



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03146043.7

[43] 公开日 2004 年 2 月 4 日

[11] 公开号 CN 1472136A

[22] 申请日 2003.7.15 [21] 申请号 03146043.7

[71] 申请人 中国科学院理化技术研究所

地址 100101 北京市朝阳区大屯路甲 3 号

[72] 发明人 杨岩峰 潘顺龙 宋广智 张敬杰
林志明 李江涛

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称 一种制备碳化硅的方法

[57] 摘要

本发明为一种制备碳化硅的方法，涉及碳化硅的制备技术领域。所要解决的技术问题是针对至今为止硅源限于二氧化硅的晶形或非晶形粉体颗粒材料与碳源材料混合方式不可能获得超紧密接触的混合反应体系的缺陷，提供一种成本低，后续工序不需酸洗、精加工粉碎，并且易于产业化的制备超细碳化硅粉体和晶须的方法。包含：将碱性化的硅源与含碳的碳源进行均质化处理后制备前驱体；将此前驱体置于烧结炉中，在非氧化气氛、1400℃~1800℃下加热 0.5~4 小时，或将加热温度提高到 2200℃，得到碳化硅晶体；若有残余碳，可在低于 800℃、空气氛下加热除去。本发明主要用来制备碳化硅超细粉体和晶须。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备碳化硅的方法，其特征在于包含下述步骤：
 - 1)原料均质化处理：将碱性化的硅源与含碳的碳源混合，加入水和/或表面活性剂配成悬浮浆液，进行均质化处理；
 - 2)前驱体制备：将均质化后的悬浮浆液进行干燥，脱去水分，得到前驱体；
 - 3)煅烧：将此前驱体置于烧结炉中，在非氧化气氛、1400℃~1800℃下加热 0.5~4 小时，或将加热温度提高到 2200℃，得到碳化硅晶体。
2. 权利要求 1 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，还包含步骤 4) 除碳：在低于 800℃、空气氛下加热除去残余碳。
3. 权利要求 1 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的均质化处理是指高速搅拌、砂磨、球磨或捏合混合。
4. 权利要求 1 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的前驱体制备步骤中的悬浮浆液的干燥方法为喷雾干燥法。
5. 权利要求 1 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的前驱体制备步骤中的悬浮浆液的干燥方法为常用普通干燥法。
6. 权利要求 1 至 5 中任何一项所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的煅烧步骤中的非氧化气氛为氩气，氮气或一氧化碳气体；所采用的烧结炉为普通的外加热高温气氛炉，电热源炉，焦化炉或裂解炉。
7. 权利要求 1 至 5 中任何一项所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的碱性化的硅源为水玻璃，气相白炭黑、石英砂、无定形的二氧化硅颗粒或二氧化硅沉淀加入碱处理成浆液状悬浮物，或者是它们的混合物。
8. 权利要求 1 至 5 中任何一项所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述碳源为碳氢化合物，碳水化合物，炭黑，乙炔黑，偏二氯乙烯聚合物，或是其混合物。
9. 权利要求 8 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的碳水化合物为淀粉、蔗糖、小麦、大米或玉米。
10. 权利要求 1 至 5 中任何一项所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述硅源与碳源的混合物中硅与碳的摩尔比为 1: 1~1: 5。
11. 权利要求 10 中所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述硅源与碳源的混合物中硅与碳的摩尔比为 1: 3~1: 3.5。
12. 权利要求 1 所述的制备碳化硅的方法，其特征在于，所述的表面活性剂为阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂。

一种制备碳化硅的方法

技术领域 本发明涉及碳化硅的制备技术领域。

背景技术 碳化硅(silicon carbide, 缩写为 SiC)是一种强共价键型人造材料, 因具有高的硬度、优异的耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性, 广泛应用于磨料、耐火材料、电工材料、结构陶瓷等领域, 因其良好的反应活性、超精密研磨特性和高的半导体特性, 碳化硅的应用已从传统的应用领域扩展到电子、冶金、航空航天、汽车等众多领域, 包括: 磨料(研磨膏、砂轮、切削刀具、各种轴承); 高温承载件(窑具、热交换器、炉衬); 高级陶瓷制品(陶瓷基复合材料、陶瓷叶片、抗辐射构件); 封装件和电工电子元器件制造(发热元件、高温压力传感器、高温探测器、高温电阻、高温半导体以及光学材料、薄膜材料)。

SiC 具有 α 和 β 两种晶型。 β -SiC 属面心立方结构, α -SiC 为六方或菱方结构并存在着 2H、4H、15R 和 6H 等 100 余种多型体, 其中, 6H 多型体为工业应用上最为普遍的一种。各种晶型 SiC 的形成与温度有关, 它们之间存在着一定的热稳定性关系, 当温度低于 1600°C 时, SiC 以 β -SiC 形式存在; 当高于 1600°C 时, β -SiC 缓慢向 α -SiC 的各种多型体转变。4H-SiC 在 2000°C 左右容易生成; 6H 多型体均需在 2100°C 以上的高温才易生成, 且在 2200°C 以上稳定存在。

