

硅粉常压直接氮化过程的非催化气固反应模型

杨福明^{1,2)}, 王立^{1,2)}✉, 尹少武^{1,2)}, 李延辉^{1,2)}

1) 北京科技大学机械工程学院, 北京 100083 2) 北京市高校节能与环保工程研究中心, 北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: liwang@me.ustb.edu.cn

摘 要 以平均粒径 2.2 μm 、纯度 99.99% 的硅粉为原料, 采用纯度 99.993% 的高纯氮气作为反应气体, 在 1350 和 1400 $^{\circ}\text{C}$ 下进行了氮化时间为 10~30 min 的氮化实验, 得出了不同温度下硅粉转化率随反应时间的变化关系. 将硅氮反应看成非催化气固反应, 建立了硅颗粒氮化动力学模型. 通过对实验数据的拟合, 得出两个模型参数: 硅氮反应速率常数和氮气在产物层中的扩散系数. 假定反应速率常数和扩散系数均满足阿伦尼乌斯公式, 求得化学反应激活能和指前因子分别为 $2.71 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $3.07 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 扩散激活能和指前因子分别为 $1.06 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1.12 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$. 利用本文得出的氮化动力学模型对各温度下不同粒径硅粉的转化曲线进行了预测, 预测曲线与文献中的实验数据在趋势上吻合较好.

关键词 氮化硅; 硅; 氮化; 反应动力学; 激活能

分类号 TQ174.6

Noncatalytic gas-solid reaction model for directly nitridizing silicon powder under atmospheric pressure

YANG Fu-ming^{1,2)}, WANG Li^{1,2)}✉, YIN Shao-wu^{1,2)}, LI Yan-hui^{1,2)}

1) School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Engineering Research Center for Energy Saving and Environmental Protection, Beijing 100083, China

✉ Corresponding author, E-mail: liwang@me.ustb.edu.cn

ABSTRACT In order to study the nitridation kinetics of silicon powder under atmospheric pressure, a set of nitridation experiments were performed at 1350 and 1400 $^{\circ}\text{C}$ for 10 to 30 min. Silicon powder of 2.2 μm in average diameter and 99.99% in purity was adopted as the experimental materials, and nitrogen of 99.993% in purity was used as the reaction gas. At different temperatures, the conversion rate of silicon is obtained as a function of reaction time. Based on the noncatalytic gas-solid reaction model, a dynamic model of silicon nitridation under atmospheric pressure is introduced, which includes two key model parameters: reaction rate constant of silicon nitridation and diffusion coefficient of nitrogen in silicon nitride. These model parameters are obtained by fitting the experimental data under different conditions. Assuming that reaction rate constant and the diffusion coefficient can both be expressed as the Arrhenius style, the activation energy and pre-exponential factor of the reaction are calculated as $2.71 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $3.07 \times 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, and the activation energy and pre-exponential factor of diffusion are calculated as $1.06 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $1.12 \times 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, respectively. Then a series of conversion curves are predicted at different temperatures and powder sizes. On the trend, the predicted curves are in good agreement with experimental data in literatures.

KEY WORDS silicon nitride; silicon; nitridation; reaction kinetics; activation energy

氮化硅陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损、抗热震、抗氧化、硬度高、密度低、弹性模量大、热膨

胀系数小等优良特性, 可用来制造燃气轮机的耐高温部件、活塞及汽缸内衬、涡轮增压机转子、高温陶

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51076010); 国家重点基础研究发展计划资助项目 (2012CB720406)

瓷轴承、耐腐蚀零件、高速切削刀具等^[1-3]。陶瓷发动机是氮化硅陶瓷最有前途的应用之一,用氮化硅陶瓷代替现有的镍基或钴基合金来制造发动机,可使其工作温度提高到 1200~1650 °C,此时燃料燃烧更加充分,热效率大大提高,污染物排放则大大降低^[4]。目前影响该技术商业化推广的两个障碍是高昂的成本和陶瓷的脆性,各国材料科学家都在致力于解决这些问题。

氮化硅陶瓷的主要制作方法是热压烧结法。该方法采用氮化硅粉作为原料,添加少量烧结助剂并成型后,在高温下烧结形成陶瓷元件。氮化硅粉的主要制备方法有碳热还原法^[5-6]、气相反应法^[7-8]、热分解法^[9]、硅粉直接氮化法^[10-13]等。其中碳热还原法需要去除产物中的过剩碳粉;气相反应法原料成本较高;热分解法过程复杂不易控制;与其他方法相比,硅粉直接氮化法生产工艺简单,原料价格低廉,更适合工业化生产,是工业上制备氮化硅粉的主要方法^[14-15]。

