

文章编号: 1000-324X(2007)02-0263-05

# 机械活化燃烧合成 SiC 粉体的研究

杨 坤<sup>1,2</sup>, 杨 筠<sup>1</sup>, 林志明<sup>1</sup>, 李江涛<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院 研究生院, 北京, 100049)

**摘 要:** 以硅粉和碳黑为初始原料, 通过机械活化和化学活化预处理, 实现了 Si-C 体系在较低温度下燃烧合成 SiC. 采用 XRD、SEM 和 EDS 等手段, 分析了合成产物的相组成和微观结构特征. 结果表明: 机械活化预处理可使燃烧反应诱发温度降低至 1050°C, 合成 SiC 粉体的比表面积为 4.36 m<sup>2</sup>/g, 平均粒径 < 5 μm.

**关 键 词:** 机械活化; 燃烧合成; 化学激励剂; SiC

**中图分类号:** TQ 174 **文献标识码:** A

## Mechanical-Activation-Assisted Combustion Synthesis of SiC

YANG Kun<sup>1,2</sup>, YANG Yun<sup>1</sup>, LIN Zhi-Ming<sup>1</sup>, LI Jiang-Tao<sup>1</sup>

(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC was conducted with PVC and/or NH<sub>4</sub>Cl as promoters. The mechanical activation of the Si-C reactants through high-energy attrition milling results in substantial decrease of the ignition temperature and the incubation time for the Si-C combustion reaction. Ultra-fine β-SiC powders with equiaxed grains can be synthesized at the preheating temperature as low as 1050°C. The specific surface area (SSA) of the combustion synthesized SiC powders is 4.36 m<sup>2</sup>/g, and the average particle size is less than 5 μm.

**Key words** mechanical activation; combustion synthesis; promoter; SiC

## 1 引言

立方型 β-SiC 是一种非常有吸引力的半导体材料, 由于它具有禁带很宽、饱和电子迁移率快等一些优良性能, 可广泛应用于高速、高温、高能量装置上<sup>[1,2]</sup>. 传统工业制备 SiC 的方法为 Acheson 法, 这种方法制备的 SiC 粒度较粗, 需要进一步地破碎, 这就不可避免地杂质引入到 SiC 粉体中; 采用酸洗处理的方法可以提高纯度, 但又引起污染环境等问题<sup>[2,3]</sup>.

研究表明, 燃烧合成 (Combustion Synthesis, CS) 工艺也可用来制备 β-SiC 粉体. 但由于 Si/C 是弱放热反应体系, 绝热温度仅有 1600~1700K, 由经验判据<sup>[4]</sup>可知, 常温下难以实现由元素组元直接点燃方式燃烧合成 SiC. 因此, 围绕燃烧合成 SiC 的

研究, 已经报道了许多种辅助措施, 例如: 微波诱发<sup>[5]</sup>、预热<sup>[6,7]</sup>、氮气助燃<sup>[8]</sup>、高能球磨<sup>[9]</sup>、化学活化<sup>[10,11]</sup>等手段, 来促成以 Si-C 反应剂燃烧合成 SiC. 机械活化燃烧合成 (Mechanically Activated Combustion Synthesis, MACS) 是燃烧合成研究的一个新方向, 它将反应原料首先进行高能球磨预处理, 达到提高反应剂活性的目的, 然后再进行燃烧合成反应<sup>[12]</sup>. 迄今为止, 已有文献报道应用 MACS 方法合成出 NbC、WC、TiN、CrN、TiC 等多种物质<sup>[13]</sup>. 我们的前期研究结果表明: 采用加入激励剂的化学活化方式可以实现燃烧合成 SiC<sup>[14]</sup>. 所以, 将机械活化与化学活化相结合, 对反应剂进行前期预处理, 再进行燃烧合成 SiC 有可能进一步降低反应诱发温度.

