

高频等离子体合成Si₃N₄超细粉料

朱清文 阎嘉坪

(中国科学院力学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了用高频等离子体合成Si₃N₄超细粉料。进行了合成系统的设计、参数选择, 发展了利用“磁泵”效应把反应气体送入弧区和用氢气调整高频机——等离子体负载匹配的方法, 分析了反应过程, 作了数值计算, 并制取了Si₃N₄超细粉料。

一、引 言

高温结构陶瓷材料是当前材料科学研究的前沿, 以Si₃N₄为基的陶瓷最有希望成为热机材料之一。利用通常方法制取的Si₃N₄粉料, 难以进行烧结, 而用高频等离子体法能制取超细和超纯的Si₃N₄粉, 并易于烧结, 烧结件可达块状材料的理论密度和具有优异的材料性能。

高频感应耦合放电是无电极放电, 可获得高纯和高温等离子体, 并具有不受气体限制、气氛可控和淬冷速率快等特点, 非常适于用来制取高纯和超细粉料。Perugini^[1]研究用直流等离子体, Yoshida^[2]、Canteloup^[3]、Vogt^[4]、Hussain^[5]和朱清文^[6]等研究用高频等离子体制取Si₃N₄超细粉料。为克服高频等离子体放电对外界干扰敏感和不稳定问题, Yoshida等发展了直流和高频结合的混合式等离子体炬, 或者从感应线圈下半部的匝间设置加料管。前者失去了高频等离子体无电极放电的特点, 且需要直流和高频两套电源; 后者容易引起匝间放电, 结构复杂。本文采取用“磁泵”效应把反应物质送入弧区, 用氢气调节等离子体发生器匹配, 同时进行了实验装置设计、参数选择、数值计算, 分析了反应过程, 并制取Si₃N₄超细粉料。

二、反应和热力学分析

用SiCl₄和NH₃反应合成Si₃N₄, 反应式可表示为:



上述反应是一个强吸热反应。实验用Ar气产生等离子体, SiCl₄通过弧区, NH₃和调匹配H₂从等离子体尾焰加入反应器。对Ar-SiCl₄-NH₃系统热力学平衡成分计算结果示于图1。计算条件为:

$$p = 10^5 \text{ Pa}; \text{ Ar} = 0.667 \text{ mol}; \text{ SiCl}_4 = 0.033 \text{ mol}; \text{ NH}_3 = 0.30 \text{ mol}.$$

1986年8月18日收到。1987年12月11日收到修改稿。

图1示出, 温度高于500K可合成Si₃N₄, 温度高于1500K, Si₃N₄开始分解, 温度为2000K时, Si₃N₄几乎完全分解, 因之选择适当的反应温度, 对获得Si₃N₄的最大转化率非常重要。Si₃N₄的生成过程是由SiCl₄分解出的Si与NH₃分解过程中所形成的瞬态物如N、NH、NH₂反应生成。反应温度高, 由于Si₃N₄分解, 转化率降低; 反应温度低, 则NH、NH₂等的结合键断不开, 在反应中易于生成硅的氨基派生物如Si(NH)₂。获得Si₃N₄最大转化率的反应温度决定多种因素, 如NH₃/SiCl₄的比值, 各种成分的摩尔分数等, 在作者的实验条件下, 反应温度约1700K为宜。在反应系统中增加部分氢气, 可促进合成反应, 并使H₂与Cl反应, 抑制Si(g)与Cl₂复合成SiCl、SiCl₂和SiCl₃等。图1也示出, 若反应温度和粉料收集室的温度高于500K, 副产品NH₄Cl将不会产生。

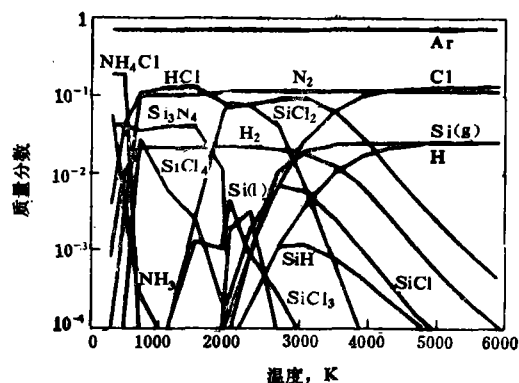


图1 Ar-SiCl₄-NH₃系统热力学平衡图

三、实验装置和设计

实验装置示于图2。NH₃进口断面以上部分是等离子体发生器(包括高频机和等离子体炬), 以下部分是反应器和淬冷收集装置。等离子体炬由两个同心石英管组成(外管直径50mm、内管直径40mm), 外套以3.5匝感应线圈, 由高频机供以高频电流, 借产生的交变磁场对流入石英管中的Ar(中)感应电流, 并产生欧姆热以加热等离子体到上万度。Ar(边)主要用来冷却石英管壁。高频机采用Colpitts槽路, 以得到稳定的、波形好的振荡输出。频率 f 的选择满足最佳判据: $3 \leq 2r_p/\delta \leq 4.5$ (r_p 为等离子体放电半径, $\delta = \sqrt{2/2\pi f\mu\sigma}$ 为趋肤深度), 选定为4MHz, 功率为30kW。

