

## 碳化硅纳米晶须的微波合成

戴长虹 刘素兰 张显鹏

(东北大学有色金属冶金系, 沈阳 110006)

关键词: 碳化硅, 纳米晶须, 热解炭, 微波合成

晶须增韧和相变增韧是目前改善陶瓷材料脆性最有效的方法, 由于相变增韧受相变温度的制约, 所以晶须增韧是提高陶瓷材料高温韧性的主要手段. SiC 是一种常用的具有优良特性的陶瓷材料, 作为原子晶体, 它具有强度高、硬度大、耐磨、耐腐蚀等特性. 因此, SiC 晶须是优选的陶瓷增韧材料. 纳米陶瓷是当今材料科学研究的热门课题, 要研制纳米复合材料, 首要的问题是制备出纳米微粉和纳米晶须, 纳米微粉的合成已有许多报导<sup>[1]</sup>, 但纳米晶须的研究却很少. 本文用高反应活性的热解炭作炭源, 用 SiO<sub>2</sub> 纳米微粉作硅源, 在微波炉内合成了 SiC 纳米晶须, 并对其机理做了初步探讨.

### 1 实验

实验所用的原料为自制的树脂热解炭和高纯的 SiO<sub>2</sub> 纳米微粉. 纳米微粉由于颗粒细小, 容易吸附水份, 所以使用前先在烘箱中脱去吸附水. 根据 SiO<sub>2</sub> 和 C 之间反应的化学计量配比进行配料, 为减少产品中的氧含量, 同时为了防止产物的团聚和粘结, 在配料时 C 过量 10%(质量分数)左右. 反应产物中过量的 C, 通过在空气中一定温度下的氧化反应很容易去掉. 配料时 C 过量还可以防止如下反应的发生, 以避免 SiC 产率的降低和杂质氧含量的增加.



准确称取处理好的纳米级 SiO<sub>2</sub> 微粉与相应重量的树脂热解炭装入球磨机中混合. 以无水乙醇为介质, 球磨 24h. 将试样放入烘箱中烘干, 然后把得到的粉末压制成型.

实验是在多模谐振腔微波炉中进行的, 微波源的频率为 2.45GHz, 最大输出功率为 10kW. 试样装入微波炉后, 首先抽至不同的真空度, 以控制反应气氛的氧分压, 然后充入 Ar 气至常压, 最后以平均 40 °C·min<sup>-1</sup> 的速率升温. 反应温度分别为 1300、1400 和 1500 °C, 反应时间分别为 10、20 和 30min. 通过保温体上的观测孔, 用精密光学高温计直接测定样品表面的温度, 光学高温计的测量误差为 ±20 °C. 反应时间达到后, 停止加热, 随炉冷却至室温.

1996-09-28 收到初稿, 1996-12-23 收到修改稿. 联系人: 戴长虹, 现在青岛市 (266042) 青岛化工学院高技术陶瓷研究室.

将得到的试样在 500 °C 空气中氧化 12h, 除去过量 C; 在 20% 的 HF 溶液中浸泡 6h, 脱去未反应的和在氧化脱炭过程中生成的 SiO<sub>2</sub>. 最后将处理好的试样用化学成分分析法确定其元素组成, 用 X 射线衍射法分析其相组成, 用透射电子显微镜观察分析其形貌和显微结构等.

## 2 实验结果与讨论

X 射线衍射分析结果表明: 1300 °C 经微波加热 30min 得到的 SiC 晶须结晶相中只有 SiC, 绝大多数的 SiC 为 β 晶型, 占 95%(质量分数, 下同) 左右, 少量的为 α 晶型. 本文均以此试样作为研究对象.

化学成分分析结果表明 SiC 晶须的平均纯度为 98.54%.

图 1 给出了 SiC 晶须的透射电镜照片, 可以看出 SiC 晶须形状规则 (有少量的分叉晶须), 长径比大 (>100), 直径微细, 只有 50nm 左右.