为推动硅粉直接氮化法的工业化生产,研究者对其反应动力学进行了广泛的研究^[15-20]。在文献常用的实验方法中,样品需要在冷态下放入反应装置,产物也需要在冷态下从中取出,由于反应温度较高,升温速度慢,反应装置的升温 and 降温过程需要很长时间,而硅氮反应在升温 and 降温阶段都有可能发生,所以难以准确测算氮化反应时间。即使在升温 and 降温阶段使用惰性气体作为保护气体,反应气体和惰性气体的转换过程也需要一定的时间。对于动力学研究中常用的热重分析方法,由于硅粉在高温下属于易挥发物质,反应过程中虽然有氮结合到硅上,但同时也有部分硅蒸气挥发出来,所以热重曲线的增重失重情况比较复杂,有时无法揭示硅氮反应的真实过程。

针对以上问题,本文设计了一套实验方案。该方案能够比较精确地控制反应时间,按照该方案进行硅粉常压直接氮化实验,获得了硅粉转化率随时间变化的情况。将硅氮反应看成非催化气固反应,建立了硅颗粒氮化反应动力学模型。通过拟合实验数据,得到模型参数,实现了对各实验工况下硅粉转化曲线的预测。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示,由电阻炉、反应室和供气系统组成,电阻炉采用硅钼棒加热,能提供最高

1600 °C 的炉温,炉温控制精度为 ± 1 °C。反应室是一根内径 30 mm,长 1 m 的石英玻璃管,石英玻璃管耐温 1600 °C,耐急冷急热性能良好,能在 1550 °C 和常温之间循环 10 次不破裂,透光性良好。供气系统由氮气瓶、减压阀、流量计、橡胶管和刚玉管组成,橡胶管用于反应室外的气体输送,进入反应室后,供气管改用刚玉管。

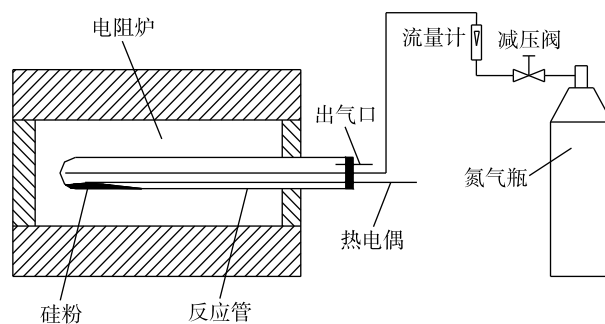


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

1.2 实验流程

首先将 3 g 硅粉放入石英玻璃管底部,并尽量使粉末分散开,降低料层厚度。然后向管内通入氮气 ($1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$),置换出管内的空气,10 min 后将氮气流量调低至 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,以保持反应室微正压,防止空气渗入。再将装有反应物的石英玻璃管插入加热至设定温度的电阻炉内,由于炉膛温度较高,传热主要通过辐射方式进行,可以认为反应物温度能够迅速达到设定温度。待到达反应时间后迅速将石英玻璃管拔出,产物通过辐射迅速向外界散热,温度快速降低,可以认为在冷却过程中不再有氮化反应发生,待冷却至常温后关闭气体,将产物进行 X 射线衍射检测。一组实验完成后将石英玻璃管内部擦拭干净,再装入原料准备进行下一次实验。

在硅粉直接氮化法生产过程中,为防止产物自烧结,氮化温度一般不超过硅的熔点 (1410 °C)^[18,21],本实验选用的反应温度为 1350 和 1400 °C。由于石英玻璃管长时间处于高温状态会发生弯曲变形,本文控制最长反应时间不超过 30 min。

1.3 实验物料

实验中使用的原料硅粉性质如表 1 所示,粒度分布如图 2 所示 (SEISHIN, LMS-30),图 3 为硅粉的 X 射线衍射谱。从图 3 中可以看出,样品的衍射峰与晶体硅完全吻合,无其他杂质峰。反应气体采用纯度为 99.993% 的高纯氮气。

表 1 原料硅粉的性质

Table 1 Properties of silicon powder

组分的质量分数/%				平均粒径/ μm	颗粒密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	堆积密度/ $(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	比表面积/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$
Si	Fe	Al	其他				
99.990	0.003	0.003	0.004	2.2	2320	885	4.54

