

Si₃N₄ 粉体的分散及表面改性

陈桂才¹ 刘晓明² 范锦鹏²

(1 中国航天科技集团公司, 北京 100048)

(2 航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

文 摘 研究了以聚丙烯酸铵为分散剂的 Si₃N₄ 悬浮体的分散特性, 以及酸洗和热氧化两种表面改性方法对 Si₃N₄ 悬浮体的分散性和流变特性的影响。结果表明: 分散剂聚丙烯酸铵的最佳酸碱环境为 pH=9, 最佳使用含量为 0.2wt%, 酸洗可有效去除粉料中的金属杂质, 使 Si₃N₄ 粉体在悬浮体中粒径分布更集中且粒径主峰值向小粒径移动, 同时可使悬浮体的黏度降低。热氧化处理可大幅度降低 Si₃N₄ 悬浮体的黏度, 提高其流变特性。

关键词 Si₃N₄ 粉体, 分散性, 流变特性, 酸洗, 热氧化

Dispersion and Surface-Modified of Si₃N₄ Powders

Chen Guicai¹ Liu Xiaoming² Fan Jinpeng²

(1 China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100048)

(2 Science and Technology on Advanced Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The dispersion property of Si₃N₄ was studied when ammonium polyacrylate was used as dispersant. And the influences of acid leaching and thermal oxidation on aqueous dispersibility were investigated. The results indicated that the best dispersing effect could be obtained when the ratio of ammonium polyacrylate was 0.2 wt% and pH=9. After acid leaching, both the width and the value of particle diameter became smaller. The contamination of metal can be eliminated efficiently by acid leaching. After themal oxidation, the viscosity of Si₃N₄ suspension dropped significantly.

Key words Silicon nitride powders, Dispersibility, Rheological property, Acid-leaching, Thermal oxidation

0 引言

随着高马赫数导弹的发展, 天线罩所处的恶劣环境对高温透波材料提出了更苛刻的要求^[1]。Si₃N₄ 因其具备高强度、高硬度、耐高温、抗热震、耐蚀、抗氧化和适中的相对介电常数等优良的综合性能, 已成为新一代高温透波领域最具优势的候选材料之一^[2]。多孔 Si₃N₄ 陶瓷在航天透波材料(天线罩、天线窗)的研制方面取得了很大的进展。但是, 技术发展相对不成熟, 加强该方面的理论及实验研究非常必要^[3]。制备出低黏度、高固相含量、分散均匀的悬浮体是多种成型技术的关键^[4-5]。本文详细研究了分散剂用量和表面改性(酸洗和热氧化处理)对 Si₃N₄ 悬浮体的分散性和流变性的影响, 以期制备出高固相含量、低黏度、稳定的 Si₃N₄ 悬浮体。

1 实验

1.1 原料和悬浮体的制备

Si₃N₄ 粉由上海俊宇公司提供。该粉粒径分布为双峰, 主峰在约 1 μm, 在约 0.15 μm 处有一个小峰, $d_{50}=1.18 \mu\text{m}$ 。粉体的纯度大于 95wt%, 主要杂质有游离 Si2.58%、Fe0.54%、Ca0.19%、Al0.42%。

浓悬浊体制备: 将 Si₃N₄ 粉末和一定比例的分散剂分散到水中, 球磨 24 h。实验用水为去离子水, 分散剂为聚丙烯酸铵。

粉料的酸洗过程为先将粉末放入王水(体积比, 盐酸:硝酸:水=3:1:10)中加热至沸腾, 从沸腾时计时 4 h 后冷却, 待冷却后用去离子水将浆料冲洗至中性, 再用过滤装置将大部分水过滤掉, 并在 60℃ 烘干。粉料的热氧化处理在氧气气氛下 600℃ 保温 3 h。本文中各符号的意义: raw 代表初始 Si₃N₄ 粉料, W 代表酸洗, O 代表热氧化, WO 则代表酸洗后再热

