

# THERMODYNAMIC CALCULATION AND EXPERIMENTAL RESULTS OF HYDROGEN-THERMAL TREATMENT PROCESSES OF BORON NITRIDE AND SILICON NITRIDE POWDERS

Morozova R.A., Morozov I.A., Panashenko V.M.,\* Dubovik T.V., and Itsenko A.I.

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NASU,  
3, Krzizhanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine

## Introduction

The high chemical activity of hydrogen and its capability to form volatile compounds are the base for the cleaning of substances and compounds from inclusions during thermal treatment in a hydrogen atmosphere. Boron nitride and silicon nitride powders investigated in the present work contain oxygen, carbon, iron, and calcium impurities. The thermal treatment of nitride powders in a hydrogen atmosphere is a promising method of cleaning them from impurities [1].

## Results and Discussion

As an initial stage in the development of the technology of cleaning of hexagonal BN and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  by the method of hydrogen-thermal treatment (HTT), a thermodynamic simulation with consideration for the chemical compositions of the investigated powders was performed.

Calculations were done with using the «ASTRA» computer program [2], containing a thermodynamic data base of individual substances. A closed system was considered.

### Boron nitride

The composition of the BN powder (wt. %) was as follows:  $B_{\text{total}} - 42.8$ ,  $N_{\text{total}} - 54.0$ ,  $B_2O_3 - 1.0$ ,  $Fe - 0.3$ ,  $C - 0.9$ . The system consisted of 70 wt.% of the powder and 30 wt.% of hydrogen. The total pressure of the system was 0.2 MPa. The temperature was changed from 400 to 1700 K with a step of 100 K. In the calculations, only the components with concentrations of no less than  $10^{-8}$  mole/kg were taken into account. Data of the degree of transfer of impurity elements into the gas phase versus the HTT temperature are presented in Fig. 1.

The plot of the degree of cleaning from oxygen is a sigmoid curve, which, in the temperature range 500-700 K, undergoes a jump from 2.64 to 100 %, caused mainly by the formation of  $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$  in the gas phase. At higher temperatures, O passes from  $\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$  into CO, HBO, and  $\text{B}_2\text{O}_2$ .

By contrast, the degree of cleaning from carbon decreases with increasing temperature, and this proceeds more gradually from 100 % at 500 K to

~4-7 % at 1100-1700 K. Up to 1000 K, carbon is present in the gas phase only in the form of  $\text{CH}_4$ . As temperature is raised further, the CO content begins to increase. The decrease in the degree of cleaning from carbon and its passing from the gas phase into the condensed phase are caused by the formation of  $\text{B}_4\text{C}$ .

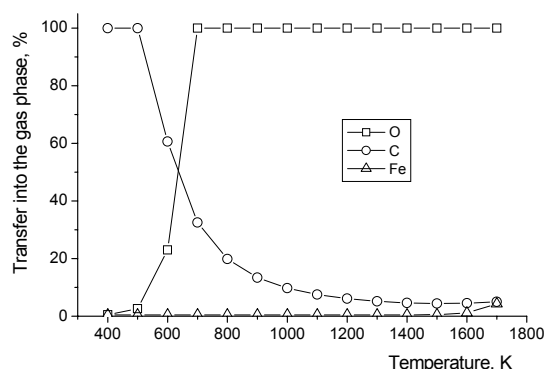


Fig. 1. Calculated degree of cleaning of BN powder versus temperature.

Iron impurities, that are present in the powder in the form of metallic iron, do not pass into the gas phase. Only at 1700 K, iron in the form of metallic vapors appears in a noticeable amount (4.3 %) in the gas phase.

Thus, the HTT of the BN powder makes it possible to clean it from carbon and oxygen impurities, but it is inefficient as to iron. The degree of such cleaning depends on temperature. Specifically, for oxygen, the cleaning is possible at 600 K and above, while, for carbon, the thermodynamic probability of passing into the gas phase is equal to 100 % at 400-500 K and decreases with increasing temperature.

Therefore, the temperature range 600-1200 K can be recommended for the HTT of hexagonal BN powders.

### Silicon nitride

The composition of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder (wt.%) was as follows:  $Si - 60$ ,  $N - 37.6$ ,  $O - 0.85$ ,  $C - 0.80$ ,  $Fe - 0.50$ ,  $Ca - 0.25$ . The system consisted of 70 wt.% of the powder and 30 wt.% of hydrogen.

