

改进熔盐隔离法制备核壳结构 SiC@C 粉体及其合成机制

赵 莉¹, 尹艺程¹, 姚 姐¹, 马浩轩¹, 张少伟², 刘国威³, 贾全利¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 河南省高温功能材料重点实验室 中国 郑州 450052; 2. College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, Exeter, UK; 3. 濮阳濮耐高温材料(集团)股份有限公司, 中国 河南 濮阳 457100)

摘 要: 鳞片石墨的水润湿性掣肘了其在耐火浇注料中的应用, 用碳化物对石墨改性是解决该问题的较佳方法。针对碳化物改性石墨制备过程中成本高、规模化困难, 合成机制不清楚等问题入手, 本工作采用改进的熔盐屏蔽技术, 在空气中制备了核壳型 SiC@石墨粉体, 研究了坯体封装工艺对熔盐隔离法合成核壳结构 SiC@石墨粉的物相组成及显微形貌的影响。结果表明: 以 Si 粉和鳞片石墨粉为原料, 用熔盐封装和无盐封装隔离法合成的核壳结构 SiC@C 粉体具有较好的水润湿性、分散性和抗氧化性。SiC@C 粉体是基于熔盐法的“模板机制”生成, 主要由 Si 经熔盐液相层扩散至 SiC 层表面, 即 Si 外扩散过程控制。

关键词: 碳化硅包覆石墨; 改进熔盐隔离法; 核壳结构; 水润湿性; 铝镁浇注料

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)03-0635-06

网络出版时间: 2023-02-08



Preparation of Core-Shell SiC@C Powder via Modified Molten Salt Shielding Technique

ZHAO Li¹, YIN Yicheng¹, YAO Niu¹, MA Haoxuan¹, ZHANG Shaowei², LIU Guowei³, JIA Quanli¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Henan Key Laboratory of High Temperature Functional Materials, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. College of Engineering, Mathematics and Physical Sciences, University of Exeter, Exeter, UK; 3. Puyang Refractories Group Co., Ltd., Puyang 457100, Henan, China)

Abstract: The application of graphite flakes in refractory castables was inhibited by their poor water-wettability, and carbides modified graphite was considered as the best way to solve this problem. Aimed to solve the high cost, difficulty in scalable fabrication, and unclear synthesis mechanism in the preparation process of carbide-modified graphite, a core-shell SiC@ graphite powder was fabricated in air by a modified molten salt shielding technique in this work. Influence of encapsulation method on the phase composition and microstructure of as-obtained SiC@C powders was investigated. The results show that SiC@C powders can be fabricated via modified molten salt shielding method. The as-prepared SiC@C powders possess better water-wettability, dispersibility and oxidation resistance. The microstructural characteristic of SiC@C powders is indicated a core-shell structure, SiC layer is formed on graphite flake. The template-growth mechanism is dominant in molten salt synthesis process, i.e., a small amount of Si is dissolved in the molten salt, diffused onto the graphite surfaces via a molten salt medium, and then reacted to form *in-situ* SiC coating layer on graphite flake, which is controlled due to the external diffusion of element Si.

Keywords: silicon carbide coated graphite flake; modified molten salt shielding route; core-shell; water-wettability; aluminium oxide-magnesium oxide castables

铝镁质浇注料具有较好的抗渣性及抗剥落性能被广泛应用于钢包内衬, 取得了较好的效果^[1], 但随着冶炼强度和废钢用量的增加, 钢包使用环境更加苛刻, 对内衬材料提出了更高要求。基于含碳耐

火材料优异性能, 将碳引入到铝镁浇注料中, 可望取得更好的应用效果。为此, 尝试在浇注料中加入沥青^[2]、炭黑^[3]、石墨^[4]等来改善其性能, 沥青有致癌性^[5], 且改善效果不明显; 炭黑润湿性和分散性

收稿日期: 2022-10-14。 修订日期: 2022-11-05。

基金项目: 国家自然科学基金(52172029); 郑州市协同创新专项(20XTZX12025)。

第一作者: 赵 莉(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 贾全利(1972—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-10-14. Revised date: 2022-11-05.

