

双反应区激光制粉实验装置的研制

潘正伟^{1,2} 李华伦² 张立同²

(¹ 中国科学院物理研究所 北京 100080 ² 西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072)

提要 提出了双反应区的新构思,研制出双反应区激光制粉实验装置。以 5 kW 大功率 CO₂ 激光器为能源,以六甲基二硅胺烷为原料,对新装置进行了评价。结果表明,与单反应区实验装置相比,双反应区实验装置可成倍提高激光能的利用率和粉末的制备产率。

关键词 激光制粉,双反应区,六甲基二硅胺烷

1 引 言

激光诱导化学气相反应法可制备出粒度小($< 50 \text{ nm}$)、粒径分布范围窄、无团聚、纯度高的硅基陶瓷粉末^[1,2],因而被认为是一种较为理想的纳米粉末制备方法,受到许多研究者的关注。目前,各国研究者所采用的激光制粉实验装置均为 MIT 的单反应区模式^[1],即在激光束通过的路径上只安排一个反应区。研究表明,单反应区模式存在着激光能利用率低(10%左右)^[3,4]、粉末制备产率低(1~30 g/h)^[1,5]等问题,限制了激光制粉技术的工程放大。因此,如何提高激光能的利用率和粉末的制备产率,是一个重要的研究课题。

本文在系统分析激光制粉原理和单反应区激光制粉实验装置存在问题的基础上,提出了“双反应区”的新构思,即在激光束通过的路径上安排了两个反应区,并按新构思研制出双反应区激光制粉实验装置。利用新装置,以 5 kW 大功率 CO₂ 激光器为能源,以六甲基二硅胺烷(简称 HMDS)为原料,进行了 Si/C/N 纳米粉的合成研究,以对新装置进行评价。

2 双反应区激光制粉实验装置及其工作原理

图 1 为双反应区激光制粉实验装置示意图,该装置由激光器、双反应区粉末合成室、液态物料气化装置、粉末收集器和机械泵 5 部分组成。

利用图 1 所示的实验装置,以 Rofin-Sinar 850 型 5 kW 连续波 CO₂ 激光器为能源,以 HMDS 为原料,合成 Si/C/N 纳米复相粉的实验过程如下:

在实验之前,先将常温为液相的 HMDS(沸点为 125°C)加热到 125~130°C,使之稳定气化,使物料罐内 HMDS 蒸气的压力保持在 0.15 MPa。实验时,打开物料罐上的针型阀, HMDS 蒸气在两个高温流量计的控制下,分别经由两个尺寸为 10×5 (mm) 的矩形不锈钢喷嘴垂直进入粉末合成室中,围绕反应物气流束引入被预热到 125~130°C 的同轴环流氩气(流量为 5

L/min)。CO₂ 激光束经 GaAs 透镜 ($f = 300$ mm) 聚焦后水平进入粉末合成室, 与反应气流束垂直相交, 激光束中心线与喷嘴顶端之间的距离为 6 mm。假定激光束通过第一个反应区时有 10%^[3,4] 的能量衰减, 设计时将两个喷嘴安排在激光束焦点的两侧, 且按焦点非对称分布, 左喷嘴距焦点的距离稍大于右喷嘴, 相应地左喷嘴处激光束的光斑直径稍大于右喷嘴处, 这样可以保证左右两喷嘴处具有基本相同的激光功率密度。实际设定的左右两喷嘴处的光斑直径分别为 10.8 mm 和 10.4 mm, 它们均大于喷嘴的宽度(5 mm), 这样激光束可以完全覆盖反应物气流束。由于 HMDS 对 CO₂ 激光(10.6 μm, 主支链为 P(20)) 有较强的吸收作用, 通过对 CO₂ 激光的共振吸收和碰撞传热, HMDS 在瞬间急剧升温、分解、形核、生长, 在喷嘴上方形成亮黄色反应火焰, 然后离开反应区, 急剧降温, 生成物在机械泵抽力的作用下, 由环流氩气载带进入粉末收集器内, 经过滤后, 粉末留在粉末收集器内, 然后在无氧条件下取出、分装。

3 粉末合成实验

粉末合成实验所采用的实验方案如表 1 所列, 其目的是通过比较单反应区和双反应区的实验结果, 对本文研制的双反应区激光制粉实验装置进行评价(若只启用一个反应区, 则图 1 所示实验装置就相当于通常的单反应区模式)。