氧化处理。

1.2 测试方法

Si_3N_4 粉末粒径分布采用英国 Z 2000 激光粒度仪测试;Zeta 电位采用英国 Zetasizer Nano-z Zeta 电位仪测定;悬浮液的流变性采用美国 LVDV-II+P 黏度仪测定,剪切速率 $1 \sim 120/\text{s}$ 。对粉料表面基团的研究,采用美国 Nicolet 公司 750 型傅里叶变换红外光谱仪测量粉料的漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFT)。

2 结果与讨论

2.1 悬浮体的稳定性

图 1 是 Si_3N_4 粉体及其加入分散剂后的 Zeta 电位变化曲线,可知 Si_3N_4 在水中的等电点(IEP)为 $\text{pH} = 3.7$ 。当 $\text{pH} < 3.7$ 时,粒子表面正电荷密度高于负电荷密度,显示正电性;当 $\text{pH} > 3.7$ 时,粒子表面正电荷密度低于负电荷密度,显示负电性,并且随着介质 pH 值升高,其负电性增加,Zeta 电位的绝对值最大为 47 mV。当加入聚丙烯酸铵后, Si_3N_4 的等电位点 pH 值降至 2.4 附近,Zeta 电位的绝对值最大升高至 58 mV 时,相对应的 pH 为 9。与未加分散剂的相比,加入分散剂的悬浮体 Zeta 电位的绝对值提高了约 10 mV。

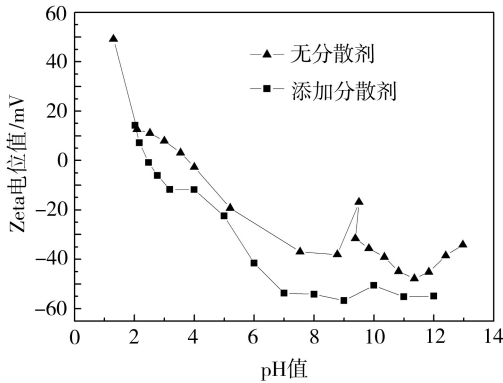


图 1 分散剂对 Si_3N_4 粉末 Zeta 电位的影响

Fig. 1 Effect of dispersant agent on Zeta potential of Si_3N_4 powders

上述结果是因为粉末表面有硅醇($\text{Si}-\text{OH}$)层。研究表明,粉体表面会覆盖一层薄的 SiO_2 层,当含 SiO_2 层的 Si_3N_4 粉体在水溶液中分散时,这层活性较高的 SiO_2 层表面会发生水解,在等电点时,会水解成稳定的不带电荷的硅醇。而硅醇具有酸碱两性且偏酸性,在 $\text{pH} < 3.7$ 处,硅醇与溶液中浓度高的 H^+ 反应(反应式为 $\text{Si}-\text{OH} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Si}-\text{OH}_2^+$),在 Si_3N_4 颗粒的表面形成阳离子团 $\text{Si}-\text{OH}_2^+$,使颗粒表面带正电,从而使颗粒的 Zeta 电位为正;溶液的酸性越强时,这种反应的程度越高,使颗粒表面带正电越多,Zeta 电位正值越大。当溶液中 pH 增至碱性时,硅醇与溶液的 OH^- 反应,其反应式可表示为 $\text{Si}-\text{OH} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{Si}-\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$,在 Si_3N_4 颗粒表面形成阴离子团 $\text{Si}-\text{O}^-$,使颗粒表面带负电,且

颗粒的 Zeta 电位负值随碱性增强而增大。因此 Si_3N_4 颗粒在碱性介质中的 Zeta 电位绝对值得到大幅度的提高。按照胶体化学理论,体系的稳定性是通过引力能和双电层斥力能的平衡来调控。分散剂的加入,改变了双电层的厚度,使颗粒间的排斥力大幅度增加,颗粒表面 Zeta 电位绝对值升高, Si_3N_4 粉体的等电点相应降低。实验表明在 $\text{pH} = 9$ 附近 Si_3N_4 悬浮粒子 Zeta 电位的绝对值最大,因此在碱性条件下有利于 Si_3N_4 粉体通过静电稳定机制分散。

