

DOI: 10.11973/jxgccl201606014

原位合成 NiO 催化硅粉氮化制备氮化硅

古亚军, 张海军, 李发亮, 张少伟

(武汉科技大学, 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 采用化学沉淀方法在硅粉表面沉淀了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 利用其原位合成 NiO 来催化硅粉氮化制备 Si_3N_4 粉, 研究了原位合成 NiO 含量(质量分数为 0~2.0%)和氮化温度对硅粉氮化的影响。结果表明: 原位合成的 NiO 可以促进硅粉的氮化, 随着 NiO 含量的增加, 硅粉的氮化率呈先增后减的变化趋势; 随着氮化温度的升高, 硅粉氮化率逐渐提高, 当温度升高到 1 400 °C、NiO 质量分数为 1.0% 时硅粉全部氮化; 制备的 Si_3N_4 呈晶须状, 直径为 65~497 nm, 其生长符合固-液-气-固(SLGS)生长机理。

关键词: 硅粉; Si_3N_4 ; 催化氮化; NiO

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2016)06-0065-04

Silicon Nitride Preparation via Nitridation of Silicon Powder Catalyzed with In Situ Synthesized NiO

GU Ya-jun, ZHANG Hai-jun, LI Fa-liang, ZHANG Shao-wei

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The $\text{Ni}(\text{OH})_2$ was precipitated on the silicon powder surface by chemical precipitation method, and then the in situ synthesized NiO was used to catalyze the nitridation of silicon powder to prepare the Si_3N_4 powder. The effects of in situ synthesized NiO content (0—2.0wt%) and nitridation temperature on the nitridation of silicon powder were studied. The results show that the in situ synthesized NiO improved the nitridation of silicon powder. With the increase of NiO content, the nitridation rate of silicon powder first increased then decreased. With the increase of nitridation temperature, the nitridation rate of silicon powder increased gradually. The silicon powder with NiO content of 1.0wt% was nitrided completely at the temperature of 1 400 °C. The prepared Si_3N_4 showed a whisker-like shape with diameters of 65—497 nm and its growth accorded with the solid-liquid-gas-solid (SLGS) growth mechanism.

Key words: silicon powder; silicon nitride; catalytic nitridation; NiO

0 引言

氮化硅结合碳化硅($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$)复合材料具有优异的力学性能和良好的热震稳定性及化学稳定性, 被认为是一种应用前景广阔的高温结构材

料^[1-6]。该复合材料通常以硅粉和 SiC 粉为原料, 通过反应氮化法制备, 其传统制备工艺存在周期长、能耗高和硅粉氮化不完全等问题, 因此研究人员尝试以微米级过渡金属为硅粉氮化过程的催化剂来对工艺进行改进^[7-10]。Pavarajarn 等^[8-9]研究了钙和铁等金属催化剂对硅粉氮化的影响, 发现钙的质量分数仅为 0.125% 时即可提高硅粉氮化效率; 铁的引入则可以在较低温度下提高硅粉的氮化效率。但金属催化剂均存在活性低、用量大、易氧化和分散性差等问题。

氧化物催化剂由于其自身不存在氧化问题, 并且可以通过降低催化剂颗粒尺寸的方法提升催化剂的

收稿日期: 2015-11-30; 修订日期: 2016-04-27

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51272188, 51472184, 51472185); “973”前期研究专项基金资助项目(2014CB660802); 湖北省自然科学基金重点资助项目(2013CFA086); 湖北省科技支撑计划对外科技合作项目(2013BHE002)

作者简介: 古亚军(1990—), 男, 新疆阿勒泰人, 硕士研究生。

导师: 张海军教授

活性并减少其用量,同时可以采用原位负载技术避免其团聚,因而以氧化物为催化剂可以改善金属催化剂在氮化过程中存在的问题。NiO 催化剂在化学领域中应用广泛,但尚未见有关其对硅粉氮化的影响研究,因此,作者采用化学沉淀方法将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀于硅粉表面,利用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在氮化过程中原位生成的

