

## 添加剂对稻壳合成 SiC 的影响

郭伟, 孙建, 周杰, 孙海峰, 姚立春

(盐城工学院 材料工程学院, 江苏 盐城 224051)

**摘要:**以稻壳作为硅源和碳源,不同掺量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等作为添加剂,用碳热还原法在  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  条件下成功合成了 SiC。利用 XRD 分析了试样在烧成过程中的物相变化,用 SEM 观察了试样的显微结构。结果表明,当无添加剂时,稻壳在  $1\ 550\ ^\circ\text{C}$  下仅能形成少量 SiC,掺入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ ,均能促进 SiC 的形成。其中,掺 3.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  于  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  下烧成试样的 SiC 合成率最高,达到 89.12%。

**关键词:**稻壳; SiC;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 添加剂

**中图分类号:**TQ174 **文献标识码:**A **文章编号:**1671-5322(2012)01-0001-05

碳化硅(SiC)是典型强共价键材料,具有高强度、高硬、高热导、低膨胀、耐腐蚀等性质,广泛应用于军工、电子、航空航天、汽车等众多领域,高质量的 SiC 超细粉体是制造先进陶瓷和电子材料的重要原料,亦是价格昂贵的超精密研磨材料<sup>[1]</sup>。传统 SiC 制备方法是以前石英砂和碳为主要原料,在  $2\ 000\ ^\circ\text{C}$  以上反应后经破碎、磨细等多道工序,最终得到 SiC 粉体,但存在着烧成温度高、耗能大、产品杂质多、污染大、难以得到高纯微细粒径 SiC 等缺点<sup>[2]</sup>,为了降低烧成温度,可用溶胶-凝胶法等合成 SiC,但该方法所用的有机原材料价格昂贵,合成过程也较复杂<sup>[3-6]</sup>。因此寻求新的源物质合成 SiC 的方法与途径一直受到人们的关注。稻壳的元素组成主要为 C、O、H 和 Si,杂质含量较低,这为稻壳制备硅碳质材料提供了极其有益的条件。20 世纪 70 年代美国 Utah 大学的 Cutler 教授首先进行了用稻壳为原料制备 SiC 的研究<sup>[7-9]</sup>,中国矿业大学随后亦开展了相近的研究<sup>[10]</sup>,稻壳在  $1\ 650\ ^\circ\text{C}$  高温下,经复合催化剂作用生成含 SiC 的烧结块,经球磨后得到 SiC 微粉。刘景林<sup>[11]</sup>的研究表明在  $1\ 500\ ^\circ\text{C}$  以上时,碳化硅的合成率达到 48.31%。长期以来,提高 SiC 的合成率一直是人们努力的研究方向,而  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  等添加剂能促进陶瓷材料烧结料

烧结过程<sup>[12-15]</sup>。本文拟研究添加剂种类和掺量对合成 SiC 的影响,探索添加剂用于制备 SiC 的最佳工艺参数,以期为稻壳高产率制备碳化硅微粉积累基础。

### 1 原材料及实验方法

将稻壳用体积浓度为 10% 的稀盐酸煮沸 4 h,以去除其无机杂质,接着用蒸馏水洗净、烘干,一部分稻壳用行星磨粉磨 1 h 制备成稻壳粉,其粒度组成见图 1。

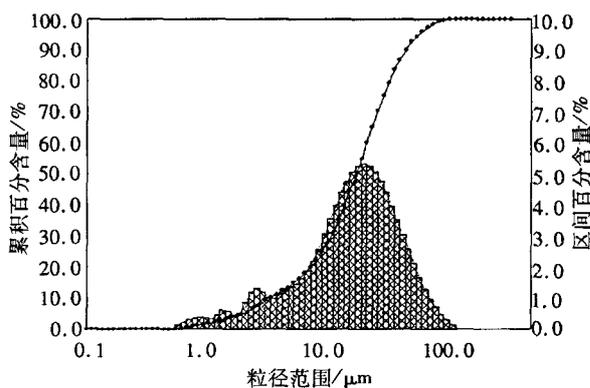


图 1 粉磨 1 h 稻壳粉的粒度组成

Fig. 1 The particle size distribution of rice husk powder ground 1 h

收稿日期:2012-01-14

基金项目:江苏省科技厅自然科学基金项目(BK2009671);江苏省新型环保重点实验室开放基金项目(AE201012)