2.2 分散剂含量对浆料表观黏度的影响

图 2 给出了分散剂聚丙烯酸铵的加入量对浓悬浮体黏度的影响。对固相质量分数为 50% 的浆料,未加分散剂时悬浮体的黏度非常大,流动性极差;聚丙烯酸铵为 0.2wt% 时悬浮体黏度值最低(剪切速率 $= 40.8/\text{s}$,表观黏度 $= 1.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$)。聚丙烯酸铵含量大于 0.2wt% 后,悬浮体黏度随分散剂加入量的增加而增加,这是由于当分散剂的加入过量时,粉体吸附的分散剂达到单层饱和状态,使进入液相的自由分散剂分子浓度增大,过剩的分散剂分子相互桥联形成的网络结构极大地限制了粒子的运动,从而引起浆料絮凝,导致黏度升高。

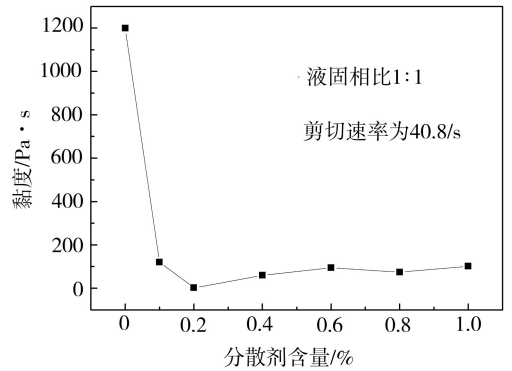


图 2 不同分散剂含量浆料的表观黏度

Fig. 2 Apparent viscosity of slurry with different content of dispersant

2.3 表面改性对流变特性的影响

图 3 给出了 Si_3N_4 粉料原始粉末和处理后的粒径测试结果。

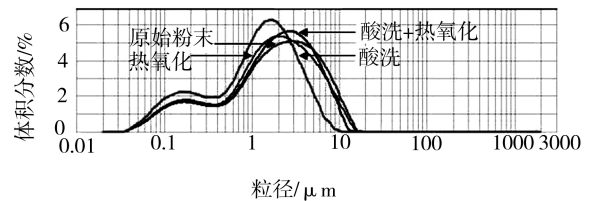


图 3 表面改性对 Si_3N_4 粒径分布的影响

Fig. 3 Effects of surface modification on particle size distribution
该粉末出厂的平均粒径指标为 $0.8 \mu\text{m}$,可看出,酸洗增强了浆料的分散性,使粒径几乎与出厂原始值

一致,说明酸洗后 Si_3N_4 颗粒在浆料中被充分的分散开,几乎消除了团聚。而原始粉末和热氧化处理的粉末,在浆料中有少量团聚,粒径主峰的位置向大粒径方向有偏移。图 4 给出了原始粉末与经过酸洗或氧化处理后粉末的流变特性对比。可以看出,酸洗和热氧化均能改善浆料的流变特性,但热氧化的效果更加显著。表面改性处理前后粉末的漫反射傅里叶变换红外光谱(DRIFT)测试结果见图 5。在以静电排斥力为稳定机理的情况下,憎水性基团与水之间的界面能升高,对浆料的固相含量和流变性不利。从图 5(a)中可看出,热氧化有效去除了粉体中的 C-H 表面官能团,该官能团是憎水基团,而酸洗没有这项功能。 Si_3N_4 颗粒在水中的荷电机理归因于其表面基团的离解反应, Si-OH 比其他表面基团更有利于粉料颗粒在水中荷负电,这可使粉料在水中的分散性能提高。从图 5(b)中可看

出,原始粉末表面含有 Si-OH 基团,热氧化处理保留了这些基团,酸洗则去除了这些基团。以上两点就是热氧化处理能大幅度改善悬浮体流变性能的原因。

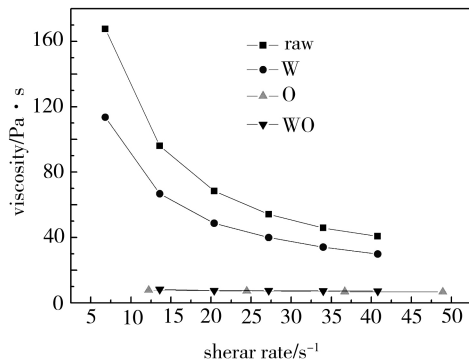


图 4 表面改性对 Si_3N_4 浆料流变特性的影响
Fig. 4 Effects of surface modification on rheological property of Si_3N_4 slurry