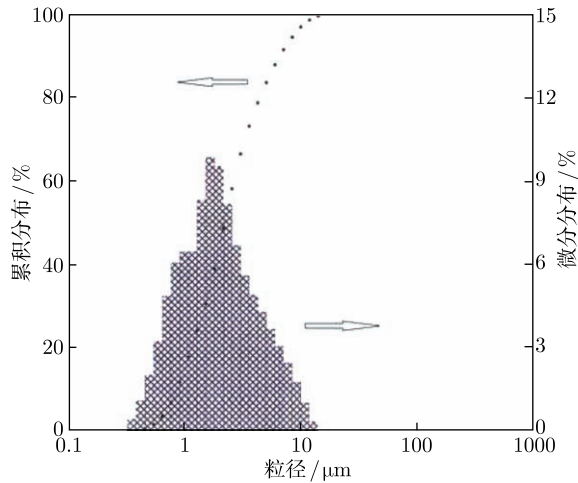


图 2 原料硅粉粒度分布

Fig.2 Size distribution of silicon powder

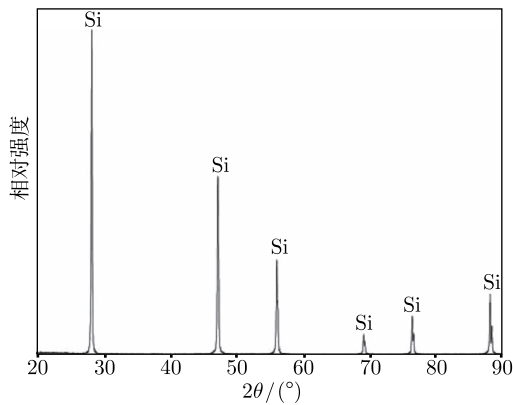


图 3 原料硅粉的 X 射线衍射谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of silicon powder

2 实验结果

图 4 为不同温度下实验产物的 X 射线衍射谱. 通过与标准卡片对比发现产物中主要含有 Si、 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 . 为减小样品择优取向对定量分析的影响, 使用“归一化校正平均法”^[22-23] 计算出不同温度和反应时间下的产物相组成, 如表 2 所示. 产物相组成确定后, 可以通过下式计算出硅粉转化率 X :

$$X = \frac{0.6(w_\alpha + w_\beta)}{0.6(w_\alpha + w_\beta) + w_{\text{Si}}} \quad (1)$$

式中, w_α 、 w_β 和 w_{Si} 分别为产物中 α - Si_3N_4 、 β - Si_3N_4 和 Si 的质量分数. 各实验条件下的硅粉转化率列列表 2. 可以看出, 硅粉转化率随反应温度的升高和反应时间的延长均有所增加. 原料硅粉和氮化产物的扫描电镜照片如图 5 所示. 可以看出, 1350 °C 和 1400 °C 的氮化产物均保持了较为松散的形貌, 没有发生明显的破碎或隙裂现象, 表明氮化过程主要通过下列途径进行: 在反应的初始阶段, 硅颗粒直接与氮气发生反应, 在颗粒表面形成一层氮化硅产物层, 之后氮气扩散通过这一产物层, 与内部的未反应硅核继续发生反应, 直至硅颗粒被完全氮化. 为了通过有限的实验数据来全面了解硅粉氮化过程, 本文在下一节将建立硅颗粒氮化的动力学模型, 并通过拟合实验数据确定模型参数, 进而实现对各种工况下氮化过程的预测.

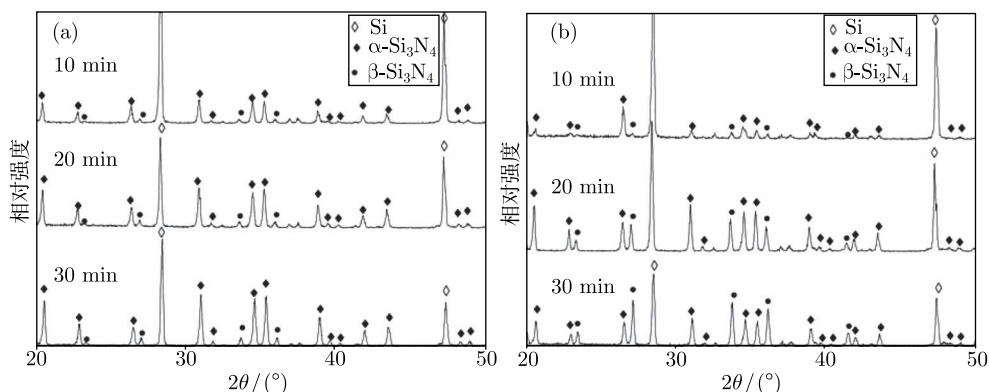


图 4 不同氮化温度下产物的 X 射线衍射谱. (a) 1350 °C; (b) 1400 °C

Fig.4 X-ray diffraction patterns of nitridation products obtained at different temperatures: (a) 1350 °C; (b) 1400 °C

表 2 各温度和反应时间下产物组成及硅的转化率

Table 2 Composition of nitridation products and conversion rate of silicon at different reaction temperatures and time

温度/℃	反应时间/min	$w_{\alpha}/\%$	$w_{\beta}/\%$	$w_{\text{Si}}/\%$	硅粉转化率, $X/\%$
1350	10	43.0	5.49	51.5	36.1
	20	66.6	8.84	24.5	64.8
	30	70.4	9.51	20.0	70.5
1400	10	41.0	10.4	48.6	38.8
	20	54.9	21.4	23.7	65.9
	30	46.6	37.4	16.0	75.8

