

# 用激光将廉价有机硅烷合成 SiC 纳米粉的研究

张 滨 刘常 国玉军 傅淑云 才庆魁 张世伟 巴德纯  
(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110006)

**提要** 采用激光诱导二甲基二乙氧基硅烷气相合成了 SiC 纳米陶瓷粉,对其合成工艺进行了研究,用多种分析手段对粉体进行了测试表征,同时对合成的非晶纳米 SiC 粉和初期晶化进行了探讨。实验结果表明:通过控制反应物蒸气流量,可对反应温度进行控制,从而实现对粉体组成、结构进行控制。在其他条件不变时,当反应物蒸气流量为 700~ 820 sccm 时,可制得较为理想的平均粒径为 10~ 15 nm 的非晶 SiC 纳米粉;非晶 SiC 纳米粉在 1160℃氩气氛下晶化处理,开始晶化,由非晶 SiC 经固相反应得到  $\beta$ -SiC。

**关键词** 激光合成, SiC, 纳米粉, 晶化

SiC 陶瓷在结构材料中具有广泛的应用前景,研究表明,具有纳米显微组织的结构陶瓷能显著提高材料的强韧性<sup>[1]</sup>,而先进的粉体制备技术又是获得先进结构陶瓷的关键。在诸多制粉方法中,激光气相合成法制备的粉体性能最优,且能够较好地满足 Bowen 提出的纳米粒子的理想条件<sup>[2]</sup>。目前,人们大都采用硅烷(SiH<sub>4</sub>)为反应物激光合成纳米 SiC 粉<sup>[3,4]</sup>,由于硅烷价格昂贵,使得粉体合成成本较高。近年来,人们采用各种廉价有机硅烷做反应物通过各种手段制备了纳米粉<sup>[5,6]</sup>,但目前采用这些廉价有机硅烷合成 SiC 纳米粉及其随后的晶化研究开展的还很少,因此仍需在这一方面进行大量系统的研究工作,且研究非晶粉体晶化行为又有助于揭示粉体的烧结行为。

本工作采用廉价有机硅烷二甲基二乙氧基硅烷((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)为反应物,采用不同的工艺条件激光气相合成纳米 SiC 陶瓷粉,并通过多种测试手段,对制得的粉体进行了表征,同时对反应合成出的非晶纳米 SiC 粉初期晶化行为进行了研究。

## 1 实验方法

实验采用 2 kW CW CO<sub>2</sub> 激光器做光热源,反应物蒸气流经喷嘴与激光束垂直正交,光斑在距喷嘴下方 2 mm 处,反应系统预真空度为 1 Pa,反应物蒸气、同轴氩气及光窗保护氩气流量由质量流量控制器(MFC)自动控制。本实验中采用 4 种合成工艺条件对粉体进行合成,各工艺参数见表 1。将其中的 03 号粉进行晶化退火,晶化退火采用 BN 坩埚加盖放入管式炉中,通入高纯流动氩气,以 10℃/min 升温速度升温至 1160℃,保温 1.5 h,断电炉冷。实验制得的

粉体及晶化退火后的粉体均采用透射电镜(TEM)、透射电子衍射(TED)、X射线衍射(XRD)、红外(IR)光谱等测试手段进行表征。

表 1 合成反应条件及粉体特征

Table 1 Reaction conditions and powder characteristics

sample No.	vapor flow rate /sccm*	coaxial argon gas flow rate /sccm	reactor pressure / $1 \times 10^5$ Pa	empirical formula	TEM mean diameter /nm	structure characteristics	powder color
01	980	2000	0.4	SiC <sub>1.01</sub> O <sub>1.21</sub>	10.61 <sup>+1.89</sup> / <sub>-2.13</sub>	a. m. SiC	grey
02	820	1800	0.6	SiC <sub>1.24</sub> O <sub>0.76</sub>	11.49 <sup>+2.13</sup> / <sub>-1.60</sub>	a. m. SiC	dark grey
03	700	1800	0.6	SiC <sub>1.67</sub> O <sub>0.67</sub>	13.81 <sup>+1.60</sup> / <sub>-1.72</sub>	a. m. SiC	dark grey
04	390	200	0.4	SiC <sub>2.49</sub> O <sub>0.67</sub>	14.90 <sup>+0.91</sup> / <sub>-1.87</sub>	a. m. SiC + $\beta$ -SiC	dark

