

文章编号: CN31-1363(2000)01-0150-05

表面改性对氮化硅浆料固含量的影响

刘学建¹, 黄莉萍¹, 古宏晨², 张兆泉¹, 符锡仁¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 华东理工大学技术化学物理研究所, 上海 200237)

摘 要: 本文通过酸洗工艺对 Si_3N_4 粉体进行了表面改性, 并研究了表面改性对粉体胶体特性及其浆料流动性的影响. 结果表明: 酸洗处理之后悬浮粒子的等电点升高, XPS 表面分析表明这是粉体表面氧化程度降低的缘故. 而且, 由于酸洗处理有效地提高了粒子的 Zeta 电位, 因而浆料的流动性明显得到改善, 其最高固含量也由 50vol.% 提高到 55vol.%, 并制备出了固含量为 53vol.% 的、适于浇注的 Si_3N_4 浆料.

关 键 词: 氮化硅; 酸洗; 表面改性; 浆料; 固含量

中图分类号: TQ 163 **文献标识码:** A

1 引言

Gelcasting^[1]、DCC^[2] 等胶态成型方法是制备高可靠性、复杂形状陶瓷部件的有效方法, 其中低粘度、高固含量陶瓷浆料的制备是胶态成型高质量坯体的关键. 目前制备陶瓷浓悬浮体的主要途径是加入分散剂的方法^[3,4], 除了必须选择合适的分散剂之外, 即使对于同一种粉料, 由于其制备工艺不同, 颗粒表面的荷电行为、分散剂的选择和效果也会有较大的差异. 因此人们一直在探索提高悬浮体固含量的新方法.

影响悬浮体固含量及其流动性的因素很多, 除了颗粒的形状、分布, 可溶性离子的种类、浓度以及介质的性质之外, 颗粒的表面特性也是一个重要的影响因素. 特别是对于 Si_3N_4 、SiC 等非氧化物陶瓷粉料来说, 后者的影响尤为突出. 本工作以 Si_3N_4 粉体为研究对象, 不考虑其它的影响因素, 通过酸洗工艺对粉体表面进行改性, 研究了表面改性对 Si_3N_4 浆料固含量的影响, 以达到制备高固含量、低粘度 Si_3N_4 浆料的目的.

2 实验

2.1 原料和浆料制备

本实验所用 Si_3N_4 粉体 (德国 Starck 粉) 平均粒径 $0.6\mu\text{m}$, 比表面积 $21.0\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. 表面改性: 首先用 $\text{pH}=2$ 的酸性水溶液洗涤 Si_3N_4 粉体, 然后用去离子水清洗, 直至洗液导电性保持恒定.

浆料制备: 将 Si_3N_4 粉体加入预先调整 $\text{pH}=11$ 的水溶液中, 机械搅拌 2h, 最终浆料 pH 值保持在 11.0 ± 0.2 范围. 实验用水为去离子水, 用 0.5M 的 HNO_3 和 25% 的 TMAH 溶液调

收稿日期: 1999-01-08, 收到修改稿日期: 1999-04-12

作者简介: 刘学建, 男, 1970 年生, 博士

节浆料 pH 值.

2.2 实验方法

Zeta 电位采用 ZETA-SIZER4(MALVERN, UK) 进行测量. 它是根据粒子光散射产生的 Doppler 位移进行测量的. 测试温度 25°C.

Si_3N_4 粉体表面的化学组成采用 X 光电子能谱进行分析. 考虑到表面荷电效应引起的静电位移, 用表面沾污碳峰 $\text{C}(1s)=284.6\text{eV}$ 作为内标校正, 确定各元素的结合能. $\text{C}(1s)$, $\text{Si}(2p)$, $\text{N}(1s)$ 和 $\text{O}(1s)$ 的原子敏感因子分别为 0.21、0.17、0.38 和 0.63^[5]. 通过扣除沾污碳引入的氧量来计算样品的含氧量.

浆料的流变特性采用 Rheometric 公司的 Rheometric Fluid Spectrometer II 流变仪进行测量. 测量装置为锥板 (锥半径 12.5 mm, 锥角 0.1 rad).

