

六 院



序号	姓 名	职 称	单位	论 文 题 目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
1	李子全	正高	061	预处理sic颗粒在ZA-27合金中的分散湿润过程和界面反应模型	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
2	李子全 周衡志 吕兆萍 王玲	正高 硕士 副高 副高	061 061 062 062	表面活性剂对纳米TiO ₂ 分散性悬浮性和电流变性的影响	南航纳米材料及其应用学术研讨会	2002.01	
3	骆心怡 熊克 李顺林	中级 副高 正高	061 013 061	碳纤维复合材料单向层合板自传感特性	北京科技大学学报	2002.24.06	H
4	骆心怡	中级	061	面向知识经济青年教师应努力该进教学工作	南昌航空工业学院学报（社科版）	2002.04.01	
5	骆心怡 王蕾 石崇刚	中级 副高 正高	061 061 061	铝锂合金激光焊实验研究	南昌航空工业学院学报	2002.16.04	J
6	骆心怡 何建平 李顺林	中级 副高 正高	061 062 061	CeO ₂ /Zn NANOCOMPOSITE COATING BY ELECTRODEPOSITION	南航学报英文版	2002.19.02	J
7	骆心怡 李顺林	中级 正高	061 061	纤维增强塑料拉挤型材弯曲强度研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
8	沈以赴 黄因慧 余承业	副高 正高 正高	061 052 052	低碳钢表面激光熔覆纳米TiAl合金涂层的显微组织	中国材料研讨会	2002.01	
9	沈以赴 张剑峰 黄因慧 余承业	副高 博士 正高 正高	061 052 052 052	金属粉末的激光烧结成型性及实验研究	中国材料研讨会	2002.01	
10	沈以赴 冯尚龙 李景新 黄因慧 余承业	副高 硕士 博士 正高 正高	061 061 052 052 052	纳米Wc/Co经激光烧结后的晶粒再细化	中国材料研讨会	2002.01	
11	王蕾 胡正兵	副高 硕士	061 061	8090Al-Ci合金无中间层真空扩散焊接工艺与性能研究	江苏冶金	2002.00.01	
12	王蕾	副高	061	ZoCrNi2Mo齿轮传动轴局部剥落失效分析	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
13	温建萍	副高	061	处理后的油田污水对热采锅炉常用钢的腐蚀性研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
14	向定汉 姚正军	副高 副高	061 061	固体自润滑材料在水电工程中的应用	第七届全国摩擦学大会	2002.01	
15	向定汉 姚正军 骆心怡	副高 副高 中级	061 061 061	铜/塑自润滑轴承TS-100的摩擦磨损实验研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
16	姚正军 苏宏华 向定汉	副高 中级 副高	061 061 061	合金元素的添加对Fe3Al基合金有序转变温度的影响	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J

序号	姓 名	职 称	单位	论 文 题 目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
17	姚正军	副高	061	Ni-Cr合金氩气保护炉中钎焊金刚石砂轮的研究	中国科协首届博士学术交流大会	2002.01	
18	姚正军 沈星 王少刚 刘德浚	副高 初级 中级 副高	061 011 061 061	多元Ti(CN)膜的制备和性能研究	东南大学学报	2002.32.01	EI、H
19	朱正吼	副高	061	纳米材料对碳纤维复合材料电磁特性的影响	兵器材料科学与工程	2002.25.02	H
20	崔益华	中级	062	推广消失模铸造技术促进传统产业改造	南京市第四届青年学术年会	2002.01	
21	崔益华 陶杰 沃丁柱	中级 正高 正高	062 061 062	负压实型铸造金属及复合材料的成型理论研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
22	崔益华	中级	062	市场经济下材料专业生产实践环节改革的几点思考	南京航空航天大学学报社科版	2002.04.00	
23	崔益华 陶杰 沃丁柱	中级 正高 正高	062 061 062	Study on Fabrication and Wear Resistance Properties of Wc/CnMnNi Composites prepared by Brazing	第三届亚奥复合材料会议 (ACCM-3)	2002.01	
24	崔益华 沃丁柱	中级 正高	062 062	纤维缠绕复合材料弯管市场调查与技术经济分析	中国科协2002学术年会	2002.01	
25	何建平	副高	062	应变速度对Lc4cs铝合金腐蚀性能的影响	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
26	李澄	副高	062	Dence oxygen permeating membrane of mixed conductor La ₂ Ni _{0.8} Fe _{0.2} O ₄ + on porous support prepared by sol-gel method	7th international conf.inorganic Memb.	2002.01	
27	李澄	副高	062	由溶胶凝胶法制备的La ₂ NiO ₄ + δ 支撑透氧膜	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
28	李澄 周一扬 黄明珠	副高 硕士 硕士	062 062 062	SiO ₂ -TiO ₂ -ZrO ₂ 系涂层的制备及其特性	材料保护	2002.35.05	H
29	李澄	副高	062	Determination of conductivity of mixed conductor used as oxygen permeating membrane	7th International Conf. on Inorganic.Memb	2002.01	
30	李勇 朱飞 肖军	中级 中级 正高	062 061 061	添加成分对聚酯树脂粘-温特性的影响	高科技纤维与应用	2002.27.03	

序号	姓 名	职 称	单位	论 文 题 目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
31	李勇 肖军	中级 正高	062 061	复合材料纤维铺放技术及其应用	纤维复合材料	2002.19.03	
32	李勇 邱伟娟 肖军	中级 硕士 正高	062 061 061	用差示扫描量热法研究QY8911-II 缠绕工艺	理化检验-物理分册	2002.38.04	H
33	李勇 肖军	中级 正高	062 061	纤维缠绕的曲面架空分析及其应 用	宇航材料工艺	2002.32.03	H
34	李勇 肖军	中级 正高	062 061	高模量碳纤维低损伤一步预浸缠 绕技术	宇航材料工艺	2002.32.06	H
35	李勇 肖军	中级 正高	062 062	M4gJ高模量碳纤维预浸QY8911 纤维束性能研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
36	卢晓蓉 徐国跃 王岩 王玲 汤浩	硕士 正高 其他2 副高 硕士	062 062 062 062 062	纳米ZnO的制备及红外发射率研 究	南京航空航天大学学报	2002.00.00	J
37	卢晓蓉 徐国跃 汤浩	硕士 正高 硕士	062 062 062	载流子浓度和迁移率对材料红外 发射率的影响	中国材料研讨会	2002.01	
38	卢晓蓉 徐国跃 汤浩	硕士 正高 硕士	062 062 062	ZnO/Mn电子陷阱与红外特性研究	中国材料研讨会	2002.01	
39	梅天庆	副高	062	采用催化剂的化学镀锌新工艺的 研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
40	王海燕	初级	062	Ahydrogen peroxidebiosensor based on the bioelectrocatalysis of Hb incorporated in a kieselguhr film	sensor and Actuators B	2002.84.00	W
41	王玲	副高	062	分析化学实验教学改革与设想	南京航空航天大学学报社 科版	2002.04.00	
42	王玲	副高	062	磷化促进剂的研究	南昌航空工业学院学报	2002.16.00	J
43	吴翠 宛瑜	中级 中级	062 062	Effect of swifactaut sds on determination of NA with Tb(III) flworescence	Transactions of NVAA	2002.19.01	J
44	吴翠 宛瑜 肖容 曾福礼 邓汝温	中级 中级 其他2 正高 正高	062 062 980 980 980	The infuence of Triton X-405 on the fluorecence properties of ABA	Antilytical Sciences	2002.00.18	SCI、 W
45	吴翠 宛瑜	中级 中级	062 062	应用化学专业“有机化学”课程的 教学改革	南京航空航天大学学报社 科版	2002.00.00	
46	吴翠 宛瑜	中级 中级	062 062	脱落酸荧光性质的研究	徐州师范大学学报	2002.20.02	

