

[文章编号] 1004- 0609(2000) 04- 0560- 04

亚微米 SiC 粉体的氧化过程^①

李小斌¹, 周秋生¹, 刘业翔¹, 熊 翔², 郝 杰³

(1. 中南工业大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083; 2. 中南工业大学 粉末冶金研究所, 长沙 410083;
3. 中国长城铝业公司 氧化铝厂, 郑州 450041)

[摘 要] 从热力学和动力学角度研究了亚微米级 SiC 粉体的氧化过程, 结果表明: 当温度低于 800 ℃, 亚微米级的 SiC 粉体很难在空气中氧化; 但在较高温度下(900~ 1 200 ℃) 极易氧化, 且服从抛物线速度方程, 受氧气通过 SiO₂ 氧化膜的内扩散控制, 反应的平均表观活化能为 143.4 kJ/mol。

[关键词] 亚微米级 SiC 粉体; 氧化; 热力学; 动力学

[中图分类号] TB321

[文献标识码] A

SiC 是常用的工业材料, 由于它能和空气中的氧气发生一系列反应, 且其反应自由能的变化在很大温度范围内均为负值, 因而在热力学上不稳定; 但它在空气中氧化时, 由于表面生成一层非常致密的 SiO₂ 保护薄膜, 阻止了与氧气的进一步反应, 从而在动力学上具有一定的稳定性。

然而, 当 SiC 元件被加热到较高温度, 其氧化问题就不容忽视了。高温氧化在很大程度上限制了 SiC 的生产和使用寿命。国外许多研究认为, SiC 在低温、短时间内氧化时, 表面生成无定型的 SiO₂ 薄层; 在高温下长时间氧化时生成结晶良好的方石英。但是, 由于使用的实验原料和研究的实验温度不同, 得出了许多不同的假设和结论^[1~ 3]; 实验得出不同的反应活化能, 也从 114 kJ/mol 变化到 498 kJ/mol; 对亚微米级 SiC 粉体的氧化过程, 则至今没有进行过系统的研究。考虑到亚微米、甚至纳米级 SiC 粉体在当前许多领域中应用非常广泛, 特别是在颗粒增强的纳米陶瓷材料中有着广泛的应用, 因而很有必要对其进行研究, 本文的工作也是 Al₂O₃/莫来石/SiC 纳米陶瓷材料研究的一部分。

1 热力学分析

SiC 的氧化过程之所以复杂, 是因为组成它的两种元素都可以与氧元素反应分别形成两种不同的氧化物, 即 CO 或 CO₂ 和 SiO 或 SiO₂。由热力学数据可以计算出 SiC 与 O₂ 可能发生的反应的 Gibbs 自由能随温度的变化, 如表 1 所示。实际上以上这

些反应产物还可以进一步与氧气发生反应, 因而可能存在的反应至少有 20 多个。由表 1 可知, 从常温到 1 000 ℃以上的高温, Gibbs 自由能的变化值均为负数, 说明反应可以自发进行。对表 1 中的反应式 1 来说, 其 ΔG_T 随温度的变化曲线如图 1 所示, ΔG_T 与温度 T 呈直线关系。

表 1 SiC 与 O₂ 可能发生的反应的 Gibbs 自由能

Table 1 Values of Gibbs free energy for possible reactions between SiC and O₂

Reaction	$\Delta G_T / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
	298.15 K	1 300.15 K
1 $\text{SiC}_{(\text{s})} + 2\text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{2(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{s})}$	- 1 168.17	- 801.23
2 $\text{SiC}_{(\text{s})} + (3/2)\text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{2(\text{s})} + \text{CO}_{(\text{s})}$	- 910.86	- 783.24
3 $\text{SiC}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{2(\text{s})} + \text{C}_{(\text{s})}$	- 773.62	- 505.00
4 $\text{SiC}_{(\text{s})} + (3/2)\text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$	- 460.66	- 604.59
5 $\text{SiC}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{(\text{g})} + \text{CO}_{(\text{g})}$	- 203.34	- 486.59
6 $\text{SiC}_{(\text{s})} + (1/2)\text{O}_{2(\text{g})} = \text{SiO}_{(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	- 66.11	- 208.36
7 $\text{SiC}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} = \text{Si}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})}$	- 342.67	- 152.72
8 $\text{SiC}_{(\text{s})} + (1/2)\text{O}_{2(\text{g})} = \text{Si}_{(\text{s})} + \text{CO}_{(\text{g})}$	- 85.35	- 243.93