\* Fax: 38 (044) 424 2131, E-mail: panavic@materials.kiev.ua

The conditions of the calculations were identical to those for BN. Data on the transfer of impurities from the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder into the gas phase are shown in Fig. 2.

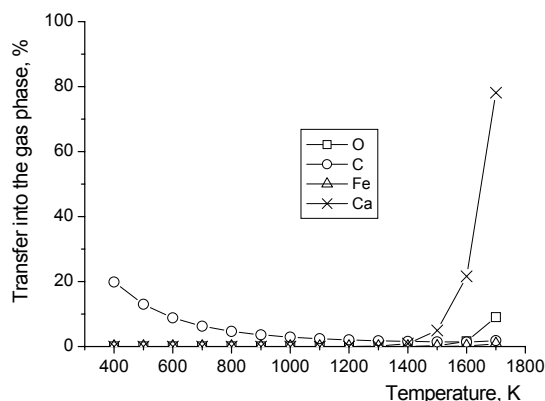


Fig. 2. Calculated degree of cleaning of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder versus temperature.

The maximal degree of cleaning from carbon constitutes ~20 % at 400 K and is provided by the presence of  $\text{CH}_4$ . As temperature is raised, it falls to ~4.5-1.5 % at 800-1700 K, and carbon passes into the condensed phase in the form of the very stable compound  $\text{SiC}$ .

Oxygen, being bound into the compounds  $\text{CaO}$  and  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  in the condensed phase, does not practically pass into the gas phase. Only at 1600 K, the decomposition of  $\text{CaO}$  with the formation of gaseous  $\text{SiO}$  and  $\text{CO}$  begins. At this temperature, the degree of cleaning from oxygen is ~1.6 %, while at 1700 K, the amount of oxygen passing into the gas phase attains ~9 %.

The iron impurity is not removed. At 1700 K, only 0.78 % of Fe goes into vapors.

Calcium does not pass into the gas phase. Only beginning from 1200 K, the decomposition of  $\text{CaO}$  and the removal of Ca vapors are intensified rapidly, resulting in a degree of transfer into the gas phase of ~78 %.

Up to 1400 K, the HTT method makes it possible to clean  $\text{Si}_3\text{N}_4$  only from C impurities, but it is inefficient as to O, Fe, and Ca. Moreover, the lower is the HTT temperature, the higher is the thermodynamic possibility of such treatment. The increase of temperature up to 1600-1700 K, enables one to clean  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from Ca impurities and oxygen, but to a lesser degree.

To clean  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from carbon impurities, one should perform treatment in a hydrogen flow or, in the case of a closed system, with its large excess.

In practice, during HTT of boron nitride and silicon nitride powders at a temperature of 1300 K

for 30-60 min, decreases in the contents of impurities (wt.%) were as follows: in boron nitride – 1.0-1.2  $\text{B}_2\text{O}_3$  and 0.9-0.1 C and in silicon nitride – 0.85-0.3 O and 0.8-0.2 C. The contents of the rest impurities remained unchanged.

With using electron microscopy, it was established that, in the case of BN, HTT favors the disintegration of large porous aggregates, the intensification of processes of mass transfer, and the formation of aggregates of round shape. In the case of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , along with the loosening of aggregates of particles with mechanical contacts, the formation of fragments of closer packed particles, and the formation of physical bonds between them proceed.

On the whole, HTT provides the cleaning of the powder surface and boundaries of cracks, which increases the activity of surface atoms before sintering.

Sintered BN specimens made of powder subjected to HTT have a higher density and specific structural features. These are: the smaller grain size, the coalescence of particles proceeds to a higher degree along the basal planes, the less noticeable damage of the texture.

Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  specimens made of powders subjected to HTT are characterized by a higher density, smaller average grain size, a higher portion of anisometric grains, and the presence of high-density aggregates of disperse grains, whose surface has a smoothed microrelief.

### Conclusion

The thermodynamic calculations show the principal possibility of using HTT for the cleaning of boron and silicon nitrides from some impurities. These are O and C in boron nitride, and C and Ca in silicon nitride.

The HTT of BN and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powders at 1300 K results in their cleaning from oxygen and carbon impurities, which is accompanied by structural changes of powders, influencing favorably their sintering.