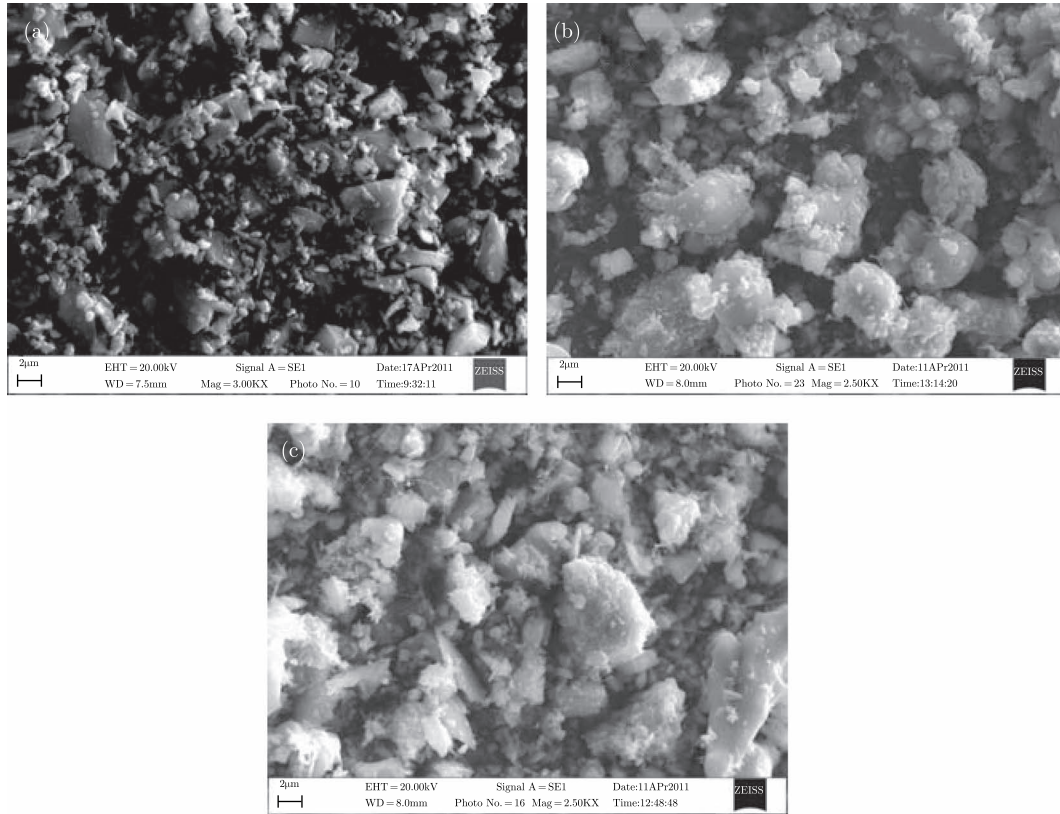


图 5 原料硅粉和氮化产物扫描电镜照片. (a) 原料硅粉; (b) 1350 °C 氮化 30 min; (c) 1400 °C 氮化 30 min

Fig.5 SEM images of raw materials and nitridation products: (a) raw silicon power; (b) nitridation products at 1350 °C for 30 min; (c) nitridation products at 1400 °C for 30 min

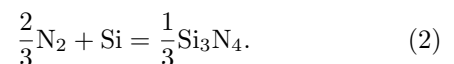
3 硅颗粒氮化反应模型

3.1 非催化气固反应模型的建立

在硅熔点以下,假定硅粉和氮气之间的反应是典型的非催化气固反应,根据这一特点,本文建立以明锐界面模型为基础的硅颗粒氮化模型,得出氮化时间与硅颗粒转化率之间的关系式,利用该式拟合实验数据得出反应动力学和扩散动力学常数.首先提出以下假设:(1)硅颗粒为球形;(2)忽略氮气在硅中的扩散,即假定存在清晰的反应界面,氮气不进入未反应硅核;(3)颗粒内部不存在温度梯度;(4)硅氮反应不可逆,且为氮的一阶反应;(5)假设反应按式(2)进行,生成物统一按 Si_3N_4 处理,不区分 α 相和 β 相;(6)浓度控制方程采用拟稳态形式;(7)

忽略颗粒表面的气膜扩散阻力;(8)不考虑硅颗粒在氮化过程中的破碎或隙裂.

硅氮反应的化学方程式为:



硅颗粒氮化反应的几何模型如图6所示.设颗粒外径为 R_0 ,未反应核半径为 R_c ,在产物层半径为 r 处取一薄球壳作为控制体,针对该控制体写出氮气扩散方程,即

$$4\pi r^2 D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r+dr} - 4\pi r^2 D \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_r = 4\pi r^2 dr \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (3)$$

式中, D 为产物层扩散系数, C 为氮气的浓度.

