

热氧化处理对氮化硅粉料表面可溶性离子的影响

代建清^{1,2}, 黄勇², 戴永年¹, 杨斌¹

(1. 昆明理工大学 材料与冶金学院, 云南 昆明 650093; 2. 清华大学 材料系, 北京 100084)

摘要: 选用一种商业氮化硅粉料, 研究了可溶性高价反离子对其水中分散性能的影响, 并研究了粉料表面的几种可溶性金属离子在热氧化处理过程中的变化规律. 研究发现, 初始氮化硅粉料分散性能的限制性因素是可溶性 ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 的浓度过高所致. 一价可溶性离子 Na^+ 和 K^+ 非常稳定, 热氧化处理基本上不改变其在氮化硅颗粒表面的存在状态. 对于 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 而言, 热氧化处理显著改变了其在氮化硅颗粒表面的存在状态, 由可溶性的高价反离子变成了难溶性的氧化物. 对 Fe 元素而言, 除了变成难溶性的氧化物外, 在热氧化过程中还发生了由氮化硅粉料表面向颗粒内部的扩散.

关键词: 氮化硅粉料; 表面可溶性离子; 热氧化

中图分类号: O647. 11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X (2005) 05 - 0029 - 06

Influence of Thermal Oxidation on the Soluble Ions of Silicon Nitride Powder

DA I Jian-qing^{1,2}, HUANG Yong², DA I Yong-nian¹, YANG B in¹

(1. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: For a kind of commercial silicon nitride powder, the effect of thermal oxidation on soluble metal ions at the particles surface, as well as the contributing factor for poor aqueous dispersibility of the as-received powder, is studied in this paper. It is shown that it is the high concentration of soluble ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) that deteriorates the aqueous dispersibility of the as-received powder. The state of soluble univalent ions of Na^+ and K^+ is very stable and almost unaffected by thermal oxidation treatment. For Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{3+} , however, transitions from the soluble high valence counter-ions to insoluble oxide species are completed through thermal oxidation. In addition to formation of insoluble species, diffusion of Fe^{3+} from particle surface into the bulk of silicon nitride powder is also found after thermal oxidation treatment.

Key words: silicon nitride powder; surface soluble ions; thermal oxidation

0 引言

氮化硅陶瓷具有优异的物理力学性能, 是高温结构陶瓷中最引人注目的材料之一. 其高温性能的优劣, 在很大程度上取决于晶界玻璃相的组分、性能及其含量^[1~3]. 氮化硅粉料表面的富氧层在烧结过程中和烧结助剂反应形成液相并以晶界相的形式存在于烧结体中, 因此对氮化硅陶瓷的力学性能, 尤其是高温性能有很大的影响. 除了合适的烧结助剂的种类和含量^[4~6]外, 氮化硅粉料表面合适的氧含量, 可使其烧结体晶界相具有更高的耐火度, 从而改善氮化硅陶瓷的高温力学性能^[7~11]. 研究还发现, 氮化硅粉料表面的氧含量, 只有通过热氧化方式调整才能达到改善烧结体高温性能的目的^[7, 8].

为克服成本高、可靠性低等目前限制结构陶瓷应用的困难, 近年来提出的原位凝固胶态成型工艺, 如 DCC 和 GeI-casting^[12, 13], 是解决这些问题的一种有效途径. 低粘度、高固相含量浓悬浮体的制备, 是该工

收稿日期: 2004 - 09 - 06 基金项目: 国家重点资助项目“863”(项目编号: 863 - 715 - 06 - 0100)和“973”(项目编号: G2000067204).

第一作者简介: 代建清 (1972. 10 ~), 男, 博士, 教授. 主要研究方向: 材料制备科学. E-mail: djq@tsinghua.org.cn

艺的前提和关键.陶瓷粉料中的可溶性离子是影响其水基浓悬浮体固相含量的关键因素之一,应该尽量去除粉料中的可溶性高价反离子并调节其离子电导率常数为合适值^[14, 15].以前的研究发现^[16, 17],热氧化处理可以显著降低氮化硅粉料的离子电导率和可溶性高价反离子的浓度.但热氧化处理对不同可溶性离子(重要的是可溶性金属阳离子)的作用是否相同,以及高价可溶性反离子浓度降低的具体机理并不清楚.

