

超细氧化铁红粉体表面改性的研究

徐阳,张璐滢,李成威,孙源龙

(辽宁科技大学材料科学与工程学院,辽宁鞍山 114044)

[摘要] 采用聚丙烯酸钠和钛酸酯两种改性剂对超细氧化铁红粉体进行改性试验,比较改性结果,分析改性机理,同时研究了强化球磨过程中加入改性剂这种复合改性工艺对铁红粉体的改性效果。试验表明:聚丙烯酸钠和钛酸酯都可以使铁红粉体达到很好的分散效果;而复合工艺不仅可以起到良好的分散作用,还能进一步提高粉体细化的程度。

[关键词] 超细粉体;表面改性;改性剂;分散性;强化球磨

[中图分类号] TQ423.9

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0037-02

Study on Surface Modification of Ultra-fine Oxide Iron Powder

XU Yang, ZHANG Lu-ying, LI Cheng-wei, SUN Yuan-long

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 114044, China)

[Abstract] A study on surface modification of oxide iron powder with polyacrylate sodium and the titanate modifiers was carried out. The results were compared and the modified mechanism was analyzed. A compound modified method to add modifier to the oxide iron powders when intensive grinded by the planetary ball mill was conducted. The experiment indicates that the polyacrylate sodium and the titanate can both disperse the oxide iron powder notably; and the compound modified method can not only reach an excellent modification effect, but also can make the powders much finer.

[Key words] Ultra-fine powders; Surface modification; Modifier; Dispersion; Intensive ball mill

0 引言

超细粉体通常包括微米级(1~30 μm)、亚微米级(0.1~1 μm)和纳米级(1~100nm)的粉体。超细粉体由于粒度细、分布窄、质量均匀、缺陷少而具有比表面积大、表面活性强、化学反应速度快等优点,在催化、光电、磁性、力学等方面都表现出许多优异的物理、化学性能,具有很高的应用价值。但超细粉体的颗粒常处于热力学不稳定状态,极易发生团聚,使其很难发挥出优越的性能。因此,对超细粉体进行表面改性十分重要,它直接关系到超细粉体是否能够实现商业化。

超细氧化铁红粉体可应用于颜料、磁性材料、催化等领域^[1-4],本文以其作为研究对象,应用不同的改性剂和改性工艺,改善其在有机和无机介质中的分散状况。

1 试验

1.1 试验原料

试验所采用的铁红粉体来自鞍钢;改性剂为低分子量聚丙烯酸钠和 JN-2 型钛酸酯偶联剂;试剂为无水乙醇、甲苯等。

[收稿日期] 2007-03-27

[作者简介] 徐阳(1978-),女,辽宁鞍山人,讲师,硕士,从事冶金物理化学的研究。

1.2 主要试验设备

恒温磁力搅拌器、电子天平、离心机、行星式球磨机、超声波分散器、GSL-101B II 型激光颗粒分布测量仪、BT-1600 型图像颗粒分析系统、BT-1000 型粉体综合特性测试仪、日本 JSM-6480LV 扫描电子显微镜。

1.3 试验方法

1) 聚丙烯酸钠改性试验 称取 50g 氧化铁红样品,放入 200mL 锥形瓶中,配置适量的聚丙烯酸钠溶液加入其中。置于恒温磁力搅拌器上,在适当温度下加热搅拌约 30min,待改性剂在颗粒表面充分作用后,再放入超声波分散器中分散。样品经洗涤、离心沉淀、干燥、打散后留存待测。

2) 钛酸酯偶联剂改性试验 称取 50g 氧化铁红样品,将其与配置好的钛酸酯偶联剂混合,置于密闭容器中,在超声波分散器中恒温加热,使改性剂与粉体表面充分作用,离心沉淀、干燥、打散后留存待测。

3) 球磨过程中加入改性剂试验 称取 300g 氧化铁红样品,放于行星式球磨机中强化球磨。在球磨过程中分时段加入配置好的聚丙烯酸钠改性剂,以研究聚丙烯酸钠对不同粒度的铁红粉体的改性效果。