将式(3)变为微分方程

$$\frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

对于拟稳态情况, 式 (4) 可简化为

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) = 0. \quad (5)$$

式 (5) 满足下列边界条件

$$4\pi r^2 D \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=R_c} = \frac{2}{3} 4\pi R_c^2 k_s C_c, \quad (6)$$

$$C|_{r=R_0} = C_0. \quad (7)$$

式中, k_s 为硅氮反应速率常数, C_c 为反应界面处氮气的浓度, C_0 为颗粒表面处氮气的浓度. 应用边界条件 (6) 和 (7) 求解式 (5) 得

$$C = \frac{\frac{3D}{2k_s R_c^2} + \frac{1}{R_c} - \frac{1}{r}}{\frac{3D}{2k_s R_c^2} + \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_0}} C_0. \quad (8)$$

反应界面的变化可以通过下式描述

$$4\pi R_c^2 \frac{dR_c}{dt} C_s = -4\pi R_c^2 k_s C_c,$$

即

$$\frac{dR_c}{dt} = -\frac{k_s C_c}{C_s}. \quad (9)$$

其中, C_s 为硅的摩尔密度. 由式 (8) 求出 C_c , 代入式 (9) 得

$$\frac{dR_c}{dt} = -\frac{\frac{3D}{2C_s R_c^2}}{\frac{3D}{2k_s R_c^2} + \frac{1}{R_c} - \frac{1}{R_0}} C_0. \quad (10)$$

假定随反应进行颗粒外径 R_0 保持不变, 当 $t = 0$ 时 $R_c = R_0$, 对式 (10) 进行积分, 得出反应时间和未反应核半径之间的关系为

$$t = \frac{C_s}{C_0} \left\{ \frac{1}{k_s} (R_0 - R_c) + \frac{2}{3D} \times \left[\frac{1}{2} (R_0^2 - R_c^2) - \frac{1}{3R_0} (R_0^3 - R_c^3) \right] \right\}. \quad (11)$$

未反应核半径 R_c 和颗粒外径 R_0 与转化率 X 之间存在如下关系

$$X = 1 - \left(\frac{R_c}{R_0} \right)^3, \quad (12)$$

将式 (12) 代入式 (11) 得出反应时间与转化率之间的关系式为

$$t = \frac{C_s}{C_0} \left\{ \frac{R_0}{k_s} \left[1 - (1 - X)^{\frac{1}{3}} \right] + \frac{R_0^2}{3D} \left[1 - (1 - X)^{\frac{2}{3}} \right] - \frac{2R_0^2}{9D} X \right\}. \quad (13)$$

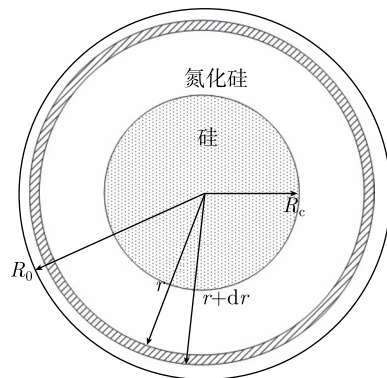


图 6 硅颗粒氮化反应模型

Fig.6 Reaction model of silicon particle nitridation

3.2 模型参数的确定

在确定的温度和压力下, 式 (13) 中 C_s 、 C_0 和 R_0 是已知量, 用该式拟合前面的实验数据即可求出硅氮反应速率常数 k_s 和氮气在产物层中的扩散系数 D . 本文所用的硅颗粒平均半径 $R_0=1.1 \mu\text{m}$, 硅颗粒的摩尔密度 $C_s=82857 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$, 在 1350 和 1400 °C 下, 氮气的浓度 C_0 分别为 7.411 和 7.189 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$. 使用 origin 软件采用非线性最小二乘拟合法进行曲线拟合, 结果如图 7 所示, 拟合参数值列于表 3.

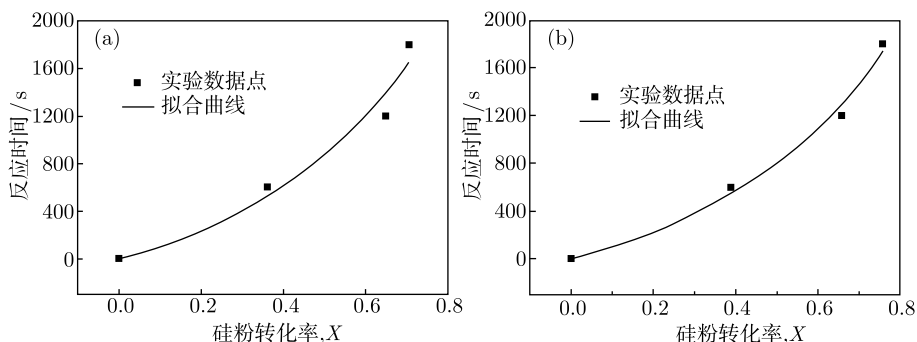


图 7 实验数据拟合曲线. (a) 1350 °C; (b) 1400 °C

Fig.7 Fitting curves of experimental data: (a) 1350 °C; (b) 1400 °C

根据阿伦尼乌斯公式, 有

$$k_s = k_0 \exp(-E_k/RT), \quad (14)$$

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT). \quad (15)$$

式中, k_0 和 D_0 为指前因子, E_k 和 E_d 分别为化学反应激活能和扩散激活能. 将拟合得到的各温度下的 k_s 和 D 值带入式 (14) 和 (15), 得到 $E_k=2.71 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $k_0=3.07 \times 10^{-5}$

