

SiC_w 生长的速率控制步骤的研究*

A Study on the Rate-determining Step of Growing SiC Whisker

王启宝 郭梦熊 韩敏芳 (中国矿业大学北京研究生部)

Wang Qibao Guo Mengxiong Han Minfang

(Beijing Graduate School, China University of Mining & Technology)

[摘要] 以稻壳为原料是合成 SiC_w 的一个重要方法,本文对 VLS 机理下 SiC_w 的生长速率控制步骤进行了研究,并以此研制了新的复合催化剂,提高了生成速率。结果表明,稻壳原料中 SiO₂ 与 C 在高温下生成 SiO 的反应不仅是生成 SiC_p,也是生成 SiC_w 的生长速率控制步骤。

关键词: SiC_w VLS 机理 速率控制步骤 复合催化剂

[Abstract] It is an important method that synthetic SiC whisker from rice hulls. In this paper, the rate-determining step of the SiC whisker grown by VLS process was studied, and a new composite catalyst that enhanced the reaction rate had been researched. It was found that the reaction generated SiO from SiO₂ and C in rice hulls with high temperature was not only the rate-determining step of generating SiC particle, but also SiC whisker.

Keywords: SiC whisker VLS process rate-determining step composite catalyst

1 前言

SiC_w 具有良好的热稳定性、抗氧化性和耐腐蚀性,其具有金刚石结晶结构,强度接近原子间结合力,作为金属基及陶瓷基复合材料的补强增韧剂,近几年得到了很大发展。

合成 SiC_w 的方法很多^[1],自 70 年代美国犹它大学 (Utah University) 的 Cutler 教授发明用稻壳合成 SiC_w^[2] 以来,应用“蒸气-液体-固相”即 VLS 法合成 SiC_w,是产业化生产 SiC_w 的一种重要方法。Milewski、Tanaka 等人^[3,4]对 VLS 法的机理及催化剂的选择均进行了研究,但对 SiC_w 的生长速率控制步骤的研究尚未有报导,这项研究对寻求合适的催化剂、提高反应速率和增加产量都有着重要意义。

2 试验设备及方法

SiC_w 的烧结设备为自行设计的间歇炉,功率为 12kV·A,炉膛体积为 φ300×300mm,该炉的额定温度为 2000℃,可进行温度自行控制。

试验采用酸处理碳化稻壳为原料,外加 SiO₂ 调整

原料中 SiO₂ 与 C 的比例,均匀加入催化剂,反应温度控制在 1600~1700℃,升温时间为 40min,通入 Ar 气作为保护性气体,炉压保持在微正压。

利用 H700 透射电镜观察统计 SiC_w 的含量、形貌及直径、长度。

3 试验结果及讨论

3.1 恒温时间与 SiC_w 的含量

恒温时间对 SiC_w 的含量影响很大 (表 1)。

表 1 恒温时间对 SiC_w 含量的影响

恒温时间 (min)	0	20	40	60	120
烧损率*, %	11.48	37.44	51.44	54.46	56.41
SiC _w 含量, %	7.45	8.49	27.99	32.93	36.78

* 烧损率是指原料在反应过程中烧失的百分比,是反应程度的一个指标。

从烧损率来看,恒温时间在 20min 以内反应最为激烈;恒温 40min 时,与恒温 120min 相比,反应进行了 90%。晶须在 20min 以内增加较少;在 20~40min 内,晶须的产率提高很快。恒温 40min 以后,晶须增加缓

* “863”计划资助项目

慢,这有两方面的原因,一是在 20min 以内反应以生成 SiC_p 为主,这是由于稻壳内部结构中的 SiO_2 与 C 紧密结合的位置优势,优先通过固-固反应机理生成了颗粒;另一方面,由于原料中央部位的反应料到达反应温度需要有一定时间的热传导,而在 1300~1550℃ 之间,缺乏晶须生长所必须的液相催化环境,所以优先生成 SiC_p ^[5];恒温 20~40min 时,稻壳内部结构中的 SiO_2 已经基本消耗,其结构中的剩余 C 与外源 SiO_2 在催化剂作用下,大部分反应生成 SiC_w 。

3.2 恒温时间与 SiC_w 长度

为了更好地了解 SiC_w 生长速率与恒温时间的关系,将不同反应时间下合成的 SiC_w 的长度分布制成图 1,由图看出:在反应的前 20min,大部分晶须的长度在 10μm 以内,以短晶须为主,但仍有部分晶长度达到 40~50μm。这说明,虽然随着恒温时间的增加,晶须的平均长度增加,但在相同条件下,晶须的长短相差较大,可见反应时间不是 SiC_w 生长的速率控制因素。