3 结果和讨论

3.1 表面改性对 Si_3N_4 粉体胶体特性的影响

Zeta 电位是反映粒子胶态行为的一个重要参数^[6]. 粒子表面荷电基团的微小变化将引起粒子 Zeta 电位的改变. Si_3N_4 在水中的胶态行为与其表面特性有关, 不同的制备工艺使 Si_3N_4 颗粒的表面特性产生较大的差异, 结果使得 Si_3N_4 粒子的等电点在 3~9 之间变化^[7].

图 1 给出了表面改性对 Si_3N_4 粉体 Zeta 电位的影响. 由图可见, 未经酸洗处理的粉体在 $\text{pH}=4.2$ 时, 粒子表面正、负电荷位密度在数量上相等, 宏观上表现为粒子表面电荷为零 (即等电点); 当 $\text{pH}<4.2$ 时, 粒子表面正电荷位密度高于负电荷位密度, 结果粒子表面显示正电性; 当 $\text{pH}>4.2$ 时, 粒子表面正电荷位密度低于负电荷位密度, 结果粒子表面显示负电性, 并且随着介质 pH 值升高, 其负电性增加, Zeta 电位升高. 经酸洗处理之后其等电点升高至 $\text{pH}=4.9$, 并且在碱性介质中, 其 Zeta 电位值有比较明显的增大. 粉体表面胶体特性的这些变化可能与酸洗前后粉体表面氧化程度的改变有关. Bergstrom^[7] 研究认为, 随着 Si_3N_4 粉体表面酸性硅醇基 $-\text{SiOH}$ 含量的升高, 粉体的等电点相应地降低. XPS 表面分析进一步证实了这一看法 (见表 1): 酸洗处理之后 Si_3N_4 粉体表面的 O/Si 值降低, N/Si 值升高, 即其表面氧化程度降低, 因此其等电点向碱性区域位移. 其表面氧化程度的降低可能是由酸洗清除了粉体表面的无定形氧化物引起的.

由于亚微米级的 Si_3N_4 粒子具有较高的表面能, 容易与空气中的氧气发生作用在粒子表面形成无定形二氧化硅层, 后者与空气中的水分相结合转化为单硅酸 $\text{Si}(\text{OH})_4$, 因此亚微米级的 Si_3N_4 粉体表面往往含有一定浓度的 $\text{Si}(\text{OH})_4$. 当 Si_3N_4 粉体加入水介质中时, 有少量的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 溶解, 水介质中溶解的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子容易在 Si_3N_4 粒子表面进行吸附, 表面吸附的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 将抑制 Si_3N_4 粉体表面的进一步溶解^[8]. 另一方面, Denny 等^[9] 研究发现溶液中极少量的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等金属杂质离子将大幅度的抑制二氧化硅的溶解. 这是由于介

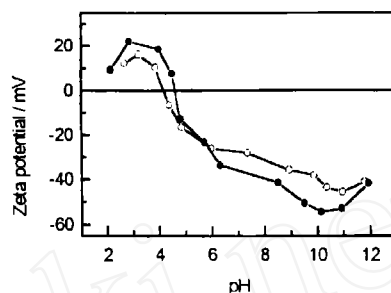
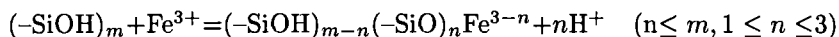


图 1 表面改性对 Si_3N_4 粉体 Zeta 电位的影响
Fig. 1 Effect of surface modification on Zeta-potential of Si_3N_4 powders

●: Acid leaching; ○: As received

质中的金属离子与粒子表面的硅醇基 $-\text{SiOH}$ 配位形成了一个复合物的缘故^[10]. 这一过程可用下式表示:



这样, 酸洗处理可以去除 Si_3N_4 粉体中的少量金属杂质离子, 从而促进粉体表面无定形二氧化硅的溶解, 降低粉体的表面氧化程度. 用等离子体发射光谱对酸洗前后 Si_3N_4 粉体所含杂质进行分析, 结果发现酸洗后 Si_3N_4 粉体中 Fe_2O_3 的含量降低了 47% (19ppm \rightarrow 10ppm), 从而证明了上述酸洗作用机理的正确性. Lewin^[11] 研究了二氧化硅经硝酸处理后的溶解性情况, 也得到了一致的结果.

