

燃烧合成 MgSiN_2 粉末反应过程研究*

彭桂花^{1)*} 卢锋奇¹⁾ 梁振华^{1)**} 刘茜²⁾ 李文兰²⁾

1) (广西师范大学化学化工学院, 广西桂林 541004) 2) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 通过绝热燃烧温度计算, 提出两种反应体系: Mg 粉/ Si 粉和 Mg 粉/ Si_3N_4 粉, 并进行了燃烧反应研究。结果表明, Mg 粉/ Si 粉体系燃烧很难得到纯 MgSiN_2 粉体, Mg 粉/ Si_3N_4 粉燃烧可得纯 MgSiN_2 粉体, 其氧含量(质量分数)为 0.377%。采用燃烧波淬熄法研究了 Mg 粉/ Si_3N_4 粉体系燃烧合成 MgSiN_2 的反应过程, 并提出了可能的反应过程。

关键词: 燃烧合成; MgSiN_2 ; 反应过程

Fabrication and reaction process of MgSiN_2 powders by combustion synthesis

Peng Guihua¹⁾, Lu Fengqi¹⁾, Liang Zhenhua¹⁾, Liu Qian²⁾, Li Wenlan²⁾

1) (School of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guangxi Guilin 541004, China)

2) (Shanghai Institute of Ceramics, CAS, Shanghai 200050, China)

Abstract: After the theoretic calculation of adiabatic combustion temperature, two possible reactants (Mg/Si , and $\text{Mg}/\text{Si}_3\text{N}_4$) involved were investigated. It is difficult to prepare MgSiN_2 powders from the mixtures of Mg and Si powders. Single-phase MgSiN_2 can be synthesized from the mixtures of Mg and Si_3N_4 powders, and the oxygen content of the MgSiN_2 powders is as low as 0.377 wt%. The combustion process of synthesizing MgSiN_2 from the mixtures of $\text{Mg}/\text{Si}_3\text{N}_4$ was studied by means of the combustion front quenching method, and the possible reaction mechanism was put forward.

Key words: combustion synthesis; MgSiN_2 ; reaction mechanism

MgSiN_2 具有与 AlN 相似的晶体结构、较高的理论热导率、较低的介电常数和良好的力学性能, 是一种有潜力的高速电路和大功率器件的散热和封装材料^[1-3]。 MgSiN_2 粉体也可作为 Si_3N_4 陶瓷的烧结助剂, Hayashi 等人采用 $\text{MgSiN}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 作烧结助剂制备了热导率可达到 $140 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 的高热导 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷^[4-5], 彭桂花等采用 MgSiN_2 作烧结助剂制备了显微硬度达 23.1 GPa 的高硬度 $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷^[6]。另外, MgSiN_2 也可以作为燃烧合成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 棒晶的生长助剂^[7]。目前, MgSiN_2 粉体的制备主要

是采用直接氮化法或者碳热还原法^[8-12]。Uchida 等人以 MgSiO_3 和 C 作为原料, 在 1250°C 保温 7 h 碳热还原, 然后在 600°C 保温 1 h 除去多余的 C, 制备出氧含量为 3.22% (摩尔分数) 的 MgSiN_2 粉体^[10]。Bruls 等和 Uchida 等分别研究了以 $\text{Mg}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Mg}_3\text{N}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 Mg_2Si 、 $\text{Si}/\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 为原料在 1200°C 以上保温数小时来制备纯相的 MgSiN_2 粉体^[8,11-12]。这些方法制备时间长、工艺较复杂、所需的温度高、能源消耗大。和上述制备方法相比, 燃烧合成法具有速度快、工艺简单、能耗低、易批量生

* 广西科学研究与技术开发计划应用基础研究专项基金(桂科基 0731007); 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室开放基金资助项目(SKL200707 SIC)

* * 彭桂花(1979-), 女, 博士。

* ** 通讯作者: 梁振华(1978-), 男, 副教授。E-mail: liangzh@mail.sic.ac.cn

收稿日期: 2009-02-05

产等优点^[13]。本试验探索了采用 Mg 粉/Si 粉或者 Mg 粉/ Si_3N_4 粉为原料, 以燃烧合成法来制备 $Mg-SiN_2$ 粉体, 并研究了反应过程。