作者简介:郭伟(1970-),女,江苏盐城人,教授,博士,主要研究方向为生态环境材料。

该稻壳粉的中位径为 17.31 μm,用作为碳源;另一部分稻壳在 540 ℃下热解,制得高活性的 SiO<sub>2</sub>,其质量含量为 99.0%。实验所用的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 均为分析纯。

将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 在 900 ℃下焙烧 1 h,以去除其吸附水,按不同比例分别外掺在稻壳粉中。其中 SiO<sub>2</sub> 由 540 ℃下热解制得的高活性 SiO<sub>2</sub> 和作为碳源加入的稻壳粉两部分组成,经测定,稻壳粉中的 SiO<sub>2</sub> 为 16.1%,C 含量为 38.3%。将称量好的稻壳粉、高活性的 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub> 在行星磨混合 1 h,在所得粉体中加入适量的 5% PVA 溶液混匀、造粒后,以 20 MPa 的压力成型、干燥,于高温炉内在设定的温度下保温 5 h,随炉冷却得到烧成试样。

用日本理学 D/Max-rB 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)测定试样的矿物成分,工作条件为:CuKα 线,管电压 40 kV,管电流 100 mA。日本电子公司的 JSM-5900 型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察试样的形貌。用 NiKon 金相 ME-600 激光粒度分析仪测试样粒度。SiC 合成率测定:烧成试样是含有 C、SiC、SiO<sub>2</sub> 和少量铁的化合物的混合物。必须除去其他杂质才能得到 SiC 粉末。试样中 SiC 合成率的测定方法如下:取约 2 g 磨细试样置于质量为 M<sub>1</sub> 的坩埚中,在 750 ℃下灼烧 3.5 h,待炉冷却后放入干燥器中冷却至室温。将坩埚中全部试样倒入烧杯中,加入 20 mL 浓度为 10% 的稀盐酸,煮沸 5~10 min 后过滤,将滤纸及不溶物放入小坩埚中在 750 ℃下灼烧 1 h。冷却后称重,记为 M<sub>2</sub>。接着将坩埚中将剩余物倒入塑料烧杯中,加入 10~20 mL 浓度为 20% 的氢氟酸,水浴加热 2 h 后过滤,将滤纸及不溶物放入小坩埚中于 750 ℃下灼烧 1 h。冷却后称重,记为 M<sub>3</sub>。

$$n_{SiC} = (M_3 - M_1) / 40 \text{ mol}$$

$$n_{SiO_2} = (M_2 - M_3) / 60 \text{ mol}$$

$$SiC \text{ 合成率} = n_{SiC} / (n_{SiC} + n_{SiO_2}) \times 100\% = (3M_3 - 3M_1) / (M_3 + 2M_2 - 3M_1) \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 原状稻壳的组成及形貌

稻壳是由外颖、内颖、护颖与小穗轴等几部分组成,外颖顶部之外长有鬃毛状的芒。稻壳呈薄壳状,由一些粗糙的厚壁细胞组成,其厚度一般为 24~30 μm。稻壳内外颖构成极为相似,其主要