按照形态碳化硅可分为颗粒状(Particles)和纤维状, 其中纤维又包括连续纤维、短纤维和晶须(Whisker)。短纤维和晶须一般采用气相法、催化转化(VLS)法等。连续纤维则主要采用超微粉掺混纺丝法、前驱体转化法、碳纤维转化法。

颗粒状碳化硅粉体一般采用固相法、气相法、热解法和碳热还原法等制备。目前国内外较为普遍的看法是, SiC 粉末的最佳粒度为 0.15~0.20 μ m, 比表面积 15~18m²/g 比较好。固相法合成碳化硅一般是采用 Acheson 法。Acheson 工艺采用的设备是间歇式电阻炉, 炉体两端是端墙, 端墙中心为石墨电极, 炉芯发热体连在石墨电极之间, 炉芯周围装反应料, 外部是保温料。合成 SiC 时, 电炉供电使炉芯体升温至 2500~2700°C。炉芯体表面散热使炉料升温过程中, 温度高于 1450°C 就开始发生反应生成 SiC, 随反应时间延长, 炉料高温范围扩大, 合成的 SiC 量也增加。但这种结构由于不可避免的温度梯度的存在, 使得合成后的炉料由外向内具有不同的构成, 依次为保温带、氧碳化硅层、粘合物层、无定型层、三级、二级品 SiC 层、一级品 SiC 层和炉芯体石墨。其中一级品和二、三级品 SiC 是主产品, 主相为 2H 和 4H 型 α -SiC 结晶, 含量在 96%以上。该层厚度为 50~450mm 不等(取决于功率和部位)。产品中除一、二、三级品 SiC 外, 其余各层作为乏料在第二次生产中重新混入原料中, 再次用于制炼 SiC。由此可以看出: Acheson 工艺的优势在于原料价格低廉和易于规模生产; 缺点是能耗高、产品 SiC 含量低, 高结晶性 SiC 含量不高, 一级品产率低, 比表面积 1~15m²/g, 氧

化物含量 1wt%左右, 金属杂质含量 1400~2800PPm, 高性能砂和粉体必须经过整形等工艺才能投入使用, 产品依赖于粉碎、酸洗等后继工艺和手段,。

热分解法采用的是使聚碳硅烷或三氯甲基硅等有机硅聚合物在 1200~1500℃ 的温度范围内发生分解反应, 由此制得亚微米级的 β -SiC 粉末。由于产品价格和产量规模的原因, 尚不具备形成较大产业的可能性。

气相反应法一般使 SiCl_4 和 SiH_4 等含硅气体以及 CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_6 和 CCl_4 等含碳的气体, 或使 CH_3SiCl_3 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 等同时含有硅和碳的气体在高温下发生反应, 由此制备纳米级的 β -SiC 超细粉。根据气相加热方式的不同, 可将气相法分为等离子体法、激光法[R. A. Marra, J. S. Haggerty, Ceram. Eng. Sci. Proc. 1982, 3: 31]、电炉法等。这类方法的特点是粉末直接制成, 工艺过程简单, 仅有原料供给、气相反应、粉末收集及脱氯处理(如用氯化物原料)几个工序, 而且产品质量高, 特别是粒度可达超细(0.1 μm)甚至纳米水平。但由于原料(包括气体和液体)成本高, 产粉量较小, 产品制备成本高。粗略估计, 目前气相法的粉末制备成本比碳热还原法的制粉成本高 10 倍以上。

碳热还原法用微米或亚微米尺度的 SiO_2 和 C 粉充分混合, 采用各种工艺手段, 促使反应在较低温度下发生, 从而直接合成无团聚的超细 β -SiC 粉体。碳热还原工艺直接制备超细 β -SiC 粉体的技术, 与 Acheson 工艺相比已经有了根本性的进步, 其关键之处在于: 基于对 SiO_2 碳热还原过程机理的认识, 从原料体系、加热方式选择以及工艺过程参数调整来促进反应动力学。因此, 新工艺中碳热还原反应完成时间已从 Acheson 工艺中的每周期约 7~10 天缩短到快速碳热还原工艺中的小于 10 秒。A. W. Weimer 在美国专利 5340417 (US Pat. No. 5340417, "Process for preparing Silicon Carbide by Carbothermal reduction", Aug. 23, 1994) 公开的方法中将反应时间缩短为 0.2 至 5 秒, 所用碳源包括炭黑、乙炔炭黑、二氯乙烯聚合物、碳氢化合物、碳水化合物等, 所用的硅源包括无定形二氧化硅颗粒、气相二氧化硅、硅胶等, 在 1800℃~2200℃ 下合成了超细碳化硅。1963 年美国 GE 公司的专利 (NO. 3085863) 中采用 SiCl_4 和蔗糖水溶液为原料, 实现了在 1800℃ 下合成高纯超细 SiC 粉末。1995 年度, 美国 Southern Illinois 大学的 Koc 教授进一步实现了在更低温度更短时间内 ($T < 1650^\circ\text{C}$, $t < 0.5\text{h}$) 连续合成高纯超细 SiC 粉末。Koc 采用的方法是: 用丙烯裂解从而在 SiO_2 粉末颗粒表面形成 C 包覆层, 这种紧密接触 (intimate contact) 的混合体系大大降低了反应激活能, 这是该技术的关键所在。1998 年, 德国 Freiberg 矿业技术大学陶瓷材料系的 Martin 用硅溶胶和蔗糖做原料, 采用加压升温 and 负压反应的两步工艺, 在 1550℃ 合成了纳米尺度的 SiC 粉末。2002 年美国 Colorado 大学化学工程系的 Weimer 教授则将 SiO_2/C 反应前驱体粉末二次颗粒通过高温流化床反应器, 形成气凝胶流, 随后冷却形成亚微米尺度的均匀的 SiC 粉末, 整个反应在高温停留时间 < 3 秒。

