

高频等离子法制取超细 Si_3N_4 粉末张智伯^① 谭益钦^① 邵国强^① 庄祎哲^①朱清文^② 阎家坪^② 赵俊平^②PREPARATION OF ULTRAFINE Si_3N_4
POWDER BY R. F. PLASMAZhang Zhibo, Tan Yiqin, Shao Guoqiang, Zhuang Yizhe,
Zhu Qingwen, Yan Jiaping, Zhao Junping

摘要 本文述及高频等离子法制取超细 Si_3N_4 粉末的原理、装置、工艺参数及粉末性能的一些检测结果。利用 $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$ 气-气相反应, 所得白色粉末含有 NH_4Cl 晶体, 热重分析表明 350°C 失重停止, 280°C 失重速率最快, 经 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 处理后的粉末仍为非晶, 不含 NH_4Cl , BET测得比表面积为 $75.8\text{ m}^2/\text{g}$, X光小角度散射法测粒子半径分布主峰 R 为 $100\sim 150\text{ \AA}$, 且符合正态对数分布规律, 平均直径 $\bar{D}=527\text{ \AA}$; 1400°C 处理后, X光衍射测得主相为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、次相为 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, 粒径明显长大, 平均直径 \bar{D} 达 1700 \AA 。

关键词 高频等离子体 超细 粉末 非晶 晶化

ABSTRACT In this paper the principle, apparatus and technological parameters for preparing ultrafine Si_3N_4 powder by R. F. plasma were described and some properties of powder made by this process were introduced.

The reaction between vapor phase SiCl_4 and NH_3 resulted in white powder containing NH_4Cl crystals. The thermogravimetric analysis shows that the weight loss rate appeared to be the highest at 280°C and the weight kept constant above 350°C . After heat treatment in the range of $400\text{--}700^\circ\text{C}$, the Si_3N_4 powder structure still remains amorphous, no NH_4Cl , its specific surface area is $75.8\text{ m}^2/\text{g}$ by BET method. X-ray small angle scattering analysis shows that the distribution of Si_3N_4 particle size is in the form of logarithmic normal distribution with the average diameter $D=527\text{ \AA}$, and the radius R corresponding to the primary peak is $100\text{--}150\text{ \AA}$.

After heat treatment at 1400°C , X-ray diffraction has indicated that the primary phase is $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, the second phase is $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, the particle size of Si_3N_4 powder grows obviously and its average diameter approaches to 1700 \AA .

KEY WORDS R. F. plasma, ultrafine, powder, amorphous, crystallization.

1. 前言

国外正在盛行利用等离子体作热源(包括直流弧等离子体、高频等离子体和混合型等离子体), 制取超细金属和非金属粉末。高频等离子法制备 Si_3N_4 、 SiC 、 AlN 、 TiN 等超细粉末更为广泛, 其特点是没有直流弧等离子体的电极污染, 可以获得高纯粉末, 且可根据高频电源功率来调整控制产量, 以供商业上的需求。

实验用 30 kW 高频电源, 接反应器、集粉系统和尾气处理系统等制粉装置。利用 $\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$ 的气-气相反应, 改变 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比, 制得了含 NH_4Cl 的非晶白色粉末, 产量

作者单位: ① 钢铁研究总院 (Central Iron & Steel Research Institute).

② 中国科学院力学研究所 (Institute of Mechanics Academia Sinica)

达到日产公斤级。并对工作气体净化,降低氧含量进行了研究;改变工艺路线,利用Si+NH₃的固-气相反应,也制出了Si₃N₄粉末,但自由Si的含量较高。

由SiCl₄+NH₃的气-气相反应所得白色粉末,经热重分析表明350℃时失重基本停止,280℃左右失重速率最快,失重率为原始重量的20~50%;经400~700℃热处理,除去NH₄Cl及HCl等副产品,仍为非晶体,BET法测得比表面积为75.8 m²/g,粉末经X-光小角度散射测粉末颗粒半径分布主峰R为100~150 Å,且符合正态对数分布规律,颗粒平均直径 $\bar{D}=527$ Å;再经1400℃高温煅烧,颗粒明显长大,平均直径达1700 Å,经X-光衍射分析鉴定,主相为 α -Si₃N₄,次相为Si₂N₂O。实验用反应介质SiCl₄/NH₃的克分子比大约为1/15-20和1/3-4两类,产品中氮含量后者较前者高,而氧含量则相反,前者高后者低,氮氧含量之和约41%,Si含量为50%左右。