本工作结合机械活化和化学活化两种方式、利

收稿日期: 2006-04-06, 收到修改稿日期: 2006-06-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50372074)

作者简介: 杨 坤 (1982-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 李江涛. E-mail: lj0012@vip.sina.com

用燃烧合成得到  $\beta$ -SiC 粉末的可行性. 在实现以 MACS 方式合成高质量的 SiC 粉末的基础上, 讨论了机械活化以及加入化学激励剂对燃烧合成 SiC 的影响.

## 2 实验

### 2.1 实验过程

将 Si 粉 (平均粒径  $< 44\mu\text{m}$ , 纯度 99.5%) 和 C 粉 (平均粒径  $< 0.5\mu\text{m}$ , 纯度 99.5%) 按摩尔比 Si:C=1:1 混合, 加入 3wt% SiC 作为晶种, 再分别加入 1~3wt%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、PVC 或两者的混合物作为化学激励剂. 混合后反应剂在振动研磨机中进行 2~12h 的机械活化 (Mechanical Activation, MA) 处理; 将活化后粉过 60 目筛造粒后装入石墨坩埚内, 置于管式炉冷区, 抽真空, 充流动 Ar 气保护 (1L/min); 设定不同加热温度, 待炉体到温后, 将坩埚自冷区快速推入热区, 以诱发原料粉末间的燃烧合成反应. 燃烧反应通常在反应剂进入到高温区并停留一段时间后发生, 这个滞后时间我们称之为反应诱导时间. 反应是否进行可以通过物料出现突然冒烟及体积突然膨胀等现象以及产物的颜色来判断.

### 2.2 测试方法

合成产物表现为浅绿色, 对所得的浅绿色粉体采用 X 射线衍射仪 (DMax-RB Japan Rigaku, Cu 靶,  $\text{K}\alpha$  射线,  $\lambda=1.54096\text{\AA}$ , 配石墨单色器) 进行相组成分析, 用扫描电子显微镜 (SEM HITACHI S-4300) 对产物粉末形貌进行观察, 采用 EDS 对产物的微区元素组成进行分析.

## 3 结果和讨论

### 3.1 加入 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 作为化学激励剂对燃烧合成 SiC 的影响

前期的实验结果表明, 在原料粉中加入少量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  就可以明显地提高研磨效率, 使得研磨过程中原料粉末有效细化, 粉末比表面积增大, 从而提高反应活性<sup>[14]</sup>. 因此, 本实验中, 将 1~3wt% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入 Si、C 混合粉中并进行机械活化处理, 然后在不同温度下诱发燃烧合成反应, 实验结果如表 1 所示.

从表 1 可以看出, 少量化学激励剂  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的加入可以明显的降低诱发燃烧合成反应的温度, 在温度降至  $1050^\circ\text{C}$  时燃烧反应仍然可以发生. 这比前人报道的 Si-C 燃烧合成 SiC 的温度 ( $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ )<sup>[6]</sup> 降低了至少  $150^\circ\text{C}$ . 但  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入量过多时, 高温下由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  大量分解吸热, 起到稀释剂的作用,

表 1 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  对燃烧反应的影响

Table 1 Effects of the addition of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  on the combustion synthesis of SiC

Temperature/ $^\circ\text{C}$	1400	1250	1050	950
Reaction or not	Yes	Yes	Yes	No
Product morphology	Pea green	Pea green	Pea green	Black