2 结果与讨论

2.1 不同改性剂改性效果的研究

如图 1 所示,未经改性处理的氧化铁红粉体多数呈团聚状

态(见图1b),粒度分析结果显示:颗粒的平均粒度较大,只有65.54%的铁红粉体粒度 $<1\mu\text{m}$ 。图2中,聚丙烯酸钠改性后的粉体明显呈分散状态,并且有98.75%的粉体粒度 $<1\mu\text{m}$ 。这是由于低分子量聚丙烯酸钠为阴离子型聚合电解质,易被悬浮的铁红粉体所吸附,从而在铁红粉体表面形成双电层,改变了电荷状态,在静电荷作用下,粉体颗粒相互排斥,这样就避免了颗粒碰撞而长大沉积;与此同时,聚丙烯酸钠分子在“铁红粒子-介质”界面上形成高分子吸附层,粒子表面只吸附聚合物的部分结构,分子的其余部分(聚合链)为分散介质溶剂化,由于聚丙烯酸根阴离子是很强的亲水基团,可以扩展到介质中起明显的稳定作用,从而使氧化铁红粉体分散开^[5-6]。因而,它适合在极性介质(如水性涂料)中氧化铁红粉体的表面改性。

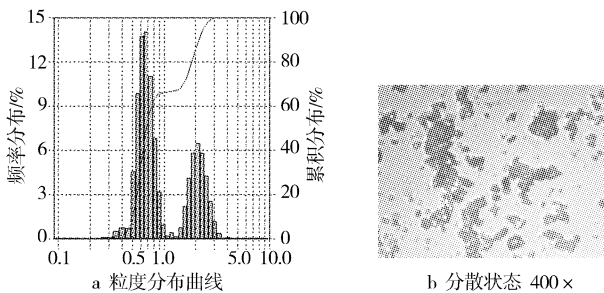


图1 未改性的氧化铁红样品的粒度分布曲线及其在颗粒图像仪下的分散状态

Figure 1 Grain-size distribution tested by laser particle size analyzer and distribution state tested by image particle analysis system of oxide iron without modification

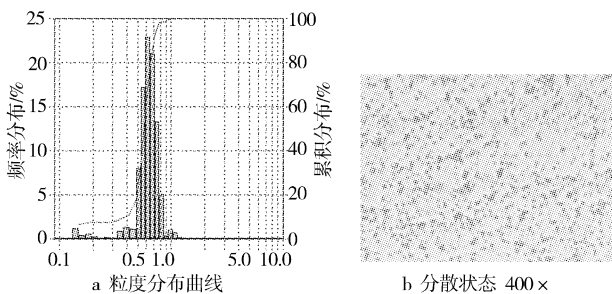


图2 聚丙烯酸钠改性后的氧化铁红样品的粒度分布曲线及其在颗粒图像仪下的分散状态

Figure 2 Grain-size distribution tested by laser particle size analyzer and distribution state tested by image particle analysis system of oxide iron modified by sodium polyacrylate

如图3所示,经过钛酸酯改性后的粉体由团聚态变为分散态,且有96.73%的粉体粒度 $<1\mu\text{m}$ 。这是因为,钛酸酯偶联剂一端亲无机基团,另一端亲有机基团,无机的铁红粉体经过偶联剂处理后,表面与偶联剂亲无机一端的化学键作用而达到有机包覆,从而与有机介质紧密地连接起来,可见,钛酸酯偶联剂增加了铁红粉体和有机介质的相容性,降低其界面的自由能,从而使粉体聚集体被有机介质所润湿和分散^[7]。因此,它适合在非极性介质(如有机溶剂或有机涂料)中铁红粉体的表面改性,在非极性介质中,钛酸酯偶联剂既解决了铁红粉体的分散性问题,又解决了极性的铁红粉体与非极性介质间的相容性问题。

表1为用粉体综合测试仪测得的改性前后的铁红粉体的休止角和分散度。休止角和分散度是粉体在干态下分散情况的重

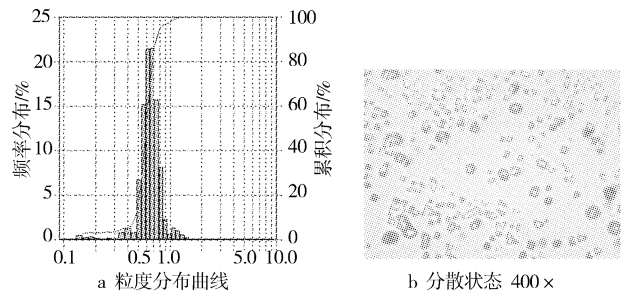


图3 钛酸酯偶联剂改性后的氧化铁红样品的粒度分布曲线及其在颗粒图像仪下的分散状态

Figure 3 Grain-size distribution tested by laser particle size analyzer and distribution state tested by image particle analysis system of oxide iron modified by titanate coupling agent