1 试验

1.1 材料制备

本试验以 Mg 粉、Si 粉、 Si_3N_4 粉为主要原料, 反应在氮气气氛中进行。其中:Mg 粉, 纯度 > 99%, 分析纯; Si 粉, 纯度 > 99%, 采用单晶硅经粉碎、球磨而制得; Si_3N_4 粉, SN-K05, Ube Industries。将原料按设定比例配好并置入球磨桶中, 加入适量无水乙醇, 以氮化硅陶瓷球作为球磨介质混合 24 h, 然后烘干, 过筛, 得到反应物。将反应物装入多孔石墨坩埚中, 石墨坩埚内壁涂有一层 BN, 以防止石墨坩埚在燃烧过程中与原料发生化学反应。在反应物上面铺一层 Ti 粉作为点火剂, 通电的钨丝线圈作为热源, 利用 Ti 粉与氮气反应形成的高温来点燃反应物。反应结束后产物随炉自然冷却。

1.2 燃烧波淬熄试验

燃烧合成的过程是在高温、高压下进行的, 并且整个反应过程持续的时间非常短, 实时观察非常困难。为了研究 $MgSiN_2$ 燃烧合成的反应过程, 采用了中间有一圆锥形腔体的铜坩埚来吸收反应放出的热量, 使得反应终止, 实现燃烧波淬熄。将 Mg 粉和 Si_3N_4 粉按摩尔比 3.0:1 混合、烘干、过筛后, 装入铜坩埚的锥形腔中, 在 5 MPa 氮气压下点火, 点火 1 s 以后, 立即将燃烧装置中的氮气放掉, 反应持续一段时间后自动熄灭。淬熄试样保留了原始粉、反应区和产物区, 取不同区域的样品进行分析, 来推测整个反应的历程。试验装置如图 1 所示。

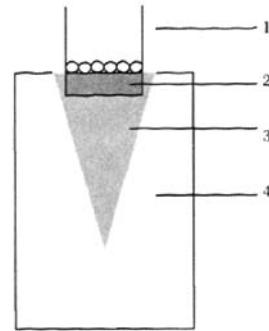
1.3 材料表征

相组成采用日本 Rigaku 制造的 RAX-10 型全自动 X 射线衍射仪分析。X 射线为 CuK α (波长为 0.15406 nm), 接收狭缝为 0.30 nm, 扫描速度为 4 ($^{\circ}$) $\cdot min^{-1}$ 。氧、氮含量采用 LECO TC436 O/N 分析仪进行测试。采用日本岛津 Shimadzu EP-MA8705QH II 型电子探针仪来观察样品的显微面貌。

2 结果与讨论

2.1 绝热燃烧温度(T_{ad})的计算

绝热燃烧温度(T_{ad})是指反应的放热使整个体



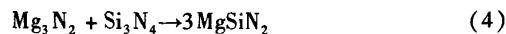
1 - 点火用钨丝; 2 - 引燃剂钛粉; 3 - 反应物; 4 - 铜坩埚

Fig. 1 Schematic diagram of absorbing heat and quenching device with copper crucible

系所能达到的最高温度。它是描述燃烧合成反应特征的重要热力学参数, 可以判断体系能否发生反应, 反应发生后能否自我维持, 以及反应的放热能否使产物发生相变等, 从而为反应体系的成分设计提供依据。因此, 在试验前计算了燃烧合成 $MgSiN_2$ 粉体的绝热燃烧温度(T_{ad})来预测反应的可能性。由于燃烧合成的速度非常快, 对流、辐射等引起的热损失很小, 可以将反应体系近似视为绝热体系, 系统与外部热交换为 0 J, 则:

$$-\Delta H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{ad}} C_p dT \quad (1)$$

根据 $MgSiN_2$ 的化学组成设计了三种原料配方: Mg 粉 + Si 粉; Mg 粉 + Si_3N_4 粉; Mg_3N_2 粉 + Si_3N_4 粉, 并假定三种体系按如下方程式进行反应。



将反应焓变和摩尔热容代入(1)式, 可以得到不同体系的绝热燃烧温度(T_{ad}), $T_{ad}(2) = 5590^{\circ}C$, $T_{ad}(3) = 2950^{\circ}C$, $T_{ad}(4) = 1320^{\circ}C$ 。前苏联材料学家 Merzhanov 从大量的试验中总结出当燃烧合成反应的绝热燃烧温度 $T_{ad} < 1800K$ 时, 反应的热量不足以维持燃烧过程; 绝热燃烧温度 $T_{ad} > 2500K$ 时, 燃烧反应可以自我维持; 当 $1800K < T_{ad} < 2500K$ 时, 需通过提高反应物初始温度等措施, 燃烧反应才能维持下去^[13]。通过绝热燃烧温度 T_{ad} 的计算, 可以初步预测反应(2)、(3)可以发生自蔓延燃烧反应, 而反应(4)所放出的热量不足以维持燃烧过程。