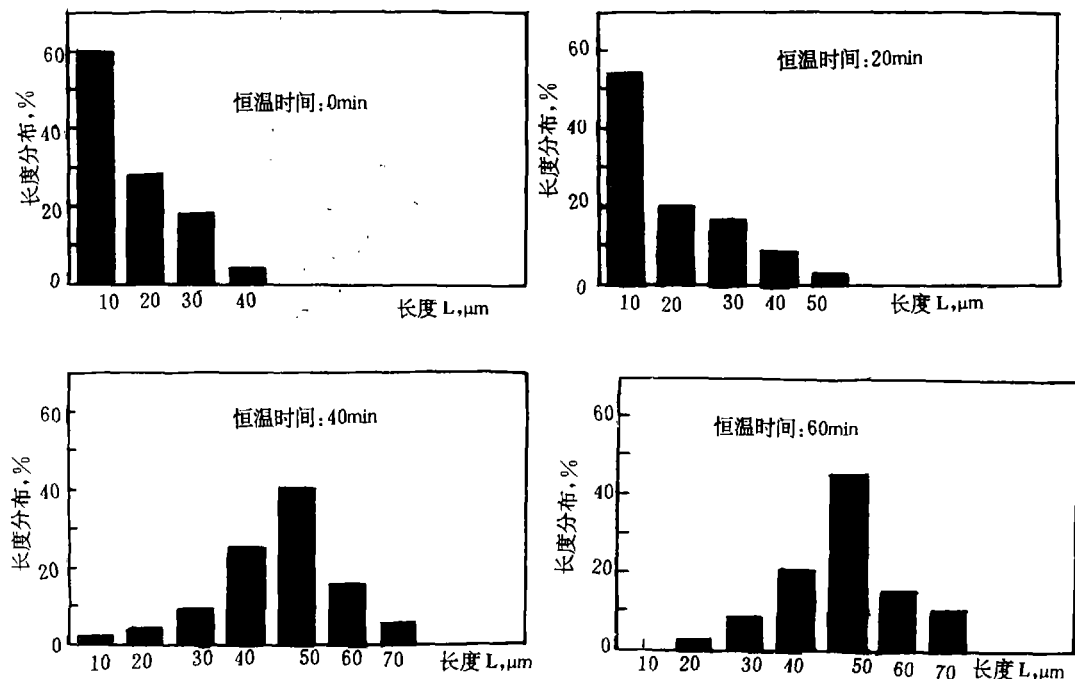


图 1 SiC_w 的长度分布与恒温时间的关系

4 机理研究

在此方法中, SiC_w 的生长是通过 VLS 机理生长而成,图 2 为 VLS 机理示意图。

稻壳合成 SiC_w 是 SiO_2 (固)-C(固)反应体系, SiC_w 多在稻壳间的空隙和稻壳本身的空隙中通过催化剂熔球进行生长,即 SiC 在液相催化剂中达到饱和析出,在 SiC 晶核的基础上长大,并定向生长为 SiC_w 。

稻壳合成 SiC 的反应中,可分为以下三个基元反应^[6]:



通过热力学计算表明,反应(1)的转折温度(即 $\Delta G^0 = 0$ 时的温度)为 1736℃,是最困难的一步。由于稻壳中 SiO_2 与 C 均为无定形态,分别比计算时所按的石英(SiO_2)和石墨(C)有更高的自由能,所以,实际反应温度要比计算值低 100~150℃。动力学研究也表明^[7],反应(1)是生成 SiC 的速率控制步骤。

以上是对 SiC 的生成而言,而对 SiC_w 的 VLS 机理来说,晶须的生长过程包括以下四个步骤^[8]:

(1) 气相 SiO 的生成及运输;

(2) 气液界面上的表面化学反应,即反应(2);

(3) 结构粒子 SiC 在液相催化剂中的扩散;

