

Si/C/N 纳米微粉的气相合成与结构研究进展*

唐耿平 张长瑞 冯 坚 周新贵

(国防科技大学航天与材料工程学院新型陶瓷纤维及其复合材料国防科技重点实验室 长沙 410073)

文 摘 综述了 Si/C/N 纳米微粉的制备方法,比较了相互之间的优缺点;分析了 Si/C/N 纳米粉体的结构以及在热处理条件下微结构的变化,指出了尚待解决的问题与今后的应用前景。

关键词 Si/C/N, 纳米微粉, 制备, 结构

Preparation and Structure of Si-C-N Nano-powder by Vapor Synthesis Method

Tang Gengping Zhang Changrui Feng Jian Zhou Xinggui

(Key Lab of Advanced Ceramic Fiber and Composites, College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract Preparation methods of Si-C-N nano-powder, their advantages and disadvantages, the microstructure of Si-N-C nano-powder and its microstructure transformation under different heat treatments are summarized, and the existing problems and future application prospects are presented.

Key words Si-C-N, Nano-powder, Preparation, Structure

1 引言

Izaki 在 1988 年用 CVD 方法首次制备了 Si/C/N 纳米粉,新原皓等人用这种复合粉末制备了 SiC/Si₃N₄ 纳米复合陶瓷,发现其力学性能成倍增加,抗弯强度达到 1 550 MPa,使用温度达到 1 400^[1,2],大大优于其它增强方法。此后,研究者发现 Si/C/N 纳米微粉还具有压电效应、高电导频率响应、一定频率下的介电反常及某种条件下的光学性能,有可能成为新的功能材料而得到使用^[3~5]。

纳米 SiC/Si₃N₄ 复相陶瓷的形成及其优良的力学性能在很大程度上归功于非晶 Si/C/N 纳米粉体

的性能,因为 Si/C/N 是由三种元素以原子级复合的亚稳结构,在烧结过程中会发生主相分离形成稳定的氮化硅和碳化硅,从而一方面克服了两种颗粒机械混合不均以及复合尺度较大对烧结体性能带来的不利影响,另一方面 Si/C/N 纳米微粉在烧结转化过程中形成的特殊微观结构(如晶内型结构和次晶界结构)使材料的室温和高温力学性能比 SiC 颗粒或 SiC 晶须增强氮化硅的性能有明显改善^[6~9]。

本文就 Si/C/N 粉体的制备、结构研究的发展作一综述,并指出存在的问题和今后的发展方向。

2 Si/C/N 纳米粉体的制备

收稿日期:2001-02-10;修回日期:2002-02-10

*国防预研项目:12.4.2.2

唐耿平,1971 年出生,博士研究生,主要从事陶瓷粉体与块体材料的研究工作
宇航材料工艺 2002 年 第 3 期

Si/C/N 纳米粉末是指同时含有 Si、C、N 等元素,平均粒径在 100 nm 以下的复合粉末(有的称之为 SiC/Si₃N₄ 复合粉末,但笔者认为 Si/C/N 粉末往往不单是成化学计量比的 SiC 或 Si₃N₄ 晶相结构,还具有其它一些不稳定结构,因此称为 Si/C/N 纳米粉末为宜),它的合成比单纯的 SiC 或 Si₃N₄ 的纳米粉合成工艺要复杂,随着反应的组分数增加,影响 Si/C/N 纳米微粉组成与结构的因素增多。目前,合成

Si/C/N 纳米微粉的方法主要有:气相合成法、碳热还原法、溶胶—凝胶法。表 1 是各种制备 Si/C/N 纳米微粉方法的比较。满足制备高性能纳米复相陶瓷要求的 Si/C/N 纳米微粉的主要指标为:粒径小于 100 nm、纯度高、粒度分布均匀,颗粒几何形状规一,其 Si、C、N 含量的比例在一定范围可以调节,团聚程度低;要实现工业化生产,还必须要有较低的成本。上述方法中,气相合成法是最适合的制备方法之一。

