

文章编号:1673-9981(2008)01-0022-05

纳米 TiC 粉体在水基体系中分散性的研究

朱圆圆¹, 曾令可¹, 师瑞霞²

(1. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640;

2. 济南大学材料学院, 山东 济南 250022)

摘要: 研究了不同的分散条件对平均粒径为 130 nm 的 TiC 粉体在水介质中分散行为的影响。采用超声波振荡和添加分散剂等分散技术对 TiC 粉体进行分散, 利用透射电镜 (TEM) 及激光粒度分析仪测定纳米 TiC 粉体在水介质中的粒度及粒度分布, 用沉降量和 Zeta 电位对 TiC 悬浮液的稳定性进行表征。实验结果表明, 分散剂用量为 0.6%, pH=5 时, 分散效果最好。说明适量添加 MN 能有效改善纳米 TiC 粉末在水基体系中的分散性。

关键词: 分散性; 纳米 TiC 粉; 分散剂; pH 值

中图分类号: TQ174.75

文献标识码: A

TiC 主要用于制造金属陶瓷、耐热合金和硬质合金^[1]。由于纳米 TiC 粉体的比表面积大、表面能较高, 在制备、测定和使用过程中极易发生粒子凝并、团聚, 形成二次粒子, 使粒径变大, 从而失去纳米微粒所具有的功能。因此, 提高纳米 TiC 粉体在介质中分散的稳定性, 是它获得广泛应用的关键。

本文通过研究介质 pH 及分散剂用量对纳米 TiC 粉体在水基体系中分散行为的影响, 得到一个较好的分散参数, 从而改善纳米 TiC 在水基体系中的分散性。

1 实验

主要原料: 石家庄华泰纳米材料厂生产的 TiC 粉末, 密度 4.8 g/cm³, 平均粒径 130 nm; 青岛化工学院合成的分散剂 MN, 主要成分为聚甲基丙烯酸胺 (PMAA-NH₄) 和少量添加物。

实验主要的仪器: TEM-2010 型透射电子显微镜、LS13320 型激光粒度分析仪、F 型手持式酸度计 (20pH/mV)、PALS 型 Zeta 电位仪。

实验方法如下:

(1) 配制含 TiC 质量分数 3% 的悬浮液, 再加

入占体系质量分数 0.25% 的分散剂 MN, 然后将这些悬浮液的 pH 分别调为 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 和 11, 利用超声波分散 10 min, 静置 50 h 后观察效果, 选出分散效果较好的 3 个 pH 值。

(2) 配制含 TiC 质量分数 3% 的悬浮液, 将悬浮液分成三组, 分别向各组中加入占体系质量分数 0.1%, 0.2%, 0.3% 的分散剂 MN, 将各组的 pH 分别调节至分散效果较好的 3 个 pH 值, 经超声波分散 10 min, 静置 50 h 后观察效果, 选出分散效果最好的 pH 值。

(3) 配制含 TiC 质量分数 3% 的悬浮液 7 份, 将其 pH 均调至分散效果最好的值, 然后分别加入占体系质量分数 0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 0.6%, 0.7% 的分散剂 MN, 经超声波分散 10 min, 静置一段时间后观察效果, 得出分散效果较好的 MN 添加量。

2 结果分析与讨论

2.1 TiC 的沉降量

2.1.1 pH 对分散效果的影响

TiC 沉降量与 pH 的关系如图 1 所示。由图 1

收稿日期: 2007-10-16

作者简介: 朱圆圆 (1986-), 女, 山东泰安人, 硕士研究生。

可以看出:当 $\text{pH} \approx 5$ 时,沉降量最小,分散效果最好;在 pH 为 $5 \sim 7$ 时沉降量较小,分散效果较好。这是由于在此 pH 范围内复合型电解质 MN 已经完全解离,带负电的聚电解质吸附在 TiC 颗粒的表面,使 TiC 的 Zeta 电位变大,悬浮液的粘度降低。