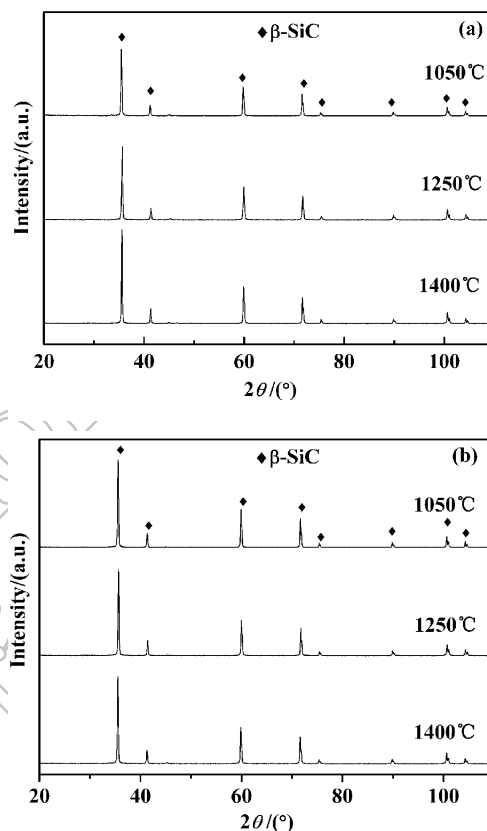


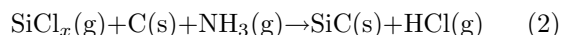
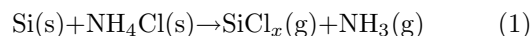
图 1 加入不同化学激励剂的反应剂粉未经机械活化 (研磨 12h) 处理后于不同温度下燃烧合成产物的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of combustion synthesized products from Si-C mixture with different promoters (milled for 12h)

(a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b) PVC

不利于 Si-C 的燃烧合成反应.

实验中发现, 燃烧反应发生时反应物体积会突然膨胀、并伴有气体放出. 这是因为, 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  时, 可能发生如下的反应<sup>[15]</sup>:



中间产物  $\text{SiCl}_x$  的产生有助于气相传质, 从而促进碳化反应, 这比 Si/C 体系以固-固、固-液方式发生的反应更为容易进行. 因此降低了诱发反应的温度. 反应式 (1)(2) 中  $\text{NH}_3$ 、 $\text{SiCl}_x$ 、 $\text{HCl}$  气相的产

生和逸出对应于我们观察到的“反应物体积的突然膨胀”。

图 1(a) 为加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  研磨后, 于不同温度下诱发燃烧合成反应所得产物的 X 射线衍射图谱,  $1050^\circ\text{C}$  时仍然可以得到单相  $\beta\text{-SiC}$ , XRD 图中无残余 Si 衍射峰存在。但加热温度过低, 则无法诱发燃烧反应, 经  $950^\circ\text{C}$  处理后的粉末与原料粉末相比, 几乎无变化。

### 3.2 加入 PVC 化学激励剂对燃烧合成 SiC 的影响

Nersisyan<sup>[16]</sup> 研究合成非计量比 TiC 时发现, 少量 PVC 的加入可以降低反应诱发温度, 促进 Ti 的碳化反应。本实验中, 将 1wt% PVC 加入 Si-C 反应剂中并进行机械活化预处理, 然后在不同温度下诱发燃烧合成反应, 实验结果如表 2 所示。

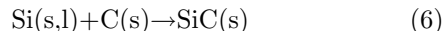
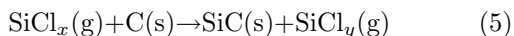
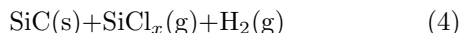
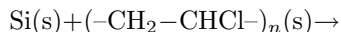
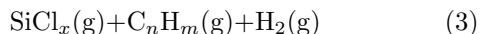
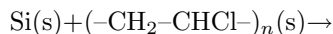
表 2 加入 PVC 对燃烧反应的影响

Table 2 Effects of the addition of PVC on the combustion synthesis of SiC

Temperature/ $^\circ\text{C}$	1400	1250	1050	950
Reaction or not	Yes	Yes	Yes	No
Product morphology	Pea green	Pea green	Pea green	Black

由表 2 可以看出, 化学激励剂 PVC 的加入与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加入有着类似的效果, 预热温度为  $1050^\circ\text{C}$  时, 反应可以发生, 并得到浅绿色的 SiC 粉体。图 1(b) 为加入 1% PVC 激励剂并经 12h 机械活化处理后的反应剂, 于  $1050^\circ\text{C}$  诱发燃烧合成反应所得产物的 X 射线衍射图谱。XRD 图谱表明, 在  $1050^\circ\text{C}$  同样可以得到单相的 SiC, 图谱上没有其他杂峰出现。