表 1 各种制备 Si/C/N 纳米微粉的方法比较^[10,11]
Tab.1 Comparison of preparation methods for Si-C-N nano powder

方法	主要反应机制	优点	缺点
碳热还原法	$\text{SiO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{SiC} + \text{CO}_2$ $\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{CO}_2$	简便、廉价、设备简单	纯度低、存在游离碳、粉末粗,化学纯度不高,含氧量、含碳量高
溶胶—凝胶法	烷氧基硅烷 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ + 含碳物质 + 溶剂 $\text{C}_x(\text{SiO}_2)$ $\text{C}_x(\text{SiO}_2) \longrightarrow \text{SiC}$ $\text{C}_x(\text{SiO}_2) + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$	能制备出 < 100 nm 的微粉	产量较低
气相合成法	反应物在气相条件下,先形成离子和原子,然后相互结合、长大,形成所需要的粉体	粒径范围窄,粒度较小,价廉,设备简单	易团聚

2.1 气相合成法

气相合成法是使反应物(一般为含 Si、N、C 的有机物)在气相条件下,先裂解形成离子和原子,然后形核、长大形成所需要的粉体。气相合成法主要有化学气相沉积法(CVD)、等离子体气相沉积法(PCVD)和激光诱导气相沉积法(LIVCD)等以高温裂解有机化合物或有机聚合物为特点的方法。

2.1.1 PCVD

PCVD 利用直流电弧或高频加热,使反应气体瞬间等离子化,具有反应温度高、升温 and 冷却速率快等特点;缺点是存在等离子枪寿命短、功率小、热效率低。Lee HJ 等^[12]采用 PCVD 法制得 30 nm 以下的 Si/C/N 复合粉体。

2.1.2 LICVD

LICVD 是通过反应气体分子对特定波长激光束的吸收而产生裂解来制备 Si/C/N 纳米微粉,一般采用 CO₂ 激光束;其原料提纯简单,反应时间短,反应过程具有高能量密度和高冷却速度等优点,可迅速生成表面清洁,粒度均匀可控的纳米微粉^[13,14];缺

点是存在激光器效率低、电能消耗大、投资大等。Yali Li 等^[15,16]采用激光诱导六甲基乙硅胺烷气相反应制得 Si/C/N 纳米微粉,平均粒径 30 nm 左右,产率 40 g/h ~ 120 g/h。Cauchetier 等^[17]用激光诱导 SiH₄-CH₃NH₂-NH₃ 系统制备了平均粒径为 30 nm ~ 72 nm 的 Si/C/N 纳米粉体。

2.1.3 CVD

CVD 是在高于热力学计算临界反应温度下,反应产物蒸气形成很高的过饱和蒸气压,使其自动凝聚形成大量的晶核。这些晶核在加热区不断长大、聚集成颗粒,随着载气进入低温区,颗粒生长、聚集、晶化过程停止,最终收集得到纳米粉体。通过选择适当的反应气浓度、流速、加热温度和加热时间等工艺条件,可实现对粉体组成、形貌、尺寸、晶相等控制,从而较经济的合成纯度较高的 Si/C/N 纳米微粉,而且操作容易,过程可控,易于连续化生产,投资小,是一种比较有前途的方法。Izaki 等人^[1]用 [Si(CH₃)₃]₂NH-NH₃-N₂ 体系合成了高性能的 Si/C/N 粉体,粒径在 20 nm ~ 70 nm,粉中的 C 含量通过

NH₃ 的通入量来控制。上海硅酸盐研究所^[18]在 100 ~ 1 400 下,分别以 Si(CH₃)₂Cl₂、NH₃、H₂ 作为 Si、C、N 源和载气,制得了平均粒径 < 35 nm 的无定形 Si/C/N 纳米微粉。国防科技大学采用低分子聚碳硅烷^[19](LPS)或聚氮硅烷^[20]、NH₃ 为 Si、N 源,分别用 H₂、Ar、NH₃ 为载气制得了球形形貌、粒径在 30 nm ~ 50 nm 之间的 Si/C/N 纳米微粉。