结构可分为 4 层:(1)外表皮层;(2)中表皮纤维细胞层;(3)海绵状细胞层;(4)内表皮层等。稻壳的外表层已木质化,而内部及内表面层未木质化。从稻壳的外表皮层到内表皮层, SiO<sub>2</sub> 以一定结构排列,其含量逐渐递减。图 2 为稻壳由内表面至外表面的截面电镜照片。用 X-射线能谱仪对该截面的外表层区、中部、内表层微区进行元素分析,发现从外表面至内表面, Si 元素含量逐渐下降,在内表层靠近内表面附近, Si 元素含量近乎为 0。这表明了 Si 在稻壳截面上存在着不均匀性。由图 2 可见,稻壳中 Si 与 C 的分布不均匀,若在稻壳合成 SiC 时加入少量熔剂性物质,使其在高温时产生少量液相,可望促进 Si 与 C 的相互扩散,从而提高 SiC 的合成率。

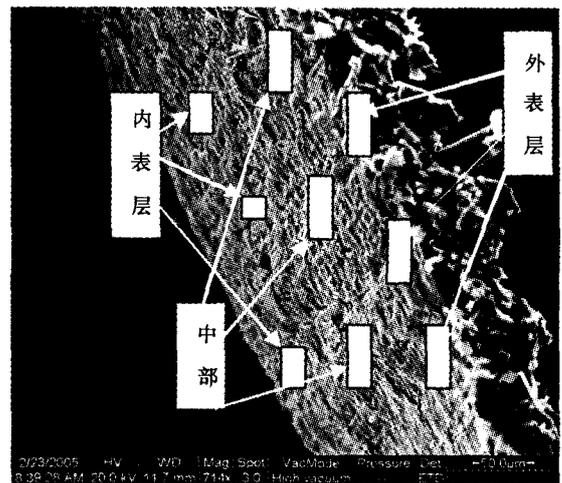


图 2 稻壳截面的 SEM 图和 Si 元素分布  
Fig. 2 SEM photographs of rice husk section and Si element distribution

### 2.2 不同添加剂及掺量对 SiC 合成率的影响

在稻壳粉中加入不同种类及掺量的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>,成型烘干后,在 1 500 ℃下保温 5 h,测定其烧成试样的 SiC 合成率,结果见表 1。

表 1 不同种类及掺量的添加剂对 SiC 合成率的影响  
Table 1 Effect of various additives and its content on SiC product rate %

试样编号	A <sub>0</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3.5</sub>	A <sub>4</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
添加剂	/	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>
掺量	0	2	3.5	4	2	2	3
SiC 合成率	0	59.07	89.12	74.46	42.83	47.54	50.82

由表 1 中,不掺添加剂的参比样 A<sub>0</sub>(未掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,记为 A<sub>0</sub>,下同)在 1 500 ℃下保温 5 h 时未能合成 SiC;在掺量同为 2% 的条件下,掺入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的试样 A<sub>2</sub>,高于掺入 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的试样 B<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>;Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺量对试样 SiC 合成率也有较大影响,试样 A<sub>3.5</sub> 的 SiC 合成率最高,为 89.12%。资料查阅表明,这也是迄今为止稻壳合成 SiC 中 SiC 合成率最高的。

2.3 掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样的 SiC 形成过程

A<sub>0</sub> 及掺加 3.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 试样(掺 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5%,记为 A<sub>3.5</sub>,下同)在 1 400 ℃、1 450 ℃、1 500 ℃、1 550 ℃、1 580 ℃煅烧后的 XRD 图见图 3a 和 b。