$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, $E_d=1.06 \times 10^5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, $D_0=1.12 \times 10^{-9} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 本文得到的化学反应激活能和扩散激活能比文献 [15-20] 中的值要小. 分析原因在于: 本文采用的实验方案, 在一定程度上降低了炉子升温或降温过程中的氮化反应给实验结果带来的误差, 也不存在热重分析方法中因硅粉挥发而带来的误差; 文献中的扩散系数多是通过同位素晶格扩散的方式来测定的, 测得的扩散系数很小, 激活能很高, 而实际扩散过程很可能是晶界扩散, 激活能大大降低.

表 3 拟合参数值

Table 3 Values of fitting parameters

温度/℃	$k_s/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	k_s 标准差	$D/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	D 标准差	确定系数
1350	4.13×10^{-6}	1.58×10^{-6}	4.32×10^{-13}	1.27×10^{-13}	0.946
1400	4.38×10^{-6}	8.82×10^{-7}	5.46×10^{-13}	1.00×10^{-13}	0.986

3.3 模型预测数据与实验数据的对比

模型的动力学参数确定之后, 可以对不同工况下硅粉直接氮化的转化曲线进行预测. 本文针对 Pigeon 等 [17] 的实验条件进行预测, 并将预测曲线与实验数据进行对比, 结果如图 8 和图 9 所示. 由于 Pigeon 等从加热炉升温就开始计时, 在温度较低时氮化反应没有发生, 所以图中最初的一段时间内硅粉转化率为零. 为了便于对比, 本文将预测曲线向上平移一段时间, 平移时间的大小依赖于 Pigeon

等的升温制度, 不同温度对应着不同的平移时间. 平均粒径 $7 \mu\text{m}$ 的硅粉在 1350、1300、1250 和 1200 $^\circ\text{C}$ 下的转化率随时间变化的情况如图 8 所示. 可以看出, 预测曲线与实验数据在趋势上吻合较好, 都会经历反应速率由快变慢的过程, 并且在实验条件范围内温度越低吻合度越高. 这主要是由于反应温度越低, 加热炉升温过程对后续反应过程的影响越小, 实验数据越接近预测值. 图 9 为 1350 $^\circ\text{C}$ 下不同粒径硅粉转化率的预测曲线和实验数据. Pigeon 等

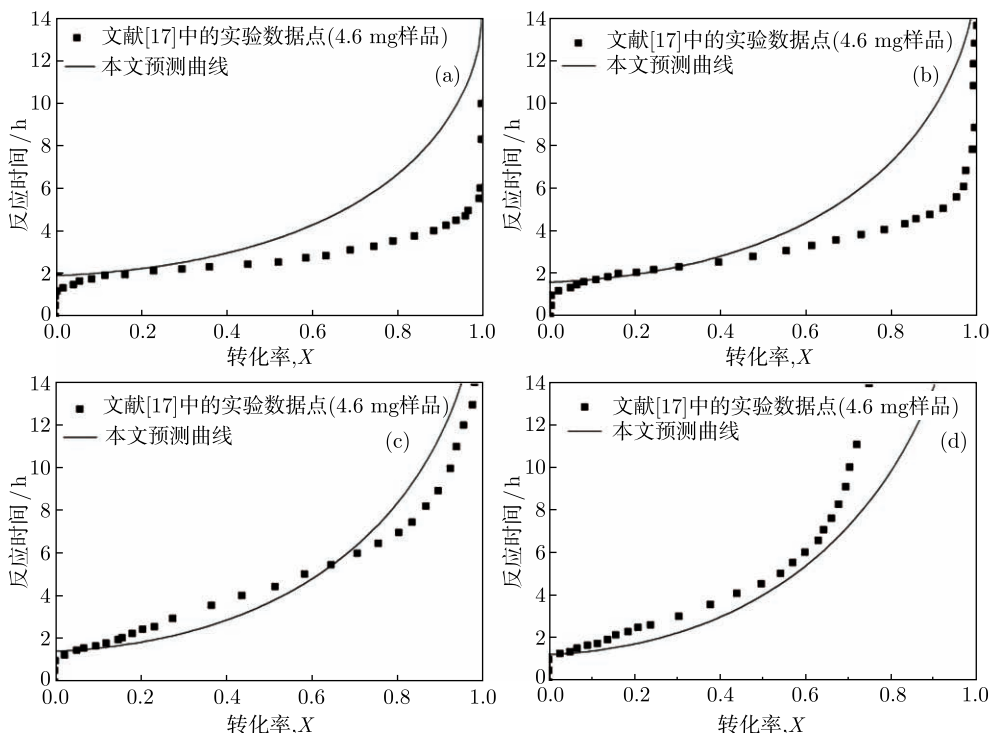


图 8 $7 \mu\text{m}$ 硅粉在不同温度下的氮化曲线. (a) 1350 $^\circ\text{C}$; (b) 1300 $^\circ\text{C}$; (c) 1250 $^\circ\text{C}$; (d) 1200 $^\circ\text{C}$

