

# 用天然石英粉制备氮氧化硅粉末<sup>①</sup>

闫玉华 欧阳世翕 王思青 张 军 查从济

(武汉工业大学新材料研究所, 武汉 430070)

**摘 要** 以天然石英粉为原料, 先进行活化预处理, 然后在 1 350 ℃左右进行碳热还原氮化, 制备了氮氧化硅粉末。实验结果表明: 氮化过程中 SiO<sub>2</sub> 的转化率及产物中氮氧化硅(Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O) 的含量与 SiO<sub>2</sub> 的活化程度、氮化温度及添加剂等因素有关, 其中氮化温度以 1 350 ℃为佳; 随着 SiO<sub>2</sub> 活化程度的提高, 其转化率也提高; 添加少量的 SrO, 可以进一步提高 SiO<sub>2</sub> 的转化率。此外, 还分析了 Si-O-C-N 系统中气体分压对 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 形成的影响。

**关键词** 氮氧化硅 石英 粉末 制备 碳热还原

氮氧化硅材料具有良好的耐熔融硅酸盐和非铁金属液浸蚀、高的抗氧化能力及抗热震性等性能, 是一种优良的耐火材料。同时, 也是一种很有潜力的工程结构材料<sup>[1-4]</sup>。但是到目前为止, 在国内还未发现对 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 研究的报道, 国外有关这方面的研究也并不多。在氮氧化硅制备方面, 国外学者<sup>[3, 5]</sup>一般都是基于反应



来进行研究的, 但这样得到的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 通常是陶瓷块体材料, 而不是粉末。本工作的目的是试图用廉价的天然石英粉制备出性能良好的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 粉末, 并探讨它在工业化应用上的可能性。

## 1 实验方法

用具有不同活化程度的 SiO<sub>2</sub> 粉(经过对 38 μm(400 目)的天然石英粉活化预处理所得)与活性碳粉(平均粒径 35.6 μm)按 SiO<sub>2</sub>: C= 1: 3 配料, 同时添加少量的 SrO。将混匀后的配料盛于壁上带有许多小孔的石墨罐中, 然后将其置于热压炉中在一定温度下保温 15 h。氮气

(工业纯)流量保持在 1.5 L/min。氮化产物在 700 ℃的大气中煅烧 5 h, 以除去残余的碳粉。最后将试样进行 XRD 定性分析。

## 2 结果与分析

表 1 列出了制备 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 粉末的条件及结果。图 1 是具有不同活化程度的 SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱。

表 1 合成 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 的条件及结果

| 试样             | SiO <sub>2</sub> : C<br>摩尔比 | SiO <sub>2</sub><br>来源 | SrO<br>用量/ % | 温度<br>/ ℃ | 产物<br>主晶相                        |
|----------------|-----------------------------|------------------------|--------------|-----------|----------------------------------|
| 3 <sup>#</sup> | 1: 3                        | 2 <sup>#</sup>         | 2            | 1 380     | Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O |
| 4 <sup>#</sup> | 1: 3                        | 1 <sup>#</sup>         | 2            | 1 380     | 方石英                              |
| 5 <sup>#</sup> | 1: 3                        | 2 <sup>#</sup>         | 2            | 1 350     | Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O |
| 6 <sup>#</sup> | 1: 3                        | 2 <sup>#</sup>         | 0            | 1 350     | 方石英                              |
| 7 <sup>#</sup> | 1: 3                        | 2 <sup>#</sup>         | 2            | 1 320     | 方石英                              |

反应过程中氮气流量始终为 1.5 L/min。

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 活化程度对氮化产物的影响

图 2 是碳热还原产物的 XRD 图谱, 可见, 3<sup>#</sup> 样中的主晶相是 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 而 4<sup>#</sup> 样中的主晶相是方石英。结合表 1, 制备 3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 样的条件差别仅仅是使用了具有不同活化程度的

① 国家自然科学基金资助项目(29401005) 收稿日期: 1997- 03- 12; 修回日期: 1997- 06- 10

闫玉华, 女, 52 岁, 教授

SiO<sub>2</sub>, 前者使用的 SiO<sub>2</sub> 的活化程度要高于后者 (见图 1)。由于 SiO<sub>2</sub> 活化程度提高, 即反应活性高, 反应过程中分子的有效碰撞几率增大, 从而提高了 SiO<sub>2</sub> 的转化率。另外, 作者的实验证明, 用天然石英粉即 0<sup>#</sup> 样直接进行碳热还原氮化, 即使在更高的温度(> 1 400 ℃) 和更大的 N<sub>2</sub> 流量(> 1.5 L/min) 下保温更长的时间(20 h), SiO<sub>2</sub> 的转化率仍很低, 仅有极少量的 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O 生成。