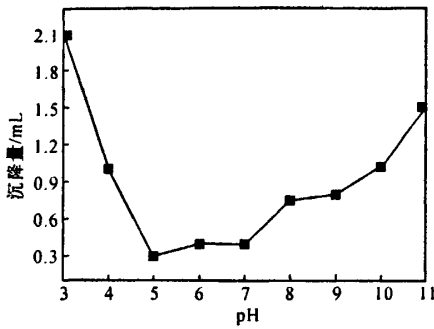


图 1 TiC 沉降量与 pH 的关系

Fig. 1 The relationship between sedimentation and pH value

不同 MN 添加量时, TiC 沉降量在 $\text{pH} 5 \sim 7$ 范围内的变化情况如图 2 所示。由图 2 可见,在分散剂用量相同的条件下, $\text{pH} = 5$ 时,分散效果最好。

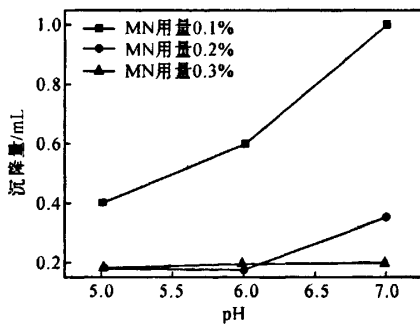


图 2 不同 MN 用量时 TiC 沉降量与 pH 的关系

Fig. 2 The relationship between sedimentation and pH value of TiC

2.1.2 分散剂用量对分散效果的影响

当 $\text{pH} = 5$ 时, TiC 沉降量与 MN 用量的关系如图 3 所示。由图 3 可以看出, MN 的用量分别为 0.2% 和 0.6% 时, TiC 的沉降量较小,分散效果好。另外,沉降时间对沉降量的影响不大,说明悬浮液的稳定性较好。

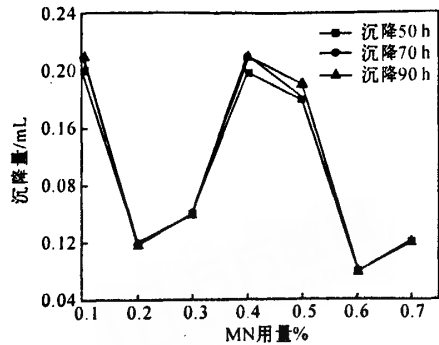


图 3 TiC 沉降量与分散剂用量的关系

Fig. 3 The relationship between sedimentation and the use of MN

由悬浮液的静电稳定机制、电空间位障分散机制和空间位障稳定机制,可以解释分散剂的作用机理。开始添加 MN 时, MN 在 TiC 粉体表面产生吸附,形成一高分子层,这些高分子链伸展到溶液中,阻碍了颗粒间的相互接触,同时表面电位发生变化。在两种机制的共同作用下,分散达到一个较好状态。随 MN 添加量的增加,吸附的高分子逐渐增多,高分子链相互缠绕,位障稳定机制占主导,颗粒开始沉降。当 TiC 颗粒表面吸附的分散剂增加到一定程度, TiC 表面电位逐渐升高,这时静电稳定机制占主导,颗粒间排斥力增大,又重新分散。

2.2 Zeta 电位

在 TiC 悬浮液中加入 0.25% 的分散剂,用超声波分散 10 min, pH 与 Zeta 电位的关系如图 4 所示。

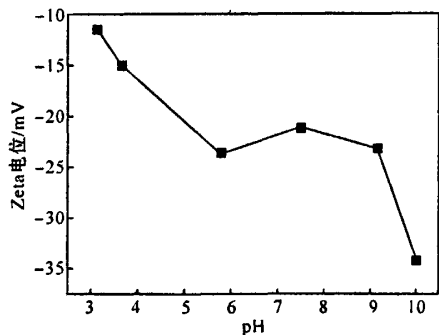


图 4 pH 和 Zeta 电位的关系

Fig. 4 The relationship between pH value and Zeta potential

由图4可见,在pH为3~10范围内,Zeta电位全部为负值,TiC颗粒的表面显示负电性,并且随pH升高,其负电性逐渐增加.由文献[2]可知,TiC的等电点在pH=3.3左右.由图4可见:当pH=3.3时TiC的Zeta电位为-13.5 mV;当pH为5.78~9.15时,Zeta电位变化不大,当pH<5.78或pH>9.1时,Zeta电位的变化十分显著.