Pampuch<sup>[6]</sup> 的研究表明, 预热温度低于  $1200^\circ\text{C}$  时, Si-C 体系不能发生燃烧合成反应。在不加入化学激励剂时, 我们将 Si-C 混合物在  $1200^\circ\text{C}$  进行处理, 同样无 SiC 生成; 但加入少量 PVC 后, Si-C 体系在  $1050^\circ\text{C}$  燃烧合成反应仍可以发生, 所以 PVC 的加入降低了反应活化能, 可能的反应机理为<sup>[13]</sup>:



与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  类似, 中间产物  $\text{SiCl}_x$  的生成有效的改变了反应路径, 降低了反应势垒, 使得 Si 的碳化更为容易进行, 有效地促进了反应, 降低了反应的诱发温度。

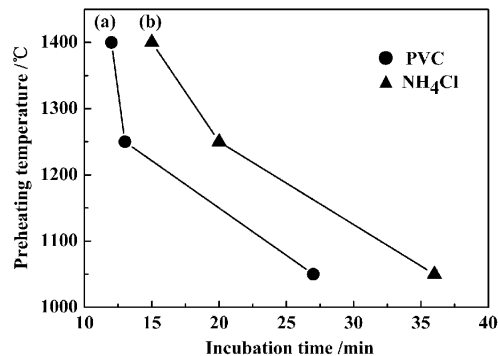


图 2 加入 (a)PVC 和 (b) $\text{NH}_4\text{Cl}$  化学激励剂的反应剂经机械活化处理后预热温度对反应诱导时间的影响

Fig. 2 Effect of preheating temperature and promoter species PVC (a), and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (b) on the incubation time

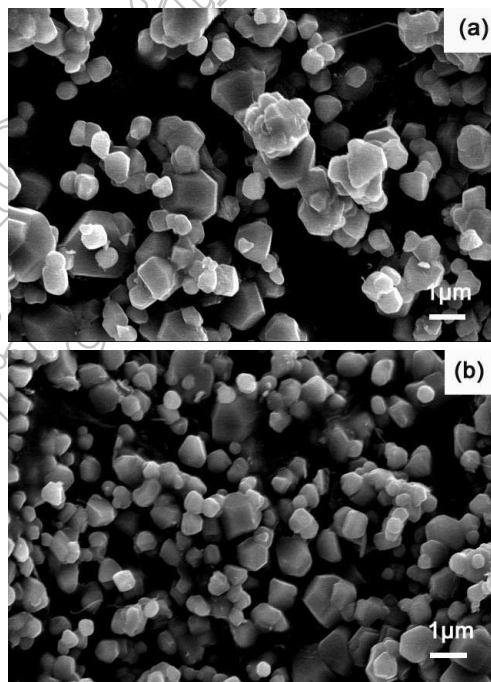


图 3 加入不同激励剂的反应剂经机械活化处理 (研磨 12h) 后燃烧合成产物的 SEM 照片

Fig. 3 SEM morphologies of the combustion synthesized products from Si-C mixture milled for 12h with different promoters

(a)  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; (b) PVC

图 2 为加入不同化学激励剂时预热温度对反应诱导时间的影响, 由图 2 可见, 相同温度下 PVC 的反应诱导时间较之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为激励剂时短, 可推知以 PVC 作为激励剂降低反应温度的效果较之  $\text{NH}_4\text{Cl}$  好。另外, 加入 PVC 的原料反应程度较高: 以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为激励剂的 Si-C 反应剂, 在经历燃烧反应后的产物与坩埚接触部位有少量黑色未反应粉, 而加入 PVC 的则很少或没有。