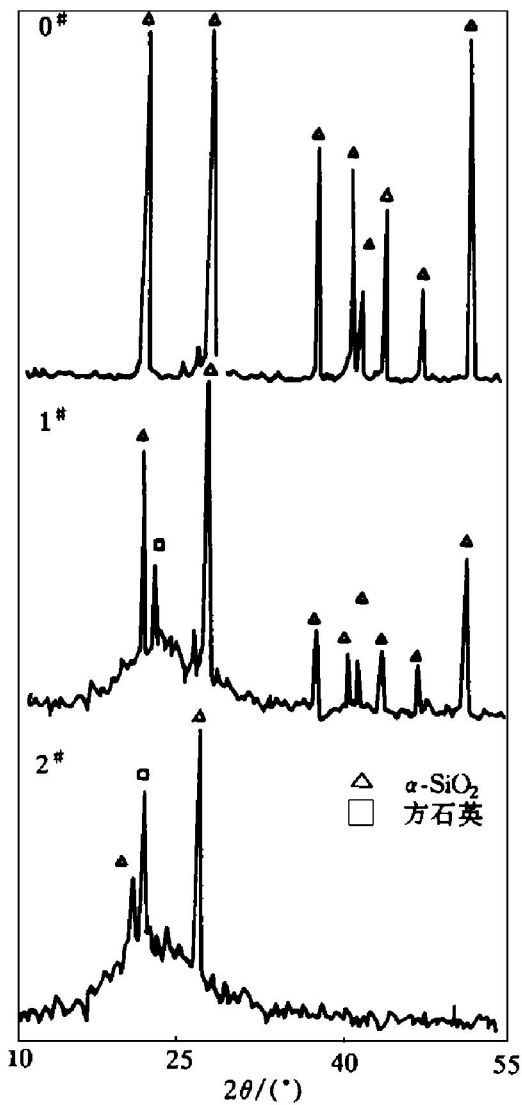


图 1 具有不同活化程度的 SiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

2.2 氮化温度对反应产物的影响

由表 1 和图 2 中的 3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 样的三张 XRD 图谱可知, 3<sup>#</sup> 和 5<sup>#</sup> 样的主晶相均为 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 且含量相当高, 同时, 二者均含有少量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 而 7<sup>#</sup> 样中的主晶相是方石英, 只

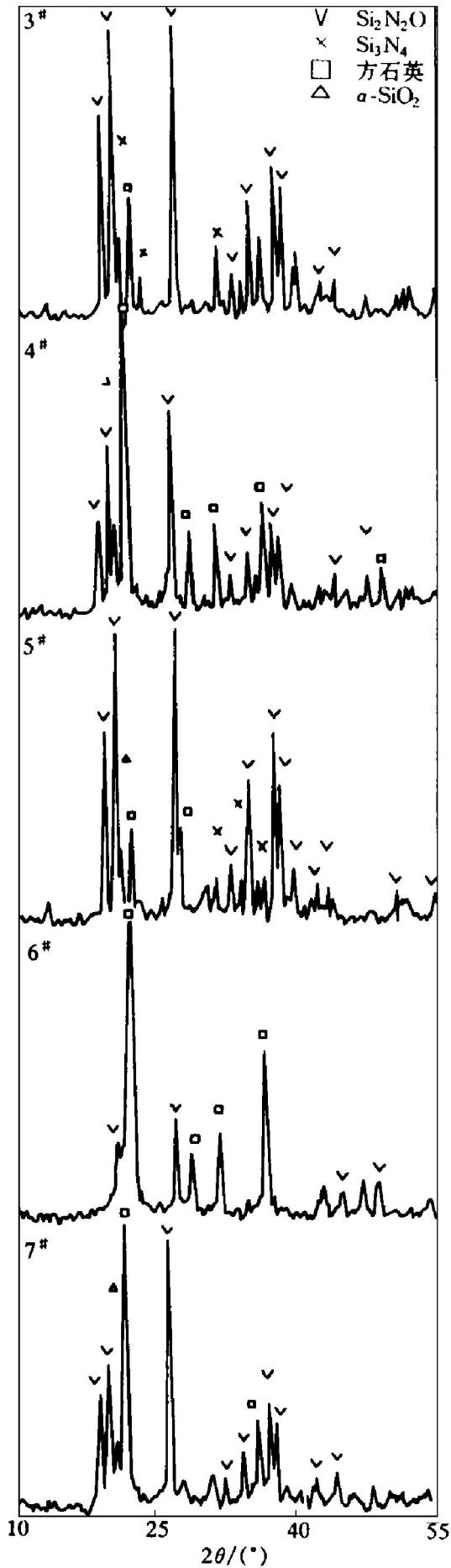


图 2 SiO<sub>2</sub> 碳热还原氮化产物的 XRD 图谱

有少量的  $\text{SiO}_2$  转化成了  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。由于三者的合成条件中只有氮化温度不同, 因此, 其产物组成的差别显然是由氮化温度造成的。