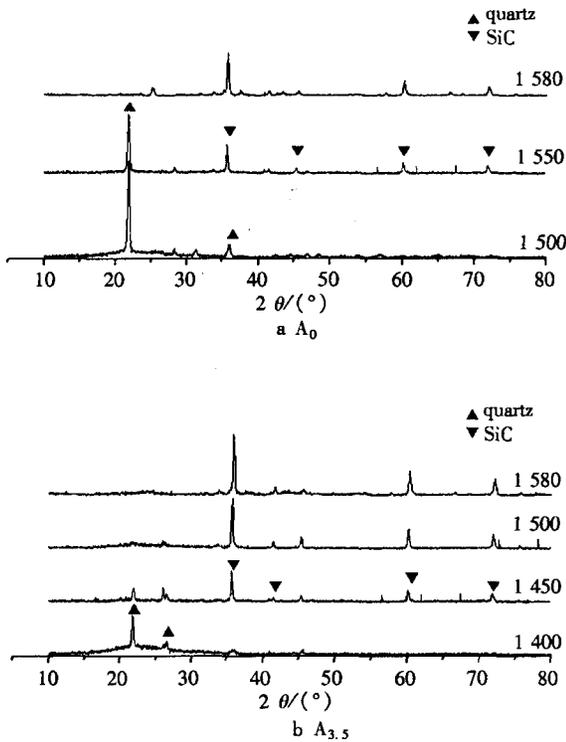


图 3 不同温度下煅烧试样的 XRD 图  
Fig. 3 XRD patterns of sintered samples at different temperature

由图 3a 可以看出,参比样 A<sub>0</sub> 在 1 500 ℃下煅烧时有较强的鳞石英和少量方石英峰,在 2 θ 为 21°~23° 范围内存在弥散峰,这些表明此时试样中的部分 SiO<sub>2</sub> 以无定形式存在,反映出由稻壳和稻壳灰带来的 SiO<sub>2</sub> 呈高反应活性状态。温度升高到 1 550 ℃时,鳞石英和方石英的衍射峰强度下降,同时出现了 SiC 的衍射峰,说明 SiC 晶体已经形成。继续升高温度到 1 580 ℃,SiC 各衍射峰强度不断增加,石英的衍射峰强度继续下降,

在该图中,仍有可见的石英衍射峰,这说明了在该温度下 SiC 仍未完全形成。

掺加 A<sub>3.5</sub> 在不同温度下煅烧后的 XRD 谱如图 3b 所示。在 1 400 ℃时,在 2 θ 为 21°~23° 范围内有明显的弥散峰,还有石英的衍射峰。1 450 ℃时,试样中出现了明显的 SiC 衍射峰,反映出 SiC 在该温度下已开始形成。在 1 500 ℃时,出现了较强的 SiC 衍射峰,反映出 SiC 在该温度下已大量形成,石英的衍射峰基本消失。

A<sub>3.5</sub> 试样中 SiC 的衍射峰随温度的升高而不断增强,石英的衍射峰强度不断减弱。至 1 580 ℃时,试样中 SiC 衍射峰的强度增至最大,石英的衍射峰完全消失,可以认为此时 SiC 已完全形成。

2.4 掺不同掺量 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 烧结样的 XRD 分析

A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>3.5</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> 试样分别是在稻壳粉中掺加 0%、2%、3%、3.5%、4%、5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,经过混合、成型、烘干、掩埋,在 1 500 ℃烧成并保温 5 h,其 XRD 如图 4a,图 4b、c、d 为 A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>3.5</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> 试样 33°~55°、45°~68°、70°~80° 的 XRD 图。

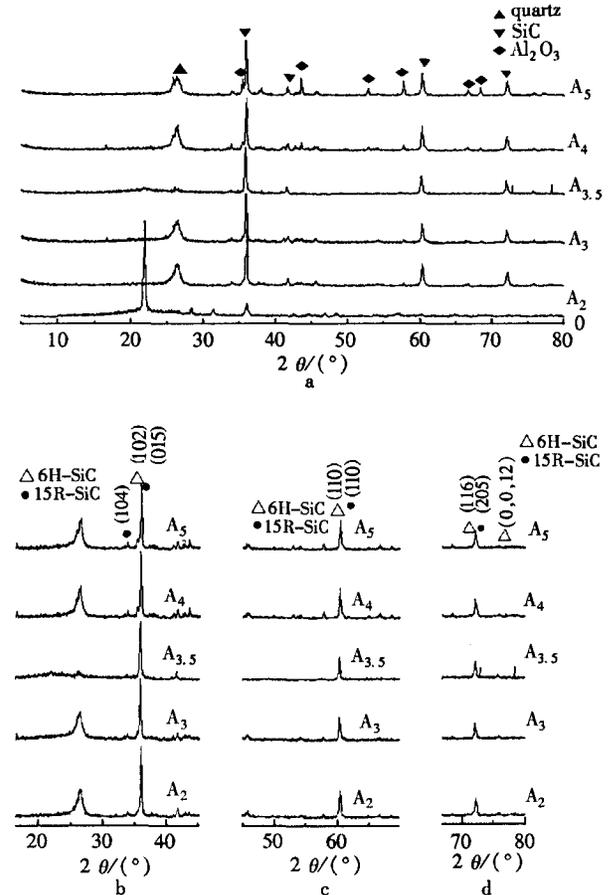
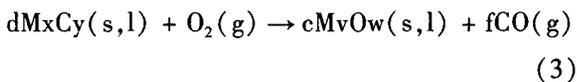
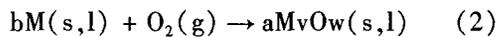
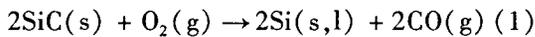


