

文章编号: 1000-324X(2007)04-0590-05

Si 粉在空气中燃烧合成 Si_3N_4 粉体

杨 筠^{1,2}, 林志明¹, 崔 猛^{1,2}, 李江涛¹

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘 要: 经 20h 机械活化后的 Si 粉, 在空气中可以实现自燃烧合成反应, 并表现出二次燃烧现象. 燃烧产物的表层与内部具有显著不同的特征, 表层产物中以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主相, 并有少量 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相和非晶 SiO_2 共存, 内部为整块的灰白色松散 Si_3N_4 粉体, 其相组成与反应条件有关. 本文研究了经机械活化 (MA) 处理后的硅粉在空气中燃烧反应的整个过程, 证实了机械活化处理后的 Si 粉在空气中燃烧的可行性, 分析了燃烧产物主要是 Si_3N_4 而不是 SiO_2 的原因, 并通过调整成份实现了对产物相组成的控制.

关 键 词: 机械活化; 空气中燃烧; Si_3N_4

中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A

Synthesis of Si_3N_4 by Silicon Combustion in Air

YANG Yun^{1,2}, LIN Zhi-Ming¹, CUI Meng^{1,2}, LI Jiang-Tao¹

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The silicon mixture mechanically activated for 20h could combust in air. It was found that the burning of silicon powder occurred via two-stage self-propagating regime. The surface and center of the synthesized products are demonstrated to be with different features. On the surface of the product, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ is the major phase coexisting with minor $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and amorphous SiO_2 , while in the center of the lump, loose grey powders are Si_3N_4 powders whose phase composition depends on the reaction conditions. The whole combustion process of silicon powders in air after mechanical activation approves the feasibility of silicon combustion in air. The qualitative discussion given shows the formation of Si_3N_4 instead of SiO_2 in air. Furthermore, the phase composition of product can be controlled by adjusting the composition of the reactant mixtures.

Key words mechanical activation; combustion synthesis in air; Si_3N_4

1 引言

Si_3N_4 陶瓷具有优异的高强度、高硬度、耐磨性和抗化学腐蚀性能而被广泛用于陶瓷轴承、陶瓷刀片、拉丝模、轧辊等方面. Si_3N_4 粉体的制备方法, 近年来主要集中在自蔓延燃烧合成 (SHS) 的研究方向上. 对于燃烧合成 Si_3N_4 工艺, 最早要求采用高压以获得完全反应的产物^[1]. 随着 SHS 技术的不断发展, 燃烧合成 Si_3N_4 所采用的压力范围已由高压逐渐向低压过渡^[2,3]. 在我们前期研究工作

中, 结合机械活化技术 (MA), 已经实现了在 1.2MPa 氮气压力下点燃和燃烧合成 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[4], 这一压力突破了前人报道的氮气压力低限 (3MPa)^[5]. 通过这一工作, 加深了对于 Si 粉燃烧氮化的认识, 较低氮气压力下燃烧合成氮化硅所涉及的科学问题的关键是: 低压使得 SHS Si_3N_4 成了实质上的弱放热反应, 采用化学活化和机械活化相结合的方式对原料粉体进行预处理, 增大 Si/N 反应界面, 强化 Si-N₂ 气-固相界面反应, 从而拓展燃烧合成 Si_3N_4 所需

收稿日期: 2006-08-15, 收到修改稿日期: 2006-11-30

基金项目: 国家自然科学基金 (50502035)

作者简介: 杨 筠 (1972-), 女, 硕士. 通讯联系人: 李江涛, 教授. E-mail: lj0012@vip.sina.com

的氮气压力低限. 换言之, MA 处理起到了与提高 N_2 压力等效的增大 Si- N_2 反应界面, 强化 Si- N_2 反应的作用.

基于这一认识, 我们尝试了在空气中进行燃烧合成氮化硅的试验, 并取得了好的结果: 常压空气气氛中, 经 MA 处理的 Si 粉可以自燃或经点燃后发生 SHS 反应. 整个燃烧过程呈现二次燃烧现象. 燃烧产物的表层与内部具有显著不同的特征, 表层为稍具硬度的白色产物, 内部为整块的灰色松散粉体.