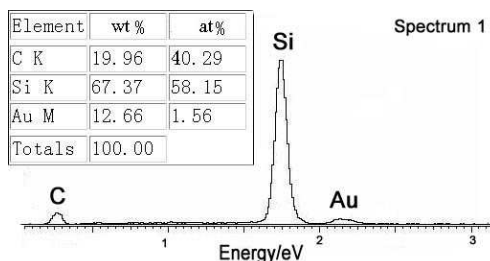


图 4 加入 PVC 的反应剂经机械活化处理后燃烧合成产物的 EDS 谱图

Fig. 4 Energy dispersive spectrum of combustion synthesized products from Si/C/PVC reactants (1050°C, milled for 12h)

图 3 为加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或 PVC 的反应剂经 12h 研磨活化后于 1050°C 燃烧合成产物的 SEM 形貌图片, 加入 PVC 后燃烧反应得到的 SiC 较之加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  所合成的 SiC 的粒度小得多, 说明 PVC 作为激励剂更有利于获得粒度均匀、细小的 SiC 粉末. 图 4 为小颗粒状产物的 EDS 分析结果: 表明小颗粒的组成是 Si 和 C, 应当为 SiC 相, 这与 XRD 分析结果一致.

以上实验表明: 加入少量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或 PVC 并对原料粉末进行机械活化处理均可以有效地降低 Si-C 体系的燃烧反应温度. 因此, 以下实验原料均采取 Si/C/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ /PVC 的组成.

### 3.3 加入 PVC/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ 化学激励剂时研磨时间对燃烧合成 SiC 的影响

将总量为 2wt% 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ /PVC(重量比 1:1) 加入到 Si/C 混合物中, 并对反应剂进行不同时间的机械活化处理, 然后进行燃烧合成反应. 研究发现, 反应剂的机械活化处理时间对燃烧合成反应的诱导时间有直接影响. 图 5 为 Si/C/PVC/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应剂的机械活化处理时间对燃烧反应诱导时间的影响.

由图 5 可见, 在机械活化处理前期 ( $t < 6\text{h}$ ), 反应诱导时间随研磨时间延长而缩短; 研磨 6h 时, 反应诱导时间最短, 仅为 20min; 进一步延长研磨时间 ( $6\text{h} < t < 8\text{h}$ ), 反应诱导时间反而增加; 8h 以后, 继续延长研磨时间, 反应诱导时间基本不变.

Hermann<sup>[17]</sup> 研究了碳黑的比表面积 (specific surface area, SSA) 与研磨时间变化关系. 结果表明 C 的 SSA 经过 3h 研磨后可达  $600\text{m}^2/\text{g}$ , 而经过 50h 研磨后降至  $200\text{m}^2/\text{g}$ . Ren<sup>[18]</sup> 同样得到类似的结果,  $\text{SiO}_2/\text{C}$  混合物的 SSA 开始时随研磨时间延长快速升高, 6h 时达到最大, 之后逐渐下降, 而单独研磨  $\text{SiO}_2$  时 SSA 基本没有变化, 这表明  $\text{SiO}_2/\text{C}$  混合物的 SSA 主要由 C 的 SSA 决定. 研磨初期 ( $t < 6\text{h}$ ),

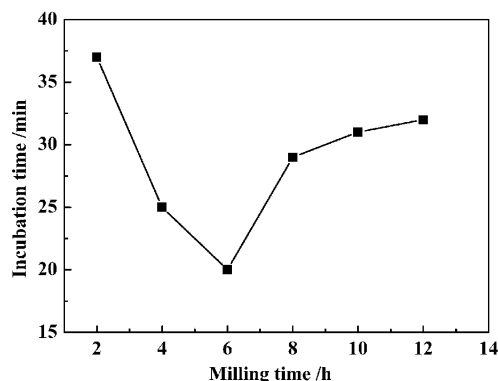


图 5 Si/C/SiC/PVC/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应剂的机械活化处理时间对燃烧反应诱导时间的影响

Fig. 5 Effects of milling time of the reactant Si/C/PVC/ $\text{NH}_4\text{Cl}$  on the combustion incubation time