NiO 对硅粉氮化进行催化,研究了原位生成 NiO 含量及氮化温度对硅粉氮化过程的影响。

1 试样制备与试验方法

试验原料的参数及生产厂家如表 1 所示,所有原料未经提纯直接使用。

表 1 试验原料的参数及生产厂家

Tab.1 Parameters and manufacturers of raw materials for experiment

原料	化学式	规格	生产厂家
硝酸镍	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	纯度不低于 99%	天津博迪化工股份有限公司
十二烷基苯磺酸钠	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$	纯度不低于 99%	国药集团化学试剂有限公司
水合肼	$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	纯度不低于 80%	国药集团化学试剂有限公司
硅粉	Si	粒径 $2\ \mu\text{m}$, 纯度不低于 99.5%	武汉新必达微硅粉(硅粉)实业有限公司

作者在前期研究^[11-12]中发现,当硅粉分散在去离子水中时,其表面将带负电荷,因此可以通过静电吸附作用先使 Ni^{2+} 吸附在硅粉表面,然后 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 释放出 OH^- 与 Ni^{2+} 反应将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 原位沉淀于硅粉表面,在氮化过程中硅粉表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分解生成 NiO 纳米颗粒。基于这些研究结果设计试验方案,将 0, 0.04, 0.08, 0.12, 0.16 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (原位生成 NiO 的质量分数分别为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%)分别与 2 g 硅粉及 0.05 g 十二烷基苯磺酸钠加入去离子水中,先磁力搅拌 30 min,再超声分散 20 min,随后将 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 逐滴加入悬浮液中,控制 pH 值使 Ni^{2+} 沉淀,持续搅拌 1 h 后,将悬浮液抽滤、干燥;将干燥后的粉体置于氮气气氛炉中分别在 1 200, 1 250, 1 300, 1 350, 1 400 °C 氮化 2 h, 随炉冷至室温。

采用 X'pertpro 型 X 射线衍射仪(XRD)分析氮化后粉体的物相组成,采用 Rietveld 全谱拟合计算各物相的含量,从而得到硅粉的氮化率;采用 Nova400NanoSEM 型场发射扫描电子显微镜

(SEM)观察氮化后粉体的显微结构。

2 试验结果与讨论

2.1 NiO 含量的影响

由图 1(a)可知,纯硅粉(NiO 含量为 0, 质量分数,下同)在 1 250 °C 氮化 2 h 后,其 XRD 谱中主要为硅的衍射峰, Si_3N_4 衍射峰很微弱,说明大部分硅粉未发生氮化反应;NiO 含量在 0.5%~1.5% 时,随着 NiO 含量的增加,硅的衍射峰强度下降而 Si_3N_4 的增强,说明 NiO 的引入促进了硅粉的氮化;当 NiO 含量继续增加到 2.0% 后,硅的衍射峰强度又略有增强,说明 NiO 过量后又抑制硅的氮化。由图 1(b)可知,纯硅粉氮化后未反应硅的含量高达 89%;当 NiO 含量分别为 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% 时,氮化后粉体中残留硅的含量(质量分数,下同)分别为 60%, 48%, 22%, 40%, 其残留硅含量随 NiO 含量的增加先减少后增大。