本工作着重研究了经 MA 处理后的硅粉在空气中进行燃烧合成反应的整个过程, 证实了 MA 处理后的硅粉在空气中燃烧合成 Si_3N_4 的可行性, 分析了燃烧产物主要是 Si_3N_4 而不是 SiO_2 的原因, 并通过调整成份实现了控制产物相组成的目的.

2 实验

采用粒度为 325 目、纯度 >98% 的硅粉为主要原料, 平均粒度为 $5\mu\text{m}$ 的氮化硅粉做晶种, 氯化铵为助磨剂, 混合后直接放入密封的不锈钢球磨罐中 (不抽真空), 在空气气氛下进行活化处理. 对研磨 8、12、16、20、24h 后的预处理粉体, 分别进行 XRD 分析, 以及 N_2 气氛下的 TG-DTA 分析.

将 400g 经研磨活化处理的原料混合粉体, 松装于多孔石墨坩锅中, 在空气中放置数分钟后, 石墨坩锅中的粉体出现自燃现象, 燃烧合成反应开始, 直至整个反应物料出现红热现象. 反应过程的温度变化由一根插入物料中心的 W-Re 热电偶监测. 二次燃烧后的产物明显地分为外壳与中心两大部分, 利用 XRD 分析反应产物外壳与中心的相组成, 采用 Gazzara 方法对合成产物中的 α 、 β 相含量进行计算, 并利用 HITACHI S-4300 扫描电镜观察产物的微观形貌并分析产物的成分.

3 结果和讨论

3.1 机械活化处理对 Si 粉结构的影响

表 1 经不同时间研磨处理的原料粉体中 Si 粉的 (111) 晶面衍射峰强度与非晶化程度

Table 1 Integrated diffraction intensity of the (111) crystal plane and the degree of amorphism of silicon in the reactant mixtures milled for different time

Milling time/h	0	8	12	16	20	24
The integrated diffraction intensity/ (I)	42285(I_0)	20813	15306	12121	9751	8218
The degree of amorphism	0	15.78%	37.65%	50.63%	60.28%	66.52%

受较低氮气压力 (1.2MPa) 下点燃并合成 α - Si_3N_4 实验的启发^[4], 选用配比为 Si: Si_3N_4 : NH_4Cl = 80.5: 5: 14.5(wt%) 的原料进行振动球磨处理, 分别在球磨 8、12、16、20、24h 后取样, 进行 XRD 相组成分析, 分析结果如图 1 所示.

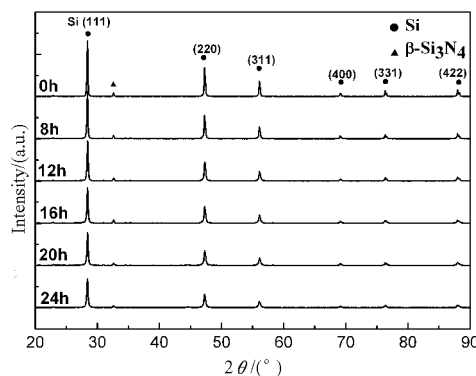


图 1 经不同时间研磨处理的原料粉体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the reactant mixtures milled for different time

由图 1 可以看出, 随着研磨时间的延长, 原料 Si 粉的衍射峰强度明显下降. 一般认为, 机械研磨可导致 Si 粉充分细化; 同时, 粉末颗粒内部原子排列的长程有序度下降, 粉体的非晶化程度有明显提高^[6]. 非晶化程度可以用下式表示:

$$\text{非晶程度} = (1 - I/I_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中 I_0 为标准样峰强. 按上式计算经不同时间研磨处理的样品的非晶程度, 取最强峰即 Si 的 (111) 晶面对应的衍射峰强度为参考值. 表 1 为计算结果.

