

# 温度对碳热还原/氮化法合成氮化硅的影响

万小涵<sup>1</sup>, 张广清<sup>2</sup>, Oleg Ostrovski<sup>1</sup>, Hal Aral<sup>3</sup>

(1. 澳大利亚新南威尔士大学材料科学与工程学院, 悉尼 2052; 2. 澳大利亚卧龙岗大学机械材料与机电一体化学院, 卧龙岗 2522; 3. 澳大利亚维多利亚大学可持续发展与创新研究院, 墨尔本 3030)

**[摘要]** 碳热还原/氮化合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  在  $1\ 300\sim 1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$  下  $\text{N}_2$  或  $\text{N}_2\text{-H}_2$  混合气中进行。反应物由非晶  $\text{SiO}_2$  与 C 粉以 1:4.5 摩尔比混合、压片。产生的 CO 由红外传感器监测, 样品中氧、氮、碳含量由 LECO 元素分析仪测得, 混合物各相由 X 射线衍射 (XRD) 检测。  $\text{SiO}_2$  还原反应在  $1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$  以下开始, 速率随温度升高增大; 温度高于  $1\ 570\text{ }^\circ\text{C}$  时, 速率因反应物表面被生成物覆盖降低。由于还原产物 CO 平衡分压差别小, 选择生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  或 SiC 的临界温度不明显。碳热还原/氮化法合成氮化硅的原理需进一步探讨。

**[关键词]** 碳热还原/氮化法; 临界温度; 生成物选择性; CO 平衡分压

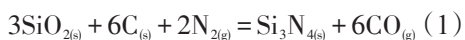
**[中图分类号]** O613 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2015)01-0062-05

## 1 前言

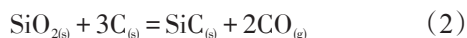
氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 是一种完全致密的、高强度、高韧度的高级陶瓷材料, 尤以其良好的高温性能得到广泛关注。高温下的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  具有高强度、高硬度、抗蠕变、抗氧化和抗热冲击等优良性能。合成氮化硅的主要途径有 3 种: 金属级硅直接氮化法、四羧酸二酰亚胺合成法、碳热还原/氮化法。与其他两种合成方法相比, 碳热还原/氮化法投入成本低、原材料无毒无害、尾气可循环利用、操作安全性高, 使得关于此法的研究不断深入。

反应温度是影响碳热还原/氮化法合成氮化硅的主要因素之一。Ekelund 等<sup>[1]</sup>通过对一氧化碳 (CO) 生成率的观察得出, 在温度达到  $1\ 250\text{ }^\circ\text{C}$  时, 二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 还原反应开始; 当温度达到  $1\ 350\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiO}_2$  的还原速率达到最大。Liou 等<sup>[2]</sup>报道了  $\text{SiO}_2$  向  $\text{Si}_3\text{N}_4$  转化 (见反应式 (1)) 的温度区间为  $1\ 350\sim 1\ 475\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度高于  $1\ 425\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiO}_2$  的转化率随

温度的升高显著增大。他们认为这是由于在此温度区间, 一氧化硅 (SiO) 生成的速度显著增加。这种解释与 Zhang 等<sup>[3]</sup>提出的大量 SiO 在温度高于  $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$  以后生成的趋势一致。另外, Liou 等<sup>[2]</sup>还发现在  $1\ 450\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiO}_2$  的还原速率在反应开始一段时间后降低。这是由于反应物表面被固相生成物覆盖,  $\text{SiO}_2$  的进一步的气-固相还原反应受到了阻碍。他们还指出, 温度高于  $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$  以后碳化硅 (SiC) 将出现 (见反应式 (2)), 并成为主要生成物。然而, Durham 等<sup>[4]</sup>研究发现, 温度在  $1\ 500\sim 1\ 550\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{SiO}_2$  全部转化为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ; 当温度低于  $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$  时, 仅有部分  $\text{SiO}_2$  转化为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , 另一部分转化为  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ; 而  $\beta\text{-SiC}$  在温度高于  $1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$  时才出现。