2 实验原料及方法

实验用的亚微米级 SiC 粉为无锡砂轮厂提供的绿色 SiC, 纯度大于 95%, 含 Fe₂O₃ 和游离碳等杂质。考虑到杂质对氧化过程的显著影响, 实验前对原料进行了纯化处理, 具体处理过程为: 首先将亚微米级绿色 SiC 在电阻炉中加热到 900 ℃, 保温约 5 min, 除去其中的游离碳; 然后依次用浓 HNO₃,

① [收稿日期] 1999- 09- 05; [修订日期] 1999- 11- 17

[作者简介] 李小斌(1962-), 男, 教授。

H₂SO₄ 和 HF 处理, 除去表面生成的 SiO₂ 及其它的杂质。处理后 SiC 纯度大于 99.5%。图 2 中 X 射线衍射结果表明, 该 SiC 属 α -SiC。用日本 Seishi SKC-2000 粒度分布仪测得其粒度分布如图 3 所示, 平均粒径 0.95 μm , 比表面积为 3.41 m^2/g 。

实验在自制的石英玻璃仪器中进行, 纯化处理后的亚微米级 SiC 粉体在 100 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱中干燥

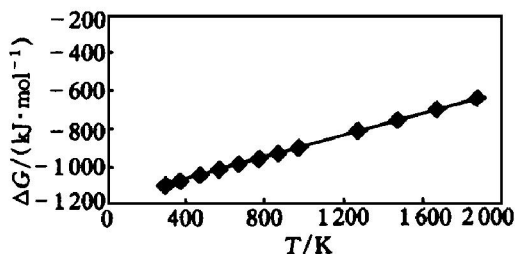


图 1 Gibbs 自由能随温度的变化曲线

Fig. 1 Curves of Gibbs free energy vs temperature

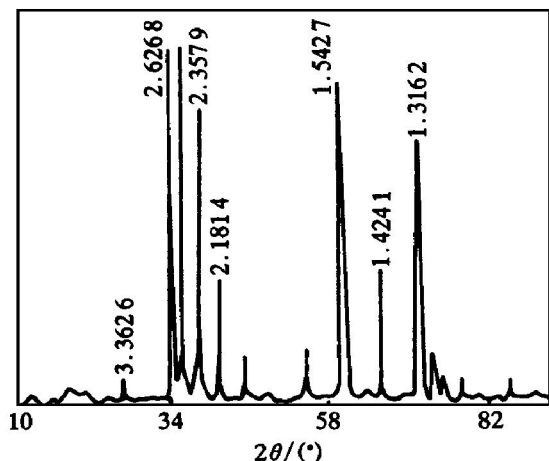


图 2 亚微米 SiC 粉体的 X-ray 衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of sub-micrometer size SiC powder