由此可见, NiO 可以有效地促进硅粉氮化,但当其加入量过多时,又会抑制硅粉氮化,这可能是因

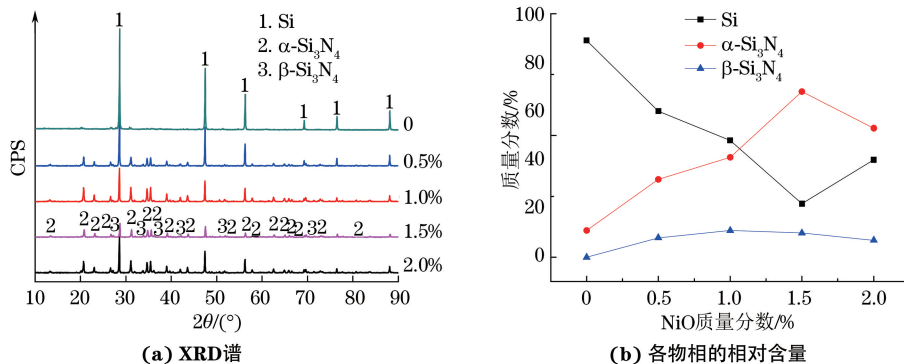


图 1 在 1 250 °C 氮化 2 h 后不同 NiO 含量下粉体的 XRD 谱及各物相的相对含量

Fig.1 XRD patterns (a) and relative phase content (b) of powders with various NiO content after nitriding at 1 250 °C for 2 h

为过量的催化剂会发生团聚而降低其催化活性;同时过量的催化剂在高温下会形成较多的液相覆盖在硅粉表面,阻碍硅粉与 N_2 的接触,从而降低了催化氮化的效果^[8-9]。

2.2 氮化温度的影响

由图 2(a)可知,当氮化温度为 1 200 °C 时,含 1%NiO 粉体的衍射峰主要为硅的特征峰, Si_3N_4 的衍射峰非常微弱,这表明大部分硅粉尚未开始氮化;随着氮化温度的升高,硅的衍射峰强度降低而 Si_3N_4 的增强,当氮化温度为 1 400 °C 时已观察不到硅的衍射峰,此时硅已全部氮化。由图 2(b)可知,

温度分别为 1 200,1 250,1 300,1 350,1 400 °C 时,含 1%NiO 粉体中残留硅含量分别为 80%,48%,39%,12%,0,硅残留量随氮化温度的升高而降低,当温度达到 1 400 °C 时硅粉完全氮化。Huang 等^[13]研究钴超细粉对硅粉氮化过程的影响时发现,当钴的质量分数大于 2.5% 时,硅粉的完全氮化条件为 1 350 °C × 3 h;Hyuga 等^[14]将 ZrO_2 掺入硅粉中,研究了其对硅粉氮化的影响,发现即使 ZrO_2 质量分数达到 30%,硅粉在 1 400 °C 时仍不能完全氮化。由此可见,原位生成的 NiO 具有良好的催化氮化活性。

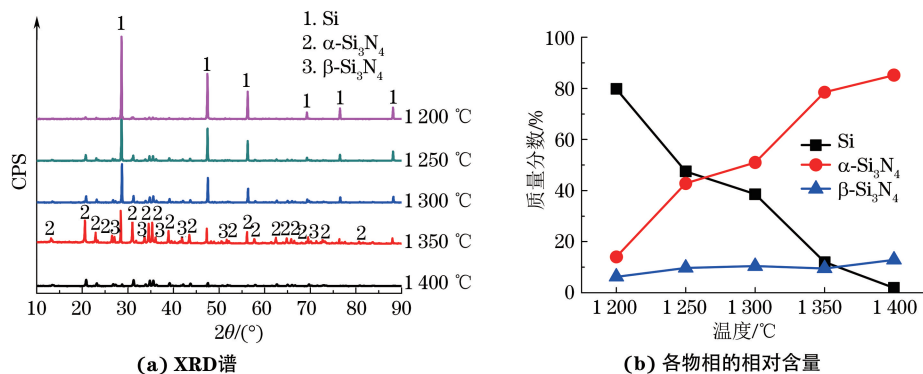


图 2 在不同温度下氮化 2 h 后含 1%NiO 粉体的 XRD 谱和各物相的相对含量

Fig.2 XRD patterns (a) and relative phase content (b) of powders with 1wt% NiO after nitriding at different temperatures for 2 h