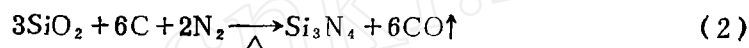
2. 原理

制取Si₃N₄粉末,通常有4个工艺过程。

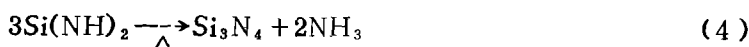
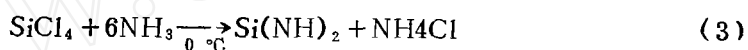
1) 金属硅的直接氮化



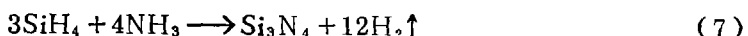
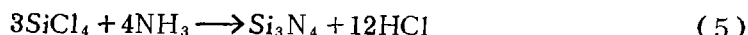
2) SiO₂的碳热还原,同时氮化



3) 二亚胺基硅的热分解



4) SiCl₄或SiH₄与NH₃的气相沉积反应(CVD)



在这四个方法中,因CVD法的特点是气相反应,所用反应介质及工作气体,均可通过用前纯化,选择适当的耐蚀材料制作制粉装置,就可能制得高纯与超细的粉末。本文采用高频等离子体化学气相沉积法,制取超细Si₃N₄粉末就是利用了上述优点,又可以根据高频电源的功率来控制产品的产量。

3. 装置

装置见图1。

30 kW高频电源,通过高频线圈输出,有效功率约为直流功率的 $\frac{1}{2}$,石英管灯柱用

内气冷或外水冷,均可得到保护,SiCl₄通过弧区,NH₃在弧下部导入,同时进入反应器,通过淬冷段进入集粉系统,尾气经过尾气处理系统之后排放。

所有装置均需采用耐蚀材料(金属或非金属)制作。

4. 实验

实验条件改变较多,在SiCl₄+NH₃的气-气相反应中,代表性的工艺条件为等离子Ar 1~2 m³/h;

SiCl_4 10~1000 g/h;
 SiCl_4 载气 Ar 0.15~0.2 m^3/h ;
 NH_3 0.1~0.5 m^3/h ;
 H_2 0~0.1 m^3/h ;
 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比约为1/3。

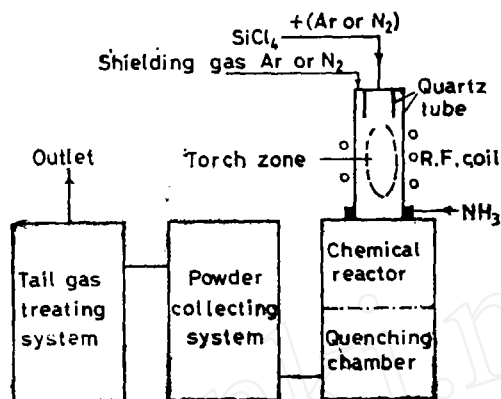


图1 高频等离子法制取 Si_3N_4 粉末示意图

实验中,对 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比曾研究过1/(15~20)和1/(3~4)两类;加 H_2 或不加 H_2 ,均可使弧稳定;用Ar起弧与运行,稳定正常;用Ar起弧换 N_2 运行,同样稳定正常。

在工作中,还对 Si/NH_3 的固-气相反应进行了研究。用-200目Si粉,由Ar或 N_2 载带,通过弧区, NH_3 由弧下部导入,再进入反应器,同样可以制得氮化硅粉末。但因硅粉通过弧区只需要2/100 s左右,硅粉未能完全气化,故产品中自由硅含量较高。

