

预处理对共沉淀 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的影响

叶超超, 姜岩, 茹红强, 岳新艳, 王伟

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 利用 FTIR、SEM、TEM 等手段, 研究了预处理对 Si_3N_4 粉体表面基团、Zeta 电位以及共沉淀法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体形貌的影响。结果表明: Si_3N_4 粉体通过酸洗+950 °C 预氧化处理后, 可以在粉体表面形成硅氧烷 (Si-O-Si) 基团, 硅氧烷基团在强碱环境下水解为硅烷醇 (Si-OH) 基团, 所得基团有利于吸附 Al^{3+} 和 Y^{3+} 离子; 预处理使粉体的等电点向左偏移, 当酸洗+950 °C 预氧化处理后, 粉体的 $\text{pH}_{\text{IEP}} < 2$, 粉体 Zeta 电位在 $\text{pH}=9$ 时达到 -65 mV; 酸洗+950 °C 预氧化处理后共沉淀粉体经过 950 °C 煅烧可以制备出 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体, 其中复合粉体中 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的颗粒尺寸在 20 ~100 nm。

关键词: 酸洗; 预氧化; 氮化硅; 共沉淀

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-298-04

氮化硅陶瓷通常采用添加烧结助剂, 以去离子水或无水乙醇作为溶剂进行球磨混料^[1]。这种混料方式简单方便, 但是也存在球磨混料不均的现象, 导致烧结成形后局部玻璃相较多^[2,3], 难以获得优异的力学性能, 所以通过其它混料方法提高分散性是制备优异氮化硅陶瓷的重要途径之一。目前在制备 YAG 陶瓷中, 王小东^[2]利用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀法制备出前驱体, 通过煅烧得到 YAG 陶瓷; 而在 SiC 液相烧结过程中, Guicciardi^[4]采用共沉淀法制备出 Al_2O_3 和 Y_2O_3 作为液相烧结助剂, 杨氏模量为 405 GPa, 维氏硬度达到 23.2 GPa。如能将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 共沉淀于 Si_3N_4 粉体表面, 实现烧结助剂与 Si_3N_4 粉体原子级别的混合, 将解决氮化硅陶瓷混料的均匀性问题, 但由于 Si_3N_4 粉体容易水解, 在共沉淀过程中 Si_3N_4 粉体的表面特性对水解具有重要的影响, 然而目前这方面的报道还很少。

本实验拟通过研究氮化硅粉体的表面预处理和共沉淀法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的过程, 实现 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 均匀混合。研究工作将为制备高性能 Si_3N_4 陶瓷材料提供重要的参考价值和实际指导。

1 实验

本研究选用了商业 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉料 (福建美士邦精细陶瓷科技有限公司, 粉体粒径为 0.5 μm); $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度 99.9%, 上海阿拉丁有限公司); 去离子水为共沉淀分散介质。

首先对 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉料的表面进行酸洗处理, 采用

5% HCl 溶液球磨 24 h 清除粉体表面带有的氧化物、金属离子或者游离的 NH_4^+ 。经酸洗处理的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体分别在温度 850、950 和 1050 °C 对 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 进行预氧化处理 3 h。将表面预处理后的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉料加入到去离子水中搅拌, 配置固含量为 4% 的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 浆料, 利用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%) 调整浆料的 $\text{pH}=10$; 利用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按 $\text{Al}(\text{mol}):\text{Y}(\text{mol})=5:3$ 配比成前驱体溶液, 以 0.8 mL/min 滴定速率将前驱体溶液滴定到 Si_3N_4 浆料中, 然后在水浴 40 °C 保温 3 h 之后进行离心过滤、90 °C 烘干和 950 °C 煅烧 4 h, 得到共沉淀复合粉体。

采用傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR, 美国 Nicolet IS5 型号, 仪器分辨率为 4 cm^{-1}) 分析粉体表面基团; 采用 Zeta 电位仪 (美国 DT1202 型号) 测试粉体间静电力; Hitach S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 对粉体进行微观形貌表征; 日本电子公司 (JEOL) 的 JEM-2100F 透射电子显微镜通过明场像得到样品的微观形貌及物相组成。