氮化硅粉料的热氧化处理不仅影响烧结体的高温力学性能,而且可以显著降低粉料中的可溶性高价反离子和离子电导率,从而有利于提高氮化硅水基浓悬浮体的固相含量.因此,研究可溶性反离子在热氧化处理过程中的变化规律非常必要.文中选用一种商业氮化硅粉料,研究了可溶性高价反离子对其水中分散性能的影响,并研究了粉料表面的几种可溶性金属离子在热氧化处理过程中的变化规律.

1 实验原料及实验方法

实验所用的 Si_3N_4 粉料由北京方大高技术陶瓷有限公司生产(记为 FD1),其生产工艺为硅粉直接氮化法,氮化后的产物以自来水为介质,经振磨粉碎,然后离心脱水,并烘干而得,未进一步去除粉料中的杂质.该粉料的粒度分布和粉体特性分别如图 1 和表 1 所示.实验所用的 NaCl , KCl , CaCl_2 , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试剂都是分析纯级(北京化工厂).实验所用的分散剂是 10% 的四甲基氢氧化铵

$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ 水溶液(简记为 TMAH,北京化工厂生产).用高纯去离子水(约 18×10^6)作为氮化硅浓悬浮体的悬浮介质.在悬浮体的制备过程中,保持浆料的 pH 值为 11.5 ± 0.1 .浆料球磨 24 h 后用成都仪器厂生产的 NSX-11 型旋转粘度计测量其表观粘度.

为研究氮化硅粉料中的可溶性离子,在 20 mL 高纯去离子水中加入 5 g 氮化硅粉料,强烈搅拌 30 min,然后离心(3000 r/min \times 10 min),对上层清液进行离子电导率和离子色谱的测量.所用电导仪是上海雷磁仪器厂生产的 DDS-11A 型数字电

导仪,所用离子色谱仪是日本岛津公司(SHMADZU)生产的 HC-6A 型离子色谱仪.为研究氮化硅粉料的热氧化过程中,不同的可溶性金属离子在颗粒表面的变化规律,分别将 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 以及 Fe^{3+} 离子以氯盐的形式掺入氮化硅粉料中.掺入量如下:对于一价的 Na^+ 和 K^+ 离子,按照 100 氮化硅粉中加入 0.026 mol 的比例;对于二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子,其加入比例为 100 氮化硅粉中 0.013 mol;对于三价的 Fe^{3+} 离子,则按照 100 氮化硅粉中 0.008 5 mol 的比例加入(保证初始的离子电导率相同).为研究热氧化过程中可溶性高价反离子在氮化硅粉料表面的变化机理,将 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 Fe^{3+} 离子以氯盐的形式同时掺入氮化硅粉料中.为保证氮化硅粉料表面可溶性金属离子总的浓度不至于太高,每一种金属离子的掺入量是单独加入时的 1/4.金属离子掺入氮化硅粉料中的步骤如下:将氮化硅粉料和相应数量的金属氯盐加入到去离子水中($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 100 \text{ g} / 100 \text{ mL}$),加入少许氧化铝磨球,球磨 8 h 后,在 100 烘干备用.

氮化硅粉料的热氧化处理制度是在空气气氛下保温 600 \times 6 h 所用加热炉是普通的马弗炉,粉料层厚度约为 10 mm.用 X 射线光电子能谱(XPS)研究氮化硅粉料表面的金属离子在热氧化处理前后的变化情况.所用仪器是美国 P-E 公司生产的 PHI-5300ESCA 型 X 射线光电子能谱仪,分辨率为 0.8 eV,可通过原位氦离子刻蚀进行元素组成的深度分析.

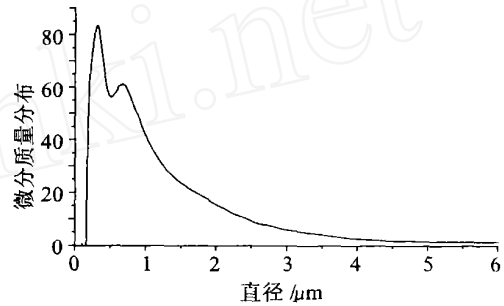


图1 氮化硅初始粉料的粒度分布
Fig.1 Particle size distribution of the as-received silicon nitride powders

表 1 初始氮化硅粉料的化学组成和比表面积

粉料	化学组成 / %							比表面积 / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
	Si	N	O	Fe	Al	Ca	Cl	
FD1	48.4	37.3	6.4	0.58	0.78	0.27	0.14	12.4

注:表中粉料的化学组成用 X 射线荧光分析(XRF)以无标样法测定;粉料的比表面积用 BET 法测定.