2.2 不同反应体系制备 $MgSiN_2$ 粉体

2.2.1 Mg/Si 燃烧反应

图 2 是摩尔比不同的 Mg/Si 反应物燃烧后的 XRD 图谱。从图中可以看出,燃烧产物中主要是 $MgSiN_2$ 相,还含有一定量的游离硅、氧化镁等杂相。试验过程中,通过改变原料的配比、氮气压力等试验条件仍很难得到纯的 $MgSiN_2$ 相。这一结果与 Mg 粉/Si 粉直接氮化制备 $MgSiN_2$ 有相似之处,采用此体系直接氮化法亦无法得到纯的 $MgSiN_2$ 粉体^[9]。 Mg/Si 体系如果按照反应(2)所示进行将放出大量的热量,其绝热燃烧温度将达到 5590℃,而这一温度大大超过了原料硅粉的熔点 1400℃,使得反应过程中硅粉大量熔化,形成液相,使反应气体氮气无法扩散到反应界面,最后导致 Mg/Si 体系不能完全反应。在采用纯硅粉制备氮化硅时,也会由于绝热燃烧温度过高使硅粉熔化而导致反应不完全的现象出现,最终在产物中残留较多的游离硅^[14]。

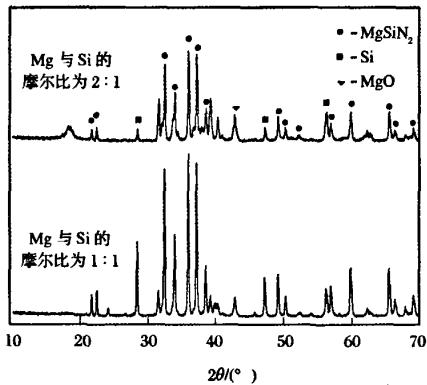


图 2 Mg/Si 体系燃烧产物的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the combustion products from the mixture Mg/Si

2.2.2 Mg/ Si_3N_4 燃烧反应

图 3 是摩尔比为 3:1 的 Mg/Si_3N_4 在 5MPa 氮气压力下燃烧产物的 XRD 图谱。从图中可以看出,燃烧产物为纯相 $MgSiN_2$ 粉体。氧、氮含量分析表明,其中氧质量分数为 0.377%, 氮质量分数为 34.34%, 和氮的理论含量 34.96% 非常接近。燃烧产物中氧主要来源于原料中的氧杂质。燃烧后样品非常疏松,从显微照片看到产物粒径为 $< 1\mu m$, 而且粒径分布较窄,见图 4。

2.3 燃烧合成 $MgSiN_2$ 粉体反应过程分析

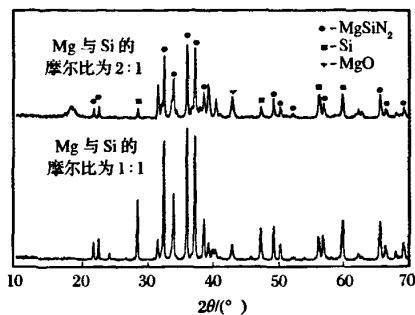


图 3 Mg/Si_3N_4 体系燃烧产物的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the combustion product from the mixture Mg/Si_3N_4

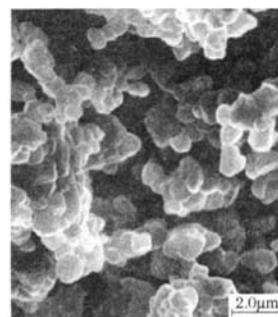


图 4 Mg/Si_3N_4 体系燃烧产物的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrograph of the combustion product from the mixture Mg/Si_3N_4