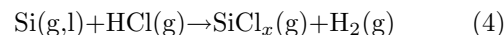
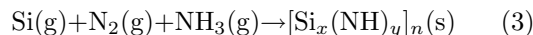
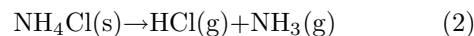
表 1 的数据表明随着研磨时间的延长, Si 粉的非晶化程度增大. 机械活化处理使部分 Si 粉成为非晶相. 一般认为形成非晶相的两种可能机制为应力诱发非晶化和晶粒细化诱发非晶化, 应力诱发非晶现象已经在 C、Si、Ge 及许多材料体系的研磨中得到证实^[7]. 本实验中机械活化处理所导致的 Si 粉衍射峰宽化和强度下降可能是二者共同作用的结果. 这种机械活化导致反应剂中非晶与纳米晶共存使反应活性提高, 有助于 Si 粉在空气中发生自燃现象.

图 2 是研磨 8、12、16、20、24h 后的预处理粉体在 N_2 气氛下的差热 - 热重分析结果. 从图中可以看出, 样品在约 $200^\circ C$ 时出现失重, 对应于 DTA 曲线中 $200^\circ C$ 时的吸热峰, 是由铵盐分解的吸热反应所致; 在 $900^\circ C$ 以上出现增重, 对应于 DTA 曲线中 $900^\circ C$ 左右的强放热峰, 是 Si 粉氮化强放热反应的结果.

对比不同研磨时间处理的粉体的 TG-DTA 曲线可以看出, 随研磨时间的延长, 低温下的失重呈下降趋势, 这主要是由于研磨过程中铵盐不断分解引起的, 研磨时间长的粉体其铵盐分解量较大, 相应的失重就减弱. 同时, 随研磨时间的延长, 高温下增重峰呈增大的趋势. 这一现象很好地证明了由于研磨时间延长引起 Si 粉反应活性增强, 导致 Si 粉氮化程度的提高. 这种由于缺陷引入、结构无序化而导致的 Si 粉非晶化已被 X.Y. Yang 等人所证实 [8].

在 DTA 曲线上还可以看到 $250^\circ C$ 附近出现放热峰, 并且此峰随研磨时间的延长明显向低温偏移. 说明此放热峰的反应活化能随研磨时间的延长而降低. 有研究报道 [9], 认为此放热峰是反应物 Si 粉与铵盐分解产物之间的化学反应所致. 可能

的反应式如下.



由以上分析不难看出, 经过机械活化后的 Si 粉原料, 随着研磨时间的加长, 由于反应剂中非晶与纳米晶的共存, 导致反应剂活性不断提高. 这是导致 Si 粉在空气中发生自燃烧合成反应的原因所在.

3.2 活化后的 Si 粉在空气中的燃烧合成产物

将配比为 $Si:Si_3N_4:NH_4Cl=60.5:25:14.5$ (wt%) 的反应剂经 20h 机械活化处理后, 平均分为两份, 每份 400g, 分别松装在石墨坩锅中, 一份放置在空气中, 另一份放入常压 N_2 气氛中, 数分钟后, 空气气氛中的原料, 开始冒烟, 并出现红色燃烧点, 直至整体反应剂完全红热. 然而, 另一份放入常压 N_2 气氛中的反应剂, 放置 30min 后仍无任何反应迹象出现. 这一对比实验可以证明, 机械活化后的 Si 粉反应剂, 在空气中的燃烧合成反应是由高活性 Si 粉的氧化所致. 这一实验结果与文献 [10-13] 结果类似.

空气中燃烧反应后的产物明显分为表层与中心两大部分, 表层为稍具硬度的白色产物, 内部为整块的灰白色松散粉体. 图 3 为空气中燃烧产物表层 (A) 和中心 (B) 的 XRD 分析谱图, 图 4 为表层燃烧产物的 SEM 照片和相应的能谱 (EDS) 分析结果.