对于 SiC 晶须来说, 它是 SiC 晶体极端各向异性生长的产物, 是高纯细小的单晶纤维, 长径比一般大于 10, 半径从几纳米至几微米, 长度可至几百微米, 特殊工艺下甚至可达 100

mm。由于其晶体内结构缺陷少，结晶相成分单一，有序结构高，所以强度接近于晶体理论强度值。SiC 晶须具有低密度 (3.21g/cm^3)、高熔点 ($>2700^\circ\text{C}$)、高强度 (抗拉强度为 21Gpa)、高模量 (弹性模量为 481Gpa)、低热膨胀率及耐腐蚀、耐磨等优良特性。作为金属基、陶瓷基和高聚物基等先进复合材料的优良增强剂，已广泛应用于机械、电子、化工、能源、航空航天及环保等众多领域。目前生产 SiC 晶须的方法大体上可分为以下两种：

(1) 气相反应法：用含碳气体与含硅气体反应，或者分解一种含碳、硅化合物的有机气体，合成 SiC 晶须。

(2) 固相法：可以利用载气通过含碳和含硅的固体材料，在与反应材料隔开的空间形成 SiC 晶须。

在这两种方法中，固相法更经济，适合工业化生产。在美国，Ramsey 以稻壳中无定形二氧化硅为硅源，分别与粉碎的碳化稻壳和粉状石油焦混合，在 $1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 合成 SiC 晶须。Knippenberg 等[Milewski J. V., Gac F. D., Petovic J. J., et al. Growth of beta-silicon carbide whiskers by VLS process. J. Mater. Sci. 1985, 20: 1160~1166]应用催化转化法(VLS)来生长 SiC 晶须；其中 V 表示气相原料组分气体，L 表示液体催化剂，S 表示固体晶须的生长。液相催化剂的存在是该工艺区别于所其它晶须生长的显著特点。

气相法，成本高，不经济，难以工业化生产；固相法虽然相对于气相法来说经济，但固相反应降低了反应速度，有时要加入催化剂催化反应。

发明内容 本发明所要解决的技术问题是针对至今为止硅源限于二氧化硅的晶形或非晶形粉体颗粒材料与碳源材料混合方式不可能获得超紧密接触的混合反应体系的缺陷，提供一种成本低，后续工序不需酸洗、精加工粉碎，并且易于产业化的制备超细碳化硅粉体和晶须的方法。

上述发明目的通过下述技术方案得以实现。

制备碳化硅的方法，包含下述步骤：

1. 原料均质化处理：将碱性化的硅源与含碳的碳源混合，加入水和/或表面活性剂配成悬浮浆液，进行均质化处理；
2. 前驱体制备：将均质化后的悬浮浆液进行干燥，脱去水分，得到前驱体；
3. 煅烧：将此前驱体置于烧结炉中，在非氧化气氛、 $1400^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 下加热 $0.5\sim 4$ 小时，或将加热温度提高到 2200°C ，得到碳化硅晶体；
4. 除碳：若有残余碳，可在低于 800°C 、空气氛下加热除去。

所述的均质化处理是指高速搅拌、砂磨、球磨或捏合混合。

所述的前驱体制备步骤中的悬浮浆液干燥方法为喷雾干燥法或常用普通干燥法，优选喷雾干燥法。

所述的碱性化的硅源为水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, m 为模数), 气相白炭黑(SiO_2)、石英砂、无定形的二氧化硅颗粒或二氧化硅沉淀加入碱处理成浆液状悬浮物, 或者是它们的混合物。