2 结果与讨论

2.1 预处理对氮化硅表面基团的影响

图 1 为经酸洗+不同温度预氧化处理后 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体的红外光谱图。由图可知, Si_3N_4 的吸收特征峰明显, 对于未预处理和酸洗+850 °C 预氧化的粉体 (图 1a 和 1b), 在 500 cm^{-1} 左右和 963 cm^{-1} 左右位置分别出现了 Si-N 的对称和不对称伸缩振动峰。对于酸洗+950 °C 和酸洗+1050 °C 预氧化的粉体 (图 1c 和 1d), 除了

收稿日期: 2017-07-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51272039); 中央高校基本科研业务费 (N130810003, N150203001)

作者简介: 叶超超, 男, 1988 年生, 博士生, 东北大学材料与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680248, E-mail: iceleaf333@163.com

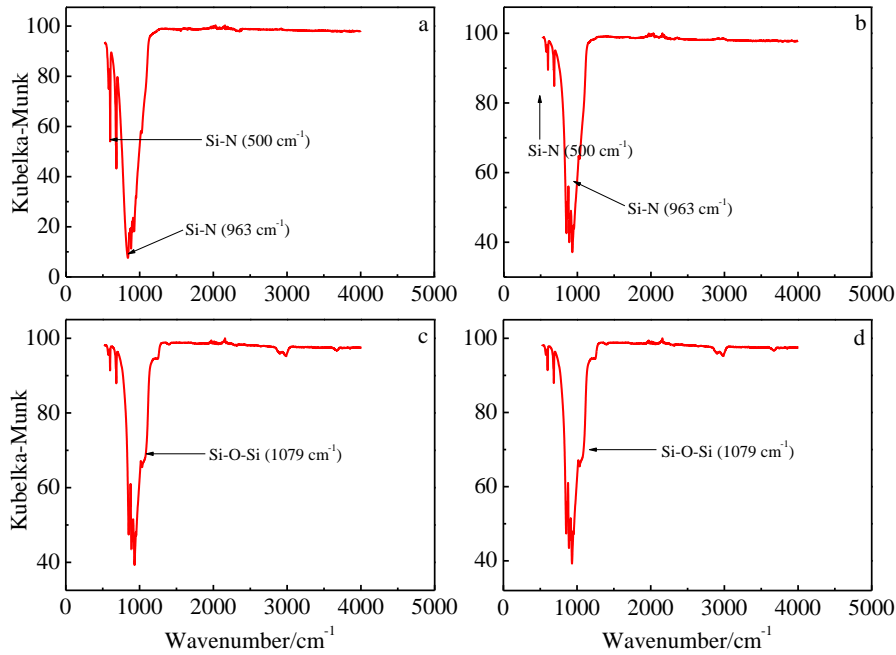
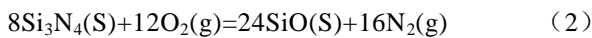
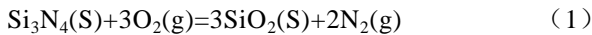


图 1 预处理后氮化硅粉体的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of samples treated at different temperatures: (a) as-received; (b) acid-850 °C calcined; (c) acid-950 °C calcined; (d) acid-1050 °C calcined

Si-N 的对称伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰外，在 1079 cm⁻¹ 左右位置出现了 Si-O-Si 基团的伸缩振动峰。由此可见，未预处理和酸洗+低温预氧化处理时，粉体表面主要由 Si₃N₄ 的 Si-N 键组成，随着预氧化温度的升高，Si₃N₄ 粉体的活性逐渐增强，Si-N 键减弱，当预氧化温度达到 950 °C 时，Si₃N₄ 表面的 Si-N 键逐步被氧化成 Si-O 键，即在粉体表面形成了 (Si-O-Si) 富氧层^[5,6]，综上分析可知，提高预氧化温度可以增加粉体表面 Si-O-Si 基团的数量。Si₃N₄ 预氧化反应如下：