5. 结果及讨论

5.1 热重分析

由 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 气-气相反应所得白色粉末,经热分析仪作热重分析,结果如图2所示。150 $^{\circ}\text{C}$ 左右失重开始,280 $^{\circ}\text{C}$ 时失重速率最快,350 $^{\circ}\text{C}$ 趋于恒重,失重基本停止;760 $^{\circ}\text{C}$ 左右有一个小的增重,可视为氧化现象发生,800 $^{\circ}\text{C}$ 后又趋恒重;低沸点或易挥发物如 NH_4Cl 、 HCl 等组分在350 $^{\circ}\text{C}$ 时即可基本除去。热处理试验表明:集粉系统温度低对失重

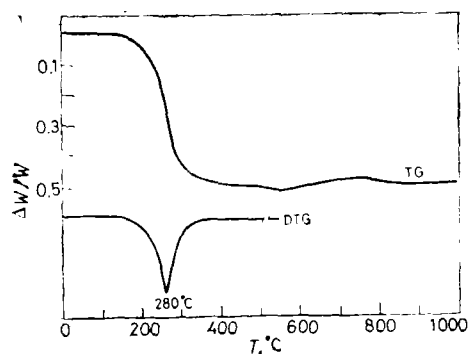


图2 热重分析曲线

率有明显影响, 温度高的容器中粉末失重率较低, 而低温容器中粉末失重率可高达50%, 可以认为是副产品 NH_4Cl 在低温下沉积得多, 在高温下沉积得少造成的。

5.2 化学成分

反应介质 SiCl_4 与 NH_3 加入量的克分子比为1/(15~20)时, 产品中氧含量较高, 氮含量较低。当 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比为1/(3~4)时, 氧含量明显下降, 氮含量明显升高。可以认为是系统中氧含量相对减少, 使得产品中氧含量下降, 氮含量明显升高。

$\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比为1/3时, 所得白色粉末, 经400~700 °C除 NH_4Cl , 再经1400 °C晶化处理 (N_2 保护, 4 h) 之后, 化学分析主要成分 (%) 为

Si	N	O
50.03	29.0	12.0

过高的氧含量是系统中反应介质及工作气体中水分及氧未除所致。

5.3 X光衍射分析

粉末原始状态 (a) 经400~700 °C N_2 保护去 NH_4Cl (b) 和1400 °C N_2 保护处理后 (c) 三种状态, 分别经X光衍射分析 (条件; Co 靶、200 cps), 结果如图3所示。

从X光衍射图谱可以看出, 白色原始粉末, 除 NH_4Cl 晶体外, 在 $2\theta = 25 \sim 15^\circ$ 之间有一非晶漫散峰; 经400~700 °C处理后, NH_4Cl 消失, 只剩下 $2\theta = 25 \sim 15^\circ$ 间的非晶漫散峰, 证明粉末为非晶体; 再经1400 °C处理后, 以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主相, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 为次相, 在 $2\theta = 25 \sim 15^\circ$ 间仍有非晶漫散峰。而 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 相是由