表 1 XPS 表面分析结果

Table 1 XPS results showing binding energy, bind width at half maximum (FWHM) and atomic ratios: N/Si and O/Si for four powders (three reference powders also included)

Powder	Line spectrum	Binding energy/eV	FWHM	Atomic ratios	
				N/Si	O/Si
As received	Si 2p	102.1	2.3	0.95	0.16
	N 1s	397.3	2.0		
Acid leaching (pH=2)	Si 2p	101.8	2.1	0.99	0.13
	N 1s	397.6	2.0		
$\text{Si}_3\text{N}_4^{[5]}$	Si 2p	101.4~101.7			
	N 1s	397.3~397.7			
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}^{[5]}$	Si 2p	101.7~102.2			
	N 1s	397.3~397.7			
$\text{SiO}_2^{[5]}$	Si 2p	103.6~103.7			

3.2 表面改性对 Si_3N_4 浆料流动性的影响

图 2 给出了表面改性对 Si_3N_4 浆料流动性的影响. 可以看出, 经酸洗处理之后浆料的流动性明显得到改善. 前已指出, 经酸洗处理的 Si_3N_4 粉料在碱性介质中表面电荷密度升高, Zeta 电位增大, 颗粒间的静电排斥力增加, 因而浆料分散性提高, 粘度降低, 流动性增加. 另一方面, 酸洗处理对浆料流动性的影响也可以从浆料的有效体积分数 V_{eff} 进一步得到认识. 众所周知, Si_3N_4 粒子表面含有一定密度的硅醇基 $-\text{SiOH}$, 后者在水介质中往往通过氢键作用在 Si_3N_4 粒子表面形成一层不可移动的水分子层^[12]. 未经酸洗的 Si_3N_4 粉体表面含有较多的 $-\text{SiOH}$ 基团, 因而在粉体表面容易形成多水分子吸附层, 导致 V_{eff} 增大, 浆料粘度升高; 经酸洗处理的 Si_3N_4 粉体表面氧化程度降低, $-\text{SiOH}$ 基密度相对减小, 因而在粉体表面容易形成单水分子吸附层, 且能保持较好的润滑性, 结果浆料粘度较低, 流动性较好.

此外, 酸洗工艺对浆料流动性的改善作用在浆料的屈服应力上也得到了反映. 如表 2 所示, 经酸洗工艺处理的粉体浆料的屈服应力明显减小, 表明浆料内部的网络结构强度减弱, 流动性提高. 显然, 对于高固含量 Si_3N_4 浆料来说, 酸洗处理工艺对提高浆料固含量的作用尤为明显.

表 2 表面改性对浆料屈服应力的影响

Table 2 Effect of surface modification on yield stress extrapolated from flow curves of Si_3N_4 suspension

Solid loading/%	As received		Acid leaching	
	40	45	40	45
Yield stress/Pa	17	75	13	25

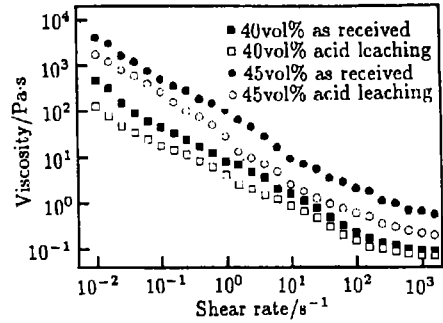


图 2 表面改性对 Si_3N_4 浆料流动性的影响
Fig. 2 Effect of surface modification on flow properties of Si_3N_4 suspensions at two different solids loading