$$\Delta G_{(1)}^\circ = 1\ 260.1 - 0.692\ 3\ T(\text{kJ})$$



$$\Delta G_{(2)}^\circ = 590.4 - 0.330\ 1\ T(\text{kJ})$$

碳热还原/氮化法合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的临界温度一直是

**[收稿日期]** 2014-10-10

**[作者简介]** 万小涵, 1982 年出生, 女, 辽宁沈阳市人, 博士, 研究方向为硅材料冶金; E-mail: 18267127867@163.com

对此工艺研究的热点之一:在二氧化硅-碳-氮气的反应体系中,氮化硅的生成速率随着温度的升高而增大,直到温度高于一个临界值;随着温度继续升高,体系的产物则为SiC。从热力学角度分析, SiC在较高温度下比 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 更稳定。Rahman等<sup>[5]</sup>指出,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 在C存在的较高温度反应体系中会转化为SiC。Licko等<sup>[6]</sup>对 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 与SiC之间的转化进行热力学计算得出,在1个大气压的氮气气氛中SiC与 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 之间达到平衡的温度为1 440 °C,当温度高于这个边界值时 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 开始向SiC转化。然而,文献报道的实验测得边界温度值并不一致,包括1 450 °C<sup>[7]</sup>、1 500 °C<sup>[8]</sup>、1 510~1 550 °C<sup>[6]</sup>、1 590 °C<sup>[9]</sup>。

造成这些边界温度的差异的原因,可能来自于反应动力学差异<sup>[7]</sup>、反应系统中的杂质影响<sup>[3,4,10-15]</sup>、实验误差等。鉴于文献中温度对碳热还原/氮化法合成 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 过程中相变影响的数据十分有限且存在分歧,现对该因素的影响做深入的研究。

## 2 实验材料和方法

实验采用非晶 $\text{SiO}_2$ 与石墨粉末按照 $\text{SiO}_2:\text{C}=1:4.5$ 的摩尔比制成混合物。混合过程中添加质量分数为0.3%的分散剂。混合物装在模具中在20 kN的压力下压制成片。

碳热还原/氮化反应在氮气或氮气-氢气气氛中进行。气体流速通过Brooks质量流量计(Model 5850E, Brooks Instruments, Hatfield, PA)控制,出气中的CO、二氧化碳( $\text{CO}_2$ )、甲烷( $\text{CH}_4$ )浓度检测由红外CO/ $\text{CO}_2$ / $\text{CH}_4$ 传感器(Advanced Optima Uras 14, ABB, Ladenburgh, 德国)实现。

程序升温实验中炉温以3 °C/min的速度从1 300 °C升到1 600 °C,并在1 600 °C下稳定1 h。连续监测并记录整个升温过程中的CO浓度。

反应后样品中的成分定性分析通过X射线衍射(Siemens D5000, Phillips X'pert Multipurpose X-Ray Diffraction System)完成。样品中氧和氮的含量由LECO TC600氮/氧分析仪测得,碳含量由LECO SC-444 DR碳/硫分析仪测得。

$\text{SiO}_2$ 的还原率( $x_{\text{SiO}_2}$ )为还原的 $\text{SiO}_2$ 中的氧占全部氧含量的百分比,氮化硅的生成率( $y_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ )为转化为 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 的Si占全部硅含量的百分比,碳化硅的生成率( $y_{\text{SiC}}$ )为转化为SiC的Si占全部硅含量的百分

比。样品反应前后的失重为重量差占初始重量的百分比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 程序升温下的碳热还原/氮化法合成氮化硅