序号	姓 名	职 称	单位	论 文 题 目	刊物、会议名称	年、卷、期	类别
47	徐国跃 马立新 黄仲藏 侯清健 周斌	正高 中级 副高 硕士 硕士	062 062 062 062 062	掺杂半导体BaTiO ₃ 陶瓷Mn电子陷阱形成与PTC效应	中国材料研讨会	2002.01	
48	徐国跃 卢晓蓉 汤浩	正高 硕士 硕士	062 062 062	纳米ZnO/Mn材料中电子陷阱的形成及红外发射率研究	全国隐身功能材料学术研讨会	2002.01	
49	薛建军	副高	062	酿造废水中有机物吸收特性的降解	全国专业技术人员绿色环保新材料及其对国明经济影响高级研修班	2002.01	
50	薛建军	副高	062	废水中铬资源回收研究	南昌航空工业学院学报	2002.16.00	J
51	薛建军	副高	062	铬渣中铬的回收	材料保护	2002.35.286	H
52	薛建军 钟飞	副高 硕士	062 062	木质素电化学氧化的影响因素研究	林产化学与工业	2002.22.03	J
53	钟飞 薛建军	硕士 副高	062 062	单阳膜电渗析处理草浆黑液碱回收的研究	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J
54	朱飞 张爱武	中级 副高	062 062	高校各院系如何建设自己的网络	江苏航空	2002.00.01	
55	朱飞 邱建辉	中级 副高	062 062	冷却塔防水涂料的研制	南京航空航天大学学报	2002.34.03	J

表面活性剂对纳米 TiO_2 分散性、悬浮性和电流变性的影响

李子全, 周衡志, 吕兆萍, 王玲, 李祖泽

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京 210016)

摘要: 目的 研究非离子表面活性剂对微米和纳米 TiO_2 在硅油中分散性和悬浮性的影响, 提高其电流变性。方法 用 pH 值测定仪测定颗粒表面的电荷性, 用液相包覆法将表面活性剂 Span80 (失水山梨醇单油酸酯) 包覆在微米和纳米 TiO_2 上, 用俄歇电子能谱测定包覆效果, 用透射式光学显微镜观察包覆 TiO_2 在二甲基硅油中的分散性, 用沉淀法测定其悬浮性, 在自制的电流变仪上测定电流变体的流变性。结果 两种 TiO_2 表面均带负电荷, 纳米颗粒的带电性更强, 颗粒完全被 Span80 包覆, 表面活性剂提高 TiO_2 分散性、悬浮性和电流变性, 且纳米颗粒的效果比微米颗粒好。结论 TiO_2 表面皆带负电性, 颗粒愈细小, 电荷密度愈大; 涂覆工艺对非离子表面活性剂在表面带电颗粒的吸附有重要影响; 在电场作用下, 表面活性剂 Span80 在颗粒表面形成的胶团促进电流变体的极化, 极化效果取决于包覆状况和层的厚度, 且减小分散体的粒径能提高电流变体的剪切应力。

关键词: 电流变性 表面活性剂 Span80 纳米 TiO_2 分散性

前 言

电流变技术是当今一门极富革命和创新意识的高新科学技术, 世界各国都给予了极大的关注[1], 在 'Science'、'Nature' 和 'Scientific American' 等美英著名科学杂志上均有报道[2-4]。电流变体已成为一种用于材料状态控制的新型功能材料, 是智能材料结构与系统中驱动部件的首选材料之一, 在技术和工业领域的应用前景十分诱人, 并具有巨大的潜在经济效益, 其研制和性能表征及检测是电流变技术研究的热点, 正在开发和制备高电流变性的电流变液。从目前的发展看, 用无机的金属氧化物或金属盐类作为电流变液的分散相在力学性能上目前仍位居前列, 相关研究受到重视, 如 Filisko 报道的依据离子导电的硅铝酸盐类无水电流变材料[5], 中科院物理所报道的复合钛酸锶电流变材料[6], 特别是西北工业大学研究的表面改性的纳米 TiO_2 /硅油电流变液是目前报道的电流变体性能最高的, 并发现非离子表面活性剂比用离子表面活性剂更能提高电流变体的性能, 但表面活性剂是在用微乳法合成 TiO_2 时加入的[7]。随着微细 TiO_2 粉末制备技术的进展[8,9], 直接应用商品化的微米和纳米 TiO_2 是一项有意义的工作。本文主要研究非离子表面活性剂 Span80 在 TiO_2 粉末上的涂覆工艺, 解决由于纳米粒子高的比表面积和表面能而严重团聚的现象和改性粉末在基础液中的分散性和悬浮性, 并探讨 Span80 对 TiO_2 /硅油电流变液的电流变性的影响。

1 实验材料与方法

1.1 原料 二甲基硅油 ($\epsilon_r=2.6\sim 2.8$, $\rho=\sim 1.002\text{g}/\text{cm}^3$, $\eta\approx 500\text{mPa}\cdot\text{S}$ (25°C),

非离子表面活性剂 Span80 (溶油性), 去离子水, 无水乙醇 (分析纯), 丙酮 (分析纯), 环己烷 (分析纯), 锐钛矿型纳米 TiO_2 (粒径 $\leq 20 \text{ nm}$, 相对密度 3.93 g/cm^3 , 介电常数 170, 纯度 $> 99.5\%$), 锐钛矿型微米 TiO_2 (粒径 $20\text{--}30 \mu\text{m}$, 相对密度 5.06 g/cm^3 , 介电常数 170, 纯度 $> 98.0\%$)。

