

SiC 粉体中 Fe 元素的赋存形态及其提纯工艺

冯 东, 任全兴, 姜 岩, 茹红强, 王 伟, 张翠萍, 赵世伟, 秦肇伯

(东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 为了探究 SiC 块体中 Fe 元素的赋存形态及其粉体纯化机制, 分别以冶炼后 SiC 块体以及经气流磨破碎后的粉体为主要原料, 以 HCl、HNO₃、H₂SO₄ 和 HF 作为酸洗剂, 对 SiC 粉体进行酸洗。通过 XRD、SEM 和 ICP 等检测手段对 SiC 块体和酸洗前后粉体的物相组成、微观结构及 Fe 元素含量进行表征, 重点研究微观状态下 SiC 中 Fe 元素的赋存形态及其酸洗提纯工艺。结果表明: Fe 元素以 Fe_xSi_y 固溶体的形式赋存于 SiC 块体的内部, 并且微观状态下呈现出被游离 Si 所包裹的形态; 当控制液/固比为 5:1 时, 最佳酸洗的工艺参数为: HF 浓度 0.15 mol/L, 浸出温度 70 °C, 浸出时间 2 h, 在此工艺下 Fe 元素的去除率可达 94.1%。

关键词: SiC; Fe 元素; 微观结构; 酸洗工艺

中图分类号: TQ174.75⁺8.12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0644-06

SiC 因具有高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀、抗氧化性强、热稳定性佳和热导率大等优良的性能^[1-8], 常常被应用于冶金、机械电子、石油化工和航空航天等领域^[9,10], 因此 SiC 备受广大学者的关注。而作为制备 SiC 陶瓷所用原料的 SiC 微粉对烧结后 SiC 陶瓷的各项性能有着显著影响, 为了得到性能优异的 SiC 陶瓷, 生产厂家对 SiC 粉体的颗粒大小、粒型、纯度和流动性等提出了严格的要求。

目前, 工业上多采用较为经济的碳热还原法生产 SiC, 由于作为基础材料的石英砂、石油焦、煤炭和工业食盐等在高温冶炼过程中不可避免地会带入其它杂质, 使得冶炼后 SiC 块体的纯度不高, 这其中就包括常见的 Fe 杂质, 并且 Fe 杂质的存在会严重影响 SiC 的各项性能以及应用^[11-13]。因此, 如何对 SiC 微粉进行纯化处理显得尤为重要。另外, 各国学者一致认为冶炼后 SiC 块体中的 Fe 元素是以 Fe 的氧化物或者单质 Fe 的形式存在, 很少有学者研究微观状态下 Fe 元素的具体赋存形态以及存在位置。目前对于 SiC 微粉除 Fe 提纯的研究报道还比较少。鉴于此, 本实验通过对冶炼后 SiC 块体进行微观形貌分析, 研究 Fe 元素的赋存形态及其存在位置, 并对 SiC 微粉进行纯化处理以探究最佳的酸洗纯化工艺, 以期对工业生产 SiC 微粉中 Fe 杂质的纯化提供理论依据。

1 实 验

选用工业冶炼的 SiC 块体以及经气流磨破碎后的 SiC 粉体(通化宏信研磨材有限责任公司, 粉体粒径为 0.5~1 μm)为主要原料; HCl、HNO₃、H₂SO₄ 和 HF(AR, 国药集团化学试剂有限公司)为酸洗剂, 去离子水为水洗剂。

对 SiC 块体进行树脂镶样处理, 通过对试样表面进行抛光观察其微观结构。另外, 采用酸浸法去除 SiC 粉体中的 Fe 杂质。首先在磁力搅拌器中加入一定量的清水, 设定工作温度, 然后将装有预制浓度酸溶液的烧杯放入磁力搅拌器中预热, 当水温达到设定温度后, 将待酸洗的 SiC 粉体放入酸溶液中, 控制液/固比为 5:1, 在一定的搅拌速度下, 按特定的酸洗工艺进行酸洗。酸洗后的粉体使用去离子水利用离心法进行清洗, 直至 pH 值达到 6~7 时, 将粉体于 110 °C 下烘干 12 h。实验考查酸的种类、酸的浓度、反应温度以及酸洗时间对酸洗除杂效果的影响, 并采用 Fe 去除率评价酸洗效果, 公式如下:

$$K_{\text{Fe}} = \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: K_{Fe} 为 Fe 的去除率; m_1 为酸洗后 SiC 粉体中的 Fe 含量; m_2 为未酸洗 SiC 粉体中的 Fe 含量。

收稿日期: 2019-02-18

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310300); 国家自然科学基金(51772048, 51602041); 装备预先研究项目(41422010905, 41422010903)

作者简介: 冯 东, 男, 1990 年生, 博士生, 东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83680248, E-mail: 1078155409@qq.com

通过 X 射线衍射仪对冶炼后 SiC 块体及粉体的相组成进行分析(Panalytical B.V.型, Cu $K\alpha_1$ 辐射, 管压: 40 kV, 管流: 40 mA, 步长 0.02° , 扫描范围 $10^\circ\sim 90^\circ$)。利用 JSM-7001 型扫描电镜观察 SiC 块体及酸洗前后粉体的微观结构。采用 Optima 8300DV 型电感耦合等离子体发射光谱检测酸洗前后 SiC 粉体中 Fe 元素含量。