温度对碳热还原/氮化法合成氮化硅的影响通过程序升温过程获得初步分析。反应在氮气气氛中进行,气体流量为1 L/min。图1描述了程序升温过程中温度和出气中CO浓度随时间的变化情况。 $\text{SiO}_2$ 的还原反应在温度达到1 300 °C之前已经开始。从1 300 °C到1 450 °C升温过程中,CO的产生率稳定在一个较低的水平;当温度高于1 450 °C以后,CO产生率显著升高,说明 $\text{SiO}_2$ 的还原率在此温度区间显著升高;当温度超过1 570 °C以后, $\text{SiO}_2$ 的还原速率开始降低;反应温度在1 600 °C下停留1 h,由于 $\text{SiO}_2$ 逐渐耗尽,CO浓度下降。还原反应速率在温度高于1 570 °C时降低是由于反应物表面被产物覆盖,阻碍了内层反应物的进一步反应。这个反应现象与Liou等<sup>[2]</sup>所观察到的结果一致。

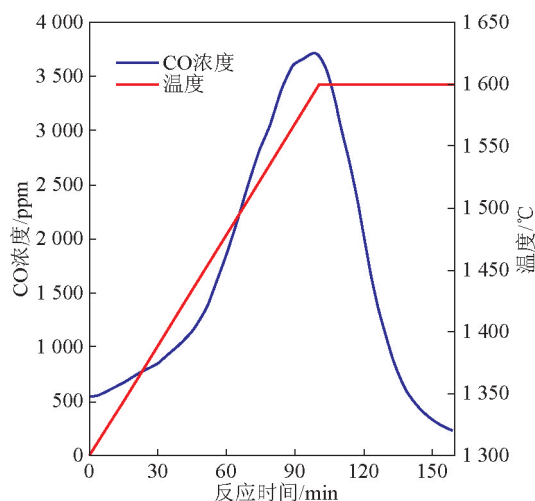


图1 二氧化硅的程序升温还原反应

Fig. 1 Temperature-programmed reduction of silica

注:1 ppm=10<sup>-6</sup>

### 3.2 等温反应下的碳热还原/氮化法合成氮化硅

温度对碳热还原/氮化法合成氮化硅的影响进一步分析通过等温反应实现。等温反应温度区间为1 425~1 500 °C,反应在1个大气压下, $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ 混合气氛(体积分数为10%的 $\text{H}_2$ )中进行,气体流量为1 L/min。图2为不同温度下 $\text{SiO}_2$ 的还原情况。与

程序升温结果一致, SiO<sub>2</sub>的还原速率随着温度升高而升高。当温度为1 425 °C时, SiO<sub>2</sub>完全转化的时间为7 h; 温度在1 450 °C时, SiO<sub>2</sub>完全转化需要5 h; 温度在1 475 °C时, SiO<sub>2</sub>完全转化时间为3 h; 温度在1 500 °C时, SiO<sub>2</sub>完全转化时间为2 h。

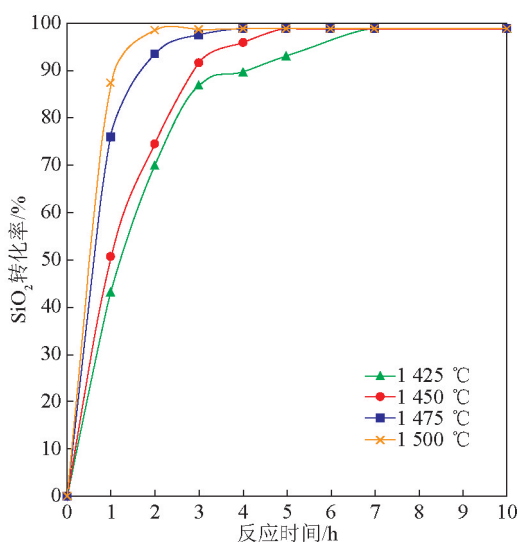


图2 温度对碳热还原/氮化反应中SiO<sub>2</sub>转化率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on SiO<sub>2</sub> conversion rate in carbothermal reduction/nitridation

样品反应之前和不同温度下反应12 h后其中各相XRD分析结果见图3。反应前样品中非晶SiO<sub>2</sub>中混有少量晶体SiO<sub>2</sub>。反应后的各个温度下的样品中主要是 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -SiC以及过量的石墨。生成的Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>主要以 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>形式存在。反应后碳峰( $2\theta = 26.50^\circ$ )相对强度显著降低, 碳的消耗主要来自于与氢气的反应。此外, 还有可能是由于反应器不够致密, 导致反应过程中少量空气进入反应器, 其中的氧气使石墨消耗。同样的现象在空白实验中可见, 空白实验中出气的CO浓度随着温度升高而升高。