### References

1. Trefilov VI, Morozov IA, Morozova RA et al. Effect of hydrogen on improving purity of WC and AlN powders. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996;21(11-12):1097-1099.
2. Sinyarev G.B., Vatolin N.A., Trusov B.G., Moiseev G.K. Computer application in thermodynamic calculations of metallurgical processes. Moscow, Nauka, 1982.

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОЦЕССОВ ВОДОРОДО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ БОРА И КРЕМНИЯ

Морозова Р.А., Морозов И.А., Панашенко В.М.,\* Дубовик Т.В., Иценко А.И.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

## Введение

Высокая химическая активность водорода и его способность образовывать летучие соединения являются основой очистки веществ и материалов от примесей при термической обработке в среде водорода. Порошки нитридов бора и кремния, рассматриваемые в настоящей работе, содержат примеси кислорода, углерода, железа и кальция. Перспективным способом очистки порошков нитридов от примесей является их термическая обработка в среде водорода [1].

## Результаты и обсуждение

В качестве начального этапа разработки технологии очистки порошков гексагонального BN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом водородо-термической обработки (ВТО) был проведен термодинамическое моделирование с учетом химического состава рассматриваемых порошков.

Расчеты выполнены в компьютерной программе Астра [2], содержащей базу термодинамических данных индивидуальных веществ. Рассматривалась закрытая система.

### Нитрид бора

Состав порошка, мас. %: В<sub>общ</sub> - 42,8, N<sub>общ</sub> - 54,0, В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1,0, Fe - 0,3, С - 0,9. Система состояла из 70 мас. % порошка и 30 мас. % водорода. Общее давление системы 0,2 МПа. Температура изменялась от 400 до 1700 К с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10<sup>-8</sup> моль/кг. Данные о степени перехода примесных элементов из порошка BN в газовую фазу в зависимости от температуры ВТО приведены на рис. 1.

Кривая степени очистки от кислорода имеет S-образный характер, претерпевая в интервале 500-700 К скачок от 2,64 до 100 % - в основном за счет образования в газовой фазе Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. При более высоких температурах О переходит из соединения Н<sub>3</sub>В<sub>3</sub>O<sub>3</sub> в СО, НВО, В<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Степень очистки от С, напротив, с повышением температуры снижается и происходит это более плавно - от 100 % при 500 К до ~4-7 %

при 1100-1700 К. До 1000 К углерод в газовой фазе присутствует исключительно в виде СН<sub>4</sub> и

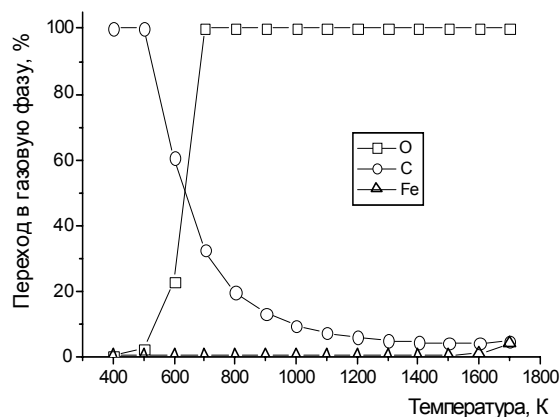


Рис. 1. Расчетная степень очистки порошка BN в зависимости от температуры

лишь при дальнейшем повышении температуры начинает расти содержание СО. Падение степени очистки от С и его переход из газовой фазы в конденсированную с ростом температуры происходят только за счет образования В<sub>4</sub>С.

Примеси железа, присутствующие в порошке в виде металлического Fe, в газовую фазу практически не переходят. Лишь при 1700 К железо в заметном количестве (4,3 %) в виде паров металла появляется в газовой фазе.

Таким образом, ВТО порошка BN позволяет очищать его от примесей углерода и кислорода, но не от железа. Степень такой очистки зависит от температуры: для кислорода это возможно при 600 К и выше, тогда как для углерода термодинамическая возможность перехода в газовую фазу равна 100 % при 400-500 К и с повышением температуры снижается.

Следовательно, можно рекомендовать для ВТО порошка гексагонального BN температурный диапазон 600-1200 К.

### Нитрид кремния

Состав порошка, мас. %: Si - 60, N - 37,6, O - 0,85, C - 0,80, Fe - 0,50, Ca - 0,25. Система со-

\* Факс: 38 (044) 424 2131, E-mail: panavic@materials.kiev.ua

стояла из 70 мас.% порошка и 30 мас.% водорода. Условия расчетов такие же, как и для BN. Данные о переходе примесей из порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в газовую фазу приведены на рис. 2.