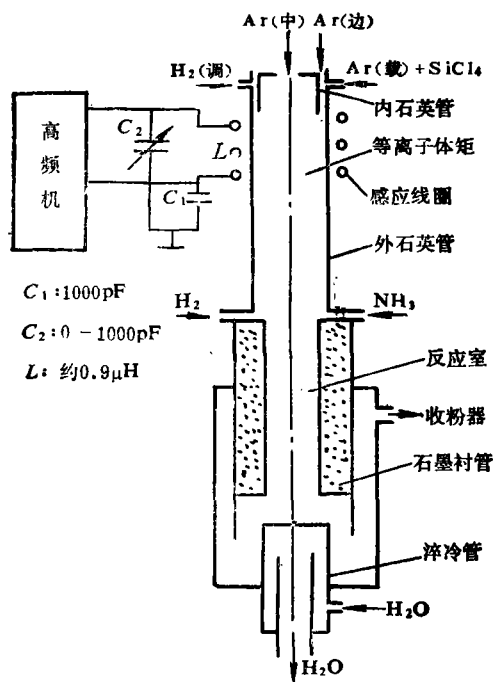


图2 高频等离子体反应装置

反应器必须满足热力学与化学反应的要求, 使反应物质之间有均匀的混合和在反应器中有正确的停留时间 $t(t=L/v, v=Q/S, L$ 和 S 分别为反应器长度和横断面, v 和 Q 分别为反应物质的速度和流量)。若 S 大, NH₃不易进入中心区, 混合不好; 若 L 大, 反应温度不均匀, 保温困难。本装置选择反应器直径为50mm(即内衬石墨管), 长度借更换石墨管调整。NH₃和H₂进口分别采用4个 $\phi 1$ mm和 $\phi 2$

反应器必须满足热力学与化学反应的要求, 使反应物质之间有均匀的混合和在反应器中有正确的停留时间 $t(t=L/v, v=Q/S, L$ 和 S 分别为反应器长度和横断面, v 和 Q 分别为反应物质的速度和流量)。若 S 大, NH₃不易进入中心区, 混合不好; 若 L 大, 反应温度不均匀, 保温困难。本装置选择反应器直径为50mm(即内衬石墨管), 长度借更换石墨管调整。NH₃和H₂进口分别采用4个 $\phi 1$ mm和 $\phi 2$

mm小管,避免了常用的环缝进气易于堵塞的缺点。

供气系统是用纯化器将Ar、NH₃、H₂纯化后送入等离子体炬和反应器, SiCl₄由恒温加热并用载Ar带入。用旋风分离器、布袋和静电收粉器收集生成的粉料。反应后尾气经处理排入烟囱。

四、计算分析

用双渠道模型^[7]计算等离子体放电半径为15mm,外石英管半径为25mm,符合两半径之比(25/15)≈1.65的最佳尺寸准则。Colpitts槽路阻抗

$$Z = \frac{1}{(\omega_p C_2)^2 r}$$

(r为等离子体

反射电阻和空载槽路电阻,振荡频率

$$\omega_p = 1 / \sqrt{L \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}}$$

C₁、C₂和L为槽路电容和

电感,见图2),求得r代入上式,证明高频机可达匹配状态。为了了解等离子体炬和反应器中工作参数的变化,进行了数值解。用SIMPLER方法求解连续、动量、能量和扩散等方程,用Runge-Kutta^[8]法求解电磁方程得到的浓度和温度分布示于图3,为了解NH₃进口尺寸对浓度分布的影响,图中给出了实线对应h=0.01mm和虚线对应h=0.1mm的浓度分布。从温度分布看,反应器可满足热力学要求,在提供要求的反应温度下,还能提供足够的反应热和分解热,同时反应温度还可用加入氢量来调整。