2.3 SEM 形貌及 EDS 谱

由图 3 可知,在 1 300~1 400 °C 氮化 2 h 后,含 1%NiO 粉体中存在大量晶须,这些晶须相互穿插

分布,其结构完整,表面光滑均匀,直径为 43~497 nm;这些晶须的主要组成元素为硅和氮,各元素的质量分数和原子分数均与 Si_3N_4 的理论值接

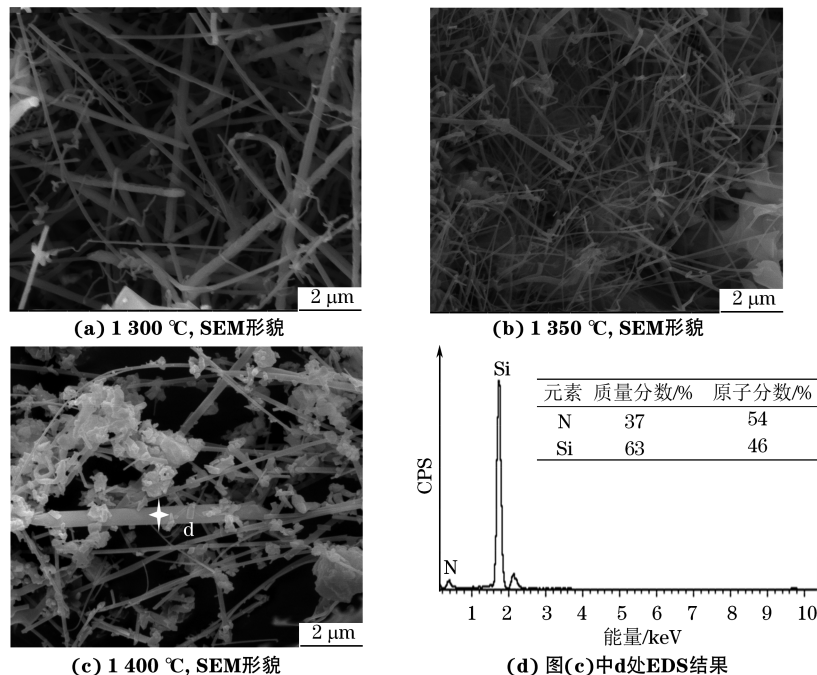


图 3 不同温度氮化 2 h 后含 1%NiO 粉体的 SEM 形貌及位置 d 处 EDS 谱

Fig.3 SEM images of powders with 1wt% NiO after nitriding at different temperatures for 2 h (a—c) and EDS results at spot d (d)

近,说明所合成的晶须状物质为 Si_3N_4 。Yang 等^[15-16]在以 FeCl_2 为催化剂催化聚硅氮烷陶瓷前驱体热解反应制备 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 纳米线和纳米带时,提出了一种新的固-液-气-固(solid-liquid-gas-solid, SLGS)生长机理,合成的 Si_3N_4 晶须顶端不存在含有催化剂的微球,因此可以认为本试验中 Si_3N_4 晶须的生长符合 SLGS 生长机理。

3 结 论

(1) 在 1 250 °C 氮化 2 h 条件下, NiO 原位生成量的增加可以促进硅粉的氮化,但当其生成量过多时,又会抑制硅粉的氮化。

(2) 随着氮化温度的升高,含 1% NiO 粉体中残留硅含量降低而 Si_3N_4 含量增加,当温度升高到 1 400 °C 时硅全部氮化。

(3) 氮化 2 h 后,含 1% NiO 粉体中存在大量晶须状 Si_3N_4 ,其直径为 65~497 nm, Si_3N_4 晶须的生长过程由 SLGS 生长机理控制的。

参考文献:

- [1] 童东,黄莉萍,符锡仁.不同添加剂对氮化硅氧化行为的影响[J].硅酸盐学报,1992,20(3):205-211.
- [2] 姚怀,徐巧玉,唐敬友,等. $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 超高压烧结体的性能对比[J].机械工程材料,2009,33(10):46-49.
- [3] ZHOU R C, FENG Z C, LIANG Y, *et al.* Reactions between SiC and sintering aids in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites and their consequences[J]. Ceramics International, 2001, 27(5): 571-576.
- [4] SURI J, SHAW L L. Liquid phase sintering of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanopowders derived from silica fume [J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 9179-9187.
- [5] LANGE F F, SINGAL S C, KUZNICKI R C. Phase relationships and stability studies in the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ pseudoternary system [J]. Journal of American Ceramic Society, 1977, 60(5/6): 249-252.
- [6] BABINI G N, BELLOSI A, VINCENZINI P. A diffusion model for the oxidation of hot pressed $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ materials [J]. Journal of Materials Science, 1984, 19(3): 1029-1042.
- [7] BOYER S M, MOULSON A J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon [J]. Journal of Materials Science, 1978, 13(8): 1637-1646.
- [8] PAVARAJARN V, KIMURA S. Catalytic effects of metals on direct nitridation of silicon [J]. Journal of American Ceramic Society, 2001, 84(8): 1669-1674.
- [9] PAVARAJARN V, VONGTHAVORN T, PRASERTHDAM P. Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing [J]. Ceramics International, 2007, 33(4): 675-680.
- [10] ZHENG C S, YAN Q Z, XIA M, *et al.* In situ preparation of SiC/ Si_3N_4 -NW composite powders by combustion synthesis [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 487-493.
- [11] GU Y J, LU L L, ZHANG H J, *et al.* Nitridation of silicon powders catalyzed by cobalt nanoparticles [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98(6): 1762-1768.
- [12] 古亚军,曹迎楠,李发亮,等. Fe 纳米颗粒催化氮化 Si 粉[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(12): 1585-1590.
- [13] HUANG J T, HUANG Z H, ZHANG S W, *et al.* $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_p$ composites reinforced by in situ co-catalyzed generated Si_3N_4 nanofibers [J]. Journal of Nanomaterials, 2014, 2014: 752378.
- [14] HYUGA H, YOSHIDA K, KONDO N, *et al.* Nitridation enhancing effect of ZrO_2 on silicon powder [J]. Materials Letters, 2008, 62(20): 3475-3477.
- [15] YANG W, ZHANG L, XIE Z, *et al.* Growth and optical properties of ultra-long single-crystalline $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nanobelts [J]. Applied Physics A, 2005, 80(7): 1419-1423.
- [16] YANG W, XIE Z, LI J, *et al.* Ultra-long single-crystalline $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ nanowires: derived from a polymeric precursor [J]. Journal of American Ceramic Society, 2005, 88(6): 1647-1650.

(上接第 36 页)

- [5] KWON S W, SUN C T. Characteristics of three-dimensional stress fields in plates with a through-the-thickness crack [J]. International Journal of Fracture, 2000, 104(3): 289-314.
- [6] BRANCO R, ANTUNES F V. Finite element modeling and analysis of crack shape evolution in model: I fatigue middle cracked tension specimens [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2008, 75(10): 3020-3037.
- [7] BRANCO R, RODRIGUES D M, ANTUNES F V. Influence of through-thickness crack profile on plasticity induced crack closure [J]. Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures, 2008, 31(2): 209-220.
- [8] 何宇廷,傅祥炯.铝合金 CCT 试样裂纹扩展三维尺寸效应金相分析[J].空军工程大学学报(自然科学版), 2002, 3(2): 5-8.
- [9] 高潮,伍黎明,何宇廷,等.基于能量模型的三维穿透裂纹扩展研究[J].航空动力学报, 2015, 30(3): 639-648.
- [10] 王坤茜.不同应力比下的疲劳裂纹扩展可靠性研究[D].昆明:昆明理工大学, 2012.
- [11] 涂文锋. 16MnR 钢疲劳裂纹扩展形貌和扩展路径的试验研究与数值模拟[D].杭州:浙江工业大学, 2009.
- [12] 徐峰. 2024-T4 铝合金疲劳裂纹扩展行为的试验研究及数值模拟[D].杭州:浙江工业大学, 2012.
- [13] LIN X B, SMITH R A. Finite element modeling of crack growth surface cracked plates part II: crack profile change [J]. Engineering Fracture Mechanics, 1999, 63(5): 523-540.