实验结果还表明: 温度和气氛是合成过程中重要的控制参数. 较高的温度和较低的 CO 分压易于得到与原料 C 颗粒大小相近的 SiC 颗粒; 较低的温度和较高的 CO 分压易于得到粒径细小的 SiC 颗粒; 较低的温度和较低的 CO 分压易于得到形状规则、长径比大、直径细小的 SiC 晶须; 过低的温度或过高的 CO 分压下得不到 SiC. 因此, 通过控制反应温度和气氛就可以控制晶须的产率以及产物中晶须与颗粒的比例.



图 1 微波合成的 SiC 纳米晶须的 TEM 照片 (1300 °C, 30min)

Fig.1 TEM morphology of SiC nanometer whiskers synthesized by microwave heating at 1300 °C for 30min

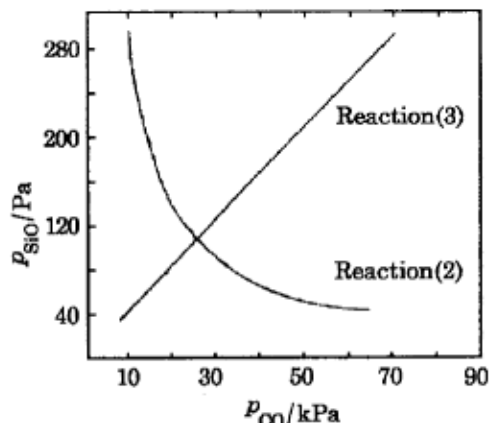
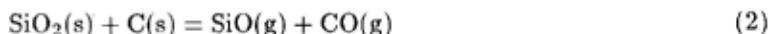


图 2 1400 °C 时反应 (2) 及 (3) 的平衡  $p_{SiO}$  与  $p_{CO}$  的关系图

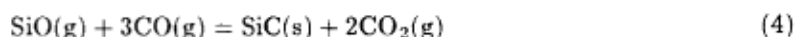
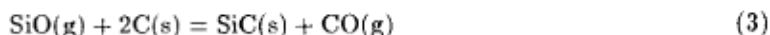
Fig.2  $p_{SiO}$  versus  $p_{CO}$  diagrams for reaction (2) and (3)

### 2.1 热力学及动力学分析

众多的研究表明<sup>[2-4]</sup>, 碳热还原法合成 SiC 晶须的机理是 SiO<sub>2</sub> 在高温下与 C 发生还原反应:



生成的 SiO 可与 C 或 CO 生成 SiC 晶核; SiC 晶核再通过反应 (4) 定向生长, 最后得到 SiC 晶须.



反应 (3) 是气体 SiO 与固体 C 反应, 是以 C 颗粒为核的气 - 固反应, 因此反应物 C 颗粒的形状和大小决定了产物 SiC 晶核的形状和大小. 要得到直径小于 50nm 的 SiC 晶核, 就必须要求 C 颗粒的直径至少小于 50nm. 由于热解炭的粒度很大且形状不规则, 所以以上要求难以满足.

反应 (4) 是 SiO 和 CO 两种气体之间的均相反应, SiC 晶核可以独立形成、生长. 如果能够控制 SiC 晶核的形成和生长, 那么就能控制 SiC 晶核的大小. 所以, 为了得到粒度细小、分布均匀的 SiC 晶核, 需要解决的第一个问题是抑制反应 (3) 的发生、促进反应 (4) 的进行, 以便最终得到直径细小的 SiC 晶须.

首先从热力学上考虑, 在同样的温度下, 反应 (3) 比反应 (4) 有更负的标准反应自由能变  $\Delta G^\circ$ , 所以反应 (3) 比反应 (4) 具有更大的趋势. 但是, 由于 CO 是反应 (3) 的产物同时又是反应 (4) 的反应物, 所以如果提高 CO 在反应气氛中的分压就能抑制反应 (3) 而促进反应 (4) 的进行. 图 2 为 1400 °C 下反应 (2) 平衡时 SiO 的分压与反应 (3) 平衡时 SiO 的分压同气氛中 CO 分压的变化关系. 从图中可看出, 随着 CO 气体分压的升高, 反应 (2) 平衡所需的 SiO 压力越来越小, 而反应 (3) 则相反. 当 CO 的压力大于 0.027MPa 时, 反应 (2) 产生的 SiO 气体已不足以维持反应 (3) 的进行, 所以反应 (3) 被抑制. 由于 CO 是碳热还原反应的产物, 在微波炉这个密闭的容器中, 它的分压随反应的进行而增大. 因此, 只要在反应之初使 CO 的分压大于 0.027MPa, 就可以使 SiC 的生成反应在 1400 °C 时按反应 (4) 进行.

根据反应动力学的一般规律, 反应 (3) 是发生在气 - 固之间的多相反应, 反应过程包括 SiO 分子扩散到 C 颗粒表面, SiO 被 C 颗粒吸附, SiO 和 C 反应生成 SiC 和 CO, CO 分子从 C 颗粒表面解吸, CO 分子扩散离开 C 颗粒. 尽管 SiO 和 C 之间的反应很快, 但是整个反应速率受最慢的气体分子在相界面上的扩散速率控制, 所以整个反应是较慢的. 而反应 (4) 是发生在气 - 气之间的均相反应, 无论是气体之间的反应还是气体之间的扩散都是很快的, 所以整个反应是较快的. 因此, 反应 (4) 比反应 (3) 有更快的反应速率.

综上所述, 通过控制合成温度和合成气氛, 就可以抑制反应 (3) 的发生、促进反应 (4) 的进行, 从而达到控制 SiC 晶核和 SiC 晶须直径的目的.

## 2.2 SiC 晶须的成核与生长

获得形状规则、直径细小的 SiC 晶须需要解决的第二个问题是如何控制 SiC 晶须的成核与生长.

根据经典的成核理论<sup>[5]</sup>, 一般的成核均为异相成核, 新相优先在成核促进剂的凹陷处成核, 即存在凹陷效应. 凹陷的半径越小, 晶核的形成能越小, 晶核也越稳定. 气相成核时, 新相的形成与气体的过饱和度有关. 在气相中, 能够存在的晶体的半径必须大于其临界半径, 所以新相一旦出现, 其半径一定大于该晶体的临界半径. 临界半径的大小与气体的过饱和度有关, 过饱和度越大, 晶体的临界半径越小. 晶体的成核率也与气体的过饱和度有关, 根据 Weimarn 定律<sup>[6]</sup>, 晶体在成核和生长这两个过程中存在着竞争. 成核过程越快, 则在过饱和解除以前形成的晶核的数目就越多, 得到的晶体的粒度也就越小. 因此, 气体的过饱和度越大, 晶体的成核率越高.

当用热解炭作碳源时, 由于热解炭是酚醛树脂通过加热分解脱去 H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CO 等小分子后得到的, 所以在热解炭内留有大量的直径在几个 nm 的微细气孔, 如图 3(a) 所示. 在 SiC 的生成反应 (反应 (4)) 中, 这些具有大量微细气孔的热解炭颗粒就成了 SiC 成核的促进剂, 所以 SiC 晶须的成核方式为异相成核, 如图 3(b) 所示. SiC 晶核的生成可通过两种方式进行,

一是 SiO 和 CO 气体在气相中反应生成 SiC 气体, 这些 SiC 气体被热解炭吸附, 并在热解炭的气孔中成核、长大; 二是热解炭的气孔直接吸附 SiO 和 CO 气体, 两者在气孔中反应生成 SiC, SiC 在气孔中成核、长大, 如图 3(c) 所示. 由于 SiC 晶须在热解炭的气孔中成核并长大, 所以热解炭气孔的直径决定了 SiC 晶须的直径. 同时, 试样中过量的 C 阻止了 SiC 晶须之间的聚结反应, 使细长的 SiC 晶须得以保存下来, 如图 3(d) 所示. 因此, 具有大量的直径细小、分布均匀球形气孔的热解炭就成了获得形状规则、直径细小的 SiC 晶须的前提和基础. 此外, 微波炉内存在着一个交变的电磁场, 在电场力的作用下极性气体分子 SiO、CO 等被极化, 并沿电场方向排列, 从而使晶须优先沿电场方向生长. 因而在微波加热的情况下, 易于得到形状规则、长径比大的晶须.

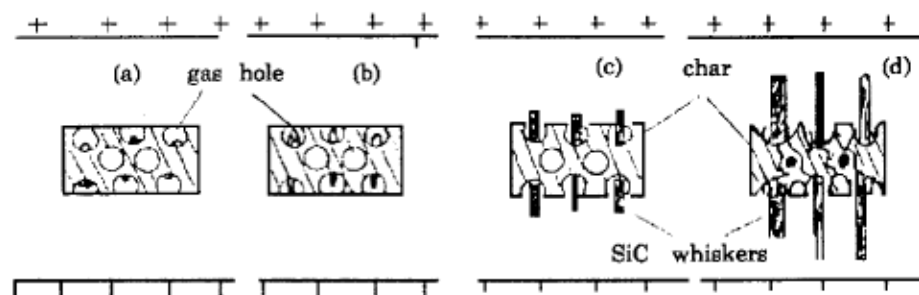


图 3 热解炭微波合成 SiC 纳米晶须示意图

Fig.3 Illustration for microwave synthesis of SiC nanometer whiskers from char  
(a)crystals formation, (b)crystals growth, (c)whiskers formation, (d)whiskers growth

综上所述, SiC 纳米晶须的生成过程如下: 在一定的温度和 CO 压力下, 热解炭和 SiO<sub>2</sub> 按反应 (2) 开始反应生成 SiO 和 CO 气体, 一部分 SiO 和 CO 气体被热解炭所吸附, 其余的留在气相中. 随着反应 (2) 的进行, 系统中 SiO 和 CO 气体的含量越来越高, 当达到一定的过饱和度后, 两者开始在热解炭的气孔中或气相中通过反应 (4) 生成 SiC, SiC 在热解炭的气孔中成核并优先沿电场方向生长, 最终得到直径细小、形状规则的 SiC 纳米晶须.

### 3 结论

用具有直径细小、分布均匀球形气孔的热解炭作原料和采用微波加热的方式是合成直径细小、形状规则的 SiC 纳米晶须的关键, SiC 纳米晶须是通过气-气反应成核并长大的, 温度和气氛是合成过程中重要的控制参数.

### 参 考 文 献

- 1 郭景坤, 徐跃萍. 硅酸盐学报, 1992, 20:286
- 2 Klinger N, Strauss E L, Komarek K L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1966, 49:369
- 3 Chrysanthou A, Grievson P, Jha A. *J. Mater. Sci.*, 1991, 26:3463
- 4 宋慎泰, 柳光祖. 硅酸盐学报, 1993, 21:1
- 5 冈乃本. 晶体生长的物理基础, 上海: 上海科学技术出版社, 1982. p215
- 6 Weimarn P P. *Chem. Rev.*, 1925, 2:217

## **Microwave Synthesis of SiC Nanometer Whiskers**

Dai Changhong Liu Sulan Zhang Xianpeng

*(Department of Nonferrous Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006)*

**Abstract** SiC nanometer whisker, whose diameter was about 50nm and purity was 98.54%, was synthesized by microwave heating in an atmosphere of argon. Char pyrolyzed phenolformaldehyde resin and SiO<sub>2</sub> nanometer powder were used as starting materials. The properties of the whisker were determined by XRD and TEM. The mechanism for synthesizing SiC nanometer whisker was discussed.

**Keywords:** SiC, Nanometer whisker, Char, Microwave synthesis