2.2 Si/C/N 纳米微粉的反应合成体系

表 2 Si/C/N 纳米微粉的合成反应体系

Tab. 2 Synthesizing reaction systems of Si-C-N nano powder

体系组分数	合成体系*	
双组分	(Me ₃) ₂ NH—NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	[MeSiHNH] _n / H ₂ 、N ₂ 、Ar
	[SiMe ₂ NH] _n —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	SiMe ₄ —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar
	HMDS—NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	(CH ₃) ₂ SiCl ₂ —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar
	CH ₃ SiHCl ₂ —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	CH ₃ SiCl ₃ —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar
	SiH ₄ —CH ₃ NH ₂ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	SiH ₄ —(CH ₃) ₂ NH/ H ₂ 、N ₂ 、Ar
	Me ₂ SiCl ₂ —NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	LPS—NH ₃ / H ₂ 、N ₂ 、Ar
三组分	SiH ₄ —NH ₃ —C ₂ H ₄ / H ₂ 、N ₂ 、Ar	SiH ₄ —NH ₃ —CH ₃ NH ₂ / H ₂ 、N ₂ 、Ar
	SiH ₄ —NH ₃ —Me ₂ NH/ H ₂ 、N ₂ 、Ar	SiCl ₄ —NH ₃ —CCl ₄ / H ₂ 、N ₂ 、Ar

*斜线后为载气。

3 Si/C/N 纳米微粉的表面微观结构及在热处理时的变化

3.1 Si/C/N 纳米微粉的结构

Si/C/N 纳米微粉的具体结构现在还不是很清楚,早期对 Si-N-O-C 系统固相研究结果表明无 Si/C/N 稳定相结构^[21]。Cauthetier^[22]等人根据纳米 Si/C/N 粉的红外和 XPS 的测试结果推断粉体中的 Si、N、C 以原子级复合且有可能存在 Si₃N_{4-x} (x = 1 ~ 4)四面体有序结构单元。Masaaki Suzuki 等人^[23]采用核磁共振(NMR)和电子自旋共振(ESR)方法对用 CO₂ 激光诱导 SiH₄—C₂H₄—NH₃ 合成的 Si/C/N 复合颗粒的局部结构进行了研究,认为:低 N 含量的粉末是由非常小的、包含 N 原子的 SiC 微晶组成,产生 Si₃C₃N 结构单元。一部分 N 原子与 4 个 Si 原子结合,同时每个 Si 原子与 3 个 C 原子结合形成 SiC 四面体微晶,如图 1(a)所示;另一部分 N 原子在 SiC 微晶的晶界层上与 3 个 Si 原子结合,如图 1(b)所示。随着 N 含量的增加,富氮的 Si 结构单元增加,晶相由 SiC 向 Si₃N₄ 或无定形相转变。

宇航材料工艺 2002 年 第 3 期

表 2 为已研究过的大部分反应体系。由于组分越多,反应过程的控制越难,因此目前双组分体系研究的较多,而三组分以上的体系研究较少。在双组分体系中,微粉中 Si、C、N 比例一般可通过 NH₃ 或载气的流量、温度的变化来调节。在三组分体系中,在一定温度下, Si、C、N 的比例,可通过原料气中 Si、C、N 的比例来调节,变化范围较大。载气一般采用 H₂、N₂、Ar 等气体。

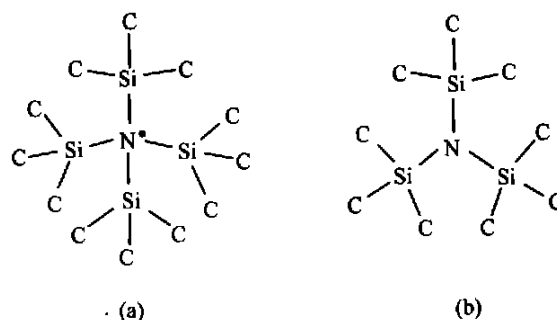


图 1 低含 N 量的 Si/C/N 复合颗粒的 N 原子组态^[23]