表 1 Si/C/N 粉末合成实验方案

Table 1 Experimental conditions for synthesizing Si/C/N powders

Run No.	Laser power /W	HMDS flow rate/ml · min ⁻¹		Cell pressure/MPa
		left reaction zone	right reaction zone	
HMDS11	1000	1000	0	0.6
HMDS12	1000	1000	1000	0.6
HMDS21	1500	1000	0	0.6
HMDS22	1500	1000	1000	0.6
HMDS31	1000	1500	0	0.6
HMDS32	1000	1500	1500	0.6

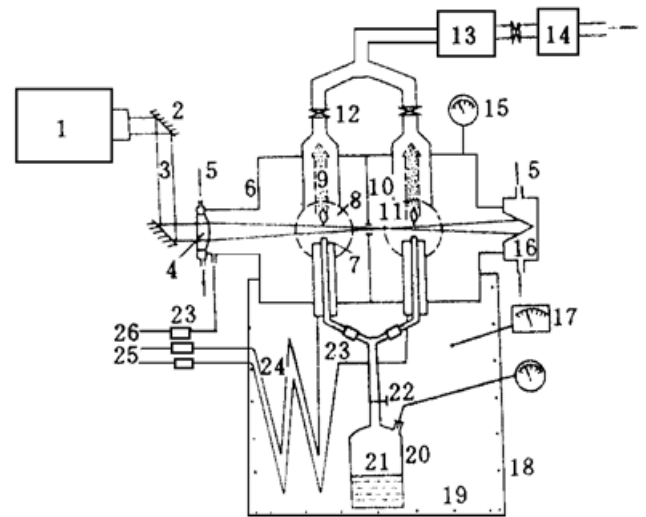


图 1 双反应区激光制粉实验装置示意图

1: Rofin-Sinar 5 kW CO₂ 激光器; 2: 反射镜; 3: 激光束; 4: GaAs 透镜; 5: 冷却水; 6: 双反应区粉末合成室; 7: 喷嘴; 8: 反应火焰; 9: 粉末; 10: 隔板; 11: 观察窗; 12: 节流阀; 13: 粉末收集器; 14: 机械泵; 15: 压力表; 16: 水冷铜激光束捕集器; 17: 温度控制仪; 18: 加热炉; 19: 电阻丝; 20: 物料罐; 21: 液态 HMDS; 22: 针型阀; 23: 流量计; 24: 预热管; 25: 同轴保护气体; 26: 透镜保护气体

Fig. 1 Schematic diagram of the two-reaction-zone experimental apparatus used for laser synthesis of powder 1: Rofin-Sinar 5 kW CO₂ laser; 2: reflector; 3: laser beam; 4: GaAs lens; 5: cooling water; 6: two-reaction-zone chamber; 7: nozzle; 8: reaction flame; 9: powder; 10: board; 11: view window; 12: throttling valve; 13: powder collector; 14: rotary pump; 15: pressure gauge; 16: water-cooled copper block; 17: temperature controller; 18: heating oven; 19: heater; 20: liquid reactant bomb; 21: liquid HMDS; 22: needle valve; 23: flow meter; 24: preheating tube; 25: coaxial protective gas; 26: lens protective gas

用透射电子显微镜(TEM, JEM-200cx)观察粉末颗粒形貌并测量粉末颗粒尺寸。用比表面积分析仪(BET, Beijing ST-10)测量粉末的比表面积。

4 实验结果及讨论

表 2 为对应于表 1 实验条件下的实验结果。其中,在同时启用两个反应区时,由于两个反应区合成的粉末被收集到同一粉末收集器内,因此双反应区时粉末的测试结果代表了两个反应区所合成粉末的综合结果。

表 2 实验结果

Table 2 Experimental results

Run No.	Flame temperature/°C		Production yield /g · h ⁻¹	Particle size distribution/nm	BET /m ² · g ⁻¹
	left reaction zone	right reaction zone			
HMDS11	1368	-	72	10~ 50	102.5
HMDS12	1362	1347	137	10~ 50	103.1
HMDS21	1489	-	75	20~ 70	89.6
HMDS22	1486	1470	141	20~ 70	91.2
HMDS31	1312	-	91	10~ 40	117.3
HMDS32	1320	1309	178	10~ 40	120.1

4.1 反应火焰

通过对实验过程进行观察发现,当同时启用两个反应区时,在两个反应区处形成了两个形状、颜色极为相似的反应火焰,两个火焰的形状都很规则,看不到任何相互干扰的情况,在整个粉末合成室内,没有粉末和火花出现。对火焰温度进行测量表明(见表 2),在某一给定的实验条件下,左右两个反应火焰的温度非常接近,这表明两个反应区的合成条件(如激光功率密度、反应气体流量等)基本相同。