First author: ZHAO Li (1998—), female, Master candidate.

E-mail: zhaoli5219300@163.com

Correspondent author: JIA Qianli (1972—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jiaquanli@zzu.edu.cn

较好,但其抗氧化性能较差^[6],这些限制了它们在浇注料中的应用。与沥青和炭黑相比,鳞片石墨抗氧化和抗侵蚀性能优异,有望成为含碳浇注料的首选碳源^[7]。然而石墨的不润湿性极大增加了成型需水量,明显恶化了浇注料的性能,为解决此问题,需改善石墨的润湿性和分散性^[8]。

目前对鳞片石墨改性方法主要有造粒法^[8]、表面活性剂^[9]、氧化物包覆^[10]和碳化物包覆等^[11–13],但效果较好是用 SiC、TiC、WC 等包覆石墨^[11–13],明显改善了石墨的水润湿性和抗氧化性。通常用熔盐法来制备碳化物改性石墨,有效降低了碳化物改性石墨的合成温度及反应时间,然而氩气或真空环境使得其制备成本高,合成效率低,因此规模化、低成本制备碳化物改性石墨仍是目前亟待解决的问题。近年来,文献[14–15]报道了一种用盐封层熔盐隔离法在空气中合成了多种 MAX 相。文献[16–17]也用该方法合成了 SiC 改性鳞片石墨以及纳米 SiC 粉,但该封装工艺复杂,对成型模具要求高等,限制了其的应用。

本工作采用改进熔盐隔离法制备了核壳结构 SiC@石墨粉(简称 SiC@C),并阐明其合成机制。本研究可用于规模化、低成本制备碳化物改性鳞片石墨粉,对含碳浇注料的性能提升和工业化应用具有重要工程意义。

1 实验

1.1 样品制备

以单质 Si 粉[Si: 98.0% (质量分数), 粒径小于 44 μm]、鳞片石墨粉(C: 98.0%, 粒径小于 74 μm)和熔盐包括 KCl 和 NaCl (分析纯, 粒径小于 100 μm)为原料,起始原料(Si 与石墨粉摩尔比为 1:2)与熔盐(KCl 和 NaCl 的摩尔比 1:1)的质量比固定为 1:1^[16]。用行星式球磨机将原料在无水乙醇中充分混合,混合料在 110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 10 h 后过 40 目筛(筛孔尺寸为 380 μm),分别将造粒粉置于模具内在 150 MPa 下压制成 $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ 坯体,然后将该坯体置于较大模具中,用 KCl 盐覆盖,在 150 MPa 下压制成 $\phi 50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 盐封装(简称 MS3)试样^[14]。此外,将造粒粉在 150 MPa 下压制成 $\phi 36\text{ mm} \times 36\text{ mm}$ 坯体,即无盐封装(IMS3),以及直接粉体法(PIMS3)。随后,将上述试样(盐封装、无盐封装、粉体试样)放入氧化铝坩埚中,并覆盖熔盐,坩埚加盖后放入高温电炉中,在空气气氛中加热到 1 350 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h,自然冷却至室温。用去离子水

溶解试样,洗涤除去熔盐,经过滤、干燥获得松散、无团聚的 SiC@C 粉。

1.2 样品表征

用 Philips X'pert 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析粉体的物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA。用 Zeiss EVO HD15 扫描电子显微镜(SEM)分析粉体的显微结构。用 X-Max20 型能谱仪(EDS)分析粉体的元素组成。采用沉降法测试粉体的水润湿性。用 Netzsch STA449 F3 型热分析仪(TG)分析在空气气氛下粉体的质量变化,升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 SiC@C 粉体的制备