2 实验结果和讨论

2.1 热氧化处理对氮化硅粉料可溶性离子和分散性能的影响

表 2 所示为 FD1 氮化硅粉料热氧化处理前后的离子电导率和可溶性离子浓度.由表 2 可见,初始氮化硅粉料的离子电导率很高;可溶性离子的浓度,尤其是高

表 2 热氧化处理前后 FD1 粉料的离子电导率和可溶性反离子浓度
Tab 2 Ion conductivity and concentration of soluble counter-ions for supernatants of the silicon nitride powders before and after thermal oxidation treatment

	离子电导率 /mS · cm ⁻¹	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺
		/mmol · L ⁻¹			
热氧化处理前	0.716	1.57	0.50	0.81	0.68
热氧化处理后	0.015	0.16	0.02	0.03	0.61

价反离子 (Ca²⁺ +Mg²⁺) 的浓度很高.热氧化处理后,粉料的离子电导率大为降低;可溶性离子的浓度也有不同程度的降低.粉料中可溶性的 Ca²⁺,Mg²⁺以及 NH₄⁺ 离子的浓度显著降低,但可溶性 Na⁺ 离子的浓度变化不明显.易挥发性的 NH₄⁺ 在热氧化处理过程中变成氨气从氮化硅颗粒表面脱附,使其浓度降低.粉料中的 Ca²⁺和 Mg²⁺不可能在热氧化过程中生成易挥发性物质脱离氮化硅粉料颗粒的表面,其浓度的降低只可能是生成不溶性的化合物或由表面扩散进入颗粒内部所引起.

氮化硅粉料热氧化处理前后,其固相体积分数 40%浆料的流变特性如图 2 所示.图中 FD1 - raw 表示初始粉料,FD1 - O 代表热氧化后的粉料.由图 2 可见,初始粉料的分散性能很差,不仅浆料的固相含量(固相体积分数 40%)达不到凝胶注模成型工艺的要求(不低于 50%体积分数),而且其表观粘度已经高于原位凝固胶态成型所要求的上限(1Pa · s).显然原始粉料不经改性处理,无法制备低粘度的浓悬浮体.热氧化处理后,氮化硅粉料的分散性能大为提高,40%体积分数浆料的流变行为

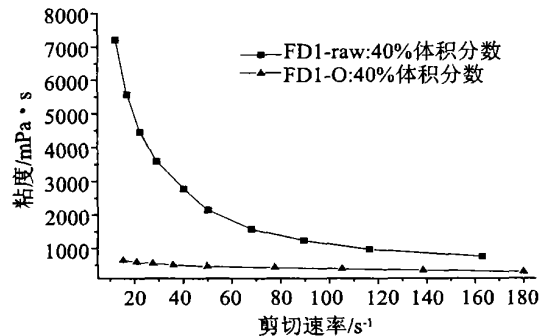


图 2 氮化硅粉料热氧化前后的 40% 体积分数浆料的流变特性
Fig.2 Rheological properties of 40 Vol/L aqueous suspensions for silicon nitride powders before and after thermal oxidation treatment

开始接近于牛顿型.通过离子色谱分析和漫反射傅立叶换红外光谱(DRIFT)^[17~19]可知,FD1 初始粉料水基悬浮体固相含量的限制性因素是可溶性高价反离子的浓度太高.通过酸洗和后续热氧化处理,去除粉料中可溶性的高价反离子并在颗粒表面形成富氧层,在粘度小于 600 mPa · s 的条件下,可将 FD1 粉料悬浮体的固相含量提高到 50% 体积分数.