要指标。休止角是指粉体堆积层的自由表面在静止平衡状态下,与水平面形成的最大角度,可在很大程度上反映粉体流动性的好坏,休止角越小,流动性越好^[8]。如表1中所示,用两种改性剂处理后的铁红粉体的休止角都比改性前明显地减小了,这表明在干态下粉体的流动性提高了。分散度是指粉体在空气中分散的难易程度,分散度越大,粉体的分散性就越好。从表1中可以看出,改性后粉体的分散度得到大幅度的提高。综合以上两项指标,改性后铁红粉体的分散性要大大优于未改性的粉体。

表1 改性前后铁红粉体的分散度及休止角的变化

Table 1 Comparison of dispersity and angle of repose between oxide irons before and after modification

粉体类型	分散度/%	休止角/(°)
未改性的铁红粉体	1.26	52.5
聚丙烯酸钠改性后的铁红粉体	7.61	44.5
钛酸酯偶联剂改性后的铁红粉体	5.73	46.5

2.2 球磨过程中聚丙烯酸钠对铁红粉体的改性研究

行星式球磨机是利用机械力化学生产超细粉体材料的机械设备。机械力化学是固体材料在机械力作用下,固体形态、晶体结构等发生变化,并诱导物理化学变化的科学。在用行星式球磨机对粉体球磨的同时加入改性剂,可以充分利用机械力化学的作用,在进行超细粉碎的同时进行表面改性。通过球磨机中磨球之间及磨球与缸体间的相互滚撞作用,使接触钢球的粉体粒子被撞碎或磨碎,同时使混合物在球的空隙内受到高度湍动混合作用而被均匀地分散并相互包覆,从而使得表面活性减少,团聚性降低,进而促使粉碎继续深入进行下去^[9]。

由于球磨过程中,粉体不断变细,比表面积不断增大,所需要改性剂的量也就随之增大,所以,我们在球磨过程中每隔一定时间向其中加入一定量的改性剂继续球磨,并进行取样检测。图4为最终样品在SEM下的照片,从SEM照片上看,粉体分散状态良好,且粉体的粒径大大缩小了。根据照片及放大倍数可知,其粒径在 $0.1\mu\text{m}$ 左右。这说明用此种工艺改性后的粉体不仅分散情况良好,而且粒度已经可以减小到纳米级颗粒范围。

3 结论

- 1) 经过两种改性剂改性的铁红粉体,无论是在液相介质中(下转第56页)

3 结 论

以磷酸 + 氟化钾为前处理酸洗液、碱式碳酸镍为镀液主盐,在 AZ31 镁合金上成功地沉积出表面及性能良好的镍磷合金镀层。AZ31 镁合金经化学镀镍后,镀层表面状况良好,均匀致密,孔隙稀少,无明显的表面缺陷。各种性能测试表明,本试验所用的化学镀镍工艺条件以及镀液配方是适合在 AZ31 镁合金表面镀镍的。

[参 考 文 献]

- [1] 张津,章宗和. 镁合金及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 211-256
- [2] Sharma A K, Suresh M R, Bhojraj H. Electroless nickel plating on magnesium alloy[J]. *Metal Finishing*, 1998,43(3):10-18
- [3] 高福麒,高斌,高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. *表面技术*, 2004,30(1):8-10
- [4] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京:国防工业出版社,