图 1 为用不同方法制备样品的 XRD 谱。由图 1 可以看出,经 1350 $^{\circ}\text{C}$ 保温 3 h 烧结后采用 MS3 法和 IMS3 法制备的试样的物相组成为石墨(ICSD 98-005-3081)和 β -SiC (ICSD 98-001-2081),无其它物相,表明在该条件下 Si 已完全反应。用 PIMS3 法制备的样品中除 SiC 和石墨外,还有 Si (ICSD 98-006-3010)残余,其主要因为 PIMS 法省去了粉体原料压制步骤, Si 与 C 之间有较大反应距离,为促进 Si 粉与石墨完全反应,需要提高反应温度或延长保温时间,不仅会增大能耗且加速熔盐的挥发,因此 PIMS3 法不适合用于制备 SiC@C 粉体。

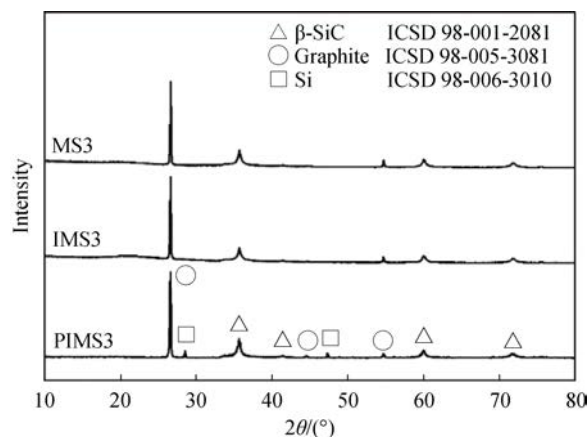


图 1 合成试样的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of the as-prepared sample

图 2 为用 MS3 法和 IMS3 法合成试样的 SEM 照片。由图 2a~图 2c 可见,用 MS3 法合成的试样表面有大量小颗粒,几乎完全被包裹;壳层由团聚小颗粒组成,颗粒尺寸小于 1 μm (图 2d~图 2f)。IMS3 法与 MS3 法合成的样品表面生长情况类似,鳞片石墨表面及边缘部分均被 SiC 层所覆盖(图 2d~图 2e)。

SiC 壳层在石墨片表面生成, 是由不规则的 SiC 纳米颗粒(约为 300 nm)组成, 颗粒大小较为均匀(见图 2c、图 2f)。以上结果表明, 用熔盐封装和无熔盐封装隔离法合成的 SiC@C 粉体的微观结构差别较小。

为表征 SiC@C 粉体的核壳结构特征, 将其用树脂固化后制成光片样, 表征结果见图 3。由图 3a 可见, 浅灰色石墨片被亮白色壳层完全包裹, 壳层厚度约为 2 μm , 壳层元素组成为 Si 和 C, 可知其为

SiC^[16]。由图 3b 可见, 浅灰色层状结构石墨片被亮白色的壳层完全包裹, 壳层厚度约为 2~3 μm , 且 SiC 壳层与石墨结合程度紧密。SEM 照片、EDS 能谱和 XRD 谱(图 1)共同表明, 用熔盐封装和无熔盐封装隔离法合成了核壳结构的 SiC@C 粉体, SiC 壳层生成在鳞片石墨表面, 与石墨结合紧密。