Fig.8 Conversion curves of $7 \mu\text{m}$ silicon powder at different temperatures: (a) 1350 $^\circ\text{C}$; (b) 1300 $^\circ\text{C}$; (c) 1250 $^\circ\text{C}$; (d) 1200 $^\circ\text{C}$

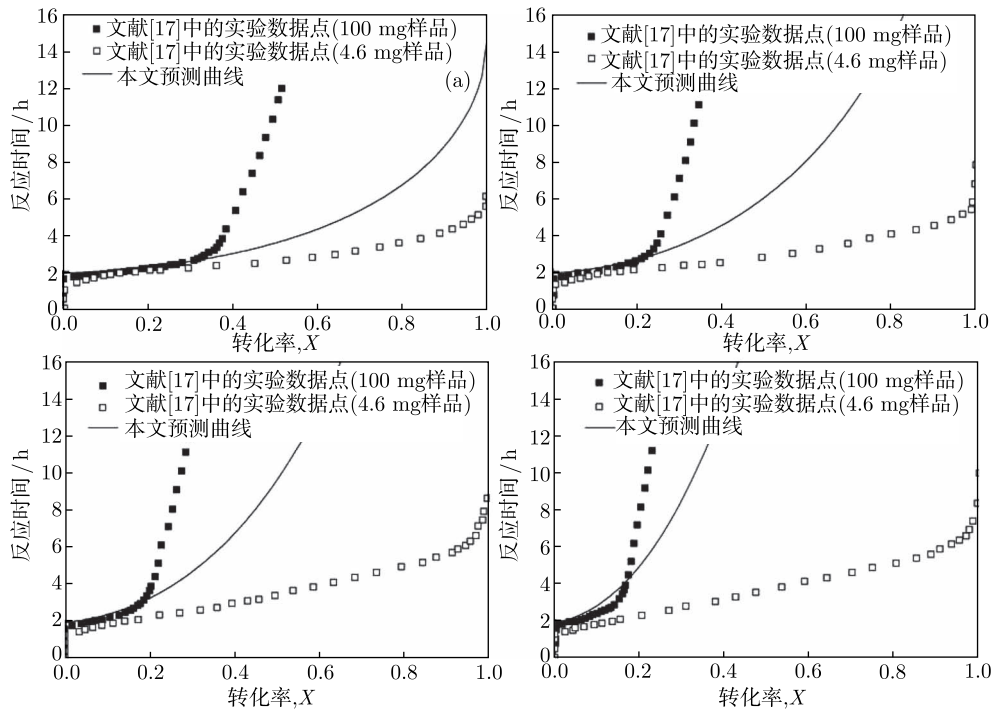


图 9 1350 °C 下不同粒径硅粉的氮化曲线. (a) 7.0 μm ; (b) 12.0 μm ; (c) 17.5 μm ; (d) 28.5 μm

Fig.9 Conversion curves of silicon powder with different sizes at 1350 °C: (a) 7.0 μm ; (b) 12.0 μm ; (c) 17.5 μm ; (d) 28.5 μm

对每种粒径 (7.0、12.0、17.5 和 28.5 μm) 的硅粉分别采用 100 和 4.6 mg 两种质量的样品 (置于直径 6 mm 的坩埚中) 进行氮化实验, 发现两者转化曲线在前期吻合较好, 而后期则差别较大, 这主要是由于两种样品料层厚度不同而引起的对氮气的宏观扩散阻力不同所造成的. 虽然本文使用的样品质量更大 (3 g), 但是由于样品平铺在面积较大的反应室底部, 料层较薄, 所以本文的预测曲线介于两种样品的实验数据之间.

4 结论

(1) 设计了一套实验方案, 按此实验方案采用平均粒径 2.2 μm 的硅粉分别在 1350 °C 和 1400 °C 下进行常压直接氮化实验, 得到了硅粉转化率随时间变化的关系. 在本文实验范围内, 温度越高和氮化时间越长, 硅粉转化率越高.

(2) 建立了硅颗粒常压直接氮化过程的非催化气固反应模型. 通过拟合实验数据得到两个模型参数: 硅氮反应速率常数和氮气在产物层中的扩散系数.

(3) 假定反应速率常数和扩散系数均满足阿伦尼乌斯公式, 求得化学反应激活能和指前因子分别为 $2.71 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $3.07 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 扩散激活能和指前因子分别为 $1.06 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1.12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

(4) 利用本文得出的氮化动力学模型对各温度下不同粒径硅粉的转化曲线进行了预测, 预测曲线与文献中的实验数据在趋势上吻合较好.