图 4 A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>3.5</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> 试样的 XRD 图  
Fig. 4 XRD pattern for A<sub>0</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>3.5</sub>、A<sub>4</sub>、A<sub>5</sub> samples

从图 4a 可见,  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_{3.5}$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  试样在  $36^\circ$ 、 $42^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $72^\circ$ 附近都出现了 SiC 的衍射峰,说明掺加 2% ~ 5%  $Al_2O_3$  在 1 500  $^\circ C$  的温度下均能够形成 SiC。但是,  $A_0$  试样中几乎见不到 SiC 的衍射峰,图中有明显的  $\alpha$ -方石英衍射峰,说明稻壳中的  $SiO_2$  大量存在。从图 4b、c、d 可以看出,  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_{3.5}$ 、 $A_4$ 、 $A_5$  试样均在  $2\theta$  为  $34.30^\circ$ 、 $35.81^\circ$ 、 $60.22^\circ$ 、 $72.07^\circ$ 附近出现了 15R-SiC 的衍射峰,分别对应(104)、(015)、(110)、(205)晶面; $35.78^\circ$ 、 $60.22^\circ$ 、 $72.03^\circ$ 、 $75.78^\circ$ 附近出现 6H-SiC 的衍射峰,分别对应(102)、(110)、(116)、(0,0,12)晶面。这与 1 550  $^\circ C$ 、1 580  $^\circ C$   $A_0$  煅烧试样中(见图 3a)显示形成了  $\beta$ -SiC,并且  $A_0$  中有  $\alpha$ -方石英的衍射峰,说明 1 550  $^\circ C$ 、1 580  $^\circ C$  稻壳中的  $SiO_2$  没有完全反应。这证明掺加  $Al_2O_3$  促进了 SiC 的形成和晶型转变(15R-SiC 和 6H-SiC 是  $\alpha$ -SiC 常见的多型体)。添加  $Al_2O_3$  促进烧结的机理为: $Al_2O_3$  本身在高温时呈现液相而得以在常压条件下进行烧结<sup>[16]</sup>。在高温情况下,金属氧化物(MvOw)的添加会引起 SiC 陶瓷的氧化。



式(2)、式(3)即为金属和金属碳化物的氧化方程。为了避免金属氧化物分解 SiC,必须有式(1)的反应自由能  $G1^\circ$  分别大于式(2)的反应自由能  $G2^\circ$  和式(3)的反应自由能  $G3^\circ$ 。在试验烧成温度范围,金属氧化物  $Al_2O_3$  能够满足要求<sup>[17]</sup>。

从  $A_2$  试样的 XRD 图中,还可以看出没有  $\beta$ -SiC 的衍射峰,在 1 500  $^\circ C$  的低温下, $\beta$ -SiC 全部转化为  $\alpha$ -SiC(15R-SiC 和 6H-SiC 是  $\alpha$ -SiC 常见的多型体),可能是因为掺加 2%  $Al_2O_3$  降低了烧成温度,促进烧结。