1.2 TiO_2 带电性的测定 将微米和纳米 TiO_2 在 DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱中于 55°C 加热干燥 60 min, 分别用去离子水清洗三遍后干燥, 取去离子水 200 ml 和两种 TiO_2 各 30g, 用机械搅拌法搅拌制成悬浮液, 在 pH 值测定仪上先测定去离子水的 pH 值, 后测定两种悬浮液的 pH 值。

1.3 Span80 在 TiO_2 的包覆工艺和观察 将 Span80 5ml 分别加入到无水酒精、无水酒精+环己烷 (配比 1: 7.5) 和丙酮+环己烷 (配比 1: 7.5) 中, 在 CSF-1A 型超声清洗仪中超声搅拌 15 min, 使 Span80 完全溶解后再加入 TiO_2 , 继续超声搅拌 60–180 min, 最后在 DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱中于 55°C 加热干燥 4h 且干燥时用 CL-3 型恒温加热磁力搅拌器搅拌, 制成表面包覆 Span80 的 TiO_2 。在 HITACHI X-650 型 SEM 上观察其颗粒的搭结和分散情况, 用爱年华 AES-350 型俄歇电子能谱仪测定包覆效果, 试验参数: 束能 (BE) 2400eV, 灯丝电流 (FIL) 3.0 A, 刻蚀速率 2nm/min , 束斑直径 $< 10 \mu\text{m}$ 。

1.4 TiO_2 /硅油电流变液的配制 在二甲基硅油中加入少量无水乙醇, 机械搅拌均匀后, 在搅拌状态逐渐加入包覆的或未包覆的 TiO_2 , 强烈搅拌 60 min 制成均匀乳液, 静置 30min 后, 取悬浮液为电流变液。表 1 是电流变液的配方。

1.5 分散性和悬浮性的观察与测定 将悬浮液微滴铺展在载波片上, 在奥林 BX-41 透射式光学显微镜观察 TiO_2 在硅油中的分散性, 并用 NICON-995 数码相机拍照; 将搅拌后的悬浮液放入量筒中, 静置一段时间, 由公式 $S = (h_0 - h)/h_0$ (式中 h_0 是加入时悬浮液的高度, h 是沉淀不同时间硅油中颗粒均匀分散的高度) 计算颗粒的沉淀性。

1.6 电流变性的测试 在自制的电流变仪上通过改变直流电场的强度, 测定电流变体的静态剪切强度。电流变仪的结构示意图如图 1 所示。测试系统主要包括两可相对滑动和带剪切板并平行的电极板、滑动装置、间隙调整装置、加载和测试装置、电源和加热与保温等装置。剪切板的主要作用是当平行电极板相对运动时, 能真正剪切极板间的电流变体, 而不仅是反映电流变体与极板间的摩擦力; 上极板装有滚动轴承以减小极板相对运动时的阻力, 并提高系统对载荷变化的灵敏度; 可方便地改变极板间的间隙, 从而改变极板间的电场强度; 在加载盘中缓慢加入重物直到极板产生相对运动, 测出加载的总重, 由公式 $\tau = (F - f)/S$ 计算一定电场下电流变体的静态剪切屈服应力, 式中 F 是加载物和加载盘的总重, f 是系统的摩擦力, S 是极板的面积, 此外还可测定剪切速率 $\dot{\gamma}$ ($\dot{\gamma} = \tau/t$, t 为极板移动小距离的时间, 由光电管检测, 数字式示波器读数完成, 此时的 τ 由牛顿测力计读出); 加热与保温装置使系统能测定温度对电流变效应的影响。

2 结果与分析

2.1 TiO_2 带电性的测定

表 2 是去离子水和两种粒径 TiO_2 水混合液的 pH 值。由表 2 知, TiO_2 与水的混合液呈碱性, 且纳米 TiO_2 水混合液的碱性明显高于微米 TiO_2 水, 表明 TiO_2 表面带负电性, 且单位重量下纳米 TiO_2 的带电性比微米 TiO_2 的强。因为去离子水呈中性, 只有 TiO_2 表面带负电性, 才能吸附一部分水中的 H^+ , 使水呈碱性。纳米 TiO_2 的碱性强, 主要是比表面积大得多, 同重时 TiO_2 表面吸附的 H^+ 多, 带电性强主要是表面的不饱和键多造成。 TiO_2 的电荷性质和电荷密度将对表面活性剂的吸附产生影响。

2.2 Span80 在 TiO_2 的包覆工艺和观察

Span80 在超声振动作用下均能分散在 3 种溶液中, 并且随后 TiO_2 均能分散在其中。从干燥的难易程度和干燥后颗粒的搭结程度考虑, Span80+乙醇+环己烷分散液的效果最好, 且通过改变 Span80 的量, 干燥后的两种 TiO_2 颗粒皆呈分散状, 图 2 是用 SEM 观察的微米 TiO_2 表面形貌和分散状况, 包覆前后颗粒均呈分散状, 包覆后粒径变大。图 3 是两种包覆 Span80 TiO_2 的俄歇电子能谱, 图 3a 是微米 TiO_2 俄歇电子能谱, 直到 900s, 只出现碳峰而无钛和氧峰, 表明 Span80 已完全包覆在 TiO_2 表面, 且包覆层较厚; 图 3b 是纳米 TiO_2 俄歇电子能谱, 刚开始置刻蚀时, 只碳峰明显, 而钛和氧峰很不明显, 但到 90s, 3 个峰都很明显, 表明 Span80 已包覆在 TiO_2 表面, 但未完全包覆且包层很薄, 从包覆层的厚度与 Span80 分子的长度相比较, 很可能是单分子包覆。包覆厚度的差异主要还是与颗粒的比表面积和电荷密度有关。