参考文献

- [1] Riley F L. Silicon nitride and related materials. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(2): 245
- [2] Shukla P P, Lawrence J. Fracture toughness modification by using a fibre laser surface treatment of a silicon nitride engineering ceramic. *J Mater Sci*, 2010, 45(23): 6540
- [3] Zhang J, Sun Y, Liu C F, et al. Interfacial microstructure of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed using Au-Ni-V filler alloy. *J Mater Sci*, 2010, 45(8): 2188
- [4] Chen L, Feng J. The application and progress of silicon nitride ceramics. *Cemented Carbide*, 2002, 19(4): 226
(陈力, 冯坚. 氮化硅陶瓷材料的研究现状及其应用. 硬质合金, 2002, 19(4): 226)
- [5] Chung S L, Chang C W. Carbothermal reduction and nitridation synthesis of silicon nitride by using solution combustion synthesized precursors. *J Mater Sci*, 2009, 44(14): 3784
- [6] Pavrajarn V, Precharyutasin R, Praserttham P. Synthesis of silicon nitride fibers by the carbothermal reduction and nitridation of rice husk ash. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(4): 973
- [7] Matsumoto M, Inayoshi Y, Suemitsu M, et al. Low-temperature formation of silicon nitride films using pulsed-plasma CVD under near atmospheric pressure.

- Appl Surf Sci*, 2008, 254(19): 6208
- [8] Alpuim P, Goncalves L M, Marins E S, et al. Deposition of silicon nitride thin films by hot-wire CVD at 100 °C and 250 °C. *Thin Solid Films*, 2009, 517: 3503
- [9] Yang W Y, Wang H T, Liu S Z, et al. Controlled Al-doped single-crystalline silicon nitride nanowires synthesized via pyrolysis of polymer precursors. *J Phys Chem*, 2007, 111(16): 4156
- [10] Yin S W, Wang L, Sun S F, et al. Experimental research and numerical simulation of thermal process in a suspended bed for Si₃N₄ synthesis. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 30(10): 1169
(尹少武, 王立, 孙淑凤, 等. 悬浮床氮化硅合成热过程的实验研究和数值模拟. 北京科技大学学报, 2008, 30(10): 1169)
- [11] Yin S W, Wang L, Liu C P, et al. The study on the preparation of silicon nitride powders by direct nitridation at normal pressure. *Bull Chin Ceram Soc*, 2008, 27(2): 230
(尹少武, 王立, 刘传平, 等. 硅粉常压直接氮化制备氮化硅粉的研究. 硅酸盐通报, 2008, 27(2): 230)
- [12] Chen J, Yang J, Yin S W, et al. Numerical simulation on thermal process in an Si₃N₄-reaction furnace with CFX. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2005, 27(6): 710
(陈锦, 杨晶, 尹少武, 等. 基于 CFX 软件的氮化硅反应炉内热过程的数值模拟. 北京科技大学学报, 2005, 27(6): 710)
- [13] Zakorzhevskii V V, Borovinskaya I P. Combustion synthesis of silicon nitride using ultrafine silicon powders. *Powder Metall Met Ceram*, 2009, 48(7/8): 375
- [14] Liu Y D, Kimura S. Fluidized-bed nitridation of fine silicon powder. *Powder Technol*, 1999, 106(3): 160
- [15] Chang F W, Liou T H, Tsai F M. The nitridation kinetics of silicon powder compacts. *Thermochim Acta*, 2000, 354(1/2): 71
- [16] Pigeon R G, Varma A. Some chemical reaction engineering considerations in the synthesis of silicon nitride. *Chem Eng Sci*, 1992, 47(9-11): 2585
- [17] Pigeon R G, Varma A. Quantitative kinetic analysis of silicon nitridation. *J Mater Sci*, 1993, 28(11): 2999
- [18] Maalmi M, Varma A. Intrinsic nitridation kinetics of high-purity silicon powder. *AIChE J*, 1996, 42(11): 3477
- [19] Cao Y G, Ge C C, Zhou Z J. Kinetic analysis of combustion synthesis of Si₃N₄. *J Univ Sci Technol Beijing*, 1997, 19(6): 566
(曹永革, 葛昌纯, 周张健. 燃烧合成氮化硅的动力学分析. 北京科技大学学报, 1997, 19(6): 566)
- [20] Kijima K, Shirasaki S I. Nitrogen self-diffusion in silicon nitride. *J Chem Phys*, 1976, 65(7): 2668
- [21] Varma A, Pigeon R G, Miller A E. Kinetics of α - and β -Si₃N₄ formation from oxide-free high-purity Si powder. *J Mater Sci*, 1991, 26(16): 4541
- [22] Gazzara C P, Messier D R. Determination of phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction analysis. *Am Ceram Soc Bull*, 1977, 56(9): 777
- [23] Zhou H P. Introduction to the method of quantitative determination of phase content of Si₃N₄ by X-ray diffraction analysis. *J Chin Ceram Soc*, 1980, 8(4): 414
(周和平. Si₃N₄ 的 X 射线定量相分析方法介绍. 硅酸盐学报, 1980, 8(4): 414)