Fig. 1 Configuration of nitrogen atoms in the low N content Si-C-N composite particles

3.2 热处理情况下 Si/C/N 纳米微粉微结构的变化

Si/C/N 纳米微粉对 SiC/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的增强增韧机理还是一个悬而未决的问题,主要是 Si/C/N 纳米微粉在其中的作用还不清楚^[24]。因此研究纳米 Si/C/N 粉在高温条件下的晶化和微结构的变化,对 SiC/Si₃N₄ 纳米复相陶瓷的结构和性能具有

— 3 —

重要的意义。

李亚利^[25,26]等用 XRD、TEM、HREM 等方法考察了 Si/C/N 纳米微粉的结晶化过程,认为:Si/C/N 纳米微粉具有短程有序的亚稳结构,此亚稳结构在大于 1 573 K 发生稳定固相分离,1 773 K~1 873 K 形成 α -SiC 和 α -Si₃N₄ 二相共存的纳米晶间复合结构,同时有显微状石墨生成,如图 2 所示。

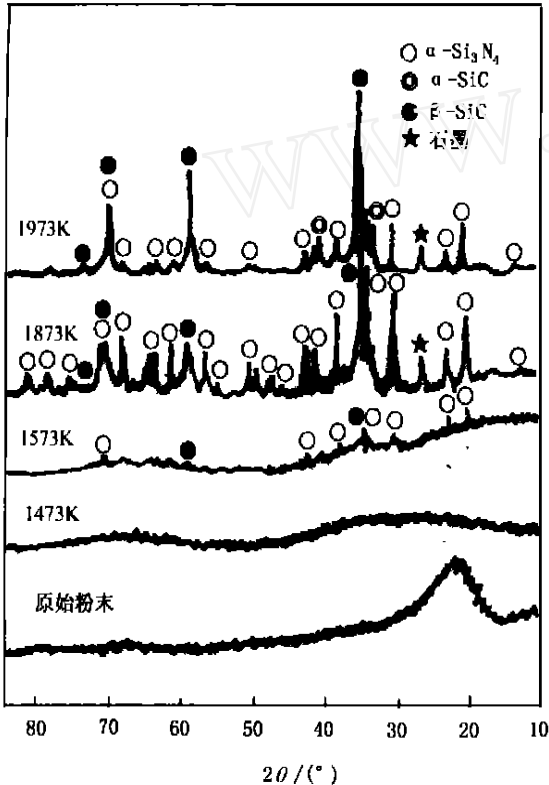


图 2 不同退火温度下纳米非晶 Si/C/N 粉的 XRD 图^[25]

Fig. 2 XRD patterns of the amorphous nano Si-C-N powder annealed at different temperatures

Yoon-Suk Oh 等对不同温度处理后的 Si/C/N 纳米粉末表面进行 XPS 分析后发现^[27], Si—C 键在 1 300 左右出现,主要由 Si—N 键中的 Si 与游离 C 反应而形成。Z. Lences 等对 Si/C/N 纳米粉的热处理条件(温度、时间、气氛)对晶化的影响进行研究的结果认为:在惰性气氛中,温度达到 1 400 时仍很稳定,高于此温度后有 α -Si₃N₄、 α -SiC 和 Si₂N₂O 出现,这些相的含量多少取决于热处理条件以及粉末中 Si、C、O 的比例。