表 2<sup>[6]</sup> 列出了  $\text{Si-O-C-N}$  系统中可能存在的几个反应及其对应的自由焓变化的近似表达式,  $T_c$  是  $\Delta G = 0$  的临界值。表 2 中列出的生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的临界温度为 1625 K, 与本文的实验结果近似。由于生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的临界温度低于生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$  的临界温度, 系统易生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 。但由于  $\text{SiO}_2$  活性的提高, 各  $\Delta G$  和临界温度  $T_c$  值会有所下降, 因此, 在 1320 °C 时仍能生成  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , 在 1350 °C 时有少量的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  生成。

再考察图 3<sup>[3]</sup>, 它描述了  $\text{Si-O-C-N}$  系统相的平衡与温度之间的关系。由图 3 可以看到: 在

表 2 单位摩尔  $\text{SiO}_2$  碳热还原反应的自由焓变化

| 反应式                                                                                            | 序号  | $\Delta G / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ | $T / \text{K}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------|----------------|
| $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2/3\text{N}_2 = 1/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\text{CO}$             | (2) | $435.0 - 0.242 T$                            | 1800           |
| $\text{SiO}_2 + 3/2\text{C} + 1/2\text{N}_2 = 1/2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + 3/2\text{CO}$ | (3) | $261.8 - 0.161 T$                            | 1625           |
| $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$                                           | (4) | $605.6 - 0.340 T$                            | 1780           |
| $\text{SiO}_2 + \text{C} = \text{SiO} + \text{CO}$                                             | (5) | $688.7 - 0.344 T$                            | 2000           |

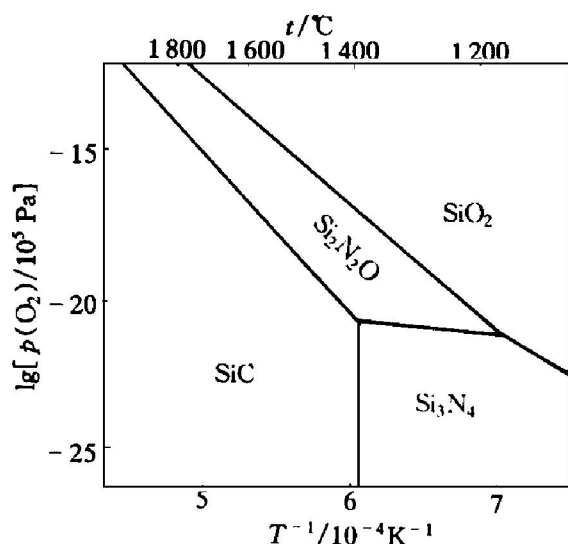


图 3  $\text{Si-O-C-N}$  系统相平衡与温度和  $p(\text{O}_2)$  的关系

( $\alpha_c = 1$ ,  $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ )

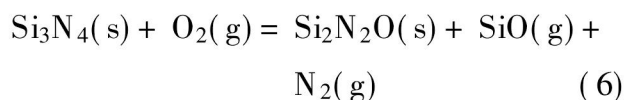
$p(\text{O}_2) = 10^{-15} \text{ Pa}$  附近的 1200~1400 °C 温度范围内,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  可以共存, 而随着  $p(\text{O}_2)$  的升高,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  成为稳定相。由此可以进一步解释图 2 中 3<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 和 7<sup>#</sup> 样的三张 XRD 图谱。

### 2.3 添加剂对氮化产物的影响

图 2 中 5<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 样的两张 XRD 图谱清楚地表明:  $\text{SrO}$  对  $\text{SiO}_2$  的转化具有明显的影响。反应物中若未添加  $\text{SrO}$ , 则反应产物大部分为没有反应的方石英; 而添加  $\text{SrO}$  后, 则产物中大部分为  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , 只残存了极少量的方石英。这是因为  $\text{SrO}$  易与活性较高的非晶态  $\text{SiO}_2$  形成低共熔物<sup>[5]</sup>, 从而进一步提高了  $\text{SiO}_2$  的反应活性, 使  $\text{SiO}_2$  的转化率大大提高。

### 2.4 气体分压对氮化产物的影响

在  $\text{Si-O-C-N}$  系统中  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间还存在如下平衡转换关系<sup>[8]</sup>:



$$\text{则 } \lg K = \lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right] + \lg \left[ \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right]$$

由于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  不能形成固溶体, 因此在  $\lg K$  的表达式中,  $\lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right]$  的大小有三种情形:

1)  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  两相平衡, 则

$$\lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right]_{\text{平衡}} = 0$$