从  $A_3$  试样的 XRD 图中,除了 6H、15R 晶型外,还可观察到  $35.78^\circ$ 、 $41.53^\circ$ 、 $60.11^\circ$ 、 $71.89^\circ$  为  $\beta$ -SiC 的衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面; $35.74^\circ$ 、 $41.50^\circ$ 、 $60.11^\circ$  为 51R-SiC 的衍射峰,分别对应(0,0,51)、(1,0,34)、(0,1,68)晶面。与  $A_2$  试样相比,新形成一种  $\alpha$ -SiC 的晶型。

$A_{3.5}$  试样的 XRD 图与  $A_3$  试样相比,SiC 的衍射峰强度略高。

在  $A_4$  试样的 XRD 图中,可以观察到  $16.56^\circ$ 、 $26.09^\circ$ 、 $26.38^\circ$ 、 $35.40^\circ$ 、 $40.99^\circ$ 、 $42.71^\circ$  出现了莫来石( $Al_6Si_2O_{13}$ )的特征峰。表明掺加的  $Al_2O_3$  已经过量,与稻壳中的  $SiO_2$  反应生成了莫来石, SiC 的形成减少。

在  $A_5$  试样的 XRD 图中, $Al_2O_3$  的衍射峰在  $35.27^\circ$ 、 $37.90^\circ$ 、 $43.48^\circ$ 、 $52.67^\circ$ 、 $66.64^\circ$ 、 $68.33^\circ$ , 分别对应(104)、(110)、(113)、(024)、(214)、(300)晶面,说明掺加的  $Al_2O_3$  过量。

总之,由 XRD 图谱  $A_0$  的 SiC 衍射峰是所有试样中最低的,这与 2.2 节  $A_0$  合成率为 0 相一致,掺入不同含量的  $Al_2O_3$  作为添加剂时,均能促进 SiC 的合成。其中 3.5%  $Al_2O_3$  最促进 SiC 的形成,并且可能有  $\alpha$ -SiC 形成。

### 2.5 SEM 分析

$A_0$  及  $A_{3.5}$  在 1 500  $^\circ C$  煅烧后的 SEM 图见图 5。

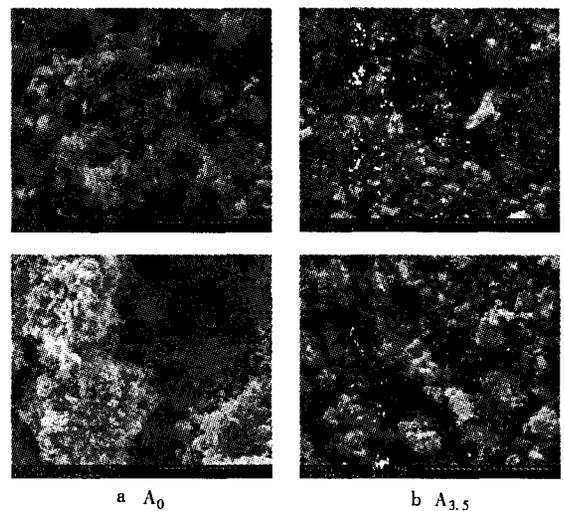


图 5 掺与不掺  $Al_2O_3$  试样的 SEM 图

Fig.5 SEM photographs of sintered samples  $A_0, A_{3.5}$ : Sample added 0%, 3.5 %  $Al_2O_3$  respectively

从图 5 中可以看出,烧成试样的组织均比较疏松,颗粒尺寸大多数为微米级,粉体有一定的团聚现象,说明 SiC 的形成是围绕碳颗粒周围产生。 $A_{3.5}$  试样与  $A_0$  试样相比,孔隙明显减少,说明添加剂  $Al_2O_3$  在反应过程中液相含量增加,促进烧成。这与之前的分析相吻合。