所述碳源为碳水化合物, 碳氢化合物, 炭黑, 乙炔黑, 偏二氯乙烯聚合物, 或是其混合物。碳水化合物包括淀粉、蔗糖、小麦、大米或玉米等植物粉等。

硅源与碳源的混合物中硅与碳的摩尔比为 1: 1~1: 5, 优选为 1: 3~1: 3.5。

本发明的硅源与碳源混合后的悬浮浆液可以加入表面活性剂以保证悬浮浆液体系的均质化。所谓均质化的内涵是指体系的分散性、均一性以及浆液体系的流变性能的改善以及使用过程的和易性。流变性指浆液的粘度、稠度和流动性等, 和易性指浆液的加工质量均匀性、成型密实性等。本发明可根据体系原料特性, 分别采用表面活性剂: 阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂或阳离子型表面活性剂, 如烷基磺酸钠、烷基芳基磺酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、司潘(span)型表面活性剂、吐温(Tween)型表面活性剂或季铵化合物等。悬浮浆液中原料的粒度小于 10 微米, 最好小于 5 微米, 甚至成凝胶状的溶胶体系。

所述悬浮浆液的固含量为 15~65% (重量)。

所述的煅烧步骤中的非氧化气氛为氩气, 氮气或一氧化碳气体; 所采用的加热炉体可以采用普通的外加热高温气氛炉, 也可采用电热源炉, 焦化炉或裂解炉。

所得到的碳化硅晶体在 1800℃ 以下至少 90wt% 为 β -碳化硅的超细碳化硅粉体或晶须, 在 1800℃~2200℃ 下为 α -碳化硅的超细碳化硅粉体或晶须, 超细碳化硅粉体的颗粒直径在 0.1~2 μm , 晶须的长为 2~30 μm 。

所述除碳步骤中, 除碳温度可以是 600℃, 750℃, 800℃ 或 900℃。

按照本发明, 硅源优选水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$), 模数 m 为 2.5~3.8。

按照本发明, 碳源优选碳水化合物, 炭黑。碳水化合物优选淀粉或蔗糖等。

本发明的优点及有益效果:

1. 本发明针对至今为止硅源限于二氧化硅的晶形或非晶形粉体颗粒材料与碳源材料混合方式不可能获得超紧密接触(super intimate contact)的混合反应体系, 采用碱性化处理的二氧化硅浆液状原料作硅源和浆液状的碳源相混合成均质化的浆液反应体系, 可以充分混合并脱水后制得微观尺度上均质化的前驱体, 从而保证了硅源和碳源的超紧密接触, 大大降低了反应激活能, 而且原料来源经济易得, 所以采用碱性化处理的二氧化硅浆液状硅源与碳源均质化混合是本发明的技术关键之一。

2. 由于硅源和碳源的超紧密接触, 制备出的均匀混合的前驱体, 随后在低温下煅烧合成了 β -碳化硅亚微米粉体, 较传统的 Acheson 工艺中的每周约 7~10 天, 时间大大缩短, 加热温度大大降低。

3. 均质化的前驱体可以与现有的加热手段相结合, 投资少, 高品质产品含量高, 非常易于规模化推广。

4. 产品无需酸洗、精加工粉碎, 即可直接得到亚微米尺度的碳化硅粉体。
5. 喷雾干燥制备的均质化的前驱体, 给晶须的生长提供了空间。
6. 碱性化的硅源为碳化硅晶须的生长提供了催化剂, 不需另外加入任何催化剂催化反应, 即能得到碳化硅晶须。

附图说明

- 图 1 是实施例 1 的碳化硅的前驱体 SEM 图。
- 图 2 是实施例 1 的碳化硅的 X-射线衍射谱图。
- 图 3 是实施例 1 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 4 是实施例 1 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 5 是实施例 2 的碳化硅的 X-射线衍射谱图。
- 图 6 是实施例 2 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 7 是实施例 3 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 8 是实施例 5 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 9 是实施例 6 的碳化硅前驱体 SEM 图。
- 图 10 是实施例 6 的碳化硅的 SEM 图。
- 图 11 是实施例 7 的碳化硅的 X-射线衍射谱图。
- 图 12 是实施例 7 的碳化硅的 SEM 图。

具体实施方式 下面参照一些实施例来进一步说明本发明, 这些实施例并不用来限定本发明的保护范围。

实施例 1

将水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)与水溶性淀粉混合, 加入适量去离子水配成 1000 毫升的悬浮浆液(固含量 50wt%), 原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1: 3.5, 其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在高速分散机中进行充分搅拌 3 小时后, 得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下, 浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中, 进口温度和出口温度分别保持在 300°C 和 100°C 左右, 干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的产物为白色粉体, 其平均粒径约 30 μm , 流动性良好。反应混合物粉体中大约 90wt% 的粒径小于 50 μm ; 约 50wt% 小于 25 μm ; 约 10wt% 小于 10 μm 。其扫描电子显微镜照片如图 1 所示。从图中可看出粉体是球形或类球形, 二氧化硅颗粒与水玻璃结合紧密, 形成良好分散的反应混合物。