(4) 液固相界面上的表面反应,即 SiC 粒子进入固

相 SiC 晶格。

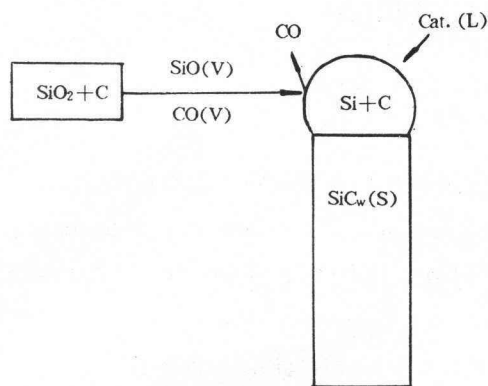


图2 SiC_w的VLS生长机理

在以上四个步骤中，(3)(4)同催化剂熔球的性质有关。在同一催化剂条件下，溶质(SiC)在熔体(催化剂液滴)中的扩散系数是相同的，而溶质进入固相SiC晶格的相变潜热也是相同的，所以，步骤(3)(4)不是SiC_w生长的速率控制步骤。对步骤(1)(2)而言，从前的热力学及动力学分析可知，SiO的生成是速率控制步骤，即SiC_w的长短与扩散剂晶须生长活性点(催化剂熔球)的SiO浓度有关，而SiO的量是由反应(1)控制的。反应时间较短时，由于SiO的生成量相对较少，而活性点多，造成晶须较短；局部由于催化剂较少而SiO的量相对较多，晶须就长；另外，增加催化剂用量，晶须变短^[5]，这就是活性点增加、SiO浓度相对降低的缘故。随着反应时间的增加，反应(1)不断进行，晶须逐渐增长，从图1可知：反应时间在20~40min时，晶须生长速率较快，烧结料中SiC_w的含量由8.49%上升到27.99%(表1)；而在40min以后，由于反应料减少，

生成的SiO浓度降低，SiC_w生长速率减慢。综上所述，SiO的生成速率相对于SiC_w的生长来说是滞后了，SiO的生成是SiC_w的生长速率控制步骤，催化剂是促使SiC粒子通过|ABCABC|立方密排，沿〈111〉方向生长成晶须。为此，可从速率控制步骤入手，研制新的催化剂，提高SiC_w的生长速率。

SiO₂在熔融状态下，随着温度的升高，离子动能增加，从而引起SiO₂晶格发生歪扭，随后逐步发生Si-O键的断裂，有利于反应(1)的进行，而加入少量碱性金属氧化物后，能显著降低SiO₂的熔点，提高SiO的生成速率。据此配出新型复合催化剂^[5]，并进行了对比试验，结果见图3。

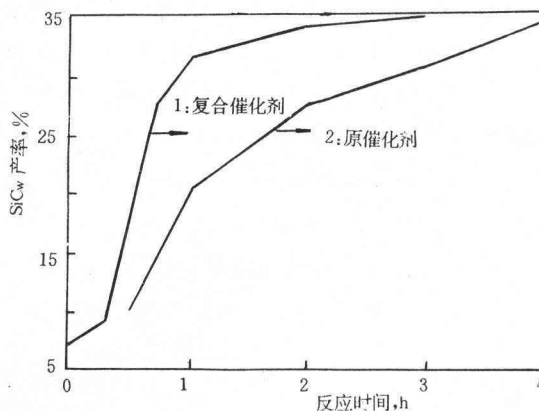


图3 催化剂与SiC_w的生长速率

从图中看出，碱金属氧化物的加入，并未降低SiC_w生成的选择性，但提高了SiC_w的生成速率，缩短了反应时间，从而也证明了SiO的生成步骤是SiC_w生长的速率控制步骤。

图4为复合催化剂条件下生长的SiC_w TEM照片。

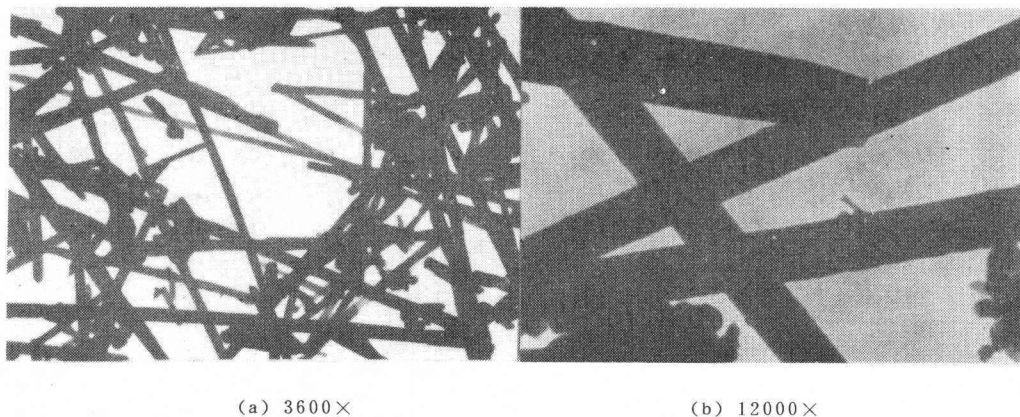


图4 复合催化剂合成的SiC_w TEM照片

(下转第27页)