2.3 分散性和悬浮性的观察与测定

在搅拌条件下, 未包覆的两种 TiO_2 皆能进入二甲基硅油+非离子表面活性剂 Span80+无水乙醇的溶液中; 包覆 Span80 的 TiO_2 能顺利地卷入并分散到硅油+无水乙醇的溶液中。图 4 是 Span80 包覆的微米 TiO_2 在硅油中的分散状况, 其较均匀地分散在硅油中, 形成悬浮乳液。图 5 是几种配方和不同包覆工艺处理的微米 TiO_2 10 天时的悬浮性, 结果表明表面活性剂 Span80 提高颗粒的悬浮性, 降低沉淀量, 且先包覆后分散体系悬浮效果更好, 用乙醇+Span80、乙醇+环己烷+Span80 和丙酮+环己烷+Span80 包覆的微米 TiO_2 在硅油中的分散性相差无几, 确定包覆液为乙醇+环己烷+Span80。Span80 在包覆 TiO_2 颗粒前, 与溶剂(无水酒精、无水酒精+环己烷和丙酮+环己烷)形成溶液, 由于 TiO_2 表面具有负电性, Span80 的亲水基指向 TiO_2 , 较易物理吸附于 TiO_2 表面而形成高分子保护膜(即形成表面胶团), 而分子链的亲油基伸向硅油中使其易于分散且具有一定的厚度。所以带同性电荷的 TiO_2 颗粒相互接近时, 这层粘稠的高分子膜的空间位阻效应使颗粒间的引力大为降低, 起到分散作用。此外, 包覆 TiO_2 的密度减小和 Span80 的亲油基与硅油相互作用, 都增加悬浮的稳定性即悬浮性。图 6 是颗粒直接加入和用乙醇+环己烷+Span80 处理后两种 TiO_2 颗粒在不同时间的悬浮性测定曲线, 表明未处理的 TiO_2 的悬浮性很差, 纳米 TiO_2 在溶液中的悬浮性要明显优于微米 TiO_2 , 这可能与包覆在纳米 TiO_2 的层厚薄和包覆颗粒的密度更低有关。

2.4 电流变性的测试

图 7 是几种配方的 τ -E 关系。结果表明配方 1 和配方 2 这种悬浮体几乎没有电流变效应。主要的原因是 Span80 首先被加入到硅油中, 再加入 TiO_2 搅拌时, Span80 不一定会包覆在 TiO_2

上, TiO_2 不能与硅油很好润湿, 电场不能有效使 TiO_2 极化, 此外 TiO_2 在加入前被高温干燥, 含水量较低, 也影响其极化效果[7]。

TiO_2 被非离子表面活性剂包覆后, 在相同电场下, 其屈服剪切应力得到提高, 特别是纳米 TiO_2 的电流变效应比微米 TiO_2 的高。一方面, TiO_2 被 Span80 包覆后改变了表面状态, 特别是电流变体的极化发生变化且导电性得到改善; 另一方面, 颗粒的粒径小, 在相同电场作用下更易被极化; 再者, 非离子表面活性剂愈薄, 颗粒间距愈小, 颗粒的极化效果愈好。因为在电流变液中存在固体颗粒和液体两相, 由于介电常数的差异, 因此电场分布是不均匀的, 且电场强度在成链的相邻颗粒之间最大并随介电失配的增加而增加[10]。吴文等的理论研究表明, 在介电失配较大的情况下, 颗粒间很小的空间内却储存了全部电场能量的 80—90%。因此极化时考虑颗粒之间的极化能量非常重要。由于 $\epsilon_{\text{硅油}} < \epsilon_{\text{Span80}} < \epsilon_{\text{TiO}_2}$, Span80 在颗粒之间形成了“桥”, 从而增加整体的极化能量, 但其厚薄显得极为重要。包覆太厚反而减小 TiO_2 自身的极化能力, 太少又起不到作用, 因此希望 Span80 能完全包覆 TiO_2 且又只单分子层包覆。这也是今后研究的方向之一。

3 结论

- 1) 微米和纳米 TiO_2 表面皆带负电性, 颗粒愈细小, 电荷密度愈大。
- 2) 涂覆工艺对非离子表面活性剂在表面带电颗粒的吸附有重要影响, 其亲水基朝向颗粒表面, 能有效包覆颗粒表面形成胶体微团, 且颗粒表面电荷密度愈高吸附层愈薄; 并在包覆后的干燥过程中以及随后分散在硅油中起到分散作用, 提高悬浮体系的稳定性。
- 3) 在电场作用下, 表面活性剂 Span80 在颗粒表面形成的胶团促进电流变体的极化, 极化效果取决于包覆状况和层的厚度, 且减小分散体的粒径能提高电流变体的剪切应力。

作者感谢东南大学的李凡副教授、徐爱群博士、本院何娉婷老师和薛建军副教授在实验中给予的帮助。

4 参考文献(略)

表 1 电流变液体配方

	二甲基硅油 (ml)	TiO ₂ (g)	Span80 (g)	乙醇 (g)	备注
配方 1	80	7.4	0	0	微米, 脱水
配方 2	80	7.4	0.222	0.225	微米, 脱水
配方 3	80	7.4	0.222	0.225	微米
配方 4	80	7.4	0.222	0.225	微米
配方 5	80	5.1	0.222	0.255	微米
配方 6	80	5.1	0.222	0.255	纳米

注: 配方 2 的 Span80 直接加入硅油中, 配方 3-5 是 TiO₂ 分别在乙醇+Span80、乙醇+环己烷+Span80、丙酮+环己烷+Span80 中包覆后分散在硅油中, 配方 6 是纳米 TiO₂ 在乙醇+环己烷+Span80 中包覆.

表 2 去离子水和两种粒径 TiO₂ 水混合液的 pH 值

材 料	去离子水	纳米 TiO ₂ +水	微米 TiO ₂ +水
pH 值	6.94-7.00	8.50-8.95	7.50-8.00

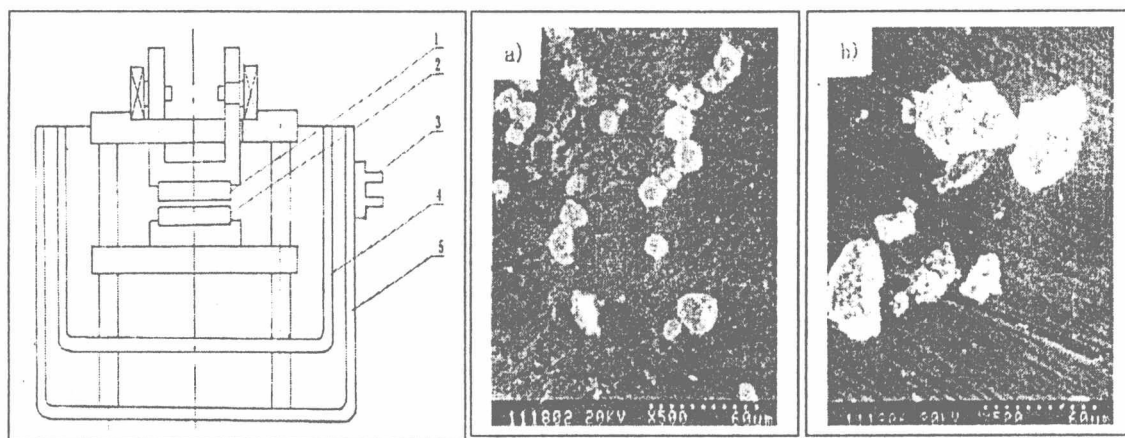


图 1 电流变测试装置示意图, 1 上极板, 2 下极板, 3 光电开关 4 储液盒, 5 水浴加热盒
图 2 微米 TiO₂ 表面形貌和分散状况, a) 包覆前, b) 包覆后, SEM