2.2 预处理对粉体 Zeta 电位的影响

图 2 为未预处理、酸洗后、酸洗+950 °C 预氧化后粉体 Zeta 电位的变化。由图可知，各种状态下粉体的 Zeta 电位均随 pH 值的增加而降低，未预处理粉体（图 2 中 a）的等电点 pH_{IEP} 约为 9；酸洗后（图 2 中 b）粉体的等电点 pH_{IEP} 约为 5.2；而经过酸洗+950 °C 预氧化处理后（图 2 中 c）粉体的等电点 pH_{IEP} < 2。氮化硅的 Zeta 电位主要受粉体表面基团和 pH 值的影响，酸洗处理清除了氮化硅粉体表面的金属离子和氧化层^[7]，并使粉体表面发生水解，形成硅烷醇基团，因硅烷醇基团 (Si-OH) 具有弱酸性从而影响了粉体的等电点。粉体经酸洗+950 °C 预氧化处理后，其等电点明显向左偏移，当 pH=9 时，粉体的 Zeta 电位达到 -65 mV。根

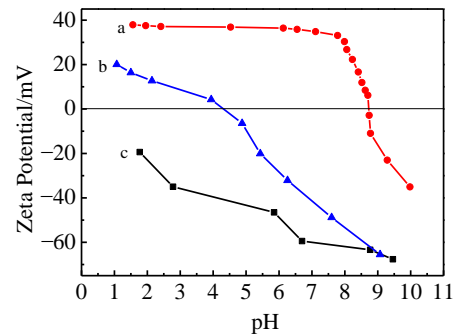
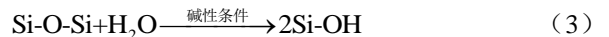


图 2 预处理后氮化硅粉体 Zeta 电位的变化

Fig.2 Zeta potential versus pH of different samples: (a) as-received, (b) acid, and (c) acid-950 °C calcined

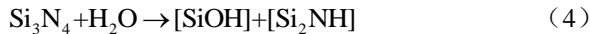
据报道^[5]，SiO₂ 的 Zeta 电位在 pH=0~2 之间，因此粉体经酸洗+950 °C 预氧化处理后，Si₃N₄ 粉体的 pH_{IEP} 与 SiO₂ 的相近，这也证明经过酸洗+预氧化处理后，在粉体表面形成了 SiO₂。

氮化硅颗粒表面的 Si-O-Si 基团具有憎水性，不能提供质子，因此不利于氮化硅颗粒表面电负性的提高。但在碱性环境下，氮化硅粉体表面 Si-O-Si 基团会溶解，使新的氮化硅表面暴露出来，Si-O-Si 在碱性条件下会发生水解反应：

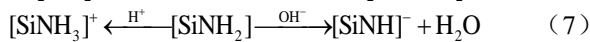
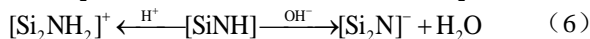
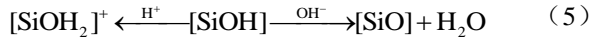


一般而言，氮化硅在水中的荷电机理可利用水解

反应解释:



氮化硅发生水解反应, 在其表面形成了硅烷醇 (Si-OH) 和硅烷氨 (Si₂NH) 等表面基团, 这些表面基团的离解反应如下^[8,9]:



由此分析可知, 氮化硅粉体表面的 Zeta 电位主要取决于不同基团数量和离解反应程度。颗粒在碱性溶液中带负电性主要是通过 Si-OH、Si₂NH 和 Si-NH₂ 释放质子产生的, 其中 Si-OH 的作用更大。

2.3 预处理对共沉淀复合粉体的影响

图 3 为未预处理粉体和共沉淀复合粉体的形貌照片。由图可知, 未经预处理的 Si₃N₄ 粉体 (图 3a) 颗粒表面光滑, SEM 扫描电镜观察表明, 预处理对 Si₃N₄ 粉体形貌没有影响; 未经预处理共沉淀的复合粉体 (图 3b) 出现了一定团聚, 粉体表面共沉淀的 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 纳米颗粒较少; 经过酸洗+950 °C 预氧化处理后共沉淀的复合粉体 (图 3c) 表面附着一层形状规则、大小均匀的 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 纳米颗粒, 其颗粒尺寸在 20~100 nm。

预处理仅对 Si₃N₄ 粉体的表面基团造成了影响, 并没有改变粉体的表面形貌, 因此扫描电镜观察不到预处理对粉体形貌的影响。在碱性 (pH=9~10) 条件下, 经过预处理后, Si₃N₄ 粉体表面的 Si-O-Si 基团发生水解, 形成带负电的 Si-OH 基团, 当 Al(NO₃)₃ 与 Y(NO₃)₃ 同时滴定到浆料中时, Si₃N₄ 表面的 Si-OH 基团促进 Al⁺