2.2 SiC@C 粉体的性能

为验证 SiC@C 粉的分散性和水润湿性, 用沉降实验法研究了鳞片石墨和 SiC@C 粉水溶液的悬

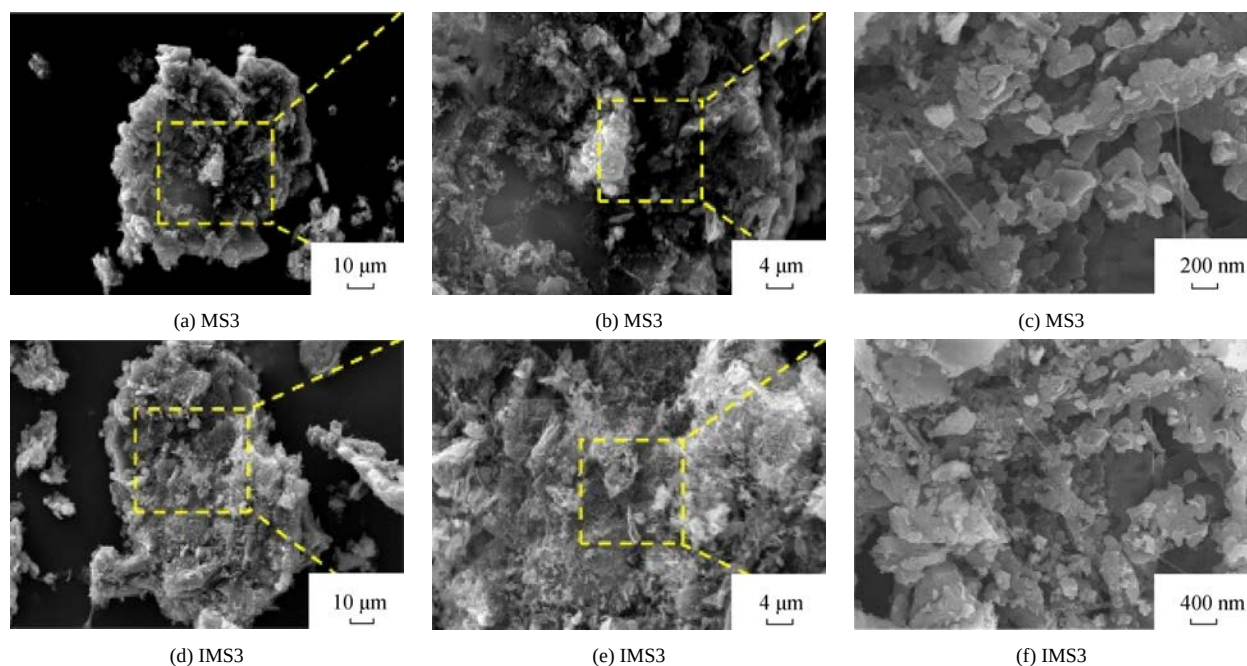


图 2 MS3 和 IMS3 法制备试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the samples produced via MS3 and IMS3 technique