2.2 热氧化处理对不同可溶性反离子电导率的影响

表 3 所示为掺入金属离子后,FD1 氮化硅粉料在热氧化处理前后的离子电导率.由表 3 可见,对于一价金属离子 Na⁺和 K⁺而言,热氧化处理前后 FD1 粉料的离子电导率的变化很小,说明这两种可溶性

表 3 掺杂后的 FD1 粉料热氧化处理前后的离子电导率 (mS · cm⁻¹)

Tab 3 Ion conductivity for supernatants of the doped silicon nitride powders before and after thermal oxidation treatment

	FD1 - Na	FD1 - K	FD1 - Ca	FD1 - Mg	FD1 - Fe
热氧化处理前	7.55	7.43	5.73	5.34	5.65
热氧化处理后	7.39	6.93	2.20	0.664	0.176

的一价金属离子非常稳定,热氧化处理基本上不改变其在氮化硅粉料表面存在状态,仍然以可溶性离子的形式存在.对掺入 Ca²⁺,Mg²⁺以及 Fe³⁺ 离子的 FD1 粉料,离子电导率在热氧化处理后显著下降,其中掺 Fe³⁺ 的粉料离子电导率下降幅度最大,掺 Mg²⁺ 的氮化硅粉料次之,而掺入 Ca²⁺ 的 FD1 粉料离子电导率下降的幅度相对较小.掺入 Ca²⁺,Mg²⁺和 Fe³⁺ 的氮化硅粉料的离子电导率在热氧化处理后显著下降,说明

了这3种可溶性高价反离子在氮化硅颗粒表面的存在状态发生了显著的改变,变成了不可溶性的物质.离子电导率下降幅度的差别,则反映了这三种可溶性高价反离子在氮化硅粉料表面的稳定性有所不同.

2.3 可溶性高价反离子热氧化处理前后的 XPS分析

图3所示为FD1氮化硅原始粉料的XPS谱图($\text{Cl}1s$ 作内标,其结合能为284.6 eV).研究已经确认,FD1初始粉料分散性能很差的主要原因是可溶性高价反离子($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)的浓度太高,但其整体XPS谱图3a中却检测不出Ca和Mg的存在.这一结果说明,尽管可溶性高价反离子($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$)的浓度已经超过了氮化硅水基浓悬浮体制备所允许的范围,但其含量仍然低于XPS检测的下限.这意味着,对于水基浓悬浮体的制备而言,XPS可能不适于检测氮化硅粉料表面的可溶性金属离子(尤其是可溶性高价反离子).图3b为FD1初始氮化硅粉料的 $\text{O}1s$ 结合能的XPS谱,可见初始氮化硅粉料中 $\text{O}1s$ 的结合能约为532.5 eV,其对称的峰形说明O仅以一种键合状态存在.