和 Y⁺吸附在 Si₃N₄ 粉体表面, 并产生共沉淀前驱体 (Al(OH)₃ 和 Y(OH)₃), 经煅烧后共沉淀前驱体转变为纳米 (Al₂O₃ 和 Y₂O₃) 粉体, 形成了共沉淀复合粉体。未经过预处理的 Si₃N₄ 粉体, 由于其表面含有金属离子杂质, 在碱性 (pH=9~10) 条件下, Si₃N₄ 粉体表面含有的金属离子杂质使 Si₃N₄ 粉体表面的负电荷降低, 不利于 Al⁺和 Y⁺吸附在 Si₃N₄ 粉体表面, 因此, 复合粉体中共沉淀的纳米 Al₂O₃ 和 Y₂O₃ 较少、且不均匀。

2.4 共沉淀粉体的透射电镜分析

图 4 为经酸洗+950 °C 预氧化处理后共沉淀复合粉体的 TEM 照片。由图可知, 在大尺寸 Si₃N₄ 颗粒周

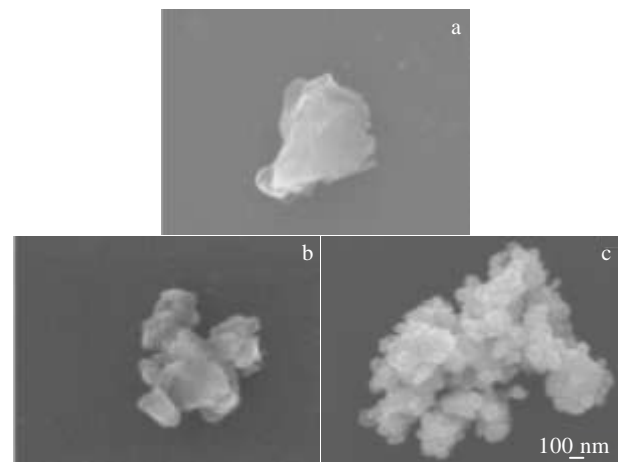


图 3 不同粉体的 SEM 形貌

Fig.3 SEM images of different samples: (a) as-received; (b) as-received-coprecipitation; (c) acid-950 °C calcined-coprecipitation

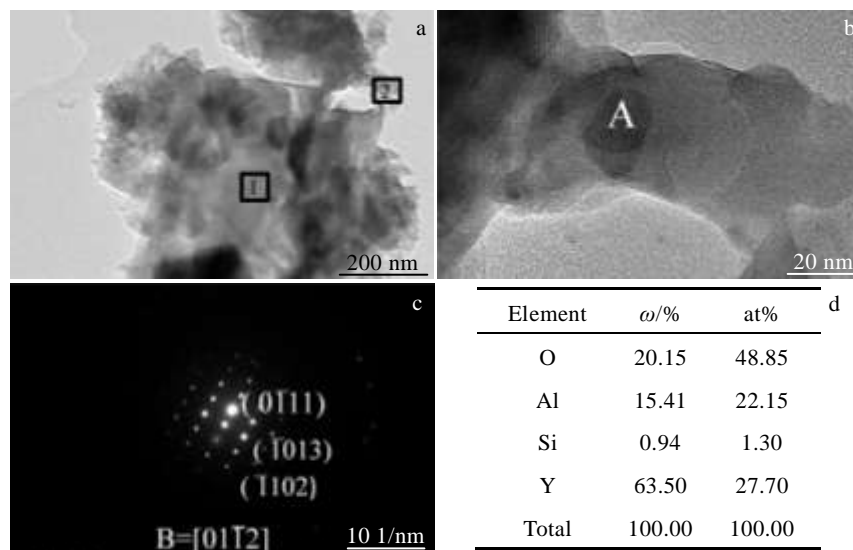


图 4 950 °C 酸洗+预氧化共沉淀复合粉体 TEM 形貌及 EDS 分析

Fig.4 TEM images of samples after acid-950 °C calcined coprecipitation: (a) lower magnification, (b) higher magnification of point 2 in Fig.4a; (c) electron diffraction of point 1 in Fig.4a, and (d) EDS analysis of point A in Fig.4b