速度降低,数量减少,造成了复合材料的时效硬化效果下降。

(2)与其他铝合金(锻铝、硬铝)比较,由于7475Al的过渡相与基体位错的相互作用不强,复合材料的时效过程有延缓的趋势,而复合材料的最大硬化温度则有所升高。

参考文献

- 1 Rack H J. Age hardening behavior of SiC whisker reinforced 6061 aluminum. In: Proceeding of ICCM-IV. ICCM-IV. London, July 1987, P2382
- 2 毕敬, 马宗义, 吕毓雄等. SiC_w/Al-Li 复合材料的热处理强化效应. 材料工程, 1993, (10): 9~11
- 3 Hadianfard M J, Mai Yiu-Wing, Healy J DC. Effect of Ceramic Reinforcement on the Ageing Behaviour of an Aluminium Alloy. J. Mater. Sci., 1993, Vol. 28: 3665~3669
- 4 Kim T G, Kim T H, Oh K H, et al. Suppression of θ'' Formation in the SiC Whisker-reinforced Al-4wt% Cu Composites. J. Mater. Sci., 1992, Vol. 27: 2599~2605
- 5 李义春, 邵文柱, 安希塘. Al₂O₃ 颗粒对 Al₂O₃/Al 复合材料时效析出的影响. 复合材料学报, 1993, Vol. 10 (1): 47
- 6 刘钧, 王德尊, 姚忠凯. SiC 晶须增强 LD2 铝复合材料的时效. 复合材料学报, 1992, V. 9 (4): 111~113
- 7 Hong S I, Gray G T. Microstructure and Microchemistry of an Al-Zn-Mg-Cu Alloy Matrix-20vol% SiC Composite. Acta. met-

- all. mater., 1992, Vol. 40 (12): 3299~3315
- 8 Srivatsan T S, Mattingly J. Influence of heat treatment on the tensile properties and fracture behaviour of an aluminium alloy-ceramic particle composite. J. Mater. Sci., 1993, Vol. 28: 611~620
- 9 Papazian J M. Effects of SiC whiskers and particles on precipitation in aluminum matrix composites. Metal. Trans., 1998, Vol. 19A (12): 2945~2953
- 10 Vogelsang M, Arsenault R J, Fisher R M. Metall. Trans., 1986, Vol. 17A: 379
- 11 Arsenault R J, Wang L, Feng C R. Acta. Mater., 1991, Vol. 39: 47
- 12 Arsenault R J. Metall. Mater. Sci. Eng., 1984, Vol. 64: 171
- 13 阎大京. 从 7475 铝合金的时效看 Al-Zn-Mg-Cu 系合金的强化. 材料工程, 1992, (2): 15~17
- 14 Christman T, Suresh S. Acta Metall., 1988, Vol. 36: 1691
- 15 Appendino P, et al. Mater. Sci. Engng., 1991, Vol. 135A: 325
- 16 Nieh T G, Karlak R F. Scripta metall., 1984, Vol. 18: 25
- 17 李义春, 曹利, 邵文柱等. SiC_w 颗粒对 SiCp/6061 复合材料时效析出的影响. 第 7 届全国复合材料会议论文集. NCCM VII. 大连, 1992, B-11
- 18 赵恂, 黄大瞰. SiC 晶须增强铝复合材料的热处理研究. 第 5 届全国复合材料会议论文集 (下册). NCCM V. 大连, 1988, P1272

* * * * *

(上接第 23 页)

从中看到,晶须的表面光洁,外形挺直,这说明在稳定的反应温度下,在 VLS 机理下 SiC_w 呈等径生长。通过晶型鉴定, SiC_w 为 β 型^[5]。

5 结论

(1)在 VLS 机理下,稻壳(含 SiO₂-C 体系)合成 SiC_w 的速率控制步骤是 SiO₂ 与 C 生成 SiO 的反应。

(2)复合催化剂明显提高 SiC_w 的生成速率,缩短了反应时间。

(3)在温度稳定的条件下, SiC_w 呈等径生长。

参考文献

- 1 A. R. Bunsell, R. B. Pipes. Fibre Reinforcement for Composite

Materials. Composite Materials Series, 2: 463

- 2 June Gunn Lee, Ivan B. Cutler. Formation of Silicon Carbide from Rice Hulls. Ceramic Bulletin, 1975, 54 (2): 195
- 3 J. V. Milewski, P. D. Gac, J. J. Petrovic and S. R. Skaggs. J. Mater. Sci., 1985, 20: 1160
- 4 Tanaka, Kobe. Method of Manufacturing Crystalline Carbide Employing Acid Pretreated Rice Hulls, U. S. Patent, 1986, No. 4, 591
- 5 王启宝. 稻壳合成 β -SiC 晶须催化作用的研究. 中国矿业大学北京研究生部博士学位论文, 1995, 31
- 6 梁训裕, 刘景林编译. 碳化硅耐火材料. 北京. 冶金工业出版社, 1981, 5: 109
- 7 汪耀祖, 郭梦熊. 稻壳 SiC 晶须的生长工艺及机理. 硅酸盐学报, 1993. 2, 21 (1): 22
- 8 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京科学出版社, 1984, 192