

# 低温合成纳米 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 材料及结构表征

杜伟坊\*

杜海清

(湖南师范大学化学系, 长沙 410081)

(湖南大学化工系, 长沙 410082)

本文报道在机械驱动力下, 通过机械合金化途径使氮或氨直接在室温下在逐步细化的、新鲜的、高反应活性的硅界面上充分扩散, 形成亚稳态系统, 在 800 °C 真空炉处理后得到纳米  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末。发现气氛对合成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米粉末有很大影响。在氮气中, 高能球磨前硅粉表面形成的氧化膜在高能球磨过程中与氮反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$  保护层, 阻止氮的进一步扩散, 使反应产物含有大量未反应的游离硅。在氨气中可以避免生成  $\text{Si}_3\text{N}_2\text{O}$ , 反应产物几乎全部转化为  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

关键词:  $\text{Si}_3\text{N}_4$  纳米材料 合成

## 前 言

纳米材料是八十年代发展起来的一种新型材料, 这种材料由于界面上原子占有相当大的比例(可达 20-50% 左右), 因而表现出显著和独特的物理、化学与力学性能, 已越来越受到材料工作者的广泛重视。例如纳米陶瓷具有超塑性、高比热、高磁化率、低磁耗等, 这些都将为陶瓷材料的应用开拓一个崭新的领域, 并对高技术的发展产生重要作用<sup>[1]</sup>。 $\text{Si}_3\text{N}_4$  是一类极重要的性能优异的高温结构陶瓷<sup>[2]</sup>。目前, 已有文献报道通过气相合成法<sup>[3]</sup>、激光法<sup>[4, 5]</sup>合成纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉末, 但由于制粉效率低、产量小、合成温度高( $> 1300^\circ\text{C}$ )、成本昂贵而大大限制了对纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的结构、性能和应用方面的研究。而且合成的纳米粉末中都会含有一定量的  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 对其力学性能的提高不利。因此, 高效率批量合成高质量的  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  是这一研究领域急待解决的首要任务。

机械合金化技术为纳米材料的制备提供了一个新途径。这种方法是通过机械驱动力作用下非平衡相的形成和转变, 使粉末的组织结构逐步细化, 最后达到不同组元原子互相渗入和扩散, 发生反应的目的, 能够获得常规方法难以获得的非晶合金、金属间化合物、超饱和固溶体等材料<sup>[6-8]</sup>。1988 年, Shingu<sup>[9]</sup>等首先报道了用机械合金化法制备 Al-Fe 纳米材料后, 机械合金化法作为制备纳米材料的新途径, 受到科研者的日益重视。但是, 目前其研究范围还局限于制备纳米金属和纳米合金材料领域。

本文研究硅粉在室温氮(或氨)气中通过机械合金化途径与氮发生反应制备纳米  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷粉末, 这在国内外尚未见有文献报道。

\* 收稿日期: 1994-11-15。

湖南师范大学科研基金及国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 杜伟坊, 男, 30 岁, 副教授。研究方向: 非常规条件下无机固体化合物的合成, 新型无机固体化合物的预测设计与合成。

## 实 验

实验用硅粉纯度为 99.8%, 粒径范围为 100~ 200  $\mu\text{m}$ , 在自行安装设计的密封系统中进行高能球磨。球磨机为 QM-IF 行星轮式, 选用  $\varnothing 100\text{ mm}$  的不锈钢罐和淬火钢球。球磨前首先将密封系统的空气抽空, 然后注入 0.2 MPa 的氮或氨气。磨球和硅粉的重量比为 10 : 1, 为了防止高能球磨过程中粉末温升过高, 长时间球磨时, 每磨 4 小时, 停机 1 小时, 直到预定球磨时间。在球磨各阶段, 在氮气保护下取样进行结构分析, 然后将样品在真空炉中于 800  $^{\circ}\text{C}$  下保温 6 小时再进行结构分析。