由图 3 可以看出, 表层的燃烧合成产物, 除含有 $\alpha-Si_3N_4$ 、 $\beta-Si_3N_4$ 衍射峰外, 还存在较强的 Si_2N_2O 峰. 中心的松散粉体主要是 Si_3N_4 相, 定量分析表明, $\alpha-Si_3N_4$ 含量为 55.21wt%. 图 4 EDS 分析显示, 表层的燃烧产物中除含有 Si 和 N 外, 还

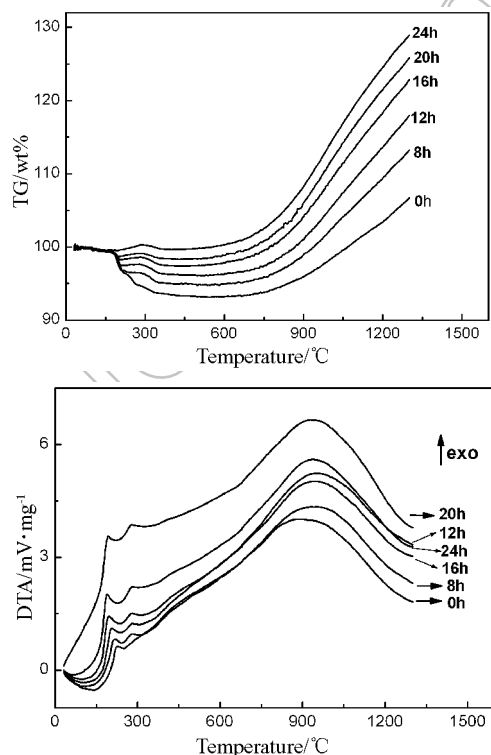


图 2 经不同时间研磨处理的原料粉体在 N_2 气氛下的差热 - 热重曲线

Fig. 2 TG-DTA curves of the reactant mixtures milled for different time tested in nitrogen atmosphere

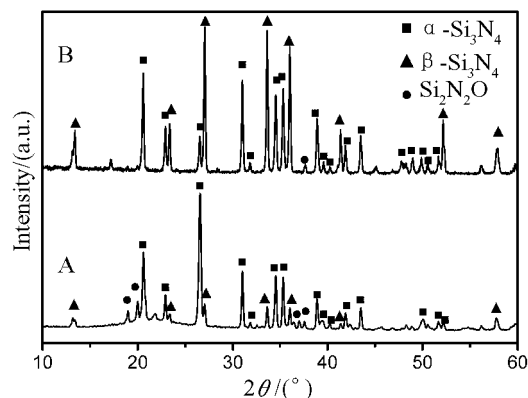
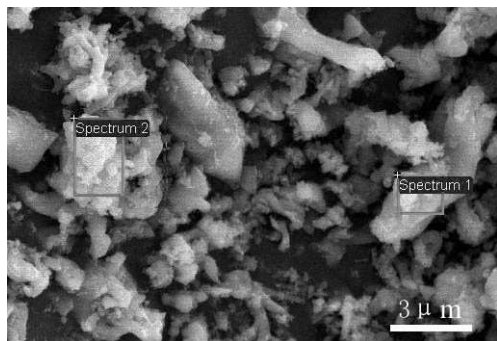


图 3 Si 粉在空气中燃烧合成产物表层 (A) 和中心 (B) 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of the surface(A) and the center(B) of the products from Si combustion in air



Element	wt%	at%	Element	wt%	at%
C K	3.13	5.19	N K	0.00	0.00
N K	21.33	30.35	O K	48.88	66.98
O K	25.92	32.29	Si K	40.83	31.87
Si K	44.63	31.67	Au M	10.29	1.14
Au M	4.99	0.50			
Totals	100.00		Totals	100.00	

Spectrum 1

Spectrum 2

图 4 Si 粉在空气中燃烧合成的表层产物的 SEM 照片和相应的能谱 (EDS) 分析

Fig. 4 SEM photo and corresponding EDS spectra of the surface product from Si combustion in air

含有 SiO_2 相, 结合 XRD 谱图中未显现 SiO_2 衍射峰的结果, 证明表层燃烧产物中存在有非晶相 SiO_2 , 这可能与短时快速的氧化燃烧过程有关. 以上的分析结果进一步表明, 机械活化后的原料 Si 粉, 在空气中进行的自燃烧合成反应是由 Si 粉的氧化引发的.