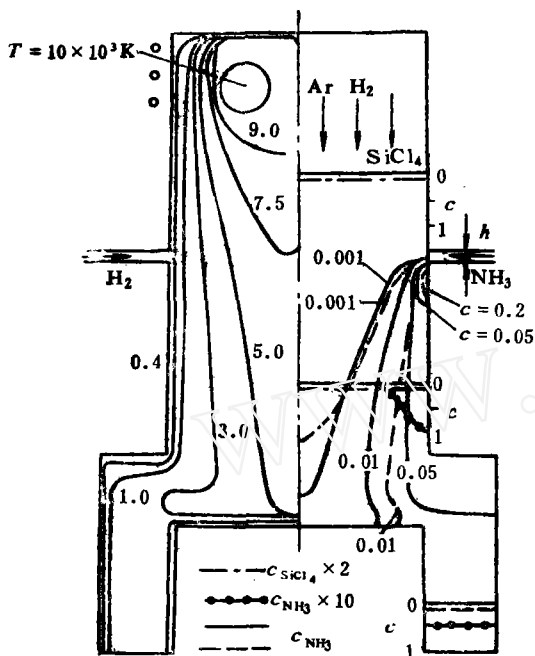


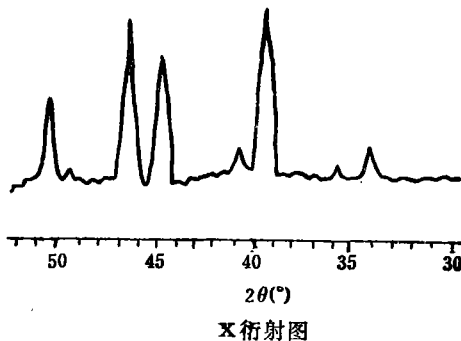
图3 反应系统浓度和温度分布

氢量来调整。

五、试验研究

高频等离子体存在着放电对外界扰动敏感(特别弧的上半部)和高频机与等离子体负载匹配问题。实验中利用在线圈中部断面上“磁泵”效应引起的径向运动,把沿放电管内壁旋转向下运动的SiCl₄送入弧区,并利用各种气体等离子体电阻不同的特点,用氢气调节匹配状态,这不仅扩大了匹配范围,且在运转中也便于调节。NH₃和部分氢(用来调节反应温度)从反应器上部高速喷入含有SiCl₄的Ar等离子体尾焰中。

在高频机功率24—30kW、频率4.2MHz、Ar(中)1m³/h、Ar(边)3.6m³/h、Ar(载)0.1m³/h、匹配H₂0.5—1.8m³/h、SiCl₄0.01



— $0.05\text{m}^3/\text{h}$ 、 $\text{NH}_3 0.1\text{—}0.6\text{m}^3/\text{h}$ 、调节温度 $\text{H}_2 2\text{—}3\text{m}^3/\text{h}$ 等参数下，合成了白色非晶态 Si_3N_4 超细粉料。粉料经X光小角度散射测得粒径为 $0.015\text{—}0.03\mu\text{m}$ ，粒径分布符合正态对数分布。粉料经 500°C 处理，用B. E. T法测得粉料比表面积为 $110.2\text{m}^2/\text{g}$ 。在Ar或真空中经 $1150\text{—}1300^\circ\text{C}$ 煅烧，大部分转变为 α -结晶型（经鉴定95%以上是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ）。粉料的X光衍射图（ $\text{FeK}\alpha$ 、 40kV 、 20mA ）如图4示。电镜观察结果同以上测试结果一致，粉粒基本成球形，有团聚存在。

六、结 论

本文发展了用高频等离子体制取超细 Si_3N_4 粉料技术，解决了向弧区送料、参数匹配、多成分气体等离子体稳定放电问题和制取出超细粉料。实验和计算分析证明，系统和试验装置的选择是合理的。本装置还可进行其他超细粉料制取。

完成本工作时，承钢铁研究总院四室给予了合作，特致谢意。

参 考 文 献

- [1] Perugini, G., Proc. ISPC-4, 779—785, Zurich (1979).
- [2] Yoshida, T., et al., Proc. ISPC-6, 225—230, Montreal (1983).
- [3] Canteloup, J., et al., *Special Ceramics*, 6, 209—222 (1975).
- [4] Vogt, G. J., et al., Proc. ISPC-7, 668—673, Eindhoven(1985).
- [5] Hussain, T., et al., Proc. ISPC-7, 692—690, Eindhoven(1985).
- [6] Zhu, C. W., Yan, J. P., Proc. ISPC-7, 657—661, Eindhoven(1985).
- [7] 朱清文, 力学进展, 11(4)323—337(1981).
- [8] Zhao, G. Y. and Zhu, C. W., *IEEE Tran. on Plasma Science*, PS-14, 531—537(1986).
- [9] Zhao, G. Y., et al., Proc. ISPC-8, 25—30, Tokyo(1987).

Preparation of Ultrafine Si_3N_4 Powders with Radio Frequency Plasma

Zhu Chingwen and Yan Jiapeng

(Institute of Mechanics, Academia Sinica, Beijing)

Abstract

Synthesis of ultrafine Si_3N_4 powders with radio frequency plasma was described. The design and the determination of the related parameters of the reaction system were discussed. "Magnetic pumping" was employed to introduce the reaction gases into the fireball of the plasma and H_2 was used to regulate the oscillator-load matching. The reaction process was studied and the relevant data were computed for the preparation of ultrafine Si_3N_4 powder.