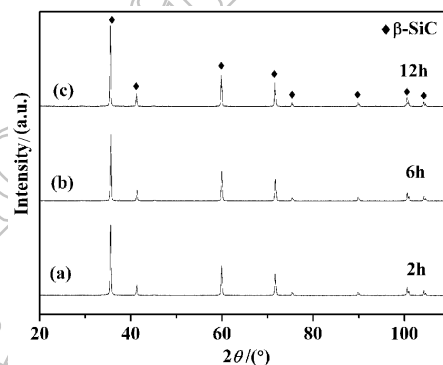


图 6 反应剂经不同时间机械活化处理后燃烧合成产物的 XRD 图

Fig. 6 XRD patterns of the combustion synthesized products from Si/C/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ /PVC reactants with different time of mechanical activation treatment

随混合物颗粒的细化, 碳黑变成片状, SSA 增加, 反应活性增加; 同时机械研磨导致 Si 形成大量的缺陷 (位错、孪晶、堆垛层错), 反应活性也大大提高, 因而研磨时间  $< 6\text{h}$  时, 反应诱导时间随研磨时间增加而降低. 反应活性增加; 同时机械研磨导致 Si 形成大量的缺陷 (位错、孪晶、堆垛层错), 反应活性也大大提高, 因而研磨时间  $< 6\text{h}$  时, 反应诱导时间随研磨时间增加而降低.

Yamamoto<sup>[9]</sup> 的研究表明, Si-C 混合物研磨 6h 后即有部分 SiC 晶粒生成. 研磨 6h 以后, 随研磨时间的增加, 反应剂 Si 粉的氧化以及研磨过程中 SiC 的形成, 阻碍了随后的燃烧反应; 而且长时间的干磨使得反应物中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 PVC 的挥发及分解, 降低了通过反应式 (1)~(5) 中的化学活化作用. 因而机械活化处理 6h 后, 随研磨时间加长, 反应诱导时间反而增加, 因此合成 SiC 时, 对反应剂机械活

化处理的适宜时间为 6h.

图 6 是反应物经不同时间机械活化处理后燃烧合成产物的 XRD 图, 产物均为单相的  $\beta$ -SiC, 未发现残余 Si 峰.

图 7 为同时加入 PVC 和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  两种化学激励剂的原料经不同研磨时间处理后燃烧合成产物的 SEM 形貌图片, 经 6h MA 处理后燃烧合成 SiC 的粒径较 2h MA 处理后的大, 这可能是由于 6h MA 处理后, 反应物活性较高, 因而燃烧温度较高. 根据 SiC 形成的溶解-析出机理, 反应温度高时 C 在 Si(l) 中的溶解度提高, 同时延长了 SiC 晶核的生长时间, 因而得到了较大的粒径. 用 BET 法测得经 6h MA 处理后的原料在  $1100^\circ\text{C}$  反应合成产物的比表面积为  $4.36\text{m}^2/\text{g}$ .