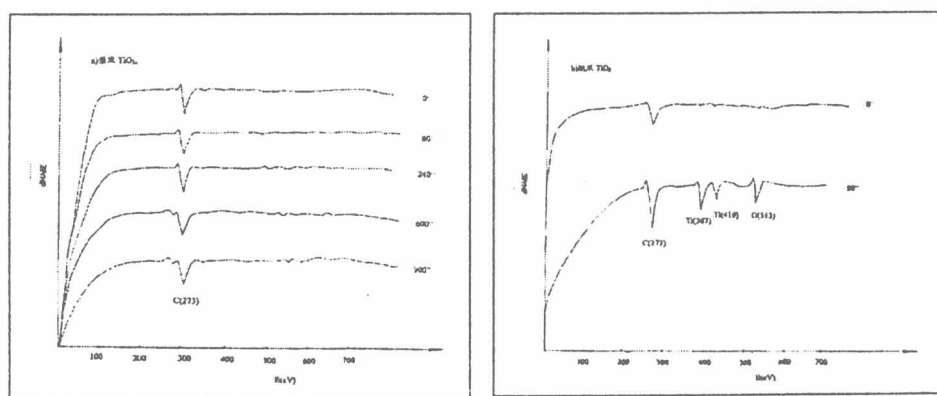


图 3 包覆 Span80 TiO₂ 的俄歇电子能谱, a) 微米 TiO₂, b) 纳米 TiO₂

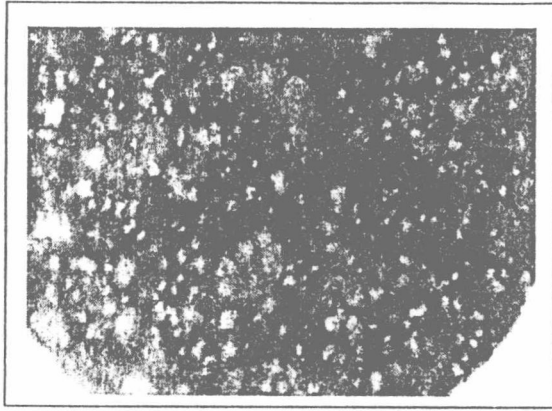


图 4. Span80 包覆的微米 TiO_2 在硅油中的分散照片

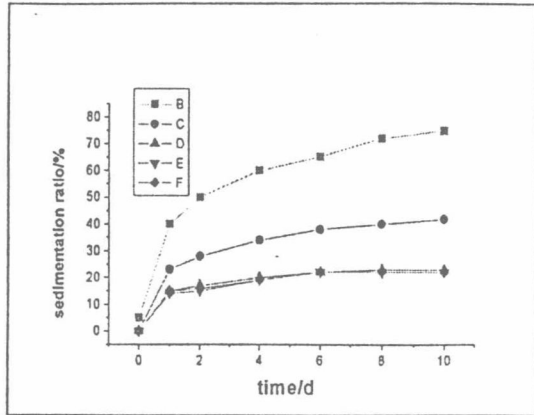


图 5 几种配方和包覆工艺处理的微米 TiO_2 悬浮性

B- TiO_2 +硅油, C-(硅油+Span80)+ TiO_2 , D-(乙醇+ Span80+ TiO_2)+ 硅油, E-(乙醇+环己烷+ Span80 TiO_2)+ 硅油, F-(丙酮+环己烷+ Span80+ TiO_2)+硅油

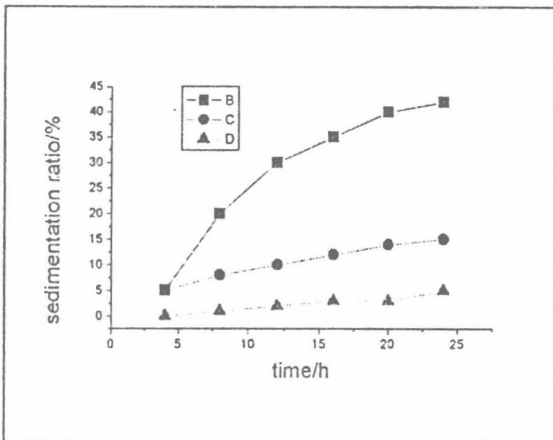


图 6 两种 TiO_2 颗粒的悬浮性与时间的关系

B-未处理(微米), E-包覆(微米), F-包覆(纳米)

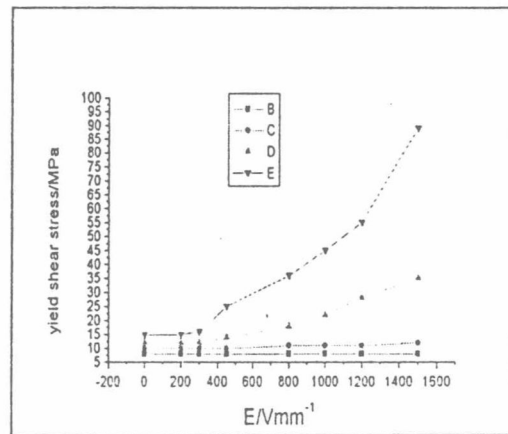


图 7 剪切屈服应力 τ 与电场 E 的关系, B-配方 1,

C-配方 2, D-包覆(微米), E-包覆(纳米)

文章编号:1005-2615(2002)03-0240-05

预处理 SiC 颗粒在 ZA-27 合金中的 分散润湿过程和界面反应模型

李子全

(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京,210016)

摘要 用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)并应用搅熔铸造工艺研究了预处理过的 SiC 颗粒在加镁 ZA-27 合金中的卷入、分散和润湿过程。在低温搅拌(470℃)时,预处理过的 SiC 颗粒首先呈较大尺寸团聚体被卷入 ZA-27 合金半固态浆料中,随后在搅拌剪切力的作用下 SiC 团聚体逐渐变小,且由于发生了存在于 SiC 表面的 SiO_2 与由于加 Mg 而降低表面能的合金液间的润湿,并在旋涡能的促进下, SiC 能呈单粒状分散在熔体中;在高温(550℃)搅拌时,由于 SiO_2 与合金液中的活性原子 Mg 和 Al 等发生界面反应,促进了 SiO_2 与合金液间的进一步润湿,随后 SiC 能与合金液发生非反应润湿的主要原因是界面反应提供了无气洁净的 SiC 表面。结合电镜观察和热力学计算及动力学分析,确认界面反应产物是尖晶石。探讨了搅拌时界面反应的过程并建立了反应润湿的模型,得出 SiC 表面的残余 SiO_2 厚度 X 与反应时间 t 成线性关系,即 $X=L-DKV_m t$ 。