### 3 结论

以稻壳作为硅源和碳源,掺入不同掺量的  $Al_2O_3$ 、稀土氧化物等作为添加剂,用碳热还原法

在 1 500 °C 条件下成功合成了 SiC。

(1) 添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  均能促进 SiC 的合成。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  促进 SiC 合成的效果最好,其中掺 3.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 500 °C 下烧成试样  $A_{3.5}$  的 SiC 合成率最高,达到 89.12%。

### 参考文献:

- [1] 何恩广,陈德良,张雅杰. 新型 SiC 材料及其应用[J]. 化工新型材料,2000,28(4):3-5.
- [2] 张念东. 碳化硅磨料工艺学[M]. 北京:机械工业出版社,1982.
- [3] Koc R, Glatzmaire G. Conversion of Raw Rice Husks to Sic by Pyrolysis in Nitrogen Atmosphere[J]. J. Mater. Sci, 2001,36(5):995-999.
- [4] 张洪涛,徐重阳. Sol-Gel 法制备纳米碳化硅粉体的研究[J]. 功能材料,2000,31(4):366-368.
- [5] 潘顺龙,杨岩峰,张敬杰,等. 沉淀-喷雾干燥法制备纳米晶碳化硅粉体[J]. 无机材料学报,2006,21(6):1319-1324.
- [6] 万隆. 溶胶-凝胶碳热还原法制备碳化硅超细粉末的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2001,126(6):44-46.
- [7] Cutler I B. Production of SiC from rice hulls[P]. Usapatent :3754076,19732082211.
- [8] Krishnarao R V, Mahajan Y R. Formation of SiC whiskers from raw rice husks in argon atmosphere[J]. Ceramics International,1996,22(5):3532-3581.
- [9] Nair N G. Synthesis of silicon carbide whiskers from ricehusk and coconut shell[J]. Metal Powder Report,1999,54(3):392-421.
- [10] 王启宝,郭梦熊,徐桦. 稻壳制备 SiC 晶须及其  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷复合材料的应用[J]. 现代技术陶瓷,1997,74(4):13-16.
- [11] 刘景林. 在大型太阳炉中用稻壳制取的碳化硅材料[J]. Foreign Refractories,2006,31(1):22-23.
- [12] 揭晓华,程秀,蔡莲淑,等. 稀土对 SiC 纳米粉体机械合金化形成的影响[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(1):55-58.
- [13] 俞康泰. 陶瓷添加剂应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
- [14] 黄智恒,贾德昌,杨治华,等. 碳化硅陶瓷的活化烧结与烧结助剂[J]. 材料科学与工艺,2004,12(1):103-107.
- [15] 罗三峰,王周福,王玺堂,等. 稀土氧化物对碳化硅形成的影响[J]. 稀有金属材料与工程,2007,36(1):312-314.
- [16] 仓田正也. 新型非金属材料进展[M]. 姜作义,马立,译. 北京:新时代出版社,1987.
- [17] 黄智恒,贾德昌,杨治华,等. 碳化硅陶瓷的活化烧结与烧结助剂[J]. 材料科学与工艺,2004,12(1):103-107.

## Effect of Admixtures on Synthesis of Silicon Carbide

GUO Wei, SUN Jian, ZHOU Jie, SUN Hai-feng, YAO Li-chun

(Department of Material Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng Jiangsu 224051, China)

**Abstract:** SiC was prepared at 1 500 °C by carbothermic reaction using the rice husk as silica source and carbon source, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  as additives. The mineral phase changes during sintering were analyzed by X-ray diffraction (XRD), then the microstructures of the sintered samples were observed by scanning electronic microscopy (SEM). The results showed that the  $\text{SiO}_2$  and C in rice husk could react to form a little of SiC at 1 550 °C, and doped  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  additives all can promote the formation of SiC of samples. Among several additives, the SiC product rate of the sample doped 3.5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is up to 89.12%.

**Keywords:** rice husk; SiC;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; additives

(责任编辑:沈建新)