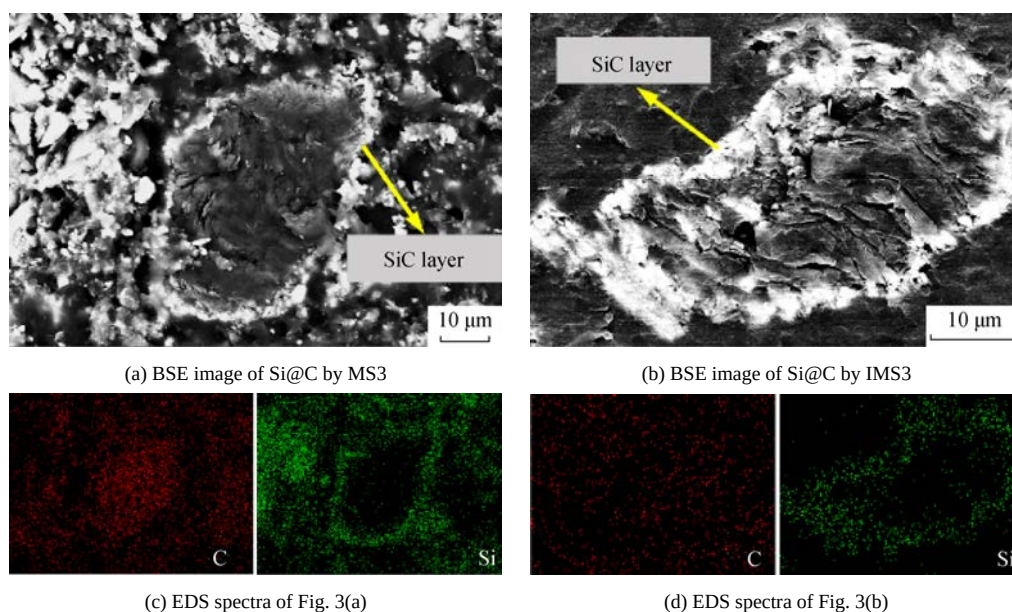


图 3 试样的背散射像(BSE)照片及 EDS 能谱

Fig. 3 BSE images and EDS mapping of SiC@C powders

浮特性。由图 4a 可以看出, 将样品置于玻璃瓶中, 鳞片石墨粉漂浮在水面上, 表明其水润湿性极差。用 MS3 法和 IMS3 法制备的 SiC@C 颗粒很快分散到水中。振动后放置 20 min 后, 鳞片石墨颗粒仍漂浮在水面上(图 4b), 而 SiC@C 粉在水中分散均匀、无粉末漂浮于水面, 表现出良好的润湿性和分散性。

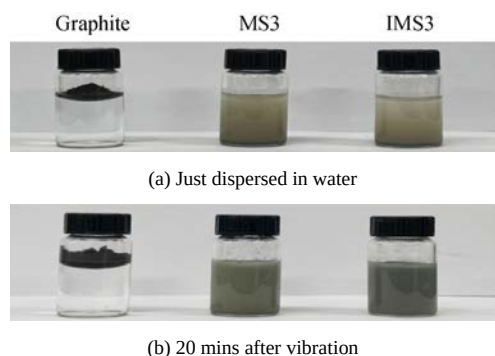


图 4 未处理石墨与合成 SiC@C 粉体分散性对比

Fig. 4 Comparison of dispersibility of as-received graphite and as-prepared SiC@C powders

用 DSC 研究了改性前后石墨粉的抗氧化性, 结果见图 5。由图 5 可以看出, 原始鳞片石墨和 SiC@C 粉的初始氧化温度分别为 580、783 °C 和 793 °C。当氧化温度升高至 1 000 °C, 原始石墨粉的质量损失为 99.0%, MS3 法和 IMS3 法合成 SiC@C 粉的质量损失为 16.0%和 17.2%, 表明 SiC@C 粉具有较好的抗氧化性能, 这归因于 SiC 壳层在空气和石墨表面之间的屏障, 显著抑制了氧原子迁移, 因而改善了其抗氧化性。

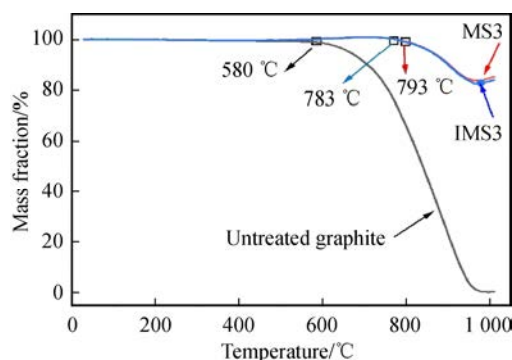


图 5 鳞片石墨和合成 SiC@C 粉体的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of as-received graphite and as-obtained SiC@C powders

上述结果表明, 采用无盐封装熔盐隔离法在鳞片石墨表面形成 SiC 壳层, 显著提高了石墨的水润湿性和抗氧化性, 使其有望成为含碳浇注料的首选碳源。

2.3 反应机理

MS3 法中盐封装层在盐未熔化前对原料坯体起到隔绝空气的作用, KCl 熔化使得原料坯体浸没在熔盐内, 熔盐对空气形成了液态屏蔽层。在无盐封装 IMS3 法中, NaCl-KCl 混合盐的熔融温度约为 650 °C, 能在石墨开始氧化前发生熔融, 起到隔绝空气保护石墨的作用。