关键词: 润湿;界面反应;预处理工艺;SiC/ZA-27 复合材料;反应润湿模型

中图分类号: TG111.4

文献标识码: A

引言

搅拌铸造法是制备颗粒增强锌基复合材料最常用的方法之一,但受锌铝合金液与 SiC 间润湿性差的影响,搅拌时 SiC 颗粒易成团并很难在基体中均匀分布。实验表明, SiC 通过适当的预处理并辅以合金液中添加微量元素, SiC 颗粒能分散到合金液中,并与之润湿结合^[1~3]。由于不同的 SiC 预处理工艺对应着不同的界面反应,且界面反应对两相间的润湿性有很大影响,因此两相间的润湿过程和界面反应得到重视^[1,4,5]。但目前大多数文献研究两相间的界面反应都是针对铝合金基复合材料^[1,4,5],仅有限的文献报道了搅拌过程中 SiC 粒子在锌铝合金液中的分散过程^[6]。因此很有必要对用搅拌铸造法制备颗粒增强锌基复合材料时 SiC 粒子在锌铝合金液中的分散、润湿过程和界面反应及反应模型进行系统分析研究。

本研究的主要目的是探讨预处理的 SiC 颗粒在搅拌过程中卷入锌铝合金液后的存在状态和随

后的分散和润湿过程;结合电镜观察和热力学计算探讨界面反应过程并建立反应模型。

1 试验设备和方法

在自行设计制造的机械电磁复合搅拌装置上应用搅熔铸造工艺制备 SiCp/ZA-27 合金复合材料^[3],并在不同搅拌时间液淬取样; SiC 为平均粒径为 18 μm 6H 型 α -SiC 颗粒,合金为工业 ZA-27 合金中加入 1% 的 Mg。 SiC 预处理工艺为高温焙烧后在 HF 与丙酮的混合液中球磨清洗^[2,3]。用日产 HITACHI X-650 型扫描电镜观察金相以确定颗粒的分散过程;在日产 JEM-2000EX 透射电镜上观察复合材料界面结构和界面反应产物以确定反应润湿过程。

透射电镜样品是将液淬试样用线切割机截成厚 0.2 mm 薄片,再经机械研磨抛光至约 20 μm ,冲成 $\varnothing 3$ mm 薄片,最后在 Gatan 600-TMP 型双孔离子减薄机上减薄。制备参数为:减薄电压 5 kV,电流 4 mA,表面倾角先 20°后 10°。透射电镜

收稿日期:2001-07-06;修订日期:2002-01-11

作者简介:李子全,男,教授,1964 年 2 月生。

观察时的电子束加速电压为 160 kV。

2 试验结果

在本试验条件下,经大量的试验观察发现:(1)未预处理的 SiC 不能卷入不加或加镁的 ZA-27 合金液中;(2)对于预处理的 SiC,其预热至 420~440℃ 时首先呈较大尺寸的团聚体进入 470℃ 搅拌着半固态 ZA-27 合金浆料中,并局部与之接触,团聚体表面形成合金凝固薄壳;持续搅拌团聚体尺寸逐渐变小。对于加镁的合金液,搅拌 5 min 后,液淬试样中已有分散的单颗粒存在(图 1),搅拌 25 min 后, SiC 能呈单颗粒状分散到熔体中并局部与熔体直接接触(图 2),透射电镜观察发现是 SiC 表面的 SiO_2 与合金液发生润湿(图 3);而对不加镁的合金液, SiC 几乎不能分散。当温度升至 550℃ 持续搅拌时, SiC 表面的 SiO_2 与合金液中活性原子反应, SiC 颗粒的分散性得到提高;当 SiO_2 层反应完毕时, SiC 与合金液润湿结合(图 4)。



图 1 搅拌 5 min 时成团和分散的 SiC 粒子(SEM)



图 2 搅拌 25 min 时 SiC 粒子的分布

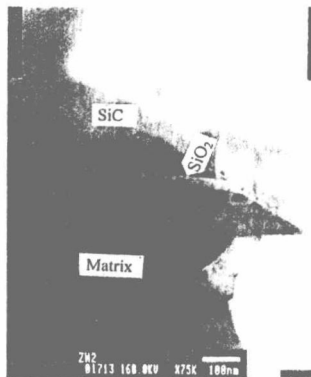


图 3 SiC/ SiO_2 /基体的界面



图 4 SiC/基体的界面

3 讨论

3.1 搅拌过程中 SiC 颗粒在 ZA-27 合金中的卷入和分散过程

未经预处理的 SiC 粒子由于会从空气中物理和化学吸附氧、水、氮等气体^[2,3],虽能卷入到 ZA-27 合金浆料中,但其表层吸附的气体将强烈阻碍其与熔体接触,形成合金液/气体/SiC 团聚体三相系统, SiC 团聚体相当于悬浮在合金液中。所以虽然成团聚态的粒子能卷入到熔体中,但在流体作用下,或被带到坩锅壁上或重新停留在旋涡表面上,液淬试样中未发现存在团聚或分散的 SiC 粒子。

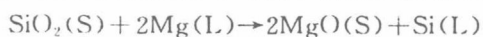
当粒子经过预处理后, SiC 表面形成一致密的 SiO_2 层,表面吸附的气体大为减少^[2,3],较低预热温度的 SiC 在一定的加料速率配合下被加入到搅拌着的半固态合金浆料中,成团粒子一经卷入, SiC 颗粒的局部很容易与合金液接触并很快在粒子团界面处形成凝固薄壳,被包裹住的粒子团滞留在熔体内,并随熔体一起流动;同时合金液通过凝固薄壳向 SiC 粒子团传热, SiC 颗粒的温度逐渐升高,

且凝固薄壳逐渐熔化变薄,在搅拌剪切力的作用下,团聚体逐渐分裂成许多尺寸更小的微团,直至SiC颗粒呈单粒状分布在合金液中。经搅拌形成的流变组织对这一过程起促进作用。首先半固态浆料的粘度比纯液相合金的高,能有效固陷SiC团聚体,阻止其漂浮;另外残余液体的温度低,容易在SiC团聚体上形成凝固壳,悬浮在合金液中的初生球形 $\alpha(\text{Al})$ 相可冲撞团聚体,加速其分裂。