当pH=5,MN用量分别为0.2%,0.6%,0.7%时,TiC的Zeta电位列于表1.由表1可知,分散剂MN的添加量不同悬浮液的Zeta电位值也不同.这是由于一方面MN的主要成分PMAA-NH₄在水中易发生离解,另一方面MN分子在TiC粉体表面产生吸附,引起TiC的Zeta电位变化.MN添加量的增加,有利于TiC表面Zeta电位的提高,故在MN含量较大的悬浮液中TiC粉体表面的Zeta电位较高,但TiC的Zeta电位并不随MN添加量的增加而升高.在悬浮液中添加0.6%的MN,TiC粉

体表面的Zeta电位值比添加0.7%时的大,表明添加0.6%的MN时分散效果要好些,这与前面沉降实验的结果相符.

表1 不同分散剂用量时TiC的Zeta电位

Table 1 Zeta potential of TiC with different values of MN

分散剂 MN 用量/%	Zeta 电位/mV
0.2	-37.85
0.6	-55.68
0.7	-54.92

2.3 纳米TiC粉体分散效果的检测与表征

2.3.1 粒度及粒度分布

利用激光粒度分析仪测定在最佳分散条件(pH=5,MN用量0.6%)下以及未加分散剂的TiC粉末的粒度及粒度分布,测定结果见图5和6图.

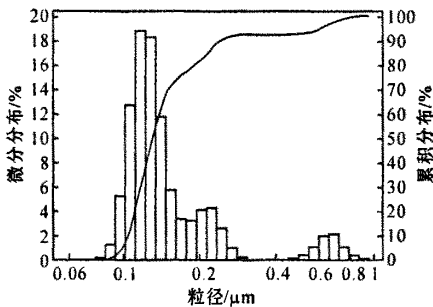


图5 最佳分散条件下悬浮液中TiC的粒度及粒度分布

Fig. 5 The particle size and distribution of TiC suspension at the optimum dispersed condition

由图5可见:经MN分散后,TiC的平均粒径为178 nm,粒度主要集中在100~300 nm,累积体积含量达90%以上,与TiC生产厂家所标明的平均粒径130 nm相符,说明MN能有效改善TiC粉末在水中的分散性.

由图6可见,未加MN的悬浮液中的TiC平均粒径为6800 nm,中位径为6323 nm,粒度分布主要集中在2000~15000 nm,累积体积含量达90%以上,与实际情况的偏差很大.这是由于TiC粉体颗粒细小,极易发生粒子凝并、团聚,形成二次粒子,这时所测得的粒度不是单个微粒的粒度,而是二次粒子的粒度,所以测出的粉末粒度严重偏离实际情况.

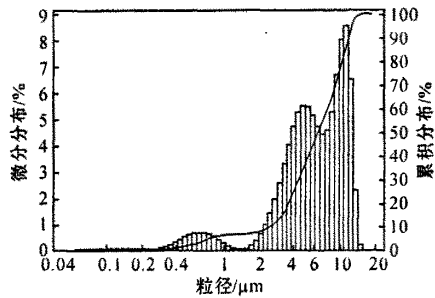


图6 未加MN悬浮液中的TiC的粒度及粒度分布

Fig. 6 The particle size and distribution of TiC suspension without MN

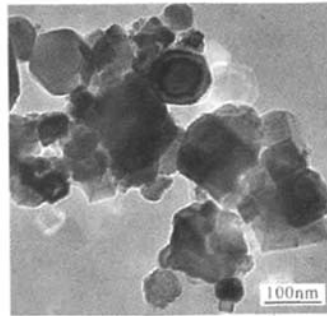


图7 乙醇为分散介质时TiC粉末的TEM图

Fig. 7 TEM image of TiC powder with alcohol as a solution

2.3.2 纳米 TiC 粉体微观形貌的表征

将 TiC 粉末分散在乙醇介质中,通过透射电镜 (TEM) 观察粉末的形貌(图 7)。将 TiC 粉末分散在 pH=5 的水基体系中,并分别加入 0.2%,0.6% 和 0.7% 的 MN, TiC 粉末在透射电镜下的形貌如图 8 所示。