在加热时盐熔化为反应提供液态环境, 高温下而鳞片石墨不溶于熔盐, 部分 Si 颗粒溶解于熔盐中, 并逐渐扩散至鳞片石墨表面, 并与石墨反应生成 SiC^[16]。随温度升高和反应时间延长, SiC 颗粒不断生成直至 Si 耗尽, 这种生长多从石墨片的缺陷和暴露的边缘开始, 形成小尺寸的点状或片状 SiC 层, 最终按照模板生长机制^[17]在鳞片石墨表面形成连续均匀 SiC 壳层(见图 2 和图 3)。由于反应发生在熔盐和鳞片石墨的固液界面处, 当 SiC 层生成后, Si 在整个反应中的扩散过程起决定性作用, 其可分为: 1) 外扩散过程, 即 Si 通过液相边界层并扩散至 SiC 层表面; 2) 内扩散过程^[18], 即 Si 穿过 SiC 层并扩散至未反应鳞片石墨的表面。

石墨表面的 SiC 层分为涂层区域和未涂层区域, 二者间存在反应界面(图 3)。根据图 3 建立起在涂层和液相边界层之间 Si 浓度分布的几何模型, 见图 6^[19-20]。从几何模型(图 6) 中可知:

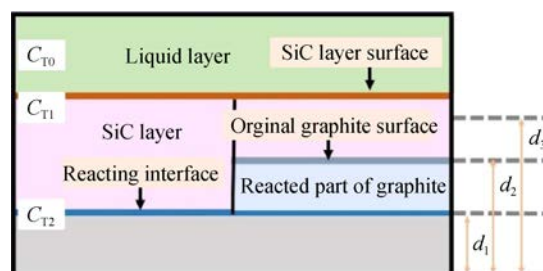
$$\delta = d_3 - d_1 \quad (1)$$

由于变量 Y 与 Y' 与式(1)相关, 用 Origin 拟合出 Y 与反应时间 t 的关系式为:

$$Y = 0.692t - 0.078, R^2 = 0.985 \quad (2)$$

Y' 与反应时间 t 的关系式(3)为^[19]:

$$Y' = 1.861t - 1.773, R^2 = 0.930 \quad (3)$$



d_1 is thickness of uncoated graphite; d_2 is thickness of original graphite; d_3 is total thickness of SiC@C; C_{T0} is the concentration of Si in molten salt. Due to the consumption of Si is far less than that of in molten salt, the concentration will be rapidly saturated; C_{T0} is regarded as a constant; C_{T1} and C_{T2} is the concentration of Si on coating surface and reaction interface, respectively.

图 6 硅原子浓度分布的几何模型

Fig. 6 Schematic diagram of silicon atom concentration distribution

当 SiC 层的生长由外扩散过程控制时, SiC 层厚度 Y 与反应时间 t 存在线性关系, 见式(2)。当内扩散速率远低于外扩散速率时, SiC 层的生长过程由内扩散过程控制, 生成 SiC 层厚度的平方 Y^2 与反应时间 t 存在正比关系[见式(3)]。

为验证模型, 用 SEM 分析了 1 350 °C 不同保温

时间制备粉体的光片试样, 其结果见图 7。由图 7 可以看出, 随保温时间延长, SiC 壳层厚度明显增加, 从 0.68 μm 增加到 2.04 μm 。因 $R^2_{(Y-t)}=0.985>R^2_{(Y^2-t)}=0.930$, 表明 $Y-t$ 的拟合效果更优, 外扩散控制模型优于内扩散控制模型, 因此 SiC 壳层的生长过程主要是由 Si 通过液相层扩散至 SiC 层表面所控制^[19]。