围分布着一层小尺寸的颗粒(图 4a); 对大颗粒周围的小颗粒进行高倍观察(图 4b), 可以看到小颗粒由不同衬度的颗粒组成, 由小颗粒区域进行 EDS 能谱分析结果(图 4d), 证明其由 Y、Al、Si、O 等元素组成, 可以推断细小颗粒由大量的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 组成, 但存在着极少量的 SiO_2 , SiO_2 是在预处理和煅烧过程中 Si_3N_4 颗粒表面氧化形成的; 对图 4a 中大颗粒进行电子衍射(图 4c) 证明其为 Si_3N_4 。这说明共沉淀前驱体经 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h 后, 形成了在大尺寸 Si_3N_4 颗粒周围分布着纳米 Y_2O_3 和 Al_2O_3 的复合粉体。

3 结 论

1) 粉体经过酸洗+ $950\text{ }^\circ\text{C}$ 预氧化处理后, Si_3N_4 表面形成一层 (Si-O-Si) 富氧层, 在强碱环境下, Si-O-Si 水解形成 Si-OH 基团, 其有利于 Al^+ 和 Y^+ 离子的吸附。

2) 酸洗处理使粉体表面发生水解形成了具有弱酸性的硅烷醇基团, 粉体 $\text{pH}_{\text{IEP}}=5.2$; 酸洗+预氧化处理使粉体表面形成 Si-O-Si 基团, 粉体 $\text{pH}_{\text{IEP}}<2$, 当 $\text{pH}=9.5$ 时, 粉体的 Zeta 电位达到 -65 mV 。

3) 经酸洗+预氧化处理后, 可提高共沉淀法制备 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合粉体的均匀性, 其中 Al_2O_3 和 Y_2O_3 的颗粒尺寸在 $20\sim 100\text{ nm}$ 。

参考文献 References

- [1] Monteverde F, Mingazzini C, Giorgi M *et al.* *Corrosion Science*[J], 2001, 43: 1851
- [2] Wang Xiaodong(王小东), Qian Jiasheng(钱家盛), Zhang Yuchuan(章于川). *Chemical Industry Times*(化工时报)[J], 2007, 21(5): 8
- [3] Ye Chaochao, Yue Xinyanl. *J Alloy Comp*[J], 2017, 709: 165
- [4] Guicciardi Stefano, Balbo Andrea. *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 27(2): 1399
- [5] Xia Ru (夏 茹), Hao Jiabao (郝家宝), Zhang Licheng(张立成) *et al.* *Journal of Anhui University, Natural Science Edition* (安徽大学学报自然科学版)[J], 2013, 37 (2): 81
- [6] Greil R, Nitzsche H, Friedrich *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 1991, 7: 353
- [7] Dai Jianqing, Huang Yong, Xie Zhipeng *et al.* *J Am Ceram Soc*[J], 2002, 85(2): 293
- [8] Lennart B, Robert J P. *J Am Ceram Soc*[J], 1989, 72(1): 103
- [9] Ma Tian(马 天), Dai Jianqing(代建清), He Jintao(何锦涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(1): 86

Influence of Pretreatment on Silicon Nitride Composites from Coprecipitation Coated Powders

Ye Chaochao, Jiang Yan, Ru Hongqiang, Yue Xinyan, Wang Wei

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Two types of commercial silicon nitride powders with poor dispersibilities were studied, and influences of acid leaching and $950\text{ }^\circ\text{C}$ thermal oxidation on the coprecipitation for the powders were investigated. The evolution of nano-oxides during the reaction causes precipitation of the product, and the calcination of this precipitation gives nanocomposites powders ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$) extremely fine, uniform grains, and phase domains. Microstructure of the composites were investigated by scanning electron microscopy (SEM), (TEM) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). The peak of the Si-O-Si groups emerge at higher frequencies after thermal oxidation, and the isoelectric point of $950\text{ }^\circ\text{C}$ thermal oxidation powders is found to be less than 2. For the coprecipitation powders, the size of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ composites powders is $20\sim 100\text{ nm}$.

Key words: acid; calcining; silicon nitride; coprecipitation

Corresponding author: Ru Hongqiang, Professor, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn