

# 泡沫碳化硅陶瓷表面原位生长碳化硅晶须\*

曹小明 张劲松 胡宛平 杜庆洋

(中国科学院金属研究所 沈阳市 110016)

**摘要** 采用固相和液相反应法在泡沫碳化硅陶瓷骨架表面原位生长碳化硅晶须,研究了催化剂和反应温度的影响.结果表明,催化剂氯化镍的作用使硅与碳直接反应生长出细长的碳化硅晶须.在适当的反应温度下生长的碳化硅晶须的表面光滑,线径比较大,有少量的呈弯曲状或竹节状;反应温度过高使得硅晶须的缺陷较多.在泡沫碳化硅陶瓷骨架的表面原位生长出碳化硅晶须属于LS生长机理.具有表面晶须的碳化硅陶瓷以深床体积过滤的方式用于过滤柴油机汽车尾气中的碳颗粒,表面晶须既能提高泡沫陶瓷过滤器的过滤能力,又有利于过滤器的再生.

**关键词** 泡沫碳化硅陶瓷,碳化硅晶须,原位生长

**分类号** TG111

**文章编号** 1005-3093(2006)03-0291-04

## The growth of SiC whiskers by in-situ on the surface of SiC foam ceramics

CAO Xiaoming ZHANG Jinsong\*\* HU Wanping DU Qingyang  
(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

\* Supported by National Key Technologies R&D Program in the 10th Five-year plan No.2002BA314B05. Manuscript received September 11, 2005; in revised form November 29, 2005.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23971896, E-mail: jshzhang@imr.ac.cn

**ABSTRACT** The SiC whiskers are grown by in-situ on the surface of SiC foam ceramics by liquid-solid (LS) mechanism. The influence of catalyst and reaction temperature on the SiC whiskers are analyzed. The results show that: with the effect of the catalyst NiCl<sub>2</sub>, Si and C reaction directly and get the thin and long SiC whiskers. Under appropriate reactive temperature, the surface of the SiC whiskers are slick, the length-dia ratio is large, curly and multi-node shape are less; under higher reactive temperature, fault SiC whiskers are mostly. The grown mechanism of the SiC whiskers belongs to LS grown. The SiC foam ceramics which surface grown SiC whiskers purify the carbon grains exhausted by diesel in the "deep-bed" volume filtration way. The surface SiC whiskers may increase the purify efficiency. Furthermore, it is suitable for the filter regeneration.

**KEY WORDS** SiC foam ceramics, SiC whiskers, growth by in-situ

利用高分子热解结合反应烧结方法制备的泡沫碳化硅陶瓷,具有一般碳化硅陶瓷的特点,还有开口气孔率高、三维连通网络和较高的抗热震性能等特点<sup>[1,2]</sup>.泡沫碳化硅陶瓷还有高的透气率、大的比表面积和可控的电阻率,已经应用到汽车尾气净化器中<sup>[3]</sup>.但是,泡沫碳化硅陶瓷表面有一层厚度几个微米的光滑硅层,降低了泡沫碳化硅陶瓷对柴油车尾气中的碳颗粒的净化效果<sup>[4]</sup>.因此,需要对光滑的泡沫碳化硅陶瓷表面的硅层进行改性处理.例如,可

以在碳化硅陶瓷表面生长碳化硅晶须.制备碳化硅晶须的主要方法有碳热还原法<sup>[5,6]</sup>和卤化硅与碳氢化合物还原法<sup>[7,8]</sup>,以气-液-固(VLS)的生长机理制备碳化硅晶须.但是,用这两种方法生长的晶须难以与颗粒分离.本文在泡沫碳化硅陶瓷骨架表面原位生长碳化硅晶须,研究晶须的生长机理以及表面的碳化硅晶须对泡沫碳化硅陶瓷捕捉柴油车尾气中碳颗粒的影响.

### 1 实验方法

实验中使用平均孔径为1 mm、体积分数为20%的泡沫碳化硅陶瓷<sup>[9]</sup>,骨架筋的外表面是一层几个微米的光滑的硅层.在陶瓷骨架的外表面均匀浸挂上酚醛树脂和氯化镍,放入碳管炉内热解,热解温

\* 国家十五科技攻关计划 2002BA314B05 重点资助项目.  
2005年9月11日收到初稿;2005年11月29日收到修改稿.  
本文联系人:张劲松,研究员

度为 700 °C, 保护气氛是氩气, 流量: 0.5 L/min. 热解后在骨架外表面形成几个微米的活性碳层, 在 1300 °C 通入氢气, 流量为 1.4 L/min, 并使炉温升高到 1500 °C ~1600 °C, 保温时间是 1 h, 于是在泡沫碳化硅陶瓷筋的表面原位生长出碳化硅晶须.

采用 SEM(S-360) 电镜观察试样的碳化硅晶须微观形貌.

使用 R175A 型柴油机测量表面生长有碳化硅晶须的泡沫碳化硅陶瓷对柴油车尾气中碳颗粒的过滤效果, 气缸的排量为 0.353 升, 额定功率为 4.41 kW, 最高转速为 2600 r/min, 烟度计的型号为 Smart 2000h Opacity Meter(Canada), 用作过滤器的泡沫碳化硅陶瓷孔径为 1 mm, 厚度为 10 mm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 泡沫碳化硅陶瓷骨架表面碳化硅晶须的微观结构

泡沫碳化硅陶瓷 (图 1a) 骨架筋的外表面是一层几个微米的光滑的硅层 (图 1b). 碳化硅晶须分布

在陶瓷骨架的外表面, 在骨架筋的节点处, 晶须生长得厚而密, 将节点完全覆盖, 形成球冠状覆盖物 (图 2); 在节点之间的连接筋处, 碳化硅晶须薄而疏, 局部区域漏出碳化硅表面 (图 2a). 出现这一情况的原因是: 反应温度超过了表面硅和催化剂 (镍) 的熔点, 液态的硅和镍流到骨架的节点处, 增加了节点处的硅量, 故在节点处生长的晶须量大. 由于骨架节点的面积大, 对流过尾气的气阻高, 与尾气交换的几率大. 因此, 碳化硅晶须的分布对柴油机尾气碳颗粒的捕捉效果没有太大的影响. 在骨架表面的碳化硅晶须线径比较大, 表面光滑, 同时有少量的弯曲状、竹节状、短粗状晶须 (图 2b). 碳化硅晶须的生长属于典型的外延型、不断通过二维成核生长. 杂质、温度梯度、气体流速和饱和气压等因素的影响使其容易产生层错、位错和孪晶等晶格缺陷, 使晶须生成歧化结构. 骨架表面晶须生长方向各向异性是分布在骨架表面的催化剂镍液珠分布的不均匀性和泡沫陶瓷骨架特有的三维网络结构导致氢气流向的各向异性所致.