4 尚待解决的问题和今后的研究方向

纳米微粉的团聚问题。一方面, Si/C/N 微粉的粒径很小,颗粒之间的范德华引力非常强,不可避免

的形成强的团聚体;另外,随着粒径的减小、比表面积增加,容易吸附氧、水蒸气等,在颗粒之间形成化学键,加剧了团聚。微粉中强团聚体的存在会导致素坯堆积密度低和形态不均匀,从而在烧结后影响陶瓷材料的性能^[28]。要改善微粉的团聚,一般对微粉实施表面改性,即在粉体的表面涂覆无机物,使粒子之间形成长程斥力,从而减小团聚。从文献[29, 30]来看,这种方法研究微米级或亚微米级的报道较多,纳米级的尚待进一步探讨。

气相合成法的合成原料一般为多组分体系,组分配比、气体流量、裂解温度等等工艺条件的细微变化均影响微粉的粒径分布、组成和结构,给 Si/C/N 纳米微粉在应用过程中的精确控制造成很大的困难,也使 Si/C/N 纳米微粉的微观结构更加复杂。寻找成本低、提纯简单、成分控制精确的合成体系也是需要不断探索的问题。

2001 年举行的几次有关纳米材料会议的信息表明,纳米微粉的制备工艺研究已基本成熟,对微粉的表面改性、多功能化以及在工业上的应用研究成为热点。今后关于 Si/C/N 纳米微粉的研究有以下 3 个方向。

(1) 表面微观结构的研究。Si/C/N 纳米微粉表面为不定形结构,其原子的键合情况、在晶化时原子如何迁移、重组有待更先进的手段进行分析;

(2) 表面改性的研究分析。如何选择合适的表面改性方法以减小团聚、改善分散性需进一步探讨;

(3) 功能多样化的研究。目前,这方面的研究才刚刚起步,进一步挖掘其潜在的功能也将使 Si/C/N 纳米微粉有更广阔的应用前景。

参考文献

- 1 Izaki K, Hakkei K, Ando K et al. In: Mackenzie J D, Ulrich D R eds. Ultrastructure processing of advanced ceramics, New York: John Wiley, 1988: 891~900
- 2 Niihara K, Nakahira A et al. In: Doyama M, Somya S, Chang R P H eds. Proceedings of MRS international meeting on advanced materials, Tokyo, 1988: 107
- 3 朱以华等. Si₃N₄ 超微粒的 RF-CVD 合成及介电性质. 硅酸盐学报, 1996; 24(3): 278~284
- 4 王涛, 张立德. 纳米非晶氮化硅的界面极化行为及其机理. 化学通报, 1994; 39(11): 983
- 5 Wang W, Li D, Liu Z et al. Strong piezoelectricity in nano-sized silicon nitride prepared by laser-induced chemical vapor depo-

sition. Appl. Phys. Lett., 1993; 62: 321

6 Hirano T, Niihara K. Improved creep resistance of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated from amorphous Si-C-N precursor powder. J. Mat. Sci. Lett., 1996; (15): 505 ~ 507

7 Niihara K, Izaki K et al. Hot-pressed Si_3N_4 -32% SiC nanocomposite from amorphous Si-C-N powder with improved strength above 1 200 . J. Mat. Sci. Lett., 1990; (10): 112 ~ 114

8 Sajjalik P, Rajan K et al. Silicon nitride based nano- and micro-composites with enhanced mechanical properties. Key Engineering Materials, 1999; (159 ~ 160): 405 ~ 410

9 Lei Tian et al. SiC-nanoparticle reinforced Si_3N_4 matrix composites. J. Mat. Sci., 1998; (33): 797 ~ 802

10 雍成纲. Si/C/N 纳米微粉的制备和高温结晶化处理. 国防科技大学硕士学位论文, 1999

11 李虹, 黄莉萍等. 纳米 SiC- Si_3N_4 复合粉体制备及材料的显微结构. 硅酸盐学报, 1995; 23(5): 545 ~ 549

12 Lee HJ, Eguchi K, Yoshida T et al. J. Am. Ceram. Soc., 1990; 73(11): 3 356 ~ 3 362

13 隋同波, 王廷籍. 激光法合成 SiC 超细粉末物理化学过程的研究. 硅酸盐学报, 1993; 21(1): 33 ~ 37

14 Cannon W R, Danforth S C, Haggerty J S et al. Sinterable ceramic powders from laser-driven reactions. J. Am. Ceram. Soc., 1982; 65(7): 330 ~ 335

