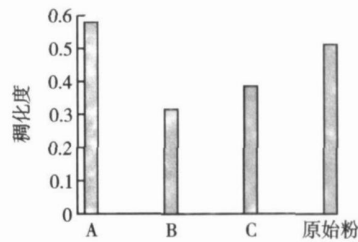
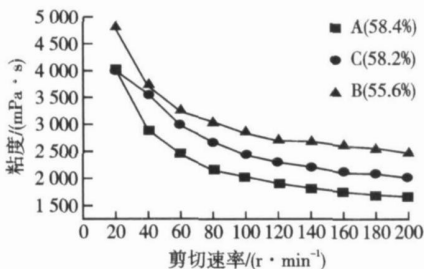


图3 不同包覆体系对料浆流动性的影响 图4 不同包覆体系对浆料触变性的影响 图5 改性粉料浆粘度随固相含量变化关系

2) 浆料固相含量对流变特性的影响 由图 5 可见,随着料浆的固相含量增大,粘度也不断增大,而且在改性粉 A 的粘度变化曲线中,当固体体积含量从 57.4% 跃升到 58.5% 时,料浆粘度陡然增大 1 236.0 mPa · s,而改性粉 B 和 C 并没有这样的粘度变化。这是由于当颗粒浓度增加时,颗粒流动将不得不避开另外的颗粒,因此阻力增大。随着固相含量进一步增大,颗粒间形成絮凝结构,这种结构将一些连续相“固化”于其中,阻力进一步加大,表观相体积的效果增加,所以粘度显著增高;改性粉 B 和 C 由于亲油基团的引入,降低了颗粒表面电荷密度,分散性能也随之降低,在浆料固相含量上升,颗粒之间距离随之缩短的过程中,由于缺乏足够的表面电荷形成静电斥力保持浆料的稳定分散,所以粘度也随着浆料的固相含量显著上升,在高固相含量时也不会出现粘度突然大幅度增加的现象。从图 5 中也可看出,在相同粘度下,改性粉 A 料浆的固体体积含量最高,进一步说明改性粉 A 在 3 种改性粉中具有最好的分散效果。

3 结 论

a. 对 SiC 微粉的表面改性,在粉体颗粒表面成功地引入特征官能团,使得 SiC 微粉的最高固相含量由 50% 提高到 58.4%。

b. 不同的官能团对粉体流动特性的改变不同,亲水性偶联剂增大粉体表面电荷,大幅度提高料浆固相含量,亲油基团则减弱粉体触变性。

c. 亲水性偶联剂包覆改性粉在固相含量从 57.4% 上升到 58.5% 时,料浆粘度陡然增大 1 236.0 mPa · s; 随着亲油基团的引入,料浆触变性降低,高固相含量时粘度增大平缓。

(下转第 36 页)

b. 在柴油中加入含氧添加剂后,混合燃料的燃油消耗率有少量增加,但由于添加剂具有富氧、易汽化、低热值小等特点,燃料在气缸中易汽化,雾化质量好,燃烧更完全,有效热效率增加,燃油的经济性有所改善。

c. 试验结果表明,随着混合燃料的含氧量增加和芳香烃含量降低,燃烧更完全,也大大降低了柴油机碳烟的生成和排放。同时由于燃料汽化较好,十六烷值降低,着火时刻有所推迟,最高燃烧温度也降低,一定程度上抑制了 NO_x 的排放。

参考文献

- [1] Shing Tet Leonga, Muttamaraa S, Preecha Laortanakul. Applicability of Gasoline Containing Ethanol as Thailand's Alternative Fuel to Curb Toxic VOC Pollutants from Automobile Emission[J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 3495-3503.
- [2] 吕兴才, 李德钢, 杨剑光, 等. 柴油机燃用乙醇柴油燃料的燃烧与排放特性[J]. 汽车工程, 2004, 26(2): 131-135.
- [3] 张光德, 黄震, 张武高. 含氧燃料添加剂 DMC 对柴油机燃烧与排放的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2003, 18(5): 385-389.
- [4] Miyamoto N, Ogwa H, Arima T, et al. Improvement of Diesel Combustion and Emissions with Addition of Various Oxygenated Agents to Diesel Fuels[C]. SAE Paper 962115, 1996.
- [5] Leonard Kuor-Liang Shih. Comparison of the Effects of Various Fuel Additives on the Diesel Engine Emissions[C]. SAE Paper 982573, 1998.

(上接第 28 页)

参考文献

- [1] Lange F F. Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability[J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(1): 103-189.
- [2] 武七德, 李美娟, 鄢永高, 等. 淀粉原位凝固成型纯碳反应烧结碳化硅坯体的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(3): 224-228.
- [3] 李美娟, 武七德, 吉小莉, 等. 有机包覆改性 SiC 粉体水分分散稳定机制的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2004, 26(3): 1-4.
- [4] 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.
- [5] 郑水林. 粉体表面改性[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1995.
- [6] 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.
- [7] Miroslav Colic, George Franks, Matthew Fisher, et al. Chemisorption of Organofunctional Silanes on Silicon Nitride for Improved Aqueous Processing[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(8): 2157-2163.
- [8] 巴勒斯 H A. 流变学导引[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.