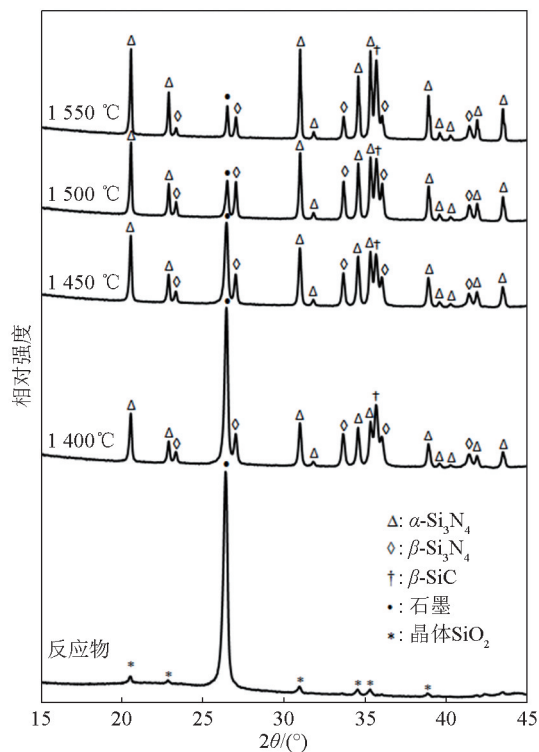


图3 不同温度下碳热还原/氮化反应后样品的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of samples reacted at various temperatures

反应后样品的成分和重量损失如表1所示。根据反应式(1), 当摩尔比C:SiO = 4.5时, SiO<sub>2</sub>完全转化为Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的失重理论值为32.7%; 根据反应式(2)同样的反应物完全转化为SiC的理论失重值为49.1%。表1中实测不同温度下失重值均大于理论值, 这是由于反应过程中部分气体生成物SiO、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>被气体带出反应器。表1中随温度从1 400 °C升高到1 550 °C, SiO损失( $y_{\text{SiO}}$ )从19.3%升高到了28.6%。碳含量(质量百分数)随温度升高而降低, 这与图3中 $2\theta = 26.50^\circ$ 处碳峰相对强度随温度升高显著降低的结果一致。

表1 温度对碳热还原/氮化反应产物组分的影响

Table 1 Effect of temperature on the composition of product in carbothermal reduction/nitridation

温度/°C	失重/%	O/wt %	N/wt %	C/wt %	$x_{\text{SiO}_2}/\%$	$y_{\text{Si}_3\text{N}_4}/\%$	$y_{\text{SiC}}/\%$	$y_{\text{SiO}}/\%$
1 400	55.0	0.66	22.8	32.5	98.9	62.7	16.9	19.3
1 450	61.1	0.66	28.6	20.9	99.1	68.0	9.8	21.2
1 500	68.1	0.54	31.6	8.5	99.4	61.7	14.7	23.0
1 550	72.0	0.48	31.7	5.15	99.5	54.3	16.6	28.6

经过 12 h 反应,各个温度下  $\text{SiO}_2$  的转化率接近 100%。各样品中氧的残余(小于质量分数 0.7%)来自于残余的  $\text{SiO}_2$ ,也可能来自于反应结束后样品从反应器中被取出时与空气中氧气的接触。

氮元素含量(N wt%)随着温度升高从 22.8% 增大到 31.7%。然而,温度从 1 400 °C 升到 1 450 °C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的生成率( $y_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ )从 62.7% 增加到 68.0%;当温度高于 1 450 °C,  $y_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  开始降低。 $y_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  与氮元素含量趋势不一致主要是因为不同温度下反应前后样品失重情况各异造成样品总重量的变化。 $\text{SiC}$  在 1 400 °C 下的生成率为 16.9%,图 3 中  $35.63^\circ(2\theta)$  处可观察到相对强度较高的  $\beta\text{-SiC}$  峰。 $\text{SiC}$  的生成率与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相反,在 1 450 °C 达到最低值后随着温度升高而增加。