粉末的结晶性能和物相组成用扫描透射电镜观察, X 射线衍射仪和红外吸收光谱测定, 粉末的化学组成由化学分析方法测定。晶粒的平均尺寸由 X 射线衍射线形分析技术测定。

## 结 果 与 讨 论

图 1、图 2 是硅粉分别在氮气和氨气中经不同时间高能球磨的 X 射线衍射图。高能球磨与传统低能球磨的不同之处在于磨球的运动速度较大, 可以使粉末产生塑性变形和固相相变, 而传统的球磨工艺只对粉末起混合均匀的作用。由图 1 和图 2 可以看出, 随着高能球磨时间的增加, 粉末的衍射峰逐渐降低并宽化。这说明硅粉在磨球和罐壁的作用下, 晶粒之间相互挤压, 微观应力不断增加、扩展, 达到形变强化状态使晶粒破碎, 不断细化。这个过程反复进行, 颗粒表面积将大大增加, 从而改变了材料颗粒的化学势。表面相对于晶体内部来说, 原子排列比较混乱, 有较大的畸变, 实际上是一种面缺陷。同时, 由于反复的断裂、变形, 颗粒内部的层错、位错及一些点缺陷的密度也大大增加, 当这些缺陷密度增加到临界值时, 可以认为原来的晶体结构已被破坏, 形成了纳米材料。如图 1、图 2 所示, 当硅粉在氮气和氨气中球磨 300 小时后, 已表现出明显的纳米材料的衍射特征, X 射线衍射线形分析技术测定其晶粒尺寸分别为 8.6 nm 和 10.2 nm (见表 1)。

表 1 经 300 小时球磨后粉末的物相组成及晶粒尺寸

Table 1 Phase Composition and Grain Size of Powder after Milled for 300 Hours

| atmosphere<br>during milling | phase composition (wt %)       |                                 |    |      | average grain size<br>(nm) |
|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----|------|----------------------------|
|                              | $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ | Si | Fe   |                            |
| in nitrogen gas              | 4.8                            | 11.3                            | 78 | 0.96 | 8.6                        |
| in ammonia gas               | 7.2                            | 0                               | 92 | 0.74 | 10.2                       |

硅粉在氮气和氨气中球磨 300 小时后, 开始出现了  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的衍射峰, 图 1 还有  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  生成。这是由于硅在不断细化形成纳米晶材料过程中, 新鲜的、高反应活性的界面不断增多所导致的系统能量的提高, 使氮的扩散、渗入得以在界面上充分进行, 最终反应生成了  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。但此时生成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  的量还比较少。表 1 为硅在氮气和氨气中球磨 300 小时后的定量分析结果, 可见此时只生成了 4.8~7.2 wt % 的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。但实验测定有大量的氮被吸附在硅粉中, 如图 3 所示。将它们在真空炉中于 800  $^{\circ}\text{C}$  处理 6 小时, 测试结果如表 2 和图 4 所示, 发现在氨气中高能球磨的试样几乎全部转化为纳米  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  粉末。

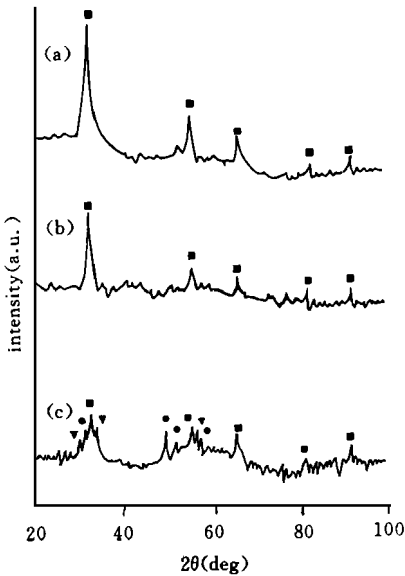


图 1 在氮气中经不同时间球磨的粉末 X 射线衍射图  
Fig 1 X-ray diffraction pattern of powder milled for different time in nitrogen gas  
(a) 100 hours; (b) 200 hours; (c) 300 hours  
(□) Si; (●) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; (▼) α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