高活性 Si 粉的氧化引发自燃烧反应后, 反应剂内部与表层发生了不同的变化, 随着 Si 粉不断氧化, 反应剂内部热量不断积聚, 反应剂内部的温度逐渐升高, 达到 Si 粉氮化的点燃点, 使反应剂内部的 Si 粉, 处于氮化和氧化的竞争反应中, 而表层由于热量散失的较快, 处于相对较低的温度下, 只可能进行氧化反应. 这一推论可以从 Si 粉氧化和氮化反应的热力学数据得以证实, SiO_2 的 $\Delta_f G^0$ 是 -856.4kJ/mol , 而 Si_3N_4 的 $\Delta_f G^0$ 是 -642.1kJ/mol .

随着反应剂表层氧化反应与内部反应的不进行, 与反应剂相接触的气体不断消耗, 形成了反应剂内外的气相浓度梯度, 促使外界空气不断向反应剂内部扩散. 外界空气在向内部扩散的过程中, 表层 Si 粉发生了选择性反应 - 氧化反应, 其中的 O_2 被首先消耗, N_2 继续扩散至反应剂内部, 为内部反应剂提供了贫 O_2 富 N_2 的气体环境. 正

是因为反应剂内部温度的升高, 以及气相环境的变化, 使得反应剂内部的 Si 粉在氮化和氧化的竞争反应中, 优选了氮化反应, 得到中心粉体主要是 Si_3N_4 相的燃烧合成产物.

反应剂内部的 Si 粉氮化成 Si_3N_4 以后, 由于处在高温空气气氛中, 存在着两种可能的氧化反应方式^[14-17]: 钝化氧化和活化氧化. 钝化氧化是指 Si_3N_4 氧化生成 SiO_2 的氧化反应, 氧化过程中 SiO_2 的生成限制了 Si_3N_4 材料的进一步氧化, 氧化过程按反应式 (5) 进行; 而 Si_3N_4 氧化生成 SiO 的氧化反应称之为活化氧化, 随着氧化过程的进行, 有 SiO 气体生成, 材料将不断失重, 氧化过程如反应式 (6) 所示.

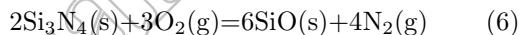


图 5 是空气中燃烧合成氮化硅的典型温度特征. 由该图不难看出, Si 粉空气中燃烧反应所达到的最高温度超过 1873K . 研究数据显示^[14-17], 在空气气氛中, 当温度超过 1437K 后, Si_3N_4 的高温氧化方式就由活化氧化转化为钝化氧化, 且氧化表面有 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相与 SiO_2 相并存. 因此, 图 5 的温度数据, 以及图 3 中心燃烧合成产物 XRD 谱图中出现少量 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 衍射峰的数据都能够证明, 氮化反应后的产物在外界环境的影响下, 只发生钝化氧化, 其结果使得最终燃烧合成产物中心的大量松散粉体维持在 Si_3N_4 相.

3.3 原料组成对空气中燃烧合成产物的影响

根据以上的实验结果, 进行了原料组成的调整, 将反应剂中的 Si_3N_4 晶种加入量逐渐增大, 目的是对产物的相含量进行调控. 采用的 Si_3N_4 晶种加入量分别为 50%(A)、25%(B) 和 5%(C). 图 6 是这三次燃烧合成产物中心取样的粉体 XRD 图谱.