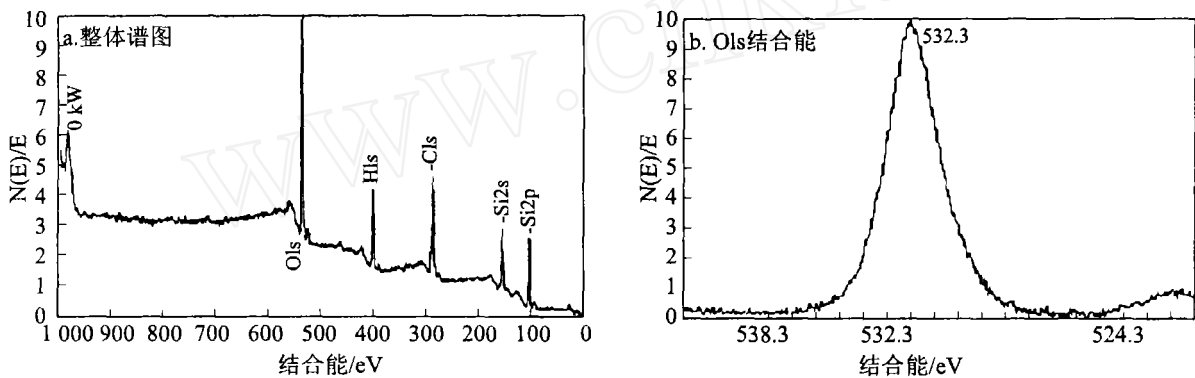


图3 初始氮化硅粉料的XPS能谱

Fig.3 X-ray photoelectron spectra of the as-received silicon nitride powder

图4所示为掺入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 Fe^{3+} 离子之后的FD1粉料(热氧化处理前)的XPS电子结合能谱图.由图4a可以看出,氮化硅粉料的整体XPS谱上出现了 $\text{Fe}2p$ 电子和 $\text{Ca}2p$ 的电子的结合能峰,以及Mg KLL的俄歇电子峰,同时也有 $\text{Cl}2p$ 电子引起的结合能峰,这些峰的产生是由于Fe、Mg和Ca离子以金属氢盐的形式加入引起的.由图4b中 $\text{O}1s$ 的电子结合能可以看出,掺入Fe、Mg和Ca离子后的氮化硅粉料在热氧化处理前, $\text{O}1s$ 的结合能数值以及峰形的对称性没有改变,说明O的键合状态在掺杂后没有改变.

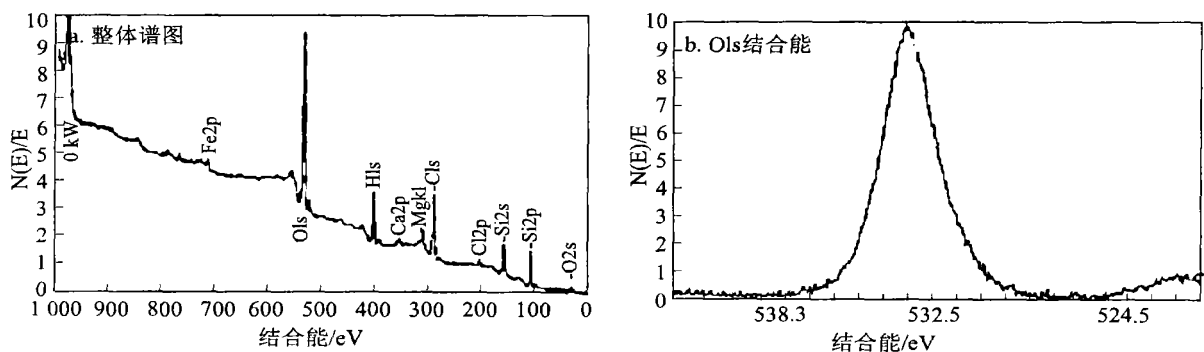


图4 掺 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 的FD1粉热氧化前的XPS能谱

Fig.4 X-ray photoelectron spectra of the Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+} doped Si_3N_4 powders before thermal oxidation

图5所示为掺Ca、Mg和Fe离子的FD1粉料在热氧化处理后的XPS结合能谱.由图5a可见,热氧化处理后 $\text{Ca}2p$ 和Mg KLL的峰仍然存在,而 $\text{Fe}2p$ 和 $\text{Cl}2p$ 的电子结合能峰基本消失.由图5b可以看出,热氧化处理后 $\text{O}1s$ 电子的结合能的峰形显著展宽,并且原来对称的峰形已变得明显的不对称,在约527.8 eV和529.8 eV的位置出现了两个肩峰.这两个肩峰的出现说明O在氮化硅表面的键合状态发生了变化,结合粉

料离子电导率的降低和可溶性高价反离子浓度的减少可以知道, 这两个伴峰对应于 Ca, Mg 和 Fe 的氧化物的 O1s 的电子结合能. 热氧化处理过程中, 氮化硅粉料的表面基团会发生缩合反应, 产物以 H₂O, NH₃ 等气体形式从颗粒表面脱附排出, Cl 也可以在这一过程中参与反应并以 HCl 气体的形式从氮化硅粉料表面脱附. 然而对于 Fe 离子而言, 不可能以气体产物的形式从氮化硅颗粒表面脱附消失, 其 Fe2p 电子结合能峰的消失只能是 Fe 从氮化硅颗粒表面扩散进入颗粒内部所致.