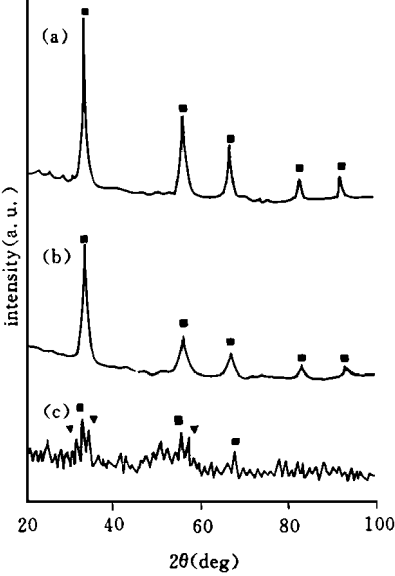


图 2 在氨气中经不同时间球磨的粉末 X 射线衍射图  
Fig 2 X-ray diffraction pattern of powder milled for different time in ammonia gas  
(a) 100 hours; (b) 200 hours; (c) 300 hours  
(□) Si; (▼) α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

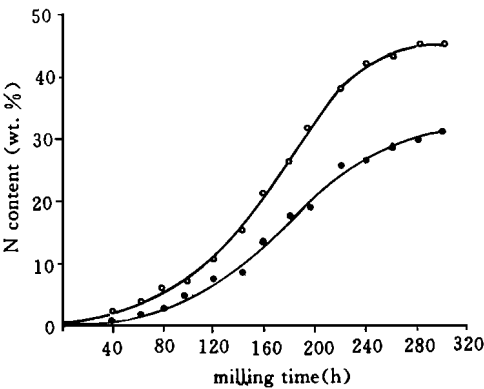


图 3 硅粉中吸附氮的含量随球磨时间的变化关系曲线  
Fig 3 Relationship between nitrogen adsorbed in Si powder and milling time  
(○) in ammonia gas; (●) in nitrogen gas

在氮气氛围中, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O 的生成主要是球磨前在硅粉表面形成的氧化膜与氧的反应结果。但经 800 °C 真空炉热处理后的样品除含有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O 外, 还含有大量未反应的游离硅。这是因为在球磨过程中, 氮与球磨前在硅粉表面形成的氧化膜反应生成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O 会阻止氮进一步扩散、渗入<sup>[10]</sup>。从图 3 可以看出, 在同样的球磨时间下, 氮气中硅粉吸收氮的含量明显低于氨气中硅粉吸收氮的含量, 因此经真空热处理后仍含有大量未反应的游离硅。而在氨气中, 由于氨分子的化学键合强度明显低于氮分子, 使得氮的扩散得以在硅界面上充分进行, 并在真空炉中处理后几乎全部转化为 α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

表 2 经 300 小时球磨的硅粉在真空炉中处理后物相组成及晶粒尺寸  
Table 2 Phase Composition and Grain Size of Heat-Treated Powder in Vacuum Furnace after Milled for 300 Hours

| atmosphere<br>during milling | phase composition (wt %)       |                                 |    |      | average grain size<br>(nm) |
|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|----|------|----------------------------|
|                              | $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ | Si | Fe   |                            |
| in nitrogen gas              | 54.2                           | 15.6                            | 28 | 1.0  | 92.3                       |
| in ammonia gas               | 94                             | 0                               | 4  | 0.95 | 81.6                       |