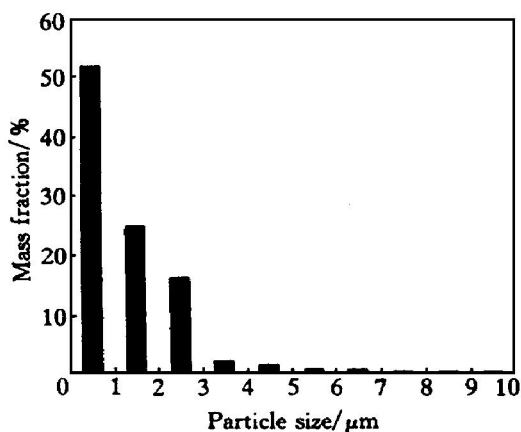


图 3 亚微米 SiC 粉体粒度分布

Fig. 3 Distribution of sub-micrometer size SiC powder

数小时, 然后加入反应器中进行氧化实验。SiC 氧化程度通过 TC-436 型氮氧分析仪测得的氧化后粉体中的含氧量来计算, SiC 氧化反应后质量增量百分数由氧化程度计算得出。

3 结果及讨论

3.1 较低温度下的氧化

从图 4 中可以看出, 在自然流动的空气中, SiC 的氧化程度很小, 当温度达到 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 氧化 2 h 后, 粉末样品中氧的质量分数仅为 2.18%, 氧化程度为 2.76%。说明在低温下 SiC 表面氧化生成了一层致密的 SiO₂ 保护薄膜, 严重地阻碍了 SiC 与氧气的进一步反应, 具有良好的抗氧化性能, 与文献 [4~ 8] 中对单晶 SiC 和片晶 SiC 及烧结 SiC 的研究结果基本吻合。

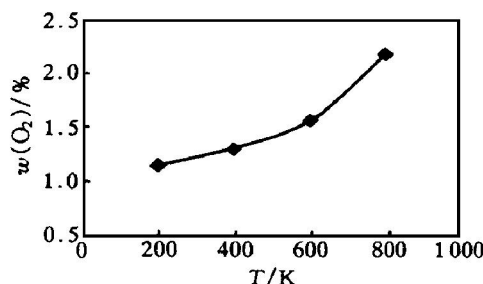


图 4 SiC 在空气中氧化后粉体中氧的质量分数与温度的关系

Fig. 4 Curves of oxygen in SiC powder vs temperature after SiC oxidized in air

3.2 高温下亚微米 SiC 粉体的氧化及其动力学

表 2 为 SiC 在氧气中氧化时, 不同温度与氧化时间下测得的粉体中氧元素质量百分含量。若 SiC 粉体氧化后氧化产物为 SiO₂ 和 CO₂, 则由化学反应很容易推出氧元素含量与氧化程度之间的关系式, 即氧化程度为 $G(\%) = 100 \times w(\text{O}) / (80 - 0.5 \times w(\text{O}))$, 然后由氧化程度便可求出质量增量百分数。图 5 是亚微米 SiC 粉体于 900~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 在氧气中氧化时, 氧化后粉体质量增量百分数随温度和时间变化情况。从图 5 可知, 氧化速度与氧化时间的关系服从抛物线规律。以各温度下的速度常数的对数值 $\lg K_p$ 与绝对温度的倒数 $1/T$ 作图, 如图 6 示, 基本符合直线关系。在温度为 1373.15 K 和 1473.15 K 时, 直线斜率有些改变, 可能因为亚微米 SiC 粉体比表面积大, 发生轻微烧结, 表面形成熔融状态的玻璃相, 提高了氧气的传质速度, 从而加快了氧化反应的速度。实验证明, 采用流态化氧

表 2 不同温度和时间下氧化的 SiC 粉体中
氧的质量百分含量

Table 2 Oxygen mass fraction in SiC powder
after oxidized at different temperature (%)

Temperature/ K	Oxygen percent in SiC powder oxidized at different time			
	3 min	10 min	15 min	30 min
1 173. 15	1. 36	2. 49	3. 84	5. 40
1 273. 15	5. 11	9. 34	11. 44	16. 20
1 373. 15	8. 01	14. 60	17. 88	25. 30
1 473. 15	11. 20	20. 43	25. 04	35. 41