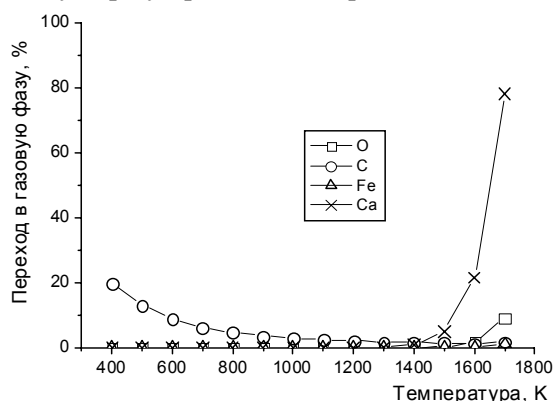


Рис. 2. Расчетная степень очистки порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в зависимости от температуры

Максимальная степень очистки от углерода составляет ~20 % при 400 К и обеспечивается за счет  $\text{CH}_4$ . При повышении температуры она снижается до ~4.5-1.5 % при 800-1700 К, углерод же переходит в конденсированную фазу в виде очень устойчивого соединения SiC.

Кислород в газовую фазу практически не переходит, будучи связанным в конденсированной фазе в соединения CaO и  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ . Лишь при 1600 К начинается процесс разложения CaO с образованием газообразных SiO и CO. Степень очистки от O при этом составляет ~1.6 %. А при 1700 К в газовую фазу переходит уже ~9 %.

Примесь Fe не удаляется: даже при 1700 К в пары переходит только 0.78 % этого металла.

Кальций до 1100 К не переходит в газовую фазу. Лишь начиная с 1200 К процесс разложения CaO и удаления паров Ca быстро нарастает, достигая при 1700 К степени перехода ~78 %.

До 1400 К метод ВТО позволяет очистить  $\text{Si}_3\text{N}_4$  только от примесей C, но не от O, Fe, Ca. При этом, чем ниже температура, тем выше термодинамическая возможность этой очистки. Повышение температуры до 1600-1700 К позволяет очищать  $\text{Si}_3\text{N}_4$  от примесей Ca и, в меньшей степени, O.

Для очистки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  от примесей C обработку следует проводить в токе  $\text{H}_2$ , либо - в случае замкнутой системы - с большим его избытком.

При практическом проведении ВТО порошков нитридов бора и кремния при температуре 1300 К в течение 30-60 мин было обнаружено снижение содержания примесей, мас. %: в нит-

риде бора -  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 1.0 до 0.2, C от 0.9 до 0.1; в нитриде кремния - O от 0.85 до 0.3, C от 0.8 до 0.2. Содержание остальных примесей практически не изменилось.

С помощью просвечивающей электронной микроскопии порошков нитридов было установлено, что в случае BN ВТО способствует разрушению пористых объемных агрегатов, активации процессов массопереноса путем поверхностной диффузии и образованию агрегатов округлой формы. В случае  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наряду с разрыхлением агрегатов частиц с механическими контактами происходит образование фрагментов с более плотной упаковкой частиц и появлением физических связей между ними.

В целом, ВТО приводит к очищению поверхности порошков и границ трещин, что повышает активность поверхностных атомов перед спеканием.

После ВТО спеченные образцы BN имеют более высокую плотность и свои структурные особенности: меньший размер зерна, в большей мере проходит сращивание зерен по базисным плоскостям, менее заметно разрушение текстуры.

Спеченные образцы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  после ВТО отличаются более высокой плотностью, меньшим средним размером зерна, большей долей анизометрических зерен и наличием высокоплотных образований из дисперсных зерен, поверхность которых имеет сглаженный микрорельеф.

### Выводы

Термодинамические расчеты указывают на принципиальную возможность применения водородно-термической обработки для очистки нитридов бора и кремния от некоторых примесей: BN - от O и C,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - от C и Ca.

Эксперименты по обработке порошков BN и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при 1300 К приводят к очистке от примесей O и C. При этом происходят структурно-морфологические изменения порошков, положительно влияющие на их спекание.

### Литература

1. Trefilov V.I., Morozov I.A., Morozova R.A. et al. Effect of Hydrogen on improving purity of WC and AlN Powders // Int. J. Hydrogen Energy. - 1996. -v.21. -№11-12. - P. 1097-1099.
2. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусев Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. - М.: Наука, 1982. - 263 с.