表 1 与图 3 中的结果与文献中关于边界温度的报道不一致。 $\text{SiC}$  在 1 400 °C 下的生成率达到 16.9%,几乎与其在 1 550 °C 下的生成率相等;而在 1 550 °C 下仍有 54.3% 的 Si 转化为  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。在当前的反应体系中,边界温度不明显; $\text{SiC}$  的生成不可避免。根据热力学数据计算得反应温度区间内反应式(1)和反应式(2)的 CO 平衡分压对比见图 4,由于反应在 1 个标准大气压下进行且气体中含 10 vol% 的氢气,所以反应式(1)的 CO 平衡分压计算中氮气的平衡分压取 0.9 个标准大气压。由图 4 可知,1 400 °C 时合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的平衡分压  $p_{\text{CO}(1)}$  仅比合成  $\text{SiC}$  的平衡分压  $p_{\text{CO}(2)}$  高 0.031 3 个标准大气压,而在通常被认为是边界温度的 1 450 °C,  $p_{\text{CO}(2)}$  较  $p_{\text{CO}(1)}$  仅高出 0.028 1 个标准大气压。在 1 550 °C 下,尽管  $p_{\text{CO}(1)} = 0.989$  个标准大气压,比  $p_{\text{CO}(2)} = 1.46$  个标准大气压低,但生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的趋势仍很强。这里需要明确的是常压反应中的气体平衡分压不高于 1 个标准大气压,计算所得高于 1 个标准大气压的 CO 平衡分压从热力学角度说明其具有显著的反应趋势。因此,图 4 对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiC}$  合成反应中 CO 平衡分压的对比解释了在 1 400 ~ 1 550 °C 临界温度的不明显。

$\text{SiO}_2\text{-C-N}_2$  反应体系中边界温度不明显, $\text{SiC}$  的合成在碳热还原/氮化法合成氮化硅的过程中不可避免。由此,需要通过进一步研究探索反应机理,优化温度及其他反应动力学参数提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的选择性。

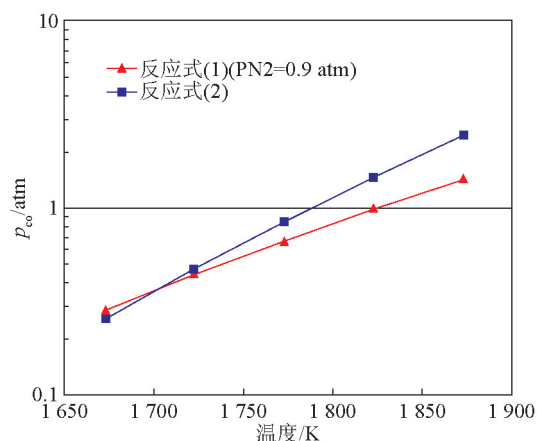


图 4 氮化硅合成反应(反应式(1))和碳化硅合成反应(反应式(2))中 CO 平衡分压<sup>[16]</sup>

Fig. 4 Equilibrium CO partial pressures vs. temperature in formation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (reaction (1)) and  $\text{SiC}$  (reaction (2))<sup>[16]</sup>

注: 1 atm ≈ 101 kPa

## 4 结语

温度对碳热还原/氮化法合成氮化硅的影响总结如下。

- 1)  $\text{SiO}_2$  还原反应在 1 300 °C 以下开始,速率随温度升高增大。
- 2) 温度高于 1 570 °C 时,速率因反应物表面被生成物覆盖而降低。
- 3)  $\text{SiO}_2\text{-C-N}_2$  反应体系中,由于合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{SiC}$  的反应还原产物 CO 平衡分压差别小,选择生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  或  $\text{SiC}$  的临界温度不明显。