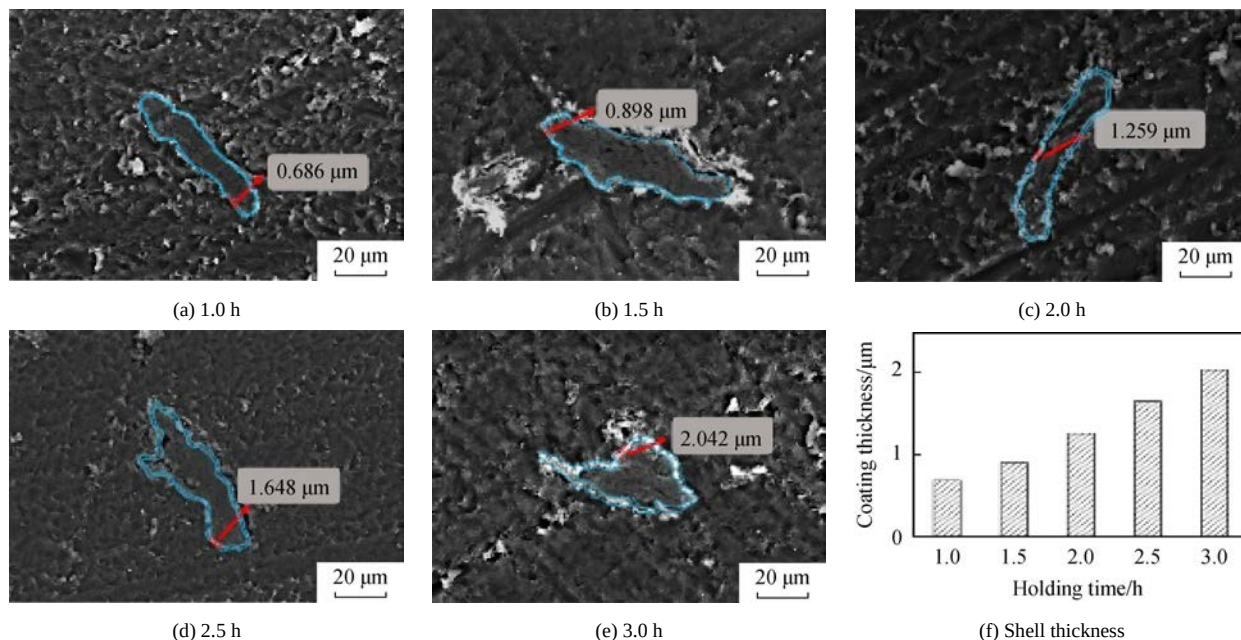


图 7 1 350 °C 不同保温时间合成粉体的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the samples fired at 1 350 °C for different holding time

3 结论

本工作研究了坯体封装路线对熔盐隔离法合成核壳结构 SiC@鳞片石墨粉物相组成及显微形貌的影响, 分析了 SiC 包覆石墨的水润湿性、抗氧化性及合成机理。结果如下:

以 Si 粉和鳞片石墨粉为原料, 采用熔盐封装和无盐封装隔离法制备了具有核壳结构的 SiC@C 粉体, 而粉体隔离法的效果较差。熔盐封装和无盐封装隔离法合成的 SiC@C 粉的水润湿性、分散性和抗氧化性有显著改善, 且 2 种方法没有差别。核壳结构的 SiC@石墨是基于熔盐法模板机制生成, SiC 壳层生长过程主要由 Si 经熔盐液相层扩散至 SiC 层表面, 即外扩散过程所控制。

参考文献:

[1] SAKO E Y, BRAULIO M A L, Luz A P, et al. Slag resistance of Al_2O_3 -MgO refractory castables in different environmental conditions[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(10): 3252-3257.

[2] ZHOU P, QIU X, LUO Z, et al. Effect of firing atmosphere on the microstructure and properties of Al_2O_3 -SiC-C castables[J]. Ceram Int, 2021, 47(13): 14280-14289.

[3] WU M, HUANG A, CHEN D, et al. Effect of carbon black on corrosion resistance of Al_2O_3 -SiC-C castables to SiO_2 -MgO slag[J]. Ceram Int, 2022, 48(10): 13659-13664.