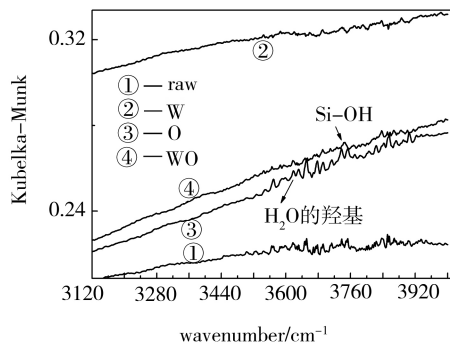
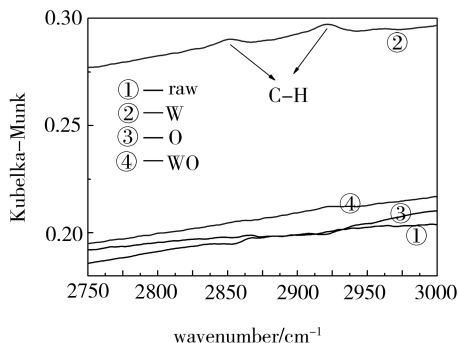


图 5 表面改性前后 Si_3N_4 粉料的 DRIFT 图谱

Fig. 5 DRIFT spectra of Si_3N_4 powders before and after surface modification

酸洗处理也可以改善浆料流变性的原因则在于原始粉料表面含有可溶性反离子 (Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 等),酸洗处理可有效的去除粉料表面的这些可溶性反离子,从而降低粉料的离子电导率,最终达到提高浆料流变性的效果。表 1 中给出了酸洗处理前后 Si_3N_4 粉体的金属含量,可看出酸洗后 Si_3N_4 粉体的金属含量显著降低。

表 1 酸洗对 Si_3N_4 粉体金属元素含量的影响

Tab.1 Effect of acid-leaching on contents of metal element wt%

粉体	K	Na	Ca	Mg	Al	Fe	Mn
raw	0.0063	0.0034	0.19	0.005	0.42	0.54	0.012
W	0.0009	0.0010	0.12	0.004	0.34	0.32	0.011

3 结论

聚丙烯酸铵分散剂对 Si_3N_4 粉体能够起到很好的分散作用,使悬浮体中 Si_3N_4 颗粒的等电位点向小 pH 移动,提高最大 Zeta 电位绝对值,它的最佳用量为 0.2wt%,最佳酸碱环境为 $\text{pH}=9$ 。酸洗和热氧化是两种有效改善 Si_3N_4 悬浮体的分散性和流变特性的表面改性处理方法。从粒径分布看,酸洗使 Si_3N_4

粉体在悬浮体中分散得更好,而从流变特性看,热氧化改善 Si_3N_4 悬浮体的流变特性的效果更显著。热氧化处理可去除 Si_3N_4 粉体表面的 C-H 憎水性基团,保留 Si-OH 亲水性基团,使 Si_3N_4 悬浮体黏度降低最明显。酸洗能够降低 Si_3N_4 粉体阳离子浓度,也可使 Si_3N_4 悬浮体黏度降低。

参考文献

- [1] 王东,刘永胜,成来飞,等. 氮化物高温透波材料及其应用研究进展[J]. 航空制造技术,2008(3):70
- [2] 齐共金,张长瑞,胡海峰,等. 陶瓷基复合材料天线罩制备工艺进展[J]. 硅酸盐学报,2005,33(5):633
- [3] 李家亮,姜洪义,牛金叶. 多孔陶瓷透波材料研究现状及进展[J]. 硅酸盐通报,2006(2):92
- [4] 代建清,黄勇. 酸洗和热氧化对氮化硅粉料表面特性与浆料流变性能的影响[J]. 无机材料学报,2008,23(1):166
- [5] 马天,代建清,何锦涛,等. 表面水解和热氧化对氮化硅粉料表面特性及分散特性的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2005,34(1):86

(编辑 李洪泉)