将此前驱体适当加压成型后, 置于石墨坩埚中, 然后放入高温煅烧炉中, 氩气气氛下,

在 1600℃ 高温煅烧 2 小时，以制得碳化硅产物。将产物取出，并进行化学分析。

产物的 X-射线衍射谱图表明，粉体中至少有 90wt% 主要是 β 型碳化硅，有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅，见图 2。

扫描电子显微镜显示，所得到的碳化硅产物中即有粉体，也有碳化硅晶须，晶须含量在 30wt% 左右。粉体主要是由直径约 0.2~0.5 μm 的均匀的晶体构成；而碳化硅晶须的直径在 0.1~0.3 μm 范围，长度 >30 μm 。SEM 照片见图 3 和图 4。

实施例 2

将水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2.5\text{SiO}_2$)与炭黑，加入少量表面活性剂吐温、去离子水配成 1000 毫升的悬浮浆液（固含量 65wt%），原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1: 4，其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在高速分散机中进行充分搅拌 3 小时后，得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下，浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中，进口温度和出口温度分别保持在 300℃ 和 100℃，干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的前驱体反应混合物为黑色粉体，粉体的平均粒径约 20 μm ，流动性良好。将此前驱体适当加压成型后，置于石墨坩埚中，然后放入高温煅烧炉中，氩气气氛下，在 1400℃ 高温煅烧 4 小时，以制得碳化硅产物。将此产物在 750℃、空气气氛下加热除去残余的碳。

产物的 X-射线衍射谱图表明，粉体中至少有 90wt% 以上是 β 型碳化硅，有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅，见图 5。

扫描电子显微镜显示，所得到的碳化硅产物中即有粉体，也有碳化硅晶须，晶须含量在 30wt% 左右。粉体主要是由直径约 0.2~0.5 μm 的均匀的晶体构成；晶须的直径在 0.2~0.4 μm 范围，长度在 5 μm 左右。SEM 照片见图 6。

实施例 3

将水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$)与蔗糖混合，加入适量去离子水配成 400 毫升的悬浮浆液（固含量 41wt%），原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1: 5，其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在高速分散机中进行充分搅拌 3 小时后，得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下，浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中，进口温度和出口温度分别保持在 300℃ 和 100℃，干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的产物为白色粉体，其平均粒径约 20 μm ，流动性良好。将此前驱体适当加压成型后，置于石墨坩埚中，然后放入高温煅烧炉中，氩气气氛下，在 1800℃ 高温煅烧 0.5 小时，以制得碳化硅产物。

产物的 X-射线衍射谱图表明，粉体中至少有 90wt% 主要是 β 型碳化硅，有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅，其谱图省略。

扫描电子显微镜显示,与前面的实例相比,产物中碳化硅晶须含量略有提高,大概在 40wt%左右,而且晶须的质量有所提高,直晶率高、表面光滑,如图 7。碳化硅粉体的晶粒大小与前面实例基本相同。

实施例 4

将气相白炭黑(SiO_2)与蔗糖混合,加入适量去离子水配成 400 毫升的悬浮浆液(固含量 40wt%),再用 1mol/L 的 NaOH 碱液将悬浮浆液的 pH 值调至 8~10,原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1:5,其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在捏合机中进行充分搅拌 3 小时后,得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下,浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中,进口温度和出口温度分别保持在 300℃和 100℃左右,干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的产物为白色粉体,其平均粒径约 20 μm ,流动性良好。将此前驱体适当加压成型后,置于石墨坩埚中,然后放入高温煅烧炉中,氩气气氛下,在 1400℃高温煅烧 4 小时,制得碳化硅产物。

产物的 X-射线衍射谱图表明,粉体中至少有 90wt%主要是 β 型碳化硅,有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅,其谱图省略。扫描电子显微镜显示,产物也主要是由粉体和晶须组成。

实施例 5

将气相白炭黑(SiO_2)与水溶性淀粉混合,加入适量去离子水配成 1000 毫升的悬浮浆液(固含量 30wt%),再用 1mol/L 的 NaOH 碱液将悬浮浆液的 pH 值调至 8~10,原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1:5,其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在砂磨机中进行充分搅拌 3 小时后,得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下,浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中,进口温度和出口温度分别保持在 300℃和 100℃,干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的产物为白色粉体,其平均粒径约 20 μm ,流动性良好。将此前驱体适当加压成型后,置于石墨坩埚中,然后放入高温煅烧炉中,氩气气氛下,在 1600℃高温煅烧 2 小时,制得碳化硅产物。

产物的 X-射线衍射谱图表明,粉体中至少有 90wt%主要是 β 型碳化硅,有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅,其谱图省略。扫描电子显微镜显示,产物中晶须主要是直径在 0.2~0.3 μm ,长度在 4 μm 左右的短小晶须组成,如图 8。