sccm\* = standard cubic centimeters per minute

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 4种工艺条件下合成 SiC 纳米粉的特征

图 1(a) 是 03 号粉的 TEM 形貌观察, 可见实验制得的粉体分散性较好, 大部分粒子呈球形, 粒径分布范围较窄, 在其他三种条件下制备的粉体也得到上述相似的形貌结果。由图 1(b) 的 TED 图可见, 03 号粉具有非晶结构特征。由各样品 TEM 图测算 SiC 粉体平均粒径, 并分别列于表 1 中。可见随反应物蒸气流量的升高, 反应火焰温度降低, 合成粉体粒径变小, 且易于形成非晶 SiC 纳米粉, 这一点可由下面的 XRD 实验结果进一步得到证实。

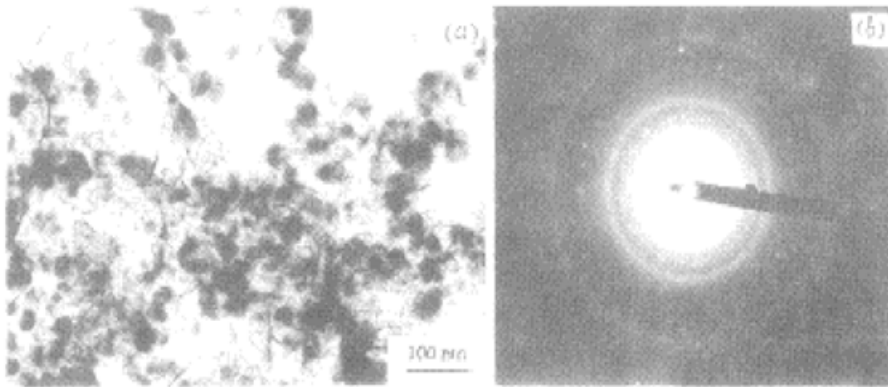


图 1 03 号粉体的 TEM (a) 和 TED (b) 图

Fig. 1 TEM (a) and TED (b) pictures of sample 03

图 2 是不同工艺条件下粉体的 XRD 图。可见, 在反应物蒸气流量为 700~ 820 sccm, 同轴氩气流量为 1800~ 2000 sccm 条件下均可得到非晶纳米 SiC 粉(01~ 03 号粉); 在反应物蒸气流量为 390 sccm, 同轴氩气流量为 200 sccm 时, 可获得含有一定量  $\beta$ -SiC 的纳米粉(04 号粉), 这说明激光功率密度不变的情况下, 随反应物蒸气流量及同轴氩气流量的升高, 有利于得到非晶的纳米 SiC 陶瓷粉, 其原因在于随着反应物蒸气流量的升高, 反应物蒸气经过激光作用区时间缩短, 经激光解离的反应物蒸气粒子会迅速离开白炽区和火焰区, 停止形核, 长大, 达到快淬的目的; 同时, 同轴氩气流量的升高也加速了这一过程的进行。

图 3 是不同粉体样品的 IR 光谱图, 可见, 位于  $814 \text{ cm}^{-1}$  处各个粉体样品均有一个吸收峰, 对应 Si-C 振动伸缩频率, 此吸收特征为经典的非晶 SiC 结构特征<sup>[7]</sup>, 由表 1 可见, 01~ 03 号粉的 C/Si 原子比分别为 1.01, 1.24 和 1.67, 接近于化学计量比, C 含量稍过量, 这与合成粉

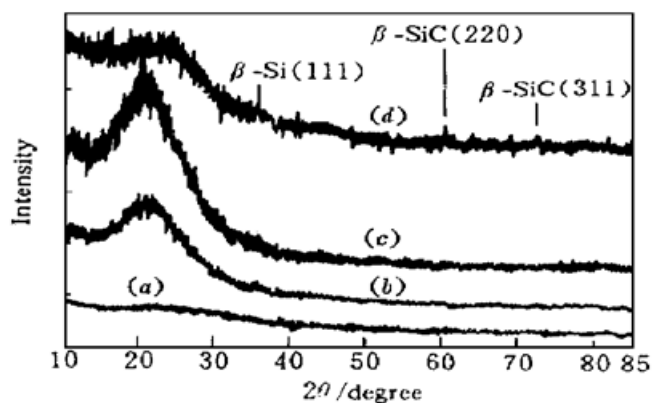


图 2 合成粉体样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD spectra of the samples