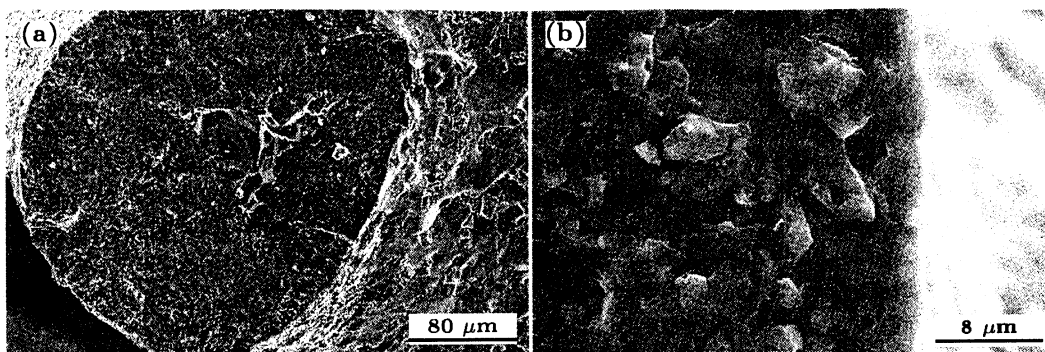


图 1 泡沫碳化硅陶瓷骨架断口和外表面的形貌

Fig.1 SEM images of framework strut fracture (a) macro (b) micro

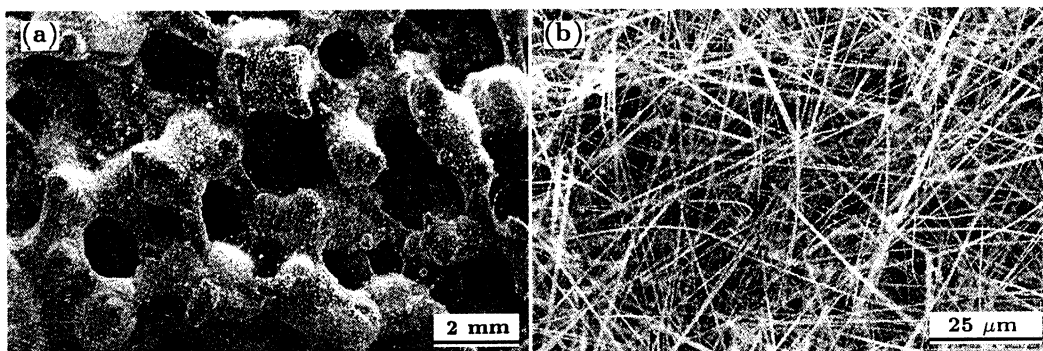


图 2 反应温度为 1540 °C 时制备的骨架表面碳化硅晶须的宏观和外表面微观结构

Fig.2 SEM images of the SiC whiskers of framework surface of SiC foam ceramics prepared at 1540 °C (a) macro (b) micro

## 2.2 原位生长碳化硅晶须机理

泡沫碳化硅骨架表面的碳化硅晶须是以骨架表面的碳化硅为籽晶, 利用催化剂的催化作用使硅碳直接反应, 通过二维成核以外延生长的方式原位生长, 属于 LS 生长机理。

泡沫碳化硅骨架是通过反应烧结生成分布在基体中  $\alpha$ -SiC 晶界之间的  $\beta$ -SiC 与  $\alpha$ -SiC 结合制备的。由于液相反应烧结后又在骨架的外表面浸挂树脂与催化剂的混合物, 泡沫陶瓷骨架成份分布由内到外可表示为: 硅芯、 $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC 晶粒相互结合的筋壁、次表面是几个微米厚的硅层和外表面是树脂热解生成的碳与催化剂镍相互混合的复合层。

碳化硅晶须的生长包括晶核的形成、二维晶核发育和晶须的生长三个阶段。在稻壳法和碳热还原法中, 先利用 VLS 反应机理通过二步反应使溶解在催化剂溶球中的碳与硅反应生成碳化硅<sup>[5,6]</sup>。在骨架表面生长晶须时, 晶核就是以液硅下层的  $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC 晶粒为籽晶原位生成的。筋壁上的硅在反应温度熔化, 为二维晶核的发育提供硅源。液态硅与上层的碳有良好的润湿性, 硅与碳溶解到催化剂金属球内, 当达到一定的饱和浓度时形成具有二维的晶核, 硅与碳不断地溶解到催化剂金属球内并达到饱和浓度, 又会形成一个二维的晶核, 这一反应过程持续进行, 即是碳化硅晶须的生长过程。

使碳化硅晶须生长停止的主要因素有: 杂质聚集在晶须的生长端、硅源和碳源提供的不足使饱和浓度的平衡发生了变化以及催化剂金属球的稳定性发生了变化。

反应温度对生长出的晶须质量有重要的影响。反应温度为 1500 °C 时, 骨架表面生长的晶须稀疏而短小, 是由于液硅进入催化剂金属镍球中的量比较少(图 3a)。当反应温度升高到 1600 °C 时, 晶须生长得密而粗, 但多为竹节状, 且缺陷较多(图 3b)。其原因

是: 在比较高的温度下, 液硅的流动性明显提高, 导致进入催化剂金属镍球的硅与碳的化学计量比发生变化; 同时, 硅的反应活性的提高使其在与碳反应的同时, 又与炉内的杂质发生反应。实验结果表明, 最佳反应温度为 1540 °C, 生长出的碳化硅晶须质量最好。其原因是: 在最佳反应温度, 硅与碳不断地溶解到催化剂金属球内并达到饱和浓度, 这种稳定状态的保持为二维晶核的持续生长提供有利的条件, 生长出的碳化硅晶须线径比较大, 表面光滑。