实施例 6

将气相白炭黑(SiO_2)与炭黑混合,加入少量表面活性剂吐温、适量去离子水配成 200 毫升的悬浮浆液(固含量 26wt%),再用 1mol/L 的 NaOH 碱液将悬浮浆液的 pH 值调至 8~10,原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1:4,其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在高速分散机中进行充分搅拌 3 小时后,得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液进行喷雾干燥得到煅烧用前驱体反应混合物。在空气流速约 500kg/h 的情况下,浆液以 20~30kg/hr 的速率加入喷雾干燥器中,进口温度和出口温度分别保持在 300℃和 100℃,干燥的粉体于干燥室和下游的旋风分离器中收集。

获得的产物为黑色粉体,由其 SEM 照片(如图 9)可看出,前驱体平均粒径约在 2~15 μm 之间, SiO_2 粒子和炭黑粒子结合紧密。将此前驱体适当加压成型后,置于石墨坩埚中,然后放入高温煅烧炉中,氩气气氛下,在 1600℃高温煅烧 2 小时,以制得碳化硅产物。

产物的 X-射线衍射谱图表明,粉体中至少有 90wt%主要是 β 型碳化硅,有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅,其谱图省略。扫描电子显微镜显示,产物主要是碳化硅粉体,其晶须含量极低,如图 10。产物粉体的晶粒大小在 0.1~0.3 μm 之间。

实施例 7

将水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3.8\text{SiO}_2$)与炭黑,加入少量表面活性剂吐温、去离子水配成 1000 毫升的悬浮浆液(固含量 33wt%),原料中 Si 与 C 的摩尔比为 1:3,其中适当过量的碳以保证 SiO_2 能充分反应完全。混合物在球磨机中进行充分混合 3 小时后,得到分散良好的悬浮浆液。

然后将此悬浮浆液在烘箱中 145℃下烘烤 12 小时,再在 400℃下马福炉中加热 2 小时左右得到前驱体,获得的前驱体反应混合物为黑色粉体。将此前驱体适当加压成型后,置于石墨坩埚中,然后放入高温煅烧炉中,氩气气氛下,在 1800℃高温煅烧 1 小时,将粉体在 800℃、空气氛下加热除去残余碳,制得碳化硅产物。

产物的 X-射线衍射谱图表明,粉体中至少有 90wt%以上是 β 型碳化硅,有少量的 α 型碳化硅存在。在 X-射线衍射谱图中基本没有检测到自由碳和二氧化硅,见图 11。