(a) 01; (b) 02; (c) 03; (d) 04

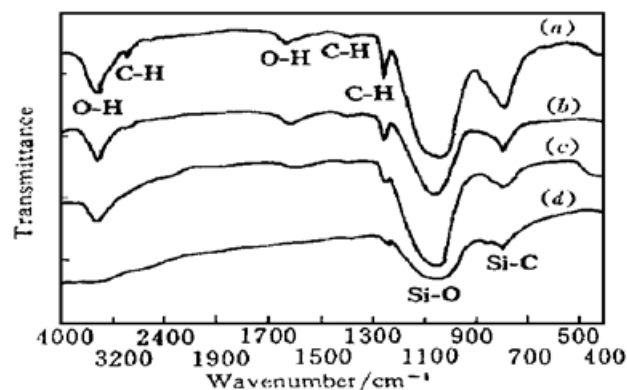


图 3 合成粉体样品的 IR 图

Fig. 3 IR spectra of the samples

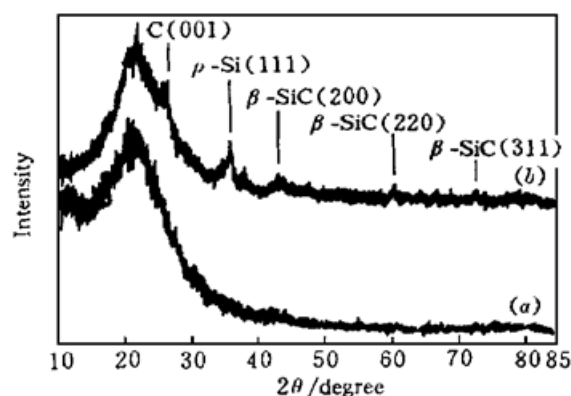
(a) 01; (b) 02; (c) 03; (d) 04

体中有机基的存在有关,图 3 中位于  $1250\text{ cm}^{-1}$  和  $2920\text{ cm}^{-1}$  处,均不同程度的存在 C-H 吸收峰,证实了这一点,这可能是由于二甲基二乙氧基硅烷中 Si-CH<sub>3</sub> 键没有完全解离造成的。而随着反应物的蒸气流量、同轴氩气流量的降低、反应温度的升高,IR 谱图中 C-H 峰强度由 (a) 到 (d) 逐渐减弱,这说明 Si-CH<sub>3</sub> 的滞留量随合成条件不同而不同,当反应火焰温度低时, Si-CH<sub>3</sub> 的滞留量多些。图 3 中位于  $1030\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  处有一个较宽的 Si-O 伸缩振动吸收峰,这表明粉体中含有氧元素,它主要来源于高活性的粉末对空气中氧的吸附,还有少部分是由于反应气体和氩气引入并在反应罐内形成的结合氧,由于氧杂质主要来源于粉体暴露空气后产生的表面氧化<sup>[8]</sup>,因此,在不同实验条件下制得的粉体,氧含量有差别。反应物蒸气流量较低,同轴氩气流量较小,对应火焰温度较高时,合成粉体中氧含量有降低趋势。

## 2.2 非晶纳米 SiC 粉初期晶化退火

图 4 是 03 号样品非晶 SiC 纳米粉于  $1160^\circ\text{C}$  晶化退火的 XRD 图,可见,此时非晶粉刚刚开始晶化,β-SiC 衍射峰的出现,表明 β-SiC 的析出,与原始粉 XRD 图相对照,在位于  $2\theta = 29^\circ$  处有 C(001) 结晶相的衍射峰,表明粉体晶化后有石墨 C 出现。

图 5 是 03 号样品  $1160^\circ\text{C}$  晶化退火后的 TEM 及 TED 图像,其主要特征是形成硬团聚的粒子簇,而使人感兴趣的是,在 TEM 视场中,发现有较大数量缠绕状结构的絮状物,由于 SiC 形态各异性,我们认为可能是由于粉体未晶化处理前表面吸附氧,在  $1160^\circ\text{C}$  晶化退火时与 SiC 形成 SiO<sub>x</sub>,再加上 C 的共同作用构成碳热固相反应形成 β-SiC 晶须<sup>[9]</sup>,由于晶化温度较低,晶须还未来得及生长充分,处于晶须的雏形,当然,这一现象尚需进一步的研究测试工作进行证实。由于晶化退火温度较低,大部分粒子尚未开始晶化,而经晶化的粒子应该表现出致密化收缩,TEM 图中未发生收缩的粒子认为还未开始晶化。将团聚处的粒子经 TEM 观察测试,其平均粒径为  $11.49\text{ nm} (+ 2.31\text{ nm}, - 1.60\text{ nm})$ ,较原始粉粒径略有收缩。