## 参考文献

- [1] Ekelund M, Forslund B. Reactions within quartz-carbon mixtures in a nitrogen atmosphere [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1992, 9: 107-119.
- [2] Liou T H, Chang F W. Kinetics of carbothermal reduction and nitridation of silicon dioxide/carbon mixture [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1995, 34: 118-127.
- [3] Zhang S, Cannon W. Preparation of silicon nitride from silica [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(10): 691.
- [4] Durham S J P, Shanker K, Drew R A L. Carbothermal synthesis of silicon nitride: Effect of reaction conditions [J]. Journal of American Ceramic Society, 1991, 74: 31-38.
- [5] Rahman I A, Riley F L. The control of morphology in silicon nitride powder prepared from rice husk [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1989, 5: 11-22.
- [6] Licko T, Figusch V, Puchyova J. Synthesis of silicon nitride by carbothermal reduction and nitriding of silica: Control of kinetics and morphology [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1992, 9: 219-230.
- [7] Lee J G, Cutler I B. Reactions in the  $\text{SiO}_2\text{-C-N}_2$  system [J]. Nitro-



- gen Ceramics, 1977, 6: 175–180.
- [8] Cho Y, Charles J. Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation. Part 1 silicon nitride [J]. Materials Science and Technology, 1991, 7: 289.
- [9] Hendry A, Jack K H. The preparation of silicon nitride from silica [J]. Special Ceramics, 1975, 6: 199.
- [10] Komeya K, Inoue H. Synthesis of the alpha form of silicon nitride from silica [J]. Journal of Materials Science, 1975, 10(7): 1243–1246.
- [11] Szweda A, Henry A, Jack K H. The preparation of silicon nitride from silica by sol-gel processing [J]. Proceedings of the British Society, 1981, 31: 107–118.
- [12] Mori M, Inoue H, Ochiai T. Preparation of Silicon Nitride Powder from Silica [M]. Netherlands, Amsterdam: Progress in Nitrogen Ceramics, 1983.
- [13] Siddigi S A, Hendry A. The influence of iron on the preparation of silicon nitride from silica [J]. Journal of Material Science, 1985, 20(9): 3230–3238.
- [14] Perea D S. Conversion of precipitated silica from geothermal water to silicon nitride [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22: 2411.
- [15] Figusch V, Licko T. Synthesis of Silicon Nitride Powder by Carbothermal Nitriding of Silica [M]. Netherlands, Amsterdam: High Tech Ceramics, 1987.
- [16] Chase M W. National Institute of Standard and Technology (U. S.): NIST- JANAF Thermochemical Tables [M]. Washington DC: American Chemical Society, 1998.

# Temperature effect on carbothermal reduction and nitridation synthesis of silicon nitride

Wan Xiaohan<sup>1</sup>, Zhang Guangqing<sup>2</sup>, Oleg Ostrovski<sup>1</sup>, Hal Aral<sup>3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia; 2. School of Mechanical, Materials & Mechatronic Engineering, University of Wollongong, Wollongong 2522, Australia; 3. Institute of Sustainability and Innovation, Victoria University, Melbourne 3030, Australia)

**[Abstract]** Carbothermal reduction and nitridation synthesis of silicon nitride was conducted at 1 300 ~ 1 600 °C in nitrogen or nitrogen-hydrogen mixture. Fumed silica was mixed with graphite using molar ratio of SiO<sub>2</sub>:C=1:4.5. Powder samples were pressed into pellet before reaction. CO evolution in the process was monitored by an infrared sensor. The oxygen, nitrogen, carbon content of reacted sample was analysed by LECO element determinators. XRD was used to identify phases formed in the reacted sample. Reduction of SiO<sub>2</sub> commenced below 1 300 °C. The reduction rate increased with increasing temperature, but slowed down when temperature was higher than 1 570 °C, since the residual reactant was covered by product. Due to the small difference of the equilibrium CO partial pressure between Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC formation, the boundary temperature was not obvious. The mechanism of carbothermal reduction/nitridation synthesis of silicon nitride needs further investigation.

**[Key words]** carbothermal reduction and nitridation; boundary temperature; selectivity of products; equilibrium CO partial pressure