在低温搅拌过程中,预处理后的SiC粒子能分散进入ZA-27合金液的主要原因是:(1)SiC表层的 SiO_2 与合金液的润湿角减小;(2)合金中加入镁降低了合金液的表面能。文[7]指出,在相同温度下,纯铜中加入1%Cr可将Cu/C接触角由原来的 120° 减低至 50° ,即合金的加入降低了合金液的表面能;(3)搅拌提供的旋涡能促进了两者的润湿,静态下增强体与合金液之间的润湿遵从杨氏方程,即 $\sigma_{sv}-\sigma_{sl}=\sigma_{lv}\cos\theta$,但增强体在搅拌过程中卷入合金液中时,外界给予的旋涡能促进并加速润湿过程,即流体动力学效应使与合金液润湿性差的增强体也能分布于合金液中。

3.2 搅拌过程中SiC与ZA-27合金的润湿过程

SiC颗粒在搅拌分散过程中,由于系统温度(170°C)相对较低,发生界面反应的可能性较小。当混合体的温度升至 550°C 保温搅拌时,单粒SiC表面的大部分区域与合金液直接接触,可能发生界面反应。在本试验条件下,界面可能发生的反应如下



$$\Delta G^\circ = -326\,570.4 + 35.42T \quad (1)$$



$$\Delta G^\circ = -719\,292.24 + 83.903T \quad (2)$$



$$\Delta G^\circ = 180\,032.4 - 20.18T \quad (3)$$



$$\Delta G^\circ = -558\,519.12 + 56.689T \quad (4)$$

究竟发生哪种反应取决于热力学和动力学条件。

根据热力学定律,反应式(3~6)能否进行可由 ΔG 判断

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT\ln J_r \quad (5)$$

式中 ΔG° 为生成物与反应物之间标准生成自由能之差,式(1~4)中的 ΔG° 是根据无机物热力学数据手册[8]中的基础数据计算而得; R 气体常数, J_r 生成物与反应物的活度商。当 ΔG° 的绝对值较大时,可直接推断反应能否进行。根据计算,试验温度范

围($460\sim 800^\circ\text{C}$)内,上述除反应式(3)的 ΔG 远大于零不能进行反应外,其他三反应均能进行,但究竟发生了哪一反应还取决于动力学条件,须根据反应产物确定。根据文[9]的报道,在铝合金中当镁的含量小于8(wt)%时, SiO_2/Al 合金界面反应产物为尖晶石,即界面反应由式(4)控制;大于8%,由式(1)控制。文[5]研究SiC表面涂覆一层 SbO 和 SnO 在Al-Mg合金中的界面反应也指出,界面产物是氧化镁还是尖晶石取决于镁的含量。本实验中,由于锌基合金中铝的活度远小于铝合金中的,并且镁的活度小于1(wt)%,并用TEM观察到复合材料存在有尖晶石(图5),并找到硅的化合物 $\text{Al}_{21}\text{FeSi}_3$ (图6),因此可以认为锌基复合材料的界面反应由式(4)控制。此外,由于发生界面发生反应,会直接影响了反应固液两相接触角的变化[9],实验结果表明界面反应促进了 SiO_2 与合金液的进一步润湿。

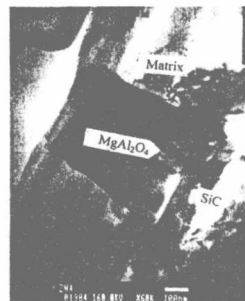


图5 界面反应产物尖晶石

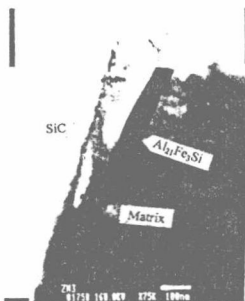


图6 硅的化合物 $\text{Al}_{21}\text{FeSi}_3$

根据流体向固体颗粒传质的理论[10],在搅拌的作用下,SiC和锌铝合金液的混合体强烈湍动,减小了颗粒表面的传质阻力,强化了传质。搅拌时的浆料处于紊流状态,颗粒受力不均将产生转动,加速颗粒表面生成物从表面分离。在本试验条件下,搅拌过程中活性原子与 SiO_2 间的化学反应是从接触界面开始的,逐渐向 SiO_2 -SiC界面推进。反应产物因合金液流动很难停留在固液界面处,反应

层的厚度可能仅限制在几个原子层内,因为 TEM 观察液淬试样只发现 SiO_2 层减薄,很难发现反应层或滞留的反应产物。从试验结果看,反应原子在边界层的扩散是反应的控制环节,可通过增加搅拌强度和高温加速反应。

当 SiC 表面的 SiO_2 全部反应后, SiC 与合金液间会发生非反应润湿。这一非反应润湿过程得以进行的根本原因是 SiC 表面是新形成的洁净表面,界面能较大,容易与合金液润湿结合;由于润湿界面无气体,减小了润湿阻力;强烈搅拌促进两相润湿。

4 界面反应模型的建立

通过分析可认为锌基复合材料制备过程中的界面反应通常应包括下列几个步骤: Mg, Al 向 SiO_2 /合金液界面扩散; Mg, Al 在 SiO_2 /合金液界面处吸附; Mg, Al 与 SiO_2 发生界面反应;反应产物从 SiO_2 /合金液界面脱附和生成物 Si 的溶解。界面反应总伴随着反应物和生成物的传输过程,由于在反应界面处铝和镁的活度不断降低,需要 Mg, Al 通过浓度边界层从邻近液相向界面扩散以维持反应;反应产物尖晶石 (MgAl_2O_4) 和硅或通过扩散溶解在锌液中,或被固液界面相对的流动带离反应区。

根据 TEM 观察和浆料流型对固液两相速度和浓度场的影响,在稳态反应时假定界面反应的模型如图 7 所示。由于合金中 Mg 的活度是反应的控制环节,因此图 7 中只给出 Mg 的活度分布示意图。

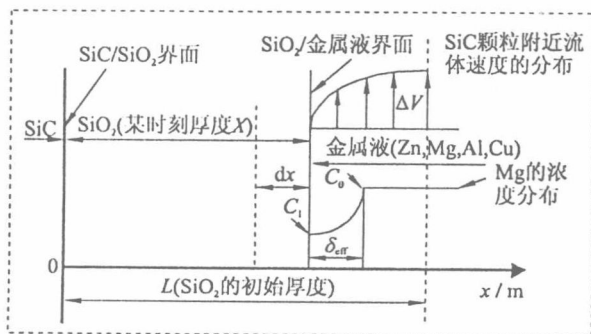


图7 SiC 颗粒表面的 SiO_2 与金属液反应的模型

假定:(1)反应的整个过程中,反应产物 MgAl_2O_4 和 Si 很快由流体带走,镁铝通过界面液膜扩散至反应界面;(2)搅拌强度保持不变;(3)温度保持不变;(4)由于粒子处于紊流流体中,设浓度的有效边界层为 δ_{eff} ;(5)通过 SiO_2 /金属液界面的