2)  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  是唯一稳定相, 则

$$\lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right]_2 > 0$$

3)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  是唯一稳定相, 则

$$\lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right]_3 < 0$$

若为第一种情形, 则

$$\lg K = \lg \left[ \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right]_{\text{平衡}}$$

若为第二种情形, 则  $\lg \left[ \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right]_2 = \lg K - \lg \left[ \frac{\alpha(\text{Si}_2\text{N}_2\text{O})}{\alpha(\text{Si}_3\text{N}_4)} \right]_2$

$$\text{亦即有: } \lg \left[ \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right]_2 < \lg K = \lg \left[ \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right]_{\text{平衡}}$$

若欲抑制  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的生成, 使  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  成为唯一稳定相, 即对应第二种情形, 则应有

$$\lg \left[ \left( \frac{p(\text{SiO}) p(\text{N}_2)}{p(\text{O}_2)} \right) \right]_2 <$$

$\lg[p(\text{SiO})p(\text{N}_2)/p(\text{O}_2)]$  平衡

因此, 应当适当增大  $p(\text{O}_2)$  或减小  $p(\text{N}_2)$ 。反应时若增大  $p(\text{N}_2)$ , 则会使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  稳定存在, 这与从图 3 得出的结论一致。事实上, 我们的实验发现, 若石墨罐敞口于热压炉中, 则在除碳前的料层表面常带有零星的白色  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶须团; 若石墨罐闭口于热压炉中, 则在除碳前的料层表面常完整地覆盖一层薄薄的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶须。由于  $\text{N}_2$  是由表及里地渗入反应料层中的, 同时,  $\text{N}_2$  又是流动的, 因此料层表面的  $p(\text{N}_2)$  必然大于料层内部的  $p(\text{N}_2)$ , 从而有利于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的生成。但当石墨罐敞口于热压炉中时, 则料层表面的  $\text{SiO}$  气体会被  $\text{N}_2$  流动带走, 降低了  $p(\text{SiO})$ , 因而也难于生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 。

### 3 结论

(1) 在反应物中添加少量的  $\text{SrO}$ , 可以促进  $\text{SiO}_2$  在反应过程中的氮化转化。

(2) 在有  $\text{SrO}$  存在的条件下,  $\text{SiO}_2$  的活性的高低对其碳热还原氮化产物有很大影响, 提高其活性, 可以明显提高其转化率。

(3)  $1350 \sim 1380^\circ\text{C}$  的温度范围有利于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的生成, 低于此范围则  $\text{SiO}_2$  的转化率明显下降。

(4) 反应系统中的气体分压对产物的组成有明显的影 响。降低  $p(\text{N}_2)$ 、提高  $p(\text{SiO})$  和  $p(\text{O}_2)$ , 有利于  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  的稳定存在, 同时可抑制  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的形成。

### 参考文献

- 1 Boch P, Glandus J C. J Mat Sci, 1979, 14: 379– 383.
- 2 Washburn Malcom E. J Am Ceram Soc, 1967, 46(7): 667 – 671.
- 3 Bergman B, Huang H P. J Europ Ceram Soc, 1990, 6: 3– 8.
- 4 O' Meara J C, Sjöberg J and Doulop G *et al.* J Europ Ceram Soc, 1991, 7: 369– 378.
- 5 Ohashi M, Kanzaki S and Tabata H. J Mat Sci, 1991, 26: 2608– 2614.
- 6 Bolech M *et al.* In: Vincenzini P ed, High Tech Ceramics. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1987: 527– 533.
- 7 Wada H, Wang M J and Tien Y Y. J Am Ceram Soc, 1984, 67(10): 691– 695.
- 8 Wada H. J Mat Sci, 1991, 26: 2590– 2594.

## PREPARATION OF $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ POWDER FROM NATURAL QUARTZ POWDER

Yan Yuhua, Ouyang Shixi, Wang Siqing, Zhang Jun, Zha Chongji

*Advanced Materials Research Institute,*

*Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*

**ABSTRACT** At  $1350^\circ\text{C}$  or so,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  powder had been prepared by the carbothermal reduction and nitridation of natural quartz which had been activated. The results showed that the conversion ratio of  $\text{SiO}_2$  during the reacting process and the content of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  in the product depend on various factors, such as the activated degree of natural quartz, the temperature and the additive, and  $1350^\circ\text{C}$  is a suitable temperature for the synthesis of  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ; the conversion ratio of  $\text{SiO}_2$  can be increased by increasing the activated degree of natural quartz, it can be further increased by the additive  $\text{SrO}$ . At the same time, the effects of  $p(\text{N}_2)$ ,  $p(\text{SiO})$  and  $p(\text{O}_2)$  on the composition of the  $\text{SrO-C-N}$  were discussed.

**Key words**  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  quartz powder preparation carbothermal reduction

(编辑 彭超群)