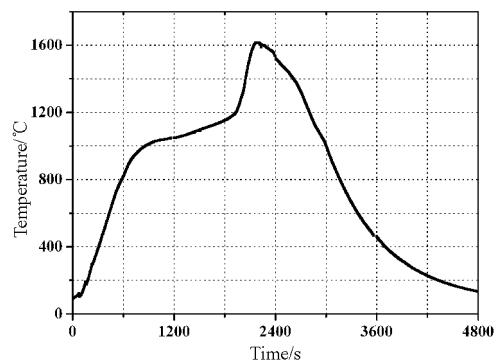


图 5 空气中燃烧合成氮化硅的典型温度特征

Fig. 5 Temperature profile for the combustion synthesis of Si_3N_4 in air

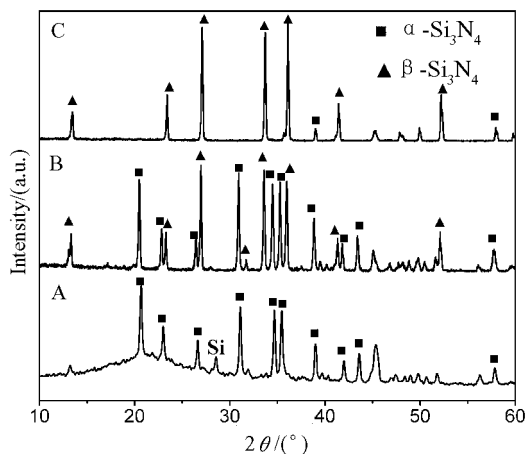


图 6 不同 Si_3N_4 晶种加入量在空气中燃烧合成的中心产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of the center products combustion synthesized in air adding different amount of Si_3N_4 -seed

(A) 50%; (B) 25%; (C) 5%

从图 6 可以看出, 三次的燃烧合成产物均为 Si_3N_4 . 且随着 Si_3N_4 晶种加入量的增加, 产物中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体的含量逐渐增大. 当 Si_3N_4 晶种加入量为 50% 时, 产物中有残余 Si 的衍射峰出现, 这是因为, Si_3N_4 晶种的加入, 起到了稀释剂的作用, 随着 Si_3N_4 晶种加入量的增加, 燃烧合成过程中反应物所达到的最高温度逐渐降低, 有利于 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的生产, 但当 Si_3N_4 晶种加入量为 50% 时, 燃烧合成过程中反应所达到的最高温度降低幅度较大, 出现了反应不完全, 产物中含有残余硅的现象.

4 结论

1. 机械活化引起 Si 粉非晶化程度及反应活性的提高, 导致 Si 粉在空气中出现自燃现象.

2. 机械活化后的原料 Si 粉, 在空气中进行的自燃烧合成反应是由 Si 粉的氧化引发, 反应引发

后, 表层 Si 粉与内部的 Si 粉均发生了选择性反应, 其结果是得到了中心大量松散粉体为 Si_3N_4 相的最终燃烧合成产物.

3. 通过对原料组成的调整, 可以起到调控产物相组成的目的.

参考文献

- [1] Munir Z A. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**: 710-714.
- [2] Hirao K, Miyamoto Y, Koizumi M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **21**: 289-300.
- [3] Wang H B, Han J C, Du S Y. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, **21**: 297-302.
- [4] Jin H B, Yang Y, Chen Y X, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (3): 1099.
- [5] Hirao K, Miyamoto Y, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69** (4): C-60-C-61.
- [6] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (4): 819.
- [7] Ponyatovsky E G, Barkalov O I. *Mater. Sci. Rep.*, 1992, **8**: 147-191.
- [8] Yang X Y, Huang Z W, Wu Y K, *et al.* *Mater. Sci. Eng., A*, 2001, **300**: 278-283.
- [9] 曹永革. 燃烧合成氮化硅基陶瓷的研究, 博士学位论文. 北京科技大学, 1998. 25-85.
- [10] Tsuchida T, Hasegawa T. *Thermochim. Acta*, 1996, **276**: 123-129.
- [11] Tsuchida T, Yamamoto S. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**: 45-51.
- [12] Gromov A, Vereshchagin V. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2004, **24**: 2879-2884.
- [13] Gromov A, Vereshchagin V. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**: 1575-1579.
- [14] Sheehan J E. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1982, **65** (7): C-111.
- [15] Du H H, Tressler R E, Spear K E. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, **136**: 3210-3215.
- [16] Ogbuji L U, Smialek J L. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138** (10): L51-L53.
- [17] Ogbuji L U, Bryan S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (5): 1272-1284.