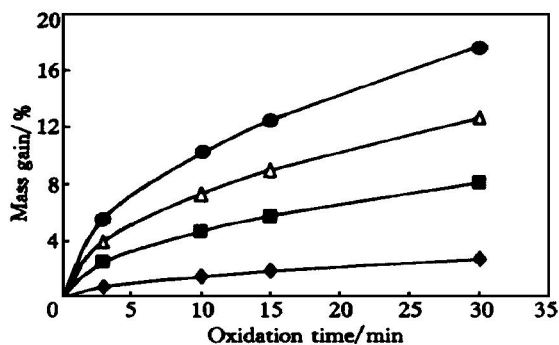


图 5 质量增量与时间的关系

Fig. 5 Curves of mass gain vs oxidation time

◆—1 173. 15 K; ■—1 273. 15 K;
△—1 373. 15 K; ●—1 473. 15 K

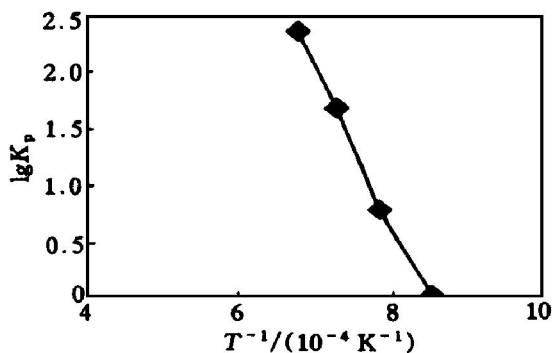


图 6 $\lg K_p$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig. 6 Relationship between $\lg K_p$
and temperature

化, 可以使烧结现象得到缓解。

取两段直线斜率的平均值, 由 Arrhenius 方程 ($\lg K_p = -E/(2.303 RT) + A$, 式中 A 为常数) 得出该温度范围内的平均表观活化能为 143. 4 kJ/mol。由文献[3]可以推断: 亚微米的 SiC 在氧气中氧化时, 可能受氧气分子通过 SiO_2 膜的内扩散控制。为了进一步确定亚微米 SiC 粉在高温下氧气中氧化时, 受氧气分子通过不断增长的 SiO_2 氧化膜的内扩散控制, 还可以用金斯特林格方程^[9, 10]加

以验证。若该过程服从扩散控制, 则应能很好地符合金斯特林格方程, 即

$$1 - (2/3) G - (1 - G)^{2/3} = kt \quad (1)$$

式中 G 为氧化程度, k 为某一温度下的反应速度常数, t 为反应的时间。若不服从扩散控制, 则会偏离金斯特林格方程。该方程的推导是以化学反应速度远大于扩散速度、过程由扩散控制、采用球形模型为假设的, 模型示意如图 7。把表 2 中的数据经过处理后表示成

$$F(G) = 1 - (2/3) G - (1 - G)^{2/3} \quad (2)$$

$F(G)$ 为反应时间 t 的函数, 如图 8 所示。从图 8 中可知, 在 1 173. 15~ 1 473. 15 K 的温度范围内, $F(G)$ 与 t 具有非常好的线性关系, 说明在此温度范围内氧化过程确实受扩散过程控制。但当反应温度为 1 473. 15 K 时, 有些偏离于线性关系, 可能在此温度时, 已经不完全由扩散过程控制, 也可能有另外的机制在开始起作用, 这一结论与图 5 和图 6 的结果相一致。