15 Yali Li, Yong Liang, Fen Zheng et al. Mater. Sci. & Eng., 1994; A 174: L23

16 LI Ya Li, Liang Yong, Xiao Ke Sheng et al. Mater. Lett., 1995; 22: 87

17 Cauchetier M, Croix, Nathalie N et al. J. Am. Ceram. Soc., 1994; 77(4): 993

18 Huang Z R, Liang B, Liang D L et al. In: Yan D S, Fu X R, Si S X eds. Proceedings 5th international symposium on ceramic materials and components for engines. World Scientific, 1995: 614 ~ 617

19 谢凯, 张长瑞等. 低分子聚碳硅烷制备 Si/C/N 复合超细微粉. 硅酸盐学报, 1998; 26(5): 668 ~ 673

20 雍成纲等. 以聚氮硅烷为原料高温热解制备 Si/C/N 纳米微粉. 硅酸盐学报, 2000; 28(5): 491 ~ 493

21 Katascher H et al. Gmelin handbook of inorganic chemistry, 8th edition, Si supplement, NY: Springer-Verlag, 1986; B3: 527

22 Cauchetier M et al. J. Euro. Ceram. Soc., 1991; (8): 215

23 Masaaki Suzuki, Yoshihisa Hasegawa et al. Characterization of silicon carbide-silicon nitride composite ultrafine particles synthesized using a CO_2 laser by silicon 29 magic angle spinning NMR and ESR. J. Am. Ceram. Soc., 1995; 78(1): 83 ~ 89

24 李金望, 田杰谟. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 纳米复合陶瓷的制备、结构和性能. 功能材料, 1998; 29(5)

25 李亚利等. 热处理过程中纳米非晶 Si-C-N 粉的晶化及微结构变化研究. 无机材料学报, 1996; 11(1): 162 ~ 166

26 李亚利等. 纳米非晶 Si_3N_4 粉的晶化及粒子长大行为研究. 无机材料学报, 1994; 9(3): 239 ~ 297

27 Yoon-Suk Oh, Woo-seok Cho, Chang-Sam Kim et al. XPS investigation of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nano composites prepared using a commercial polymer. J. Am. Ceram. Soc., 1999; 82(4): 1 076 ~ 1 078

28 田明原, 施尔畏等. 纳米陶瓷与纳米陶瓷粉末. 无机材料学报, 1998; (2): 130 ~ 136

29 Yang Juan et al. J. Col. Inter. Sci., 1998; 206: 274

30 Harner M A, Bergna H et al. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 79(6): 1 546

(编辑 任涛)

钢管内壁涂塑技术

本成果采用独特工艺及专用工艺装备在钢管内壁涂敷一层均匀坚固的塑料保护层。涂层材料的种类可根据管内流动介质性能要求来确定。内壁涂塑既保证钢管的强度和刚性, 又具有耐腐蚀、抗磨损、防结垢及减少液体阻力等特点, 节省管内介质输送能耗, 延长钢管使用寿命。该技术正在取代传统的热镀锌和衬橡胶工艺。经济效益十分显著。本技术适用于直管、弯管(S管和90°弯管)、弯头、接头、三通、支管等涂塑。涂塑管径30 mm ~ 500 mm, 管最长为6 m; 涂层厚度一般在200 μm ~ 1 000 μm 之间。

本成果涂塑材料有耐碱、耐酸、耐油及耐海水等系列, 可用于船舶、电力、石油、化工及城建等领域, 涂塑钢管使用寿命比未涂塑钢管延长2 ~ 5倍。

·李连清·