反应生成的, 它也可用作陶瓷材料。

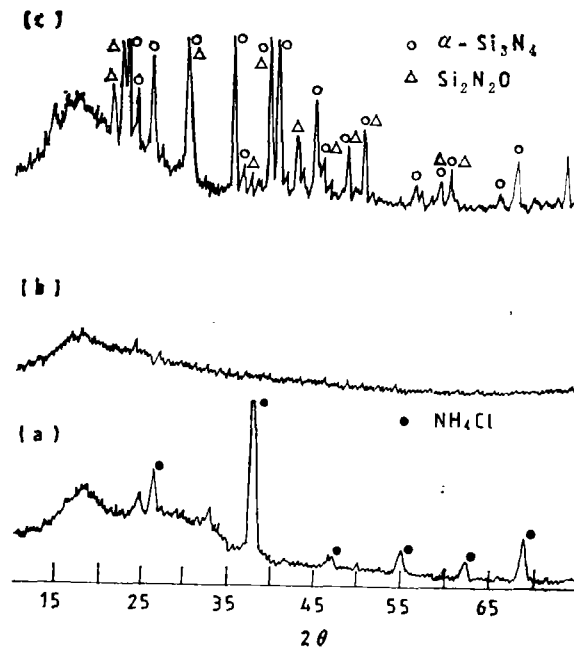


图3 X光衍射图谱

5.4 粒度和比表面积

X光小角度散射法测定粒径分布, 代表性曲线如图4所示。颗粒半径分布主峰 R 在 $100 \sim 150 \text{ \AA}$ 范围内, 且符合正态对数分布规律; 最可几粒径 $\pm 50 \text{ \AA}$ 的颗粒含量达到了 50% , 平均颗粒直径 $\bar{D} = 527 \text{ \AA}$; 经 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的粉末, 粒径明显长大, 平均颗粒直径 \bar{D} 达 1700 \AA 。

BET法测定 $400 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的粉末比表面积为 $75.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

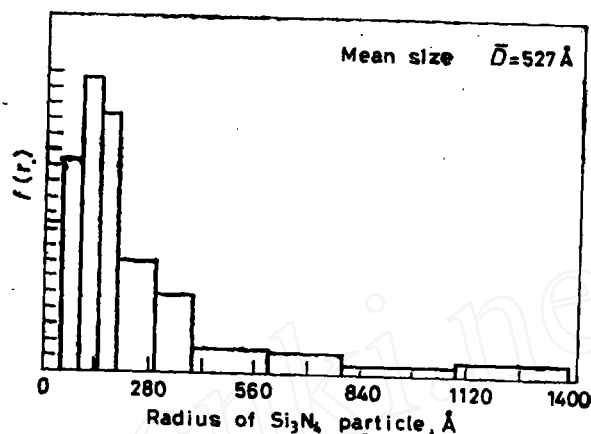


图 4 Si_3N_4 颗粒半径分布

5.5 电镜观察

$1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理后的粉末, 由日本产透射电镜 JEM-6A 进行形貌观察, 粉末形貌照片是放大 1.8 万倍的。由图5可以看出, 粉末为树枝状, 外围的亮影为粉末的阴影, 黑白间的暗场为氧化膜。电镜观察到的颗粒大小与X光小角度散射和BET法测的结果是基本一致的。

结 语

用高频等离子体CVD法制取超细 Si_3N_4 粉末, 颗粒平均直径 500 \AA 左右, 树枝状; 纯度可由工艺参数, 反应介质及工作气体的纯度来控制; 产量可由高频电源的功率与 $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$ 的克分子比来调节。

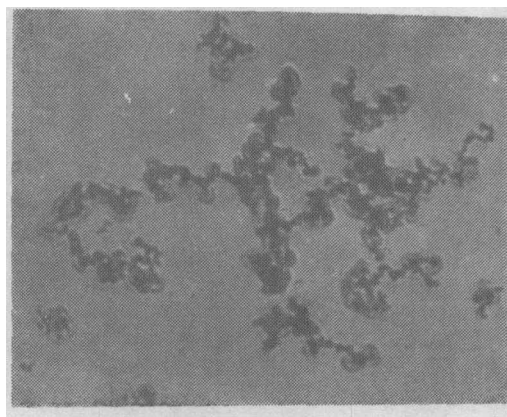


图 5 粉末形貌电镜照片 $\times 18000$

参加本课题早期工作的有葛昌纯、夏元洛，廖荣松和史素华设计了制粉装置，张文华和李兰枝参加了部分工作，中国科学院力学研究所杨林参加了部分工作。谨志谢意。

(1989年2月收到)

参 考 文 献

- [1] Yoshida T. *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 2, 640.
- [2] Zhu Chingwen, Yan Jiapeng, *Proc. ISIC-7*, B-4-1, 1985.
- [3] Canteloup J. & Mocellin A., *Special Ceramics* **6** (1975), 209.
- [4] 吉田豊信、明石和夫, *鉄と鋼*, **68**(1982), 10, 1498.
- [5] Mazdiyasi K. S., *et al.*, *J. Am. Ceramic Sci.*, **56** (1973), 12, 628.
- [6] 久保伸夫 ほか, *窯業協会誌*, **95**(1987), 1, 59.
- [7] Trigg M. B. & Jack K. H., *J. Materials Sci.*, **23** (1988), 2, 481.

www.cnki.net