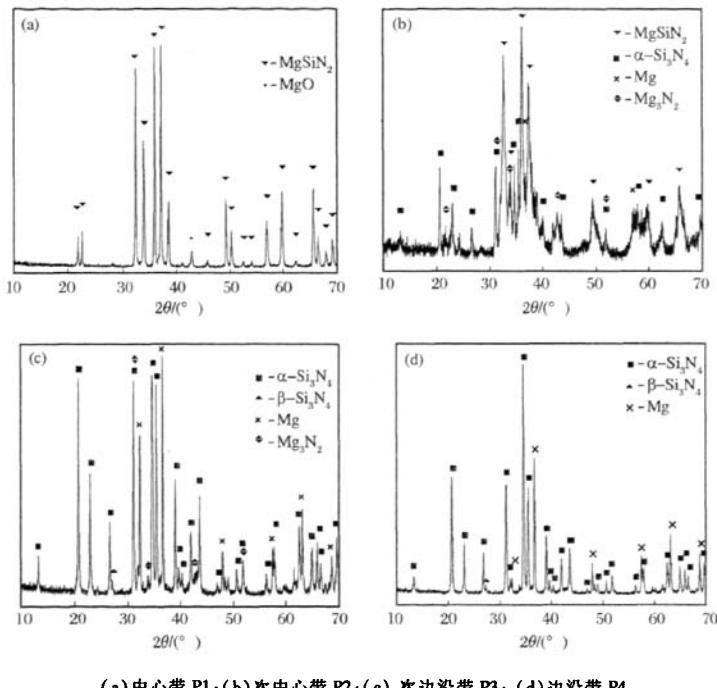
图 5 泵火后的样品照片

Fig. 5 Picture of the quenched sample

图 5 给出了燃烧波淬熄的样品照片,可以看出,样品从中心向外围依次为白色、浅黄褐色、深黄褐色和蓝灰色,把样品按颜色取四个部分进行 XRD 分析,编号分别为 P1、P2、P3 及 P4。图 6(a) 为 P1 的 XRD 图谱。可以看到, P1 由主相 $MgSiN_2$ 和少量

MgO 组成, 颜色与纯相 $MgSiN_2$ 相同, 为白色(见图 5)。这说明在铜坩埚的中间部位原料 $\alpha-Si_3N_4$ 和 Mg 已经完全反应生成 $MgSiN_2$ 。少量的 MgO 可能来源于原料中杂质氧和镁反应得到的。P2 的颜色为浅黄褐色(见图 5), 由于原料为蓝灰色, 而产物 $MgSiN_2$ 为白色, 所以可以确定 P2 中含有原料和产物

之外的其他中间产物。图 6(b)为 P2 的 XRD 图谱, 其中含有 $MgSiN_2$ 、 $\alpha-Si_3N_4$ 、 Mg 和 Mg_3N_2 。P3 的颜色较 P2 深, 为深黄褐色。图 6(c)是 P3 的 XRD 图谱, 其中主要是 $\alpha-Si_3N_4$ 、 Mg 和 Mg_3N_2 。图 6(d)给出了 P4 的 XRD 物相分析结果, 可以看出 P4 为未反应的原料 Mg 和 Si_3N_4 。



(a) 中心带 P1; (b) 次中心带 P2; (c) 次边沿带 P3; (d) 边沿带 P4

图 6 泵火后样品不同区域的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of different parts of quenched sample

图 7 是 Mg/Si_3N_4 体系在 N_2 中的 TG/DTA 曲线。在温度为 $612^\circ C$ 处有一很强的放热峰, 这和 Mg 氮化的峰比较接近, 对应于这一个放热峰处有 9.5% 的质量增加, 结合 Mg/Si_3N_4 体系在 $700^\circ C$ 保温一定时间后的产物中只有 Mg_3N_2 和 Si_3N_4 , 可以确定此处为生成 Mg_3N_2 的放热峰。在 $897^\circ C$ 和 $920^\circ C$ 有两个较小的放热峰, 到 $1000^\circ C$ 时已有 12.5% 的质量增加, 这和理论上 Mg/Si_3N_4 体系完全转变为 $MgSiN_2$ 存在 13.1% 的质量增加比较吻合, 据此可认为该温度下形成了 $MgSiN_2$ 。

根据上述分析结果, 我们推测 Mg 粉/ Si_3N_4 粉体系在氮气中燃烧合成 $MgSiN_2$ 的过程可以分为以下三个阶段:

第一阶段为反应前期。随着燃烧波的蔓延, 原

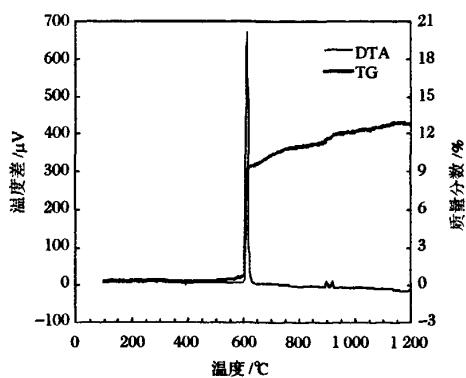


图 7 Mg/Si_3N_4 体系在 N_2 中的 TG/DTA 曲线^[4]

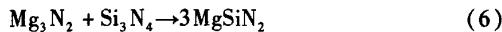
Fig. 7 TG/DTA plot of an Mg/Si_3N_4 mixture in a

nitrogen atmosphere^[4]

料 Mg/Si₃N₄ 被加热到 600℃ 以上,发生反应(式 5),部分 Mg 粉被氮化生成 Mg₃N₂,这可从样品 P3 中同时含有 Mg 和 Mg₃N₂ 两相得到验证。