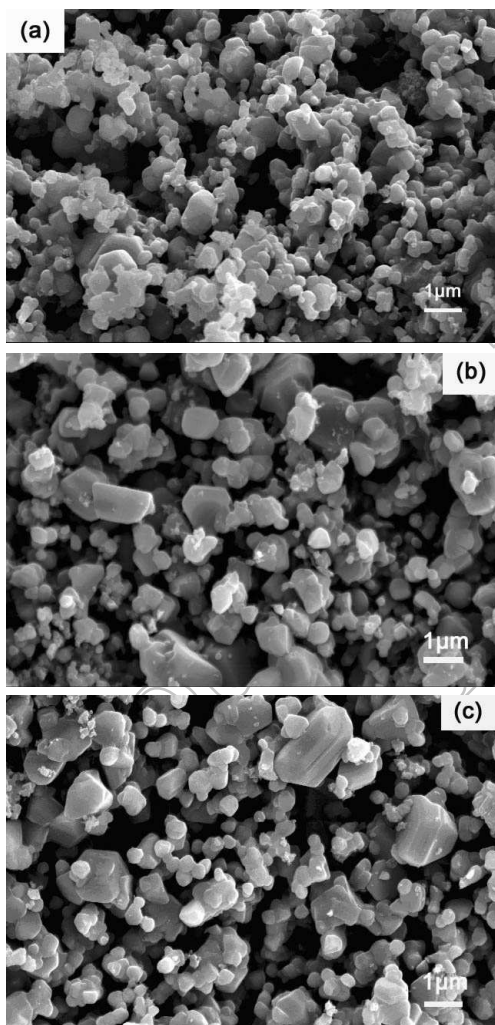


图 7 反应剂经不同时间机械活化处理后燃烧合成产物的 SEM 照片

Fig. 7 SEM morphologies of the combustion synthesized products from Si/C/ $\text{NH}_4\text{Cl}$ /PVC reactants with different mechanical activation treatment time

(a) 2h; (b) 6h; (c) 12h

经 12h MA 处理后燃烧合成得到的 SiC 粒径不均匀, 含有较多 SiC 的大颗粒, 这可能是由于长时间 MA 过程中生成一定量的 SiC<sup>[9]</sup>, 起到了晶种的作用, 使得 SiC 的异相成核以及随后长大更为容易, 得到了相对较大的晶粒.

## 4 结论

机械活化和化学活化可以显著的降低燃烧合成 SiC 的点燃温度和缩短反应诱导时间. 以 PVC 及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作反应激励剂可以在  $1050^\circ\text{C}$  温度下实现燃烧合成 SiC, 这较之文献报道值有较大降低. 随着对反应剂研磨时间的增长, Si-C 燃烧反应的诱导时间表现出先减小, 然后增加, 最后趋于稳定的规律. 本实验条件下, 机械活化 Si-C 体系的最适宜时间为 6h. 所合成产物为粒度  $< 5\mu\text{m}$  的  $\beta$ -SiC 粉体, SiC 的比表面积为  $4.36\text{m}^2/\text{g}$ .

## 参考文献

- [1] Hu J Q, Lu Q Y, Tang K B, et al. *Chem. Mater.*, 1999, **11** (9): 2369-2371.
- [2] 陈立富 (CHEN Li-Fu). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1994, **9** (4): 465-470.
- [3] 乔冠军, 金志浩. 硅酸盐通报, 1993, **3**: 34-39.
- [4] Munir Z A, Anselmi-Tamburini U. *Mater. Sci. Rep.*, 1989, **3** (7): 277-365.
- [5] Pamesh P D, Vaidhyanathan B, Ganguli M, et al. *J. Mater. Res.*, 1994, **9** (12): 3025-3027.
- [6] Pampuch R, Stobierski L, Lis J, et al. *Mat. Res. Bull.*, 1987, **22** (9): 1225-1231.
- [7] 王铁军, 王声宏 (WANG Tie-Jun, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1998, **26** (2): 237-242.
- [8] Yamada O, Hirao K, Koizumi M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **72** (9): 1735-1738.
- [9] Yamamoto T A, Ishii T, Kodera Y, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2004, **112** (5): s940-s945.
- [10] Kharatyan S L, Nerisysyan H H. *Key Eng. Mater.*, 2002, **217**: 83-92.
- [11] 蔡海荣, 陈大英, 李江涛 (CAI Hai-Rong, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **30** (3): 393-397.
- [12] Mossino P. *Ceram. Int.*, 2004, **30**: 311-332.
- [13] Takacs L. *Progr. Mater. Sci.*, 2002, **47**: 355-414.
- [14] Jin H B, Yang Y, Chen Y X, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89** (3): 1099-1102.
- [15] Lee W C, Chung S L. *J. Mater. Res.*, 1997, **12** (3): 805-811.
- [16] Nersisyan G A, Nikogosov V N, Kharatyan S L. *Combust. Expl., Shock Waves.*, 1992, **28** (3): 251-254.
- [17] Hermann H, Schubert T, Gruner W, et al. *Nanostruct. Mater.*, 1997, **8** (2): 215-229.
- [18] Ren R M, Yang Z G, Shaw L L. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85** (4): 819-827.