2000. 98-175
- [5] 饶乾阳,蒙继龙,徐建. 镁合金化学镀镍-磷新工艺[J]. *新技术新工艺*,2005,3:63-67
- [6] 边凤刚,李国禄,刘金海,等. 镁合金表面处理发展现状[J]. *材料保护*,2002,35(3):1-4
- [7] Xiang Y H, Hu W B, Liu X K, et al. Initial deposition mechanism of electroless nickel plating on magnesium alloys [J]. *Trans IMF*, 2001, 79 (1):30-32
- [8] Yan H. New techniques in electroless nickel and composite plating [M]. Beijing:Industry of National Defense Press,2001. 23-78
- [9] 李瑛,余刚,刘跃龙,等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. *表面技术*,2003,32(2):1-5
- [10] 霍宏伟,李瑛,王福会. AZ91D 镁合金化学镀镍[J]. *中国腐蚀与防护学报*,2002,22(1):14-17
- [11] 单大勇,韩恩厚,柯伟. 镁合金的化学镀镍[J]. *材料热处理学报* (增刊),2001,22(10):139-140
- [12] 单大勇,周婉秋,韩恩厚,等. 镁上化学镀的方法[P]. 中国专利:02144834.5,2004-06-02
- [13] 刘新宽,向阳辉,胡文彬,等. 镁合金化学镀液的长周期使用[J]. *中国有色金属学报*,2003,13(4):1046-1050

(上接第 38 页)

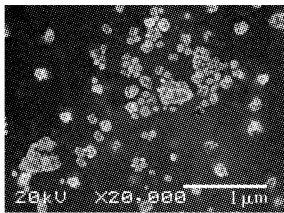


图4 复合改性后的铁红粉体的 SEM 照片

Figure 4 SEM photograph of oxide iron by compound modification

还是在干态下,其分散性能都有了大幅度的提高。

2) 聚丙烯酸钠可使超细铁红粉体在极性介质中和干态下都得到很好的分散。同时,可以采用在强化球磨过程中加入此改性剂的方法,得到改性效果良好的纳米级铁红粉体。

3) 钛酸酯偶联剂在非极性介质中对超细铁红粉体进行改性时,可以同时解决铁红粉体的分散性问题和铁红粉体与有机介质的相容性问题,使铁红粉体达到良好的分散效果。

[参 考 文 献]

- [1] 尹强,付廷明,杨毅,等. 超细粒子的表面改性研究[J]. *江苏化工*,

- 2002,30(2):33-36
- [2] 郑水林. 超微粉体加工技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005. 1-10
- [3] 郑水林,张清辉,李杨. 超细氧化铁红颜料的表面改性研究[J]. *矿冶*,2003,12(2):69-73
- [4] Witold Lojkowski, John R Blizzard. Study of grain size distribution in nanocrystalline iron oxides synthesized by hydrothermal method [A]. *Interfacial Effects and Novel Properties of Nanomaterials* [C]. Switzerland: Scitech Publications Ltd, 2003. 239-242
- [5] 张明月. 水溶性聚丙烯酸钠的合成及其应用[J]. *广州化工*, 2005,33(2):9-11
- [6] 何静,吴玉英,刘六军,等. 低分子量聚丙烯酸钠的合成及分散性能研究[J]. *北京林业大学学报*,2002, 24(5/6):216-219
- [7] 张立新. 钛酸酯偶联剂的应用[J]. *辽宁化工*,2005,34(6):268-270
- [8] 李国栋,吴伯麟. 超细粉体表面改性及其对压制成型性能的影响[J]. *现代技术陶瓷*,1998,19(1):28-30
- [9] 房永广,梁志诚,彭会清. 超细粉体材料的制备技术现状及应用形势[J]. *化工矿物与加工*,2005,34(3):34-36

(上接第 41 页)

2) C 对氢渗透阻挡层的作用大于 O 的作用。

[参 考 文 献]

- [1] 姚振宇,郝嘉琨,周长善,等. 复合膜对 316L 不锈钢氦渗透性能的影响[J]. *原子能科学技术*,2000,34(1):65-70
- [2] 王佩璇,王宇,史宝贵. 不锈钢表面沉积 SiC 作为氢渗透阻挡层的研究[J]. *金属学报*,1999,35(6):654-658

- [3] 刘庆生,秦丽娟,常英,等. CO₂ 反应法制备氢化锆表面氢渗透阻挡层的研究[J]. *表面技术*,2005,34(2):32-34
- [4] 常英,赵平. 氢化锆表面 Cr-C-O 氢渗透阻挡层 XPS 分析[J]. *表面技术*,2006,35(2):60-61,74
- [5] 秦丽娟,赵平. 氢化锆表面电镀铬制备氢渗透阻挡层研究[J]. *表面技术*,2005,20(3):25-27
- [6] 赵平,孔祥玥,邹从沛. 氢化锆表面电镀 Cr-C 氢渗透阻挡层分析[J]. *核动力工程*,2005,26(6):581-583