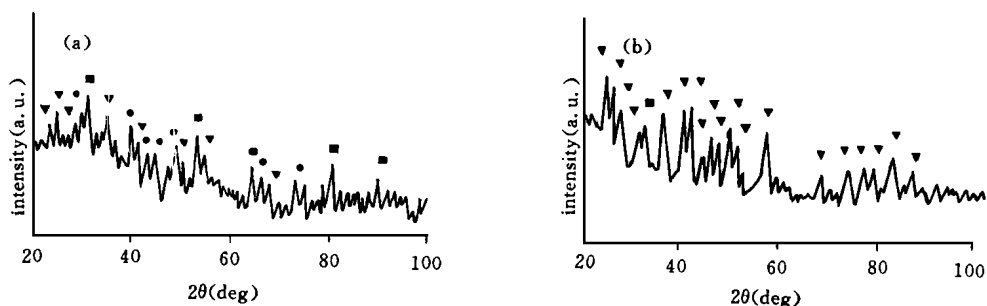


图 4 经 300 小时球磨的硅粉在真空炉中于 800 ℃ 处理后的 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Si powder heat-treated at 800 ℃ under vacuum furnace after milled for 300 hours

(a) milling in nitrogen gas; (b) milling in ammonia gas

## 结 论

1 本文首次用机械合金化法在氮或氨气氛中合成了纳米氮化硅陶瓷粉末。X 射线衍射分析表明所合成的纳米氮化硅为  $\alpha$  型, X 射线衍射分析技术测定在氨气氛中合成的晶粒的平均尺寸可达 81.6 nm。

2 在高能球磨过程中, 晶粒逐步细化和新鲜的、高反应活性的界面不断吸附氮同时进行, 当细化致缺陷密度达到某一临界值时, 硅形成纳米晶结构, 氮在这一亚稳态系统中在纳米硅的界面上充分扩散, 少部分发生反应形成  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。在真空炉中于 800 ℃ 保温 6 小时后, 在氨气中球磨的试样几乎全部转化为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。

3 在氮气中, 高能球磨前硅表面形成的氧化膜在球磨过程中与氮反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$  保护层, 阻止氮的进一步扩散, 因而反应产物含有大量未反应的游离硅。在氨气中可以避免生成  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$ , 明显降低未反应的游离硅含量。

## 参 考 文 献

- [1] Zhu, X., Bringer, R., Herr, U. et al, *Phys Rev.*, **B35**, 9085(1987).
- [2] 杜海清, 李玉书, 工业陶瓷, 湖南大学出版社, (1989).
- [3] Segal, D. L., *Br. Ceram. Trans.*, **85**, 184(1986).
- [4] Suyama, Y., Marra, R. M., Haggerty, J. S. et al, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1356(1985).
- [5] Gomez-Aleixandre, C. et al, *J. Mater. Res.*, **7**, 2864(1992).
- [6] Koch, C. C. et al, *Appl Phys Lett*, **43**, 1017(1983).
- [7] Koch, C. C., Kim, M. S., *J. Phys Lett*, **46**, C8(1986).
- [8] Fecht, H. J. et al, *J. Appl Phys*, **67**, 1744(1990).
- [9] Shingu, P. H., Huang, B., Nishitani, S. R. et al, *Suppl Trans Japan Inst Metal*, **29**, 3(1988).
- [10] Murarka, S. P., Chang, C. C., Adams, A. C., *J. Electrochem, Soc.*, **126**, 996(1979).

## LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF NANOMETER $\alpha$ -SiN<sub>4</sub> MATERIALS

Du Weifang

(Department of Chemistry, Hunan Normal University, Changsha 410081)

Du Haiqing

(Department of Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082)

Under mechanical power nitrogen or ammonia was fully diffused on progressively fine, fresh, highly active interface of silicon by use of the mechanical alloy method, forming a sub-stable system. The nanometer  $\alpha$ -SiN<sub>4</sub> was obtained after heat-treated in vacuum furnace at 800 °C. It was found that the atmosphere effects on the synthesis of nanometer SiN<sub>4</sub> powder greatly. In nitrogen gas, the protective layer of SiN<sub>2</sub>O was produced through the reaction of nitrogen with oxidic film formed on the face of silicon powder before mill, which prevented nitrogen from progressively diffusing, resulting in a lot of non-reaction free silicon in product. In ammonia gas, the formation of SiN<sub>2</sub>O was avoided. The product was nearly completely  $\alpha$ -SiN<sub>4</sub>.

**Keywords:** SiN<sub>4</sub> nano-meter material synthesis