## 2.3 对柴油车尾气中碳颗粒的净化效果

从图 4 可见, 碳颗粒沉积在陶瓷骨架孔筋表面的碳化硅晶须内。由于泡沫碳化硅陶瓷孔孔径法线方向各向异性, 带有碳颗粒的尾气以无定向的方式通过泡沫陶瓷, 与泡沫陶瓷每根筋表面的碳化硅晶须充分接触, 使每根筋表面均匀地俘获碳颗粒(图 4a)。过滤下来的碳颗粒以较疏松的状态聚积在骨架表面碳化硅晶须内(图 4b)。当碳颗粒聚集到影响净化效率的时候, 可以用车载电瓶直接给泡沫碳化硅陶瓷通电加热, 将碳颗粒燃烧掉, 实现泡沫陶瓷过滤器的再生。这种蓬松的结构使氧气容易进入碳颗粒聚积体的内部, 使碳烟容易燃烧除掉。可见, 碳化硅骨架表面生长碳化硅晶须, 既能提高泡沫陶瓷过滤器的过滤能力, 又有利于过滤器的再生。

采用堇青石-莫来石复合体制备的泡沫陶瓷作为过滤器的滤芯净化柴油机尾气排放中的微粒, 过滤效率大约只有 50%<sup>[10]</sup>。泡沫碳化硅陶瓷过滤器属于体积型的深床过滤, 它的三维网络结构使尾气微粒通过泡沫陶瓷的路径是锯齿状的, 增加了微粒与骨架筋表面的碰撞几率。在泡沫碳化硅陶瓷外观尺寸相同的情况下, 骨架筋的直径越大, 则相应的孔筋的过滤面积就会越大, 碳颗粒与陶瓷表面的接触和碰撞的几率增加。但是骨架筋表面光滑, 限制了对碳颗粒过滤效率的提高, 其过滤效率只有 65%<sup>[4]</sup>。

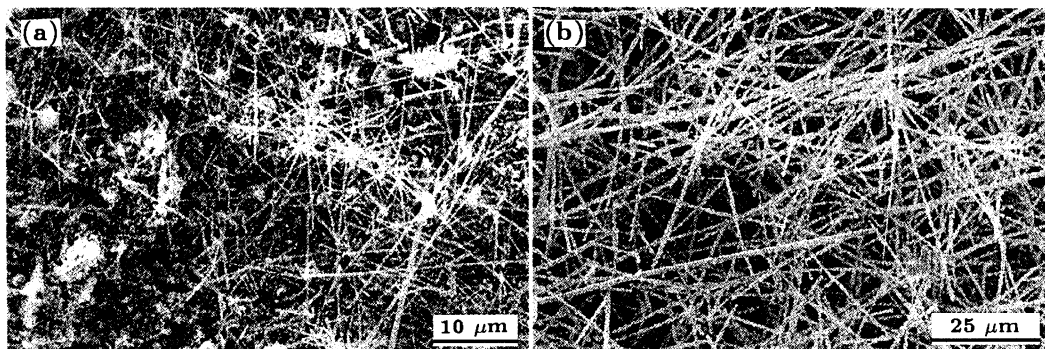


图 3 反应温度为 1500 °C 和 1600 °C 制备出的骨架表面碳化硅晶须的微观形貌

Fig.3 SEM images of SiC whiskers on the framework surface prepared at 1500 °C (a) and 1600 °C (b)

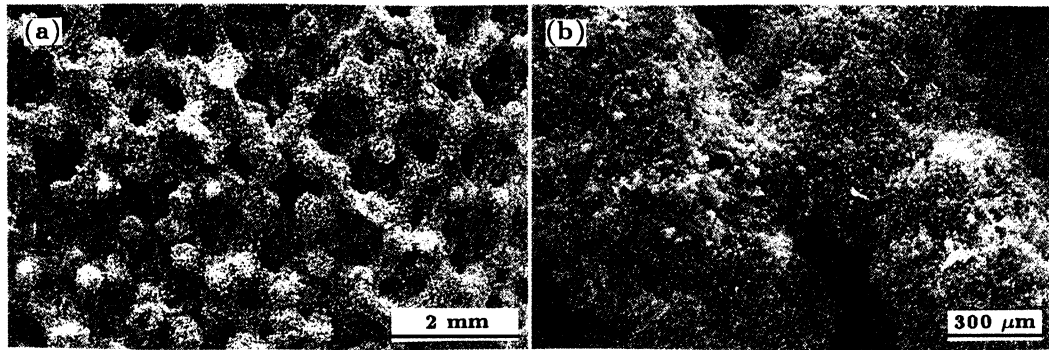


图4 骨架表面碳化硅晶须过滤碳颗粒后的宏观形貌和外表面微观形貌

Fig.4 SEM images of SiC whiskers after filtering carbon particulate (a) macro (b) micro