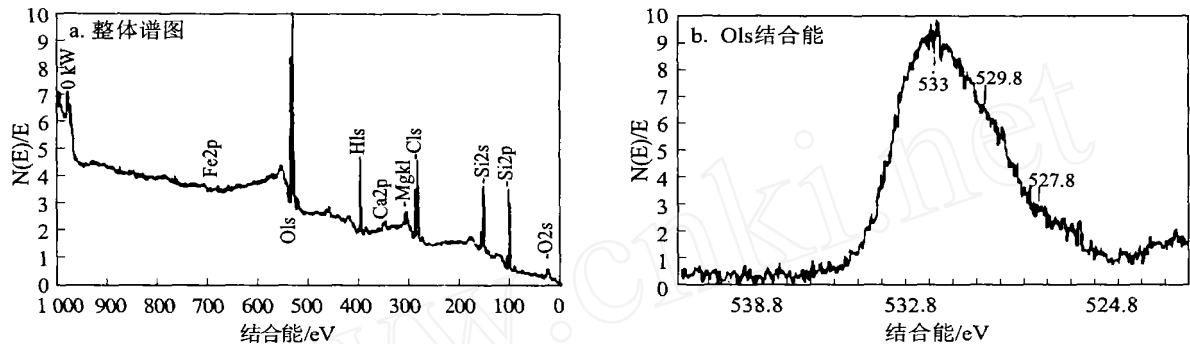


图5 掺Ca²⁺, Mg²⁺和Fe³⁺的FD1粉热氧化后的XPS能谱

Fig.5 X-ray photoelectron spectra of the Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺ doped Si₃N₄ powders after thermal oxidation

图 6 所示为掺杂并且热氧化后的氮化硅粉料, 原位氩离子溅射 2 min 后的 XPS 能谱. 由图 6a 可见, 溅射后 Fe2p 的电子结合能的峰又重新出现, 这充分证明了在热氧化处理过程中 Fe 从氮化硅颗粒表面向颗粒内部发生了扩散. 另外, 由图 6b 还可看出, 溅射后的 O1s 在 529.8 eV 处的肩峰明显增强, 而 527.8 eV 处的肩峰则减弱, 这说明了 Fe 的氧化物对应的 O1s 结合能约为 529.8 eV, 而 Ca 和 Mg 的氧化物中 O1s 的结合能则是 527.8 eV.

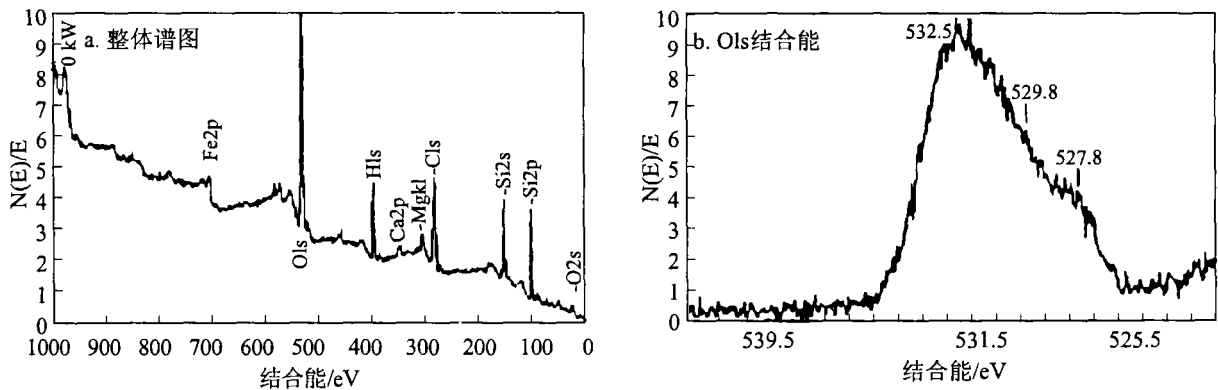


图6 掺Ca²⁺, Mg²⁺和Fe³⁺的FD1粉热氧化后氩离子溅射2 min 的XPS能谱

Fig.6 XPS results of the Ca²⁺, Mg²⁺ and Fe³⁺ doped Si₃N₄ powders after thermal oxidation (spluttered 2min by argon ion-beam)

3 结论

FD1 氮化硅初始粉料的离子电导率很高, 其分散性能的限制性因素是可溶性 (Ca²⁺ + Mg²⁺) 的浓度过高所致. 一价可溶性离子 Na⁺ 和 K⁺ 非常稳定, 热氧化处理基本上不改变其在氮化硅颗粒表面的存在状态. 对于 Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Fe³⁺ 而言, 热氧化处理显著改变了它们在氮化硅颗粒表面的存在状态, 由可溶性的高价反离子变成了不溶性的化合物. XPS 的研究进一步表明, 热氧化处理使 Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Fe³⁺ 可溶性离子变成了溶解度很小的氧化物, 从而降低了粉料的离子电导率和可溶性高价反离子的浓度. 除了变成难溶性的氧化物外, Fe 元素在热氧化过程中还发生了由氮化硅粉料表面向颗粒内部的扩散.