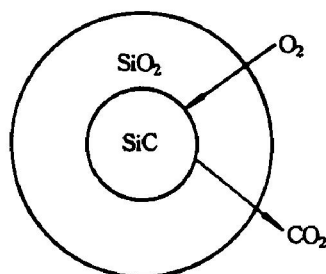


图 7 SiC 氧化动力学模型示意图

Fig. 7 Schematic model for oxidation kinetics of
SiC powder

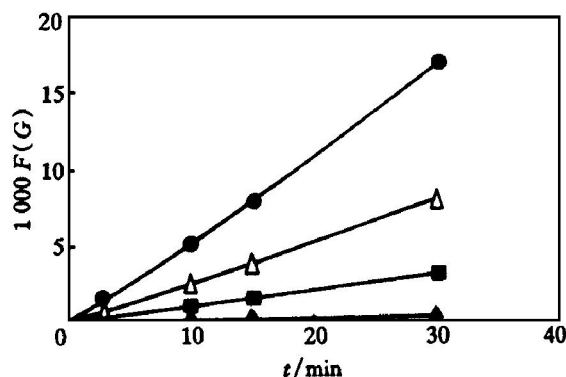


图 8 $F(G)$ 与时间 t 的关系

Fig. 8 Relationship between $F(G)$ and
oxidation reaction time

◆—1 173. 15 K; ■—1 273. 15 K;
△—1 373. 15 K; ●—1 473. 15 K

4 结论

1) 亚微米的 SiC 粉体在自然流动的空气及 800

℃以下时, 由于其表面生成一层致密的 SiO_2 保护膜而具有良好的抗氧化性能。

2) 亚微米 SiC 粉体在氧气中、900~1200℃时极易氧化, 氧化速度与氧化时间的关系服从抛物线速度方程, 平均表观活化能为 143.4 kJ/mol, 受氧气分子通过表面不断增长的 SiO_2 氧化层的内扩散控制。采用流态化氧化时, 可以使高温下 SiC 的烧结得到缓解。

[REFERENCES]

- [1] Guy Ervin Jr. Oxidation behavior of silicon carbide [J]. J Am Ceram Soc, 1958, 41(9): 347– 352.
- [2] Vaughn W L and Maahs H G. Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in the dry air [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1540– 1543.
- [3] Luthra K L. Some new perspectives on the oxidation of silicon carbide and silicon nitride [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(5): 1095– 1103.
- [4] Costello J A, Richard E, Tressler R E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(9): 674– 681.
- [5] Costello J A and Tressler R E. Oxidation of 6H-alpha silicon carbide platelets [J]. J Am Ceram Soc, 1981, 64(6): 327– 331.
- [6] Harris R C A. Oxidation of 6H-alpha silicon carbide platelets [J]. J Am Ceram Soc, 1975, 58(12): 7– 9.
- [7] Jorgensen P J, Wadsworth M E and Cutler I B. Oxidation of silicon carbide [J]. J Am Ceram Soc, 1959, 42(12): 613– 616.
- [8] Singhal S C. Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1976, 11: 1246– 1253.
- [9] LU Peiwen, XUE Wanrong and YU Guoyu. The Physical Chemistry of the Silicates(硅酸盐物理化学) [M]. Nanjing: South-East University press, 1991. 242 – 245.
- [10] RUAN Yuzhong(阮玉忠), YU Yan(于岩) and WU Wanguo(吴万国). 硅微粉结合 SiC 窑具氧化动力学 [J]. J Inorganic Chemistry(无机化学学报), 1999, 15(1): 110– 113.

Oxidation behavior of sub-micrometer silicon carbide powder

LI Xiao-bin¹, ZHOU Qiu-sheng¹, LIU Ye-xiang¹, XIONG Xiang², HAO Jie³

(1. Department of Metallurgical Science and Engineering,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China;

2. Research Institute of Powder Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China;

3. Alumina Plant, China Great Wall Aluminium Cooperation,

Zhengzhou 450041, P. R. China)

[Abstract] The oxidation of silicon carbide was investigated from both thermodynamic and kinetics aspects. The results indicated that the oxidation of silicon carbide is very easy to take place in the oxygen atmosphere at high temperature. It was postulated that the inward diffusion of oxygen through the growing silicon dioxide layer formed on the surface of silicon carbide particles during oxidation period, is the rate-determining step. The apparent activation energy in this process was also obtained as 143.4 kJ/mol over the temperature range from 1173.15 K to 1473.15 K.

[Key words] sub-micrometer SiC powder; oxidation; thermodynamics; kinetics

(编辑 龙怀中)