从图 7 可见,不加 MN, TiC 粉末在乙醇介质中基本上能分散开,但仍有部分团聚体。由图 8(a) 可见, TiC 粉末基本上是以单个粒子的形式均匀地分

散在水中,并且多数 TiC 的粒径都小于 100 nm,说明此时 TiC 的粒度分布范围较窄且均匀。由图 8(a) 还可以看出, TiC 颗粒的形状有球体、立方体以及一些不规则形状。由图 8(c) 可见,悬浮液中有一些粒径约 200 nm 的团聚体, TiC 颗粒为不太规则的立方体。由此可见, MN 用量为 0.6% 时,分散效果最好(图 8(a)), MN 用量 0.2% 时分散效果次之(图 8(b)), MN 用量为 0.7% 时的分散效果较差(图 8(c))。

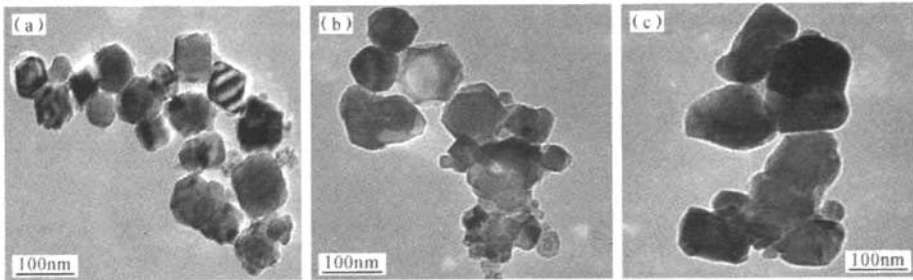


图 8 添加 MN 的 TiC 水基悬浮液的 TEM 图, 100 000×

(a) MN 用量 0.6%; (b) MN 用量 0.2%; (c) MN 用量 0.7%

Fig. 8 TEM images of TiC suspension in aqueous solution with different values of MN

3 结论

(1) 在纳米 TiC 悬浮液中适当添加 MN, 可改善纳米 TiC 粉体在水介质中的分散性。

(2) 纳米 TiC 粉体的分散效果随分散剂用量的增加而变化。当 pH=5, MN 用量为 0.6% 时, 分散效果最好。

(3) pH 和 MN 都可以改变 TiC 粉体的表面性

质。一般情况下, 随分散剂的增加, Zeta 电位值会相应提高, 但 MN 用量达到一定值后, 再继续增加, Zeta 电位值反而下降。

参考文献:

- [1] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994: 168-169.
- [2] 方敏, 张宗涛. 纳米 ZrO₂ 粉末的有悬浮流变特性与注浆成型研究[J]. 无机材料学报, 1995, 10(4): 417-422.

Study on dispersion of nanometer-sized TiC powders in aqueous system

ZHU Yuan-yuan¹, ZENG Ling-ke¹, SHI Rui-xia²

(1. South China University of Technology Material College, Guangzhou 510640, China; 2. Jinan University Material College, Jinan 250022, China)

Abstract: The effect of different dispersing conditions on dispersion behavior of nano-TiC powders (average size of 130 nm) in aqueous solution was analyzed. Particle size and distribution of nano-TiC was determined by transmission electron microscope (TEM) and laser diffraction particle size analyzer under various

dispersion methods including ultrasonic vibration, adding dispersant and so on. The stability of TiC suspension was characterized in terms of Zeta potential and sedimentation. The experiment results showed that the pH value and the amount of dispersant (MN) had effect on the dispersion. The TiC suspension was satisfactorily dispersed with MN 2.5 wt. % at pH 5-7 (especially at pH 5). The suspension stability took two good values with increasing of MN (3wt. % and 6wt. %) at pH value of 5. Results showed that MN is a suitable dispersant for obtaining well-dispersed TiC suspension in aqueous media.

Key words: dispersion; nano-TiC powders; dispersant; pH value