图 4 03 号纳米非晶 SiC 粉 (a) 及其  $1160^\circ\text{C}$  晶化退火 (b) 的 XRD 图Fig. 4 XRD spectra of the sample 03 nanometric amorphous SiC powders (a) and the powders annealed at  $1160^\circ\text{C}$  (b)

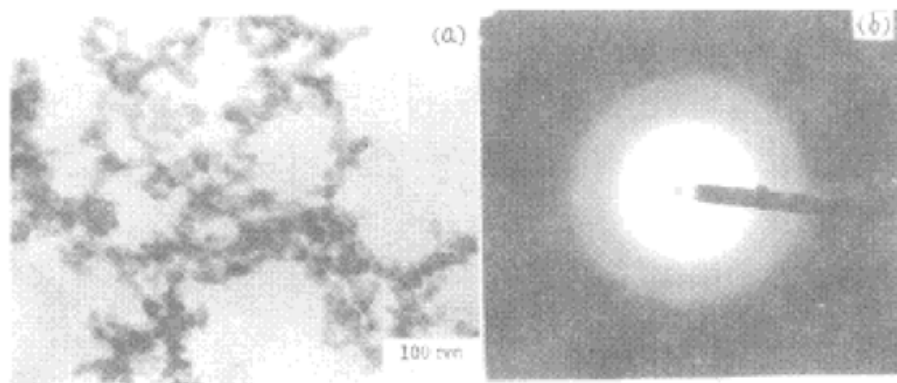


图 5 03 号粉体在 1160°C 下晶化退火的 TEM (a) 和 TED (b) 图

Fig. 5 TEM (a) and TED (b) pictures of sample 03 annealed at 1160°C

### 参 考 文 献

- 1 J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, 1987, **330**(10): 556~558
- 2 H. K. Bowen. Basic research needs on high temperature ceramic for energy applications. *Mater. Sci. Eng.*, 1980, **44**(1): 1~56
- 3 Y. Suyama, R. M. Marra, J. S. Haggerty *et al.*. Synthesis of ultrafine SiC powders by laser-driven gas phase reaction. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1985, **64**(10): 1356~1359
- 4 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
- 5 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): C183~C185
- 6 Ya-Li Li, Yong Liang, Fen Zheng *et al.*. Carbon dioxide laser synthesis of ultrafine silicon carbide powders from diethoxydimethylsilane. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(6): 1662~1664
- 7 G. Ramis, P. Quintard, M. Cauchetier *et al.*. Surface chemistry and structure of ultrafine silicon carbide: An FT-IR study. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72**(9): 1692~1697
- 8 M. Cauchetier, O. Croix, N. Herlin *et al.*. Nanocomposite Si/C/N powder production by laser-aerosol interaction. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77**(4): 993~998
- 9 G. Chia-Tsing Wei. Beta SiC powders produced by carbothermic reduction of silica in a high-temperature rotary furnace. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1983, **66**(7): C-111~C-113

## Laser Synthesis of Nano-size SiC Powder from Cheap Organo-silane

Zhang Bin Liu Changsheng Guo Yujun

Fu Shuyun Cai Qingkui Zhang Shiwei Ba Dechun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006)

**Abstract** Nanometer ceramic SiC powders have been synthesized by laser-induced Diethoxydimethylsilane. The process of the formation of the powders was studied. The powders produced were examined and characterized by various methods. At the same time, the crystallization behavior of the laser-synthesised nano amorphous SiC has been studied primarily. The results showed that the reaction temperature could be controlled by controlling the reactant flow rate, and the powders composition and structure could also be controlled. When the other conditions were fixed and the reactant vapor flow rates were 700~820 sccm, the ideal amorphous SiC nano-powders were produced. It was found that the initial crystallization temperature of the amorphous nano SiC powders was 1160°C and  $\beta$ -SiC could be obtained from the solid reaction of amorphous SiC.

**Key words** laser synthesis, SiC, nano powders, crystallization