参考文献:

- [1] Hoffmann M J. High - Temperature Properties of Si_3N_4 Ceramics [J]. MRS Bull, 1995, 13(2): 28 ~ 32
- [2] Tanka I, Igashira K, Kleebe H J, et al High - Temperature Strength of Fluorine - Doped Silicon Nitride [J]. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (1): 275 ~ 277.
- [3] Pezzotti G, Nishida T, Kleebe H J. Effect of Interface Chemistry on the Mechanical Properties of Si_3N_4 - Matrix Composite [J]. J Mater Sci, 1999, 34: 1667 ~ 1680.
- [4] 邬凤英,庄汉锐,马利泰,等. 添加稀土氧化物的气压烧结氮化硅 [J]. 无机材料学报, 1994, 9 (3): 303 ~ 308
- [5] 陈源,黄丽萍,孙兴伟,等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷高温性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25 (2): 183 ~ 187.
- [6] 庄汉锐,华道权,许素英,等. 反应烧结氮化硅的热压 [J]. 无机材料学报, 1991, 6 (3): 315 ~ 319.
- [7] Natansohn S, Pasto A E, Rourke W J. Effects of Powder Surface Modification on the Properties of Silicon Nitride Ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1993, 76(9): 2273 ~ 2284.
- [8] Pasto A E, Natansohn S Development of Improved Processing Methods for High Reliability Structural Ceramics for Advanced Heat Engines [A]. ORNL/sub/89 - SD548/1 (Avail NTIS), 1992
- [9] Yamada T, Kanetsuki Y, Fueda K Effect of Powder Characteristics on Sintering Behavior of Silicon nitride [J]. Key Eng Mater, 1994, (89 ~ 91): 177 ~ 180.
- [10] 代建清. 氮化硅粉料的表面特性对水基浓悬浮体制备和烧结体性能的影响之研究 (博士学位论文) [D]. 北京:清华大学材料科学与工程系, 2001.
- [11] Dai J Q, Huang Y. Effect of Powder Surface Oxygen Content on Intergranular Chemistry and Mechanical Properties of GPS Silicon Nitride Ceramics [J]. J. Euro Ceram Soc, 2003, 23(6): 985 ~ 990.
- [12] Omatete O O, Janney M A, Strehlow R A. Gelcasting - a New Ceramic Process [J]. Am Ceram Soc Bull, 1991, 70 (10): 1641 ~ 1649.
- [13] Graule T J, Baader F H, Gauckler T J. Shaping of Ceramic Green Compacts Direct from Suspensions by Enzyme Catalyzed Reactions [J]. Ceram Int, 1994, 20(7): 317 ~ 321.
- [14] 杨金龙. 陶瓷胶态成型工艺及其原位凝固机制的研究 (博士学位论文) [D]. 北京:清华大学材料科学与工程系, 1996
- [15] 杨金龙,谢志鹏,黄勇,等. Si_3N_4 陶瓷粉体中可溶性离子对悬浮体固相含量的影响 [J]. 硅酸盐学报, 1997, 25 (6): 679 ~ 686
- [16] 汤强. 氮化硅陶瓷凝胶注模成型工艺的研究 (硕士学位论文) [D]. 北京:清华大学材料科学与工程系, 1998
- [17] Dai J Q, Huang Y, Xie Z P, et al The Effect of Acid - Cleaning and Calcination on Rheological Properties of Concentrated Aqueous Suspensions of Si_3N_4 powder [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(2): 293 ~ 298.
- [18] 代建清,黄勇,谢志鹏,等. 高固相含量氮化硅水基浓悬浮体制备的研究 [J]. 材料导报专辑, 2000, 14 (10): 89 ~ 91.
- [19] 戴永年,杨斌,马文会,等. 有色金属真空冶金进展 [J]. 昆明理工大学学报, 2004, 29(4): 1 ~ 4.