扫描电子显微镜显示,所得到的碳化硅产物为 0.2 μm 的粉体,SEM 照片见图 12。

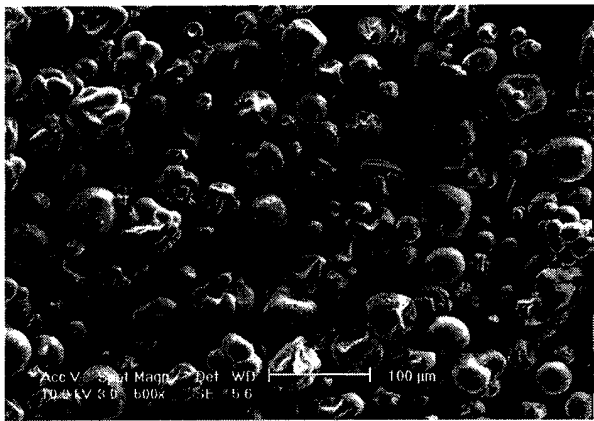


图 1

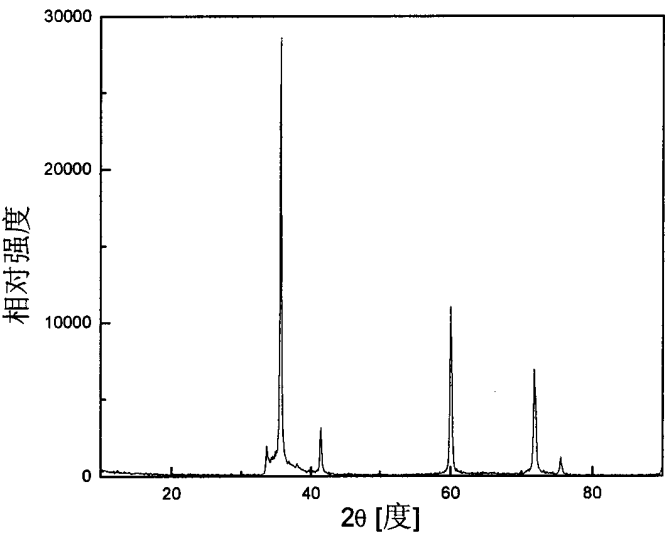


图 2

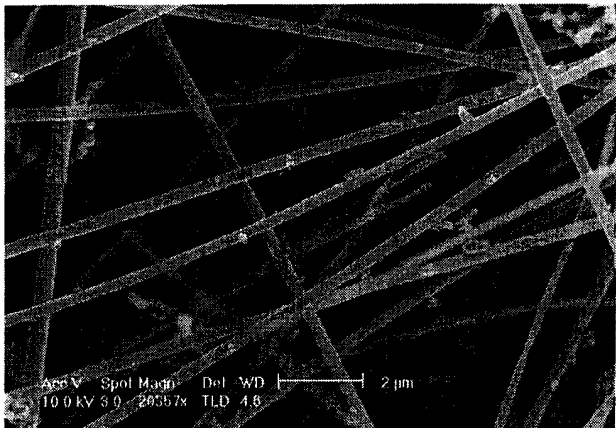


图 3

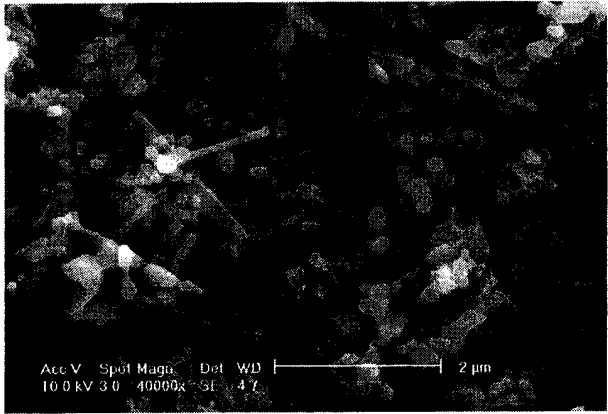


图 4

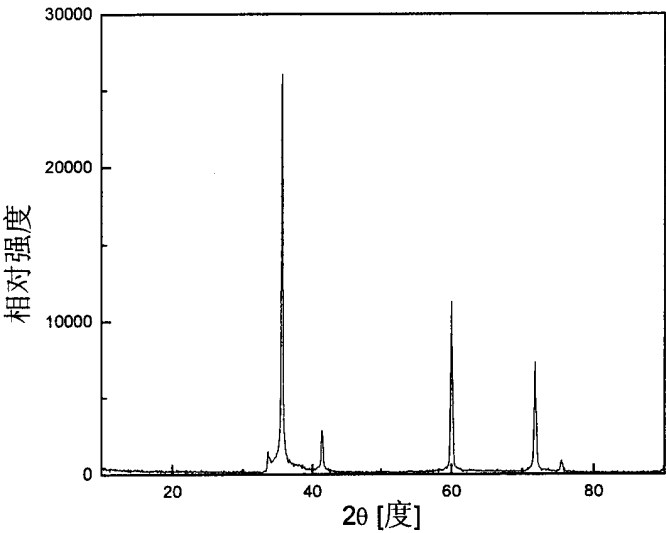


图 5

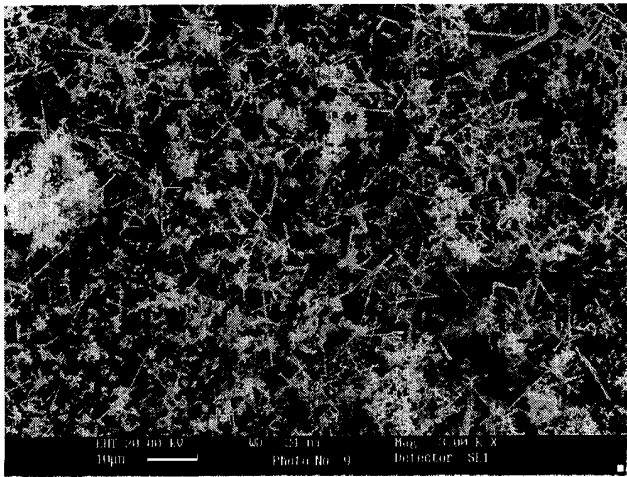