表1 泡沫碳化硅陶瓷在不同的转速和排气流量条件下对柴油机汽车尾气碳颗粒的过滤效率

Table 1 Filtration efficiency to carbon grains produced by automobile exhaust. varied with engine rotate speed and inlet gas mass flow

Rotates peed (r/m)	1100	1400	1600	1800	2160	2200	2400	2800	3000	3200	3500	3600
Exhausted flux(kg/h)	143.6	183.0	211.2	240.3	310.0	319.4	356.4	429.1	458.8	480.6	520.7	532.6
Purify efficiency/%	84.3	87.6	94.4	96.1	94.5	94.1	92.0	90.0	90.1	90.4	86.1	87.4

表1表明,发动机转速为1800(r/m)时,过滤效率最高,转速较低或过高时净化效率下降,这与晶须俘获碳颗粒的深床式体积过滤方式有关.晶须俘获碳颗粒的方式主要是弹性碰撞加扩散,骨架表面晶须的堆积是多孔式的.具有一定速度的碳颗粒先进入晶须的间隙孔内,后面的碳颗粒一部分直接进入晶须的间隙内,一部分通过弹性碰撞将已进入晶须间隙的碳颗粒打入间隙的深层.当发动机的转速较低时,碳颗粒的速度较小,无法进入晶须间隙的内部,只能停留在晶须表面;当发动机的转速过高时,速度太高的碳颗粒会通过弹性碰撞将部分已进入晶须间隙的碳颗粒打出;1800(r/m)是最佳转速.泡沫碳化硅陶瓷对柴油机汽车尾气碳颗粒的过滤效率为84.3%~96.1%.

### 3 结 论

使用催化剂在泡沫碳化硅陶瓷骨架表面能原位生长出碳化硅晶须,其表面光滑,线径比较大,有少量呈弯曲状或竹节状.这种碳化硅晶须是通过二维成核以外延生长的方式生长的,属于LS生长机理.表面有碳化硅晶须的泡沫碳化硅陶瓷以深床体积过滤的方式过滤柴油机汽车尾气中的碳颗粒,比表面光滑的泡沫陶瓷具有高比表面积、对微粒的强捕获能力和较高的过滤效率.

### 参 考 文 献

- O.Prakash, H.Sang, J.D.Embury, Materials Science and Engineering, **A199**, 195(1995)
- Vnkata R. Vedula, David. Green, and John R.Hellman, J. Am. Ceram. Soc., **82**(3), 649(1999)
- Yang Zhenming, Zhang Jinsong, Applied Catalysis B: Environmental, **34**, 129(2001)
- DU Qingyang, Study on Electrically Heated Catalytic Purifying Techniques for Automobile Exhaust, Ph.D. dissertation, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Ssciences(2004)  
(杜庆洋,《汽车尾气的电直热催化净化技术研究》,博士学位论文,中国科学院金属研究所(2004))
- Heon-Jin Choi, June-Gunn Lee, Ceramics International, **26**, 7(2000)
- W.S.Sco, K.Koumoto, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 1255(1998)
- Ji Yeon, Park Ho, Soo Hwang, Journal of Nuclear Materials, **307~311**, 1227(2002)
- Ing-Chi Leu, Min-Hsiung Hon, Journal of Crystal Growth, **236**, 171(2002)
- Zhang Jinsong, Cao Xiaoming, Tian Chong, Hu Wanping, Yang Yongjin, A method for a high strength and compacted SiC foam ceramics and preparation. China invent Patent, No.00110479.9  
(张劲松,曹小明,田冲,胡宛平,杨永进,《一种高强度碳化硅泡沫陶瓷及其制备方法》,中国专利00110479.9(2000))
- Klaus J.Peter, Natick Osama, M. Ibrahim, Self-cleaning and self-sealing particle filter. USA: USA Patent, No.6063150(2000)