4.2 粉末产率

对收集的粉末进行称量,可计算出粉末的制备产率,如表 2 所示。对比表 1 和表 2 可以看出,在相同的工艺条件下,双反应区的粉末产率几乎是单反应区的两倍,这表明在激光束通过的路径上设置两个反应区,可成倍提高激光制粉的产率,进而成倍提高激光能的利用率,这对于降低粉末成本和促进激光制粉技术的工程放大非常有利。实际上,激光束在通过两个反应区之后,仍有大量的能量白白浪费掉,如果对剩余激光进行二次或三次聚焦,使剩余激光达到足够高的功率密度,则完全可以引发更多的反应区,从而可更有效地提高激光能的利用率和粉末的制备产率。

4.3 粉末颗粒形貌和比表面积

图 2(a)和(b)分别为 HMDS11 粉末和 HMDS12 粉末的 TEM 形貌。可见两种粉末颗粒均呈球形,分散性较好,无严重团聚,粒径分布范围均为 10~ 50 nm。对其它条件下制备的粉末进行 TEM 观察发现,只要激光输出功率及每一个反应区的反应气体流量相同,则采用双反应区所制备的粉末的形貌和粒径分布范围均与单反应区所制备的粉末相同(见表 2),这进一步表明双反应区时两个反应区具有相同的合成条件。

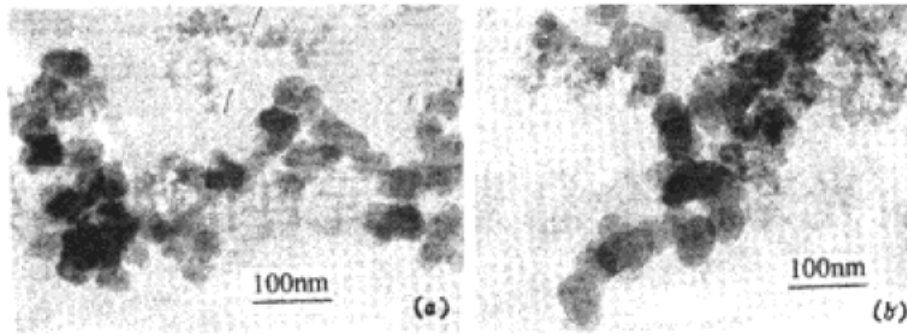


图 2 HMDS11 粉末 (a) 和 HMDS12 粉末 (b) 的 TEM 形貌

Fig. 2 TEM morphology of HMDS11 powder (a) and HMDS12 powder (b)

用氮吸附法对粉末进行比表面积测量发现, 实验条件相同, 双反应区和单反应区所制备的粉末的 BET 值非常接近(见表 2)。

致谢 论文写作工作得到中国科学院物理研究所解思深研究员的指导, 特此致谢。

参 考 文 献

- 1 W. R. Cannon, S. C. Danforth, J. H. Flint *et al.*. Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions: I. Process description and modeling. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1982, **65**(7) : 324~ 330
- 2 G. W. Rice. Laser synthesis of Si/C/N powders from 1, 1, 1, 3, 3, 3-hexamethyldisilazane. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**(8) : C-183~ C-185
- 3 M. Cauchetier, O. Croix, M. Luce. Laser synthesis of silicon carbide powders from silane and hydrocarbon mixtures. *Adv. Ceram. Mater.*, 1988, **3**(6) : 548~ 552
- 4 M. Suzuki, Y. Nakata, T. Okutani *et al.*. Preparation of SiC ultrafine particles from SiH₂Cl₂ and C₂H₄ gas mixtures by a CO₂ laser. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**(22) : 6091~ 6097
- 5 P. R. Buerki, T. Troxler, S. Leutwyley. Synthesis of ultrafine Si₃N₄ particles by CO₂ laser induced gas phase reactions. *High Temperature Science*, 1990, **27** : 323~ 335

Design of a Two-reaction-zone Installation for Laser Synthesis of Powders

Pan Zhengwei^{1,2} Li Hualun² Zhang Litong²

(¹*Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100080*

²*State Key Laboratory of Solidification, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract A two-reaction-zone reactor for laser synthesis of powder was proposed. According to this idea, an installation with this two-reaction-zone reactor was designed and successfully set up. The installation was tested by using a 5 kW high power CO₂ laser induced reaction of hexamethyldisilazane. Results showed that the two-reaction-zone installation could double the laser efficiency and the production yield comparing with the one-reaction-zone installation.

Key words laser synthesis of powder, two-reaction-zone reactor, hexamethyldisilazane