Mg 全部用于反应生成 MgAl_2O_4 ;(6)反应过程是连续的。

根据 Fick 第一定律, dt 时间通过界面 I 的 Mg 量

$$dm_{\text{Mg}} = DAKdt = DA \frac{dc}{dx} dt \approx DA \frac{C_0 - C_1}{\delta_{\text{eff}}} dt \quad (6)$$

式中: C_1 为维持反应镁的活度; C_0 为合金液中的平均活度。

此时 SiO_2 界面向 X 负方向增加 dx , 消耗的 SiO_2 的量为 $dm_{\text{Si}} = Adx/V_m$, V_m 为 SiO_2 的摩尔体积。根据反应式(6)消耗 2 摩尔的 SiO_2 只消耗 1 摩尔的 Mg, 因此消耗的 Mg 量 $dm_{\text{Mg}} = Adx/(2V_m)$ 。

$$\text{根据假定 5 有: } DAKdt = -\frac{1}{2} \frac{Adx}{V_m}$$

$$\text{得 } X = C - DKV_m t \quad (7)$$

由初始条件 $t=0, X=L$, 得 $C=L$, 得任一反应时刻残余 SiO_2 的厚度 X

$$X = L - DKV_m t \quad (8)$$

$$X=0 \text{ 时, 即 } \text{SiO}_2 \text{ 全部反应所需时间: } t = \frac{L}{DKV_m}$$

因此 SiC 表面的 SiO_2 层对 SiC 是否能进入 ZA-27 合金, 并在 SiC 颗粒分散润湿中起重要作用, 但它仅起中间过渡作用, 所以一要致密, 二要量少, 以便降低复合材料中杂质含量和缩短制备时间。

5 结 论

(1)在低温搅拌时,预处理后的 SiC 粒子因其表面状态得到改善得以团聚体形式进入搅拌着的具有流变组织的 ZA-27 合金浆料中,在持续搅拌剪切力的作用下,团聚体逐渐分裂成许多尺寸更小的微团。在合金液中加入镁和旋涡能的配合下,由于首先发生 SiO_2 与合金液之间的润湿, SiC 颗粒呈单粒状分散在熔体中。经搅拌形成的流变组织对这一过程起促进作用。高温搅拌时,界面反应促进 SiO_2 的进一步润湿,有利于颗粒的分散,反应产物是尖晶石和硅。

(2)SiC 与合金液能润湿的根本原因是其表面为因反应掉表层 SiO_2 而形成的洁净表面,界面能较大,润湿界面无气体,减小了接触角和润湿阻力。强烈搅拌促进润湿。

(3)反应原子 Mg 在边界层内的扩散是反应的控制环节。反应过程中残余 SiO_2 层的厚度 X 与搅拌时间 t 的关系为 $X = L - DKV_m t$ 。SiC 表层的

SiO₂ 层愈薄,复合材料中杂质含量愈低,制备过程就愈短。

参 考 文 献

- 1 Ribes H, Suery M, Lesperance G, *et al.* Microscopic examination of the interface region in 6061—Al/SiC composites reinforced with as-received and oxidized SiC particles[J]. *Metall Trans*, 1990, 21A(9):2489~2496
- 2 李子全, 吴炳尧. SiCp/ZA-27 复合材料 SiC 颗粒预处理工艺研究[J]. *南京大学学报(自然科学版)*, 2000, 36(4):389~484
- 3 Li Ziquan, Wu Bingyao, Zhang Shuyi. Pretreatment process of SiC particulate and fabrication technology of SiCp/ZA-27 composite [J]. *Materials Science and Technology*, 2001, 17(8):954~960
- 4 Hong S K, Tezuka H, Kamio A. Interface reaction behavior of SiC whisker reinforced aluminum alloys composites during squeeze casting[C]. In: *Proc of the 3rd Asian Foundry Congress*, Lee Z H ed, Kyongju, Korea, 1995. 90~95
- 5 Gonzalez G, Salvo L. Interfacial reaction in Al-Mg metal matrix composites reinforced with (Sn/Sb) oxide coated SiC particles[J]. *Scripta Metall et Mater*, 1995, 33(12):1969~1975
- 6 胡海明. SiCp/ZA22 复合材料组织结构、力学性能及凝固行为研究[D]:[学位论文]. 北京科学技术大学, 1995. 43~44
- 7 皮亚蒂 G 编. 复合材料进展[M]. 赵渠森, 伍临尔译. 北京: 科学出版社, 1984. 37~40
- 8 叶大伦编著. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981. 56, 73, 520, 538, 854, 1078, 1072
- 9 Kritsalis P, Drevet B. Wetting transitions in reactive metal/oxidized systems[J]. *Scripta Metallurgic et Materialia*, 1994, 30(9):1127~1132
- 10 时 钧, 汪家鼎主编. 化学工程手册(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996. 5~39

Dispersion and Wettability Process of Pretreated SiC Particles in ZA-27 Alloy and Model for Interface Reaction Wettability

Li Ziquan

(College of Material Science and Technology,
Nanjing University of Aeronautics & Astronautics Nanjing 210016, P. R. China)

Abstract The incorporation and dispersion as well as wettability processes of pretreated SiC particles in a commercial ZA-27 alloy modified by 1% Mg are studied by means of SEM, TEM and application of stirring melt alloy process. At lower stirring temperature (470 °C), the pretreated SiC particles are incorporated into the semi-solid alloy in an agglomerated style, and then the volume of the agglomerated SiC particles is gradually reduced by continuous stirring. Finally, a single SiC particle exists in the semi-solid alloy because of the wettability of SiO₂ at the SiC surface and lower surface energy melt induced by addition of a little Mg and by the promotion of stirring vortex energy. At higher temperature (550 °C), an interface reaction among SiO₂ and active Mg and Al in the melt is taken place. The further reaction promotes the wettability between SiO₂ and the melt. The main cause that SiC can be wetted by the melt is that the reaction provides a non-gas and cleaned SiC surface. One of interface reaction products, spinel, is confirmed by TEM observation and thermodynamic calculation as well as dynamic analysis. The process of the interface reaction is studied and a reaction model is suggested. A linear relationship between thickness of residual SiO₂ X and reaction time t is obtained, namely $X = L - DKV_{mt}$.

Key words: wettability; interface reaction; pretreatment process; SiC/ZA-27 composite; reaction wetting model