第二阶段为反应中期。随着燃烧波继续蔓延,反应物的温度继续上升,发生反应(式 5、式 6),一方面,Mg 粉继续被氮化生成 Mg₃N₂;另一方面,Mg₃N₂ 粉和 Si₃N₄ 反应生成 MgSiN₂ 粉体,可从样品 P2 中同时含有 Mg₃N₂ 和 MgSiN₂ 两相得到验证。



第三阶段为反应后期。从上述对反应区的物相分析结果中,我们可以看到最接近中心冷却带的样品 P2 中除了含有 Mg₃N₂ 和 MgSiN₂ 两相外,还有较多的原料 Mg 和 Si₃N₄,而在样品 P1 中最主要的相为 MgSiN₂,其它的原料和中间相均不存在了。考虑到燃烧合成过程不同于普通的直接氮化的过程,其升温速率非常快,除了发生反应(式 6)外,原料中的镁粉没有完全变为 Mg₃N₂ 就发生了反应(式 7)形成了产物 MgSiN₂:



3 结论

以 Mg/Si 作为反应物,很难得到纯 MgSiN₂ 粉体。以 Mg/Si₃N₄ 作为反应物,可以制备出高纯 Mg-SiN₂,其氧质量分数为 0.377%,粒径约为 1 μm。Mg/Si₃N₄ 燃烧合成 MgSiN₂ 的过程可以分为三个阶段:反应前期,部分 Mg 被氮化生成 Mg₃N₂;反应中期,Mg 继续被氮化,同时,Mg₃N₂ 和 Si₃N₄ 反应生成 MgSiN₂;反应后期,Mg₃N₂ 继续和 Si₃N₄ 反应生成 MgSiN₂,原料中的 Mg 和 Si₃N₄ 直接反应生成 Mg-SiN₂。

参考文献

- [1] Fang C M, de Groot R A, Bruls R J, et al. Ab initio band structure calculations of Mg₃N₂ and MgSiN₂. *J Phys Condens Matter*, 1999, (11):4833–4842
- [2] Bruls R J, Hinten H T, Metselaar R, et al. Heat Capacity of MgSiN₂ between 8 and 800K. *J Phys Chem B*, 1998, 102:7871–7876
- [3] Tanaka S, Itatani K, Hinten H T, et al. Effect of silicon nitride addition on the thermal and mechanical properties of magnesium silicon nitride ceramics. *J Euro Ceram Soc*, 2004, 24(7):2163–2168
- [4] Hayashi H, Hirao K, Toriyama M, et al. MgSiN₂ addition as a means of increasing the thermal conductivity of β-silicon nitride. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84 (12):3060–3062
- [5] Zhu X W, Sakka Y, Zhou Y, et al. Processing and properties of sintered reaction-bonded silicon nitride with Y₂O₃-MgSiN₂: effects of Si powder and Li₂O addition. *Acta Mater*, 2007, 55:5581–5591
- [6] Peng G H, Jiang G J, Li W L, et al. Fabrication of hard and strong α/β Si₃N₄ composites with MgSiN₂ as additives. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(12):3824–3826
- [7] Peng G H, Jiang G J, Zhuang H R, et al. Fabrication of β-Si₃N₄ whiskers by combustion synthesis with MgSiN₂ as additives. *Mater Res Bullet*, 2005, 40:2139–2142
- [8] Groen W A, Kraan M J, de With G. Preparation, microstructure and properties of MgSiN₂ ceramics. *J Euro Ceram Soc*, 1993, 12: 413–420
- [9] Uchida H, Itatani K, Aizawa M, et al. Synthesis of magnesium silicon nitride by the nitridation of powders in the magnesium-silicon system. *J Ceram Soc Jpn*, 1997, 105(11):934–939
- [10] Uchida H, Itatani K, Aizawa M, et al. Preparation of magnesium silicon nitride by the carbothermal reduction technique. *Adv Powder Technol*, 1999, 10(21):133–143
- [11] Bruls R J, Hintzen H T, Metselaar R. Preparation and characterization of MgSiN₂ powders. *J Mater Sci*, 1999, 34(18): 4519–4531
- [12] Lenae Z, Hirao K, Yamauchi Y, et al. Reaction synthesis of magnesium silicon nitride powder. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86 (7):1088–1093
- [13] 赵金龙. 几种燃烧合成新技术及其应用基础研究. 大连:大连理工大学, 2001
- [14] 张宝林, 庄汉锐, 付锡仁. 硅粉在高压氮气中自蔓延燃烧合成氮化硅的反应机理. *无机材料学报*, 1993, 8(4): 433–440