图 6

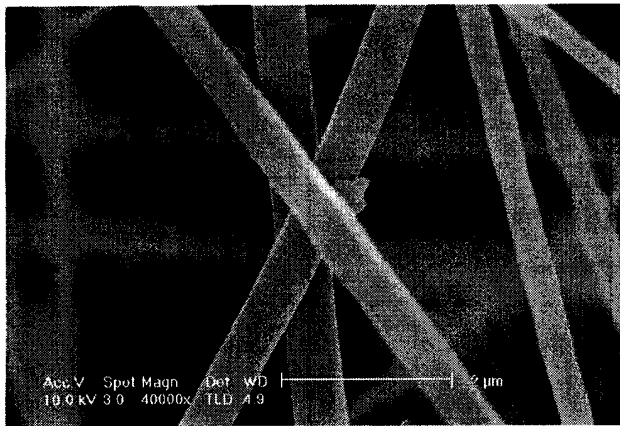


图 7

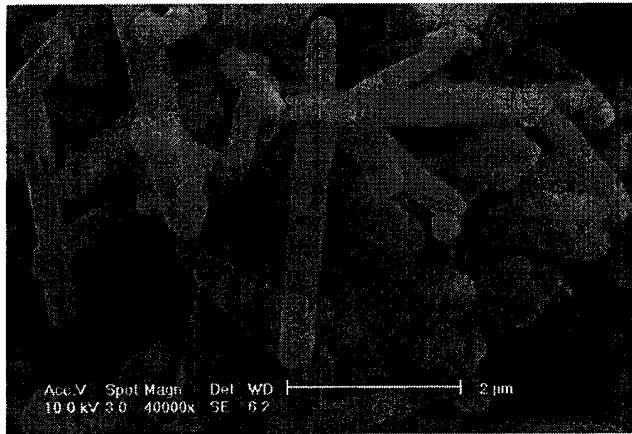


图 8

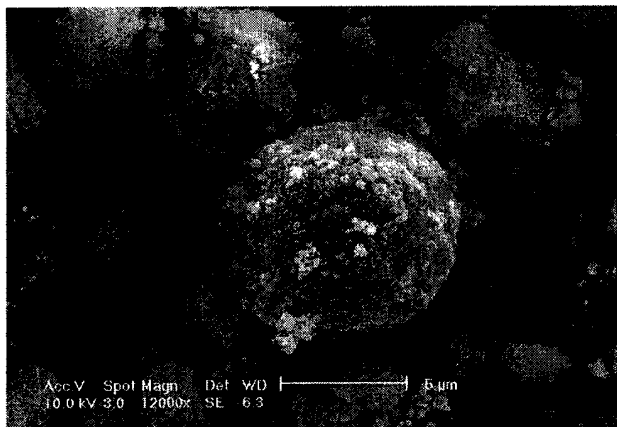


图 9

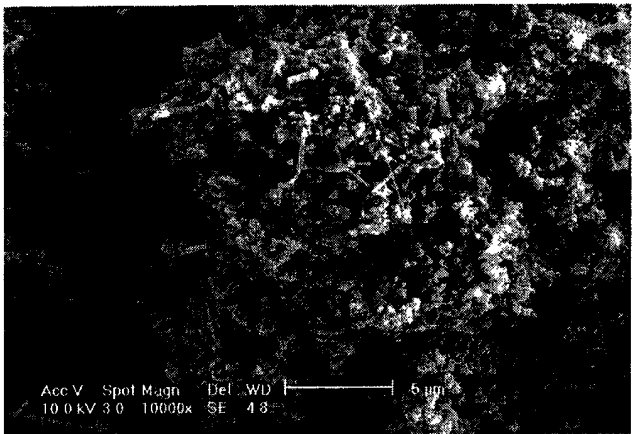


图 10

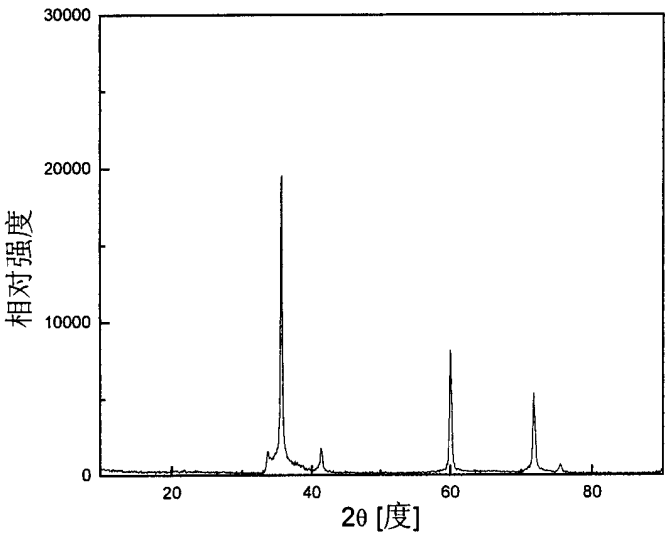


图 11

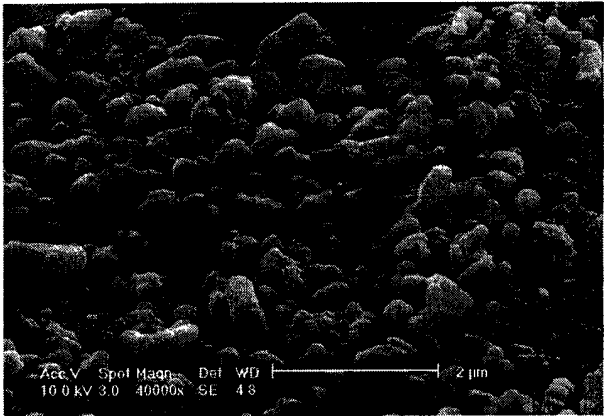


图 12