[4] TERANISHI H, KAWAMURA T, YASUI K, et al. Application of MgO-C Castable to ladle furnace slag line[J]. Taikabutsu Overseas, 1998, 18: 38-42.

[5] SANKARANARAYANANEK, BALAMURUGAN K, RIGAUD M. Mechanical properties up to 1 100 °C of Al_2O_3 -MgO-extruded graphite pellets castables reinforced with steel fibers[J]. Ceram Int, 2009, 35(1): 359-362.

[6] Gutierrez-Campos D, Smith J D, Sander T P. Influence of Carbon Source on Some Properties of MgO Castables[C]//Proceedings of The Unified International Technical Conference on Refractories 2011, Tokyo, Japan, 2011: 1-D-20.

[7] ZHANG S, LEE W E. Carbon containing castables: current status and future prospects[J]. Br Ceram Trans, 2002, 101(1): 1-8.

- [8] RIGAUD M, PALCO S. Carbon-containing castables for steelmaking applications[J]. Ind Ceram, 2003, 23: 79–86.
- [9] PARUCHURI V K, NGUYEN A V, MILLER J D. Zeta-potentials of self-assembled surface micelles of ionic surfactants adsorbed at hydrophobic graphite surfaces[J]. Colloids Surf A, 2004, 250: 519–26.
- [10] 魏明坤, 肖辉, 刘利. Al_2O_3 包覆石墨颗粒的制备及表征. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 916–919.
WEI Mingkun, XIAO Hui, LIU Li. J Chin Ceram Soc, 2004, 32(8): 916–919.
- [11] BI Y, WANG H, LIU J, et al. Preparation and oxidation resistance of SiC-coated graphite powders via microwave-assisted molten salt synthesis[J]. Surf Coat Technol, 2018, 337: 217–222.
- [12] BEHBOUDI F, KAKROUDI M G, VAFA N P, et al. Molten salt synthesis of *in-situ* TiC coating on graphite flakes[J]. Ceram Int, 2020, 47(6): 8161–8168.
- [13] ZHANG K, SHI Z, ZHANG X, et al. Molten salt synthesis of continuous tungsten carbide coatings on graphite flakes[J]. Ceram Int, 2017, 43 (11): 8089–8097.
- [14] DASH A, VAËN R, GUILLON O, et al. Molten salt shielded synthesis of oxidation prone materials in air[J]. Nat Mater, 2019, 18(5): 465–470.
- [15] ROY C, BANERJEE P, BHATTACHARYYA S. Molten salt shielded synthesis (MS^3) of Ti_2AlN and V_2AlC MAX phase powders in open air[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(3): 923–929.
- [16] Yin Y, Wang S, Zhang S, et al. Preparation of SiC coated graphite flake with much improved performance via a molten salt shielded method[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19: 1529–1539.
- [17] WANG Z, BAN J, SU K, et al. Synthesis of photoluminescent polycrystalline SiC nanostructures via a modified molten salt shielded method[J]. Ceram Int, 2022, 48(9): 12342–12349.
- [18] MASSOT L, CHAMELOT P, WINTERTON P, et al. Preparation of tantalum carbide layers on carbon using the metalizing process[J]. J Alloys Comp, 2009, 471(2): 561–566.
- [19] 尹艺程. 熔盐保护法制备碳化物包覆石墨及其对 Al_2O_3 – MgO –C 浇注料性能影响的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2022.
YIN Yicheng. Study on the preparation of carbide coated graphite by molten salt shielded synthesis and its effect of properties of Al_2O_3 – MgO –C castables (in Chinese, dissertation). Zhengzhou: Zhengzhou University, 2022.
- [20] 郭鼎. 熔盐介质中鳞片石墨表面包覆 ZrC 的改性制备及其应用[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2015.
GUO Ding. Preparation and application of ZrC modified flake graphite in molten salt media (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2015.