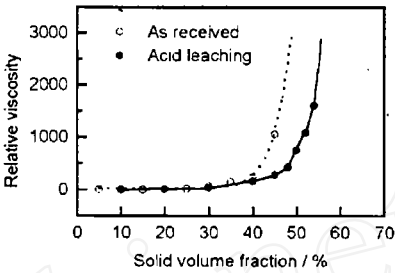


图 3 酸洗工艺对 Si_3N_4 浆料最高固含量的影响
Fig. 3 Effect of surface modification on the maximum solid loading of Si_3N_4 suspension

3.3 表面改性对 Si_3N_4 浆料最高固含量的影响

经酸洗处理的 Si_3N_4 粉料在碱性条件下 Zeta 电位增大，浆料流动性明显改善，因而可以预期酸洗工艺将有效地提高浆料的最高固相含量。图 3 给出了酸洗前后的 Si_3N_4 粉体浆料相对粘度随浆料固含量的变化关系，其中相对粘度是浆料粘度与介质粘度之比。可以发现，未经酸洗处理的 Si_3N_4 粉体浆料在固含量接近 50vol.% 时体系相对粘度迅速增加，浆料流动性骤然恶化，因而可以认为其最高固含量约为 50vol.%；与此相比，经酸洗处理之后的粉体浆料在固含量达到 50vol.% 时仍然具有很好的流动性，其最高固含量可以达到 55vol.%。并且，通过酸洗工艺对本实验所用的 Si_3N_4 粉料进行处理，已经制备出了固含量为 53vol.% 适于浇注的浆料。

4 结论

酸洗处理工艺可以有效地对 Si_3N_4 粉体进行表面改性，降低粉体表面的氧化程度，从而使 Si_3N_4 粒子等电点升高。同时，酸洗工艺能够有效地提高 Si_3N_4 粒子在碱性条件下的 Zeta 电位，因而明显改善浆料的流动性，浆料的最高固含量也由改性前的 50vol.% 提高到改性后的 55vol.%。并通过酸洗处理的方法制备出了固含量为 53vol.% 的、适于浇注的 Si_3N_4 浆料。

参考文献:

- [1] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1991, **70** (10): 1641-1649.
- [2] Gauckler L J, Graule T J. *Swiss Pat.* 02377, 1992.
- [3] Cesarano J, Aksay I A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, **71** (12): 1062-1067.
- [4] Guo L-C, Zhang Y, Uchida N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81** (3): 549-556.
- [5] Brow R K, Pantano C G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70** (1): 9-14.
- [6] Hunter R J. *Zeta Potential in Colloid Science—Principles and Applications*. New York: Academic Press, 1981.
- [7] Bergstrom L, Bostedt E. *Colloids Surf.*, 1990, **49**: 183-197.
- [8] Stober W. *Adv. Chem. Ser.*, 1967, **67**: 161-172.
- [9] Denny J J, Robson W D, Irwin D A. *Can. Med. Assoc. J.*, 1939, **40**: 213-218.
- [10] Weber W J, Jr., Stumm W. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, **27**: 237-245.
- [11] Lewin J C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1961, **21**: 182-198.
- [12] Dalton R L, Iler R K. *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**: 955-957.

Effects of Surface Modification on Solid Loading of Silicon Nitride Slurries

LIU Xue-Jian¹, HUANG Li-Ping¹, GU Hong-Chen², ZHANG Zhao-Quan¹, FU Xi-Ren¹,

(1. Shanghai Institute of Ceramic, CAS, Shanghai, 200050 China; 2 East China University of Science & Technology, Shanghai, 200237 China)

Abstract: Surface modification of Si_3N_4 particles by acid leaching and its effects on the colloidal behavior and the flow properties of Si_3N_4 aqueous slurries were investigated. The experimental results indicate that the isoelectric point of Si_3N_4 particles shifts to basic region after modification due to the decreasing of the oxidizing degree on the surface of Si_3N_4 modified. Because the Zeta potential of Si_3N_4 particles increases efficiently, the flow properties of Si_3N_4 modified slurry significantly improve and the maximum solid loading increases from 50 to 55vol.%. Moreover, the 53vol.% Si_3N_4 slurry suitable for casting was prepared.

Key words silicon nitride, acid leaching, surface modification, slurry, solid loading