2 结果与讨论

2.1 SiC 粉体中的物相和成分分析

图 1 所示为冶炼后 SiC 块体及经气流磨破碎后粉体的 XRD 图谱。由图可知, SiC 粉体中只有单一 SiC 衍射峰, 无其他杂质峰。相反, SiC 块体的相组成中除了有 SiC 衍射峰还出现有 SiO_2 、Si 以及 Fe_xSi_y 等衍射峰, 但峰强度较弱。分析认为, 工业上一般采用碳热还原法冶炼 SiC, 在其生产原料石英砂及石油焦中不可避免地会存在一些杂质, 这样在高温冶炼过程中, 这些杂质就会形成一些新物相, 图谱中 Fe_xSi_y 相的出现就是由于原料中含 Fe 物相与 SiO_2 反应形成了 Fe-Si 固溶体。从 Fe-Si 二元相图可知: 在 $1200\sim 1220^\circ C$, Fe 与 Si 共存在有 4 种共晶体, 因此在冶炼过程中形成了 Fe_xSi_y 固溶体^[14,15]。而冶炼过程中碳的引入量不足则会造成碳热还原反应不完全, 因此有 SiO_2 和 Si 杂质出现。粉体在细磨前经过初酸洗的过程, 使得其他杂质含量较低, 因此在其相组成中只发现有 SiC 衍射峰。

表 1 所示为 SiC 粉体中主要杂质成分分析结果。通过对 SiC 粉体进行 ICP 检测, 发现粉体中赋存量最多的杂质元素为 Fe 元素, 赋存含量为 0.102%。由于在机械破碎的过程中 SiC 块体不断地与金属表面直接接触, 这样就会导致粉体中引入 Fe_2O_3 , 加之冶炼过程原料中所固有的 Fe 杂质, 使得 SiC 粉体中最为常见

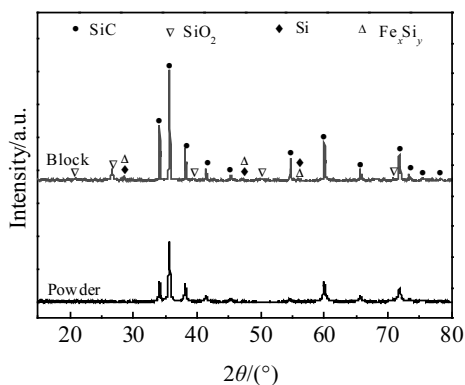


图 1 SiC 块体和粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of SiC block and powders

表 1 SiC 粉体中主要杂质成分

Table 1 Main impurity components of SiC powders ($\omega\%$)			
Fe	Ti	Al	Ni
0.102	0.0221	0.0128	0.0112

且赋存量最多的往往都是 Fe 杂质。而一定量的 Fe 元素存在会对烧结陶瓷的各项性能产生较大影响, 因此工业生产 SiC 粉体往往将 Fe 含量尽量降到最低^[16]。

2.2 冶炼 SiC 块体中 Fe 的赋存形态

图 2 所示为 SiC 块体抛光面的 SEM 照片及表面 EDS 点分析结果。由图 2a 可知, 在 SiC 块体的 SEM 照片中可观察到 3 种不同的衬度相, 并且 I 区域呈现出被 II 区域包裹的形态。通过对不同区域进行 EDS 分析可知, 图 2b 中 A 区域为 SiC、B 区域为游离 Si、C 区域为 Fe_xSi_y 相、D 区域则为 Fe-Si-Ti 的复合相。这表明 SiC 在冶炼的过程中大部分的含 Fe 物相与 SiO_2 反应形成 Fe_xSi_y 相, 并且微观状态下呈现出被游离 Si 所包裹的形态。

为了更好地研究 SiC 块体中 Fe 元素的存在位置, 对其做 EDS 面分析, 结果见图 3 所示。由图中可知, Fe 元素完全地赋存于 A 区域, 并且此区域伴随有 Si 元素存在, B 区域则全部以 Si 元素存在, 而大部分的 Si 元素是与 C 元素结合形成的 SiC 并存于 C 区域, 这一结果与图 2 中 EDS 点分析的结果保持一致。分析认为, Fe 杂质在 Si 中的分凝系数非常小, 并且能够较好地溶解在 Si 熔体中, 然而在固体 Si 中的溶解能力有限。当 Si 溶体凝固时, Fe 杂质就会沉积在 Si 晶体的晶界上、晶体内部或者其裂缝处。在整个高温冶炼及冷却凝固过程中 Fe 固溶于 Si 中并形成 Fe-Si 相, 促使 Fe 元素在微观状态下被观察到处于被游离 Si 包裹的形态。

2.3 酸洗除 Fe 工艺研究

图 4 所示为酸的种类、浓度、酸洗温度及时间对 SiC 粉体除 Fe 率的影响。由图可知, 酸的种类、浓度以及酸洗温度对酸洗效果影响较大。HCl, HNO_3 和 H_2SO_4 对 Fe 杂质的去除影响较小, 当 HCl 浓度为 0.5 mol/L, 酸洗温度 $70^\circ C$, 酸洗时间 2 h 时, Fe 杂质的去除率也不过 17.7%, 而此时 HF 对 Fe 的去除率可达到 96.1%。分析认为, 由于 SiC 块体在破碎的过程中会引入少量的 Fe_2O_3 , 在酸洗结束后, 水洗过程中, 溶液中酸的浓度不断降低, 当溶液 pH 值降低到 4 左右时, 溶液中的部分 Fe^{3+} 就发生了水解, 生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀。而 HF 中由于 F^- 能够和溶液中的 Fe^{3+} 形成络离子 $[FeF_6]^{3-}$, 从而降低溶液中 Fe^{3+} 的浓度, 很大程度上抑制了 Fe^{3+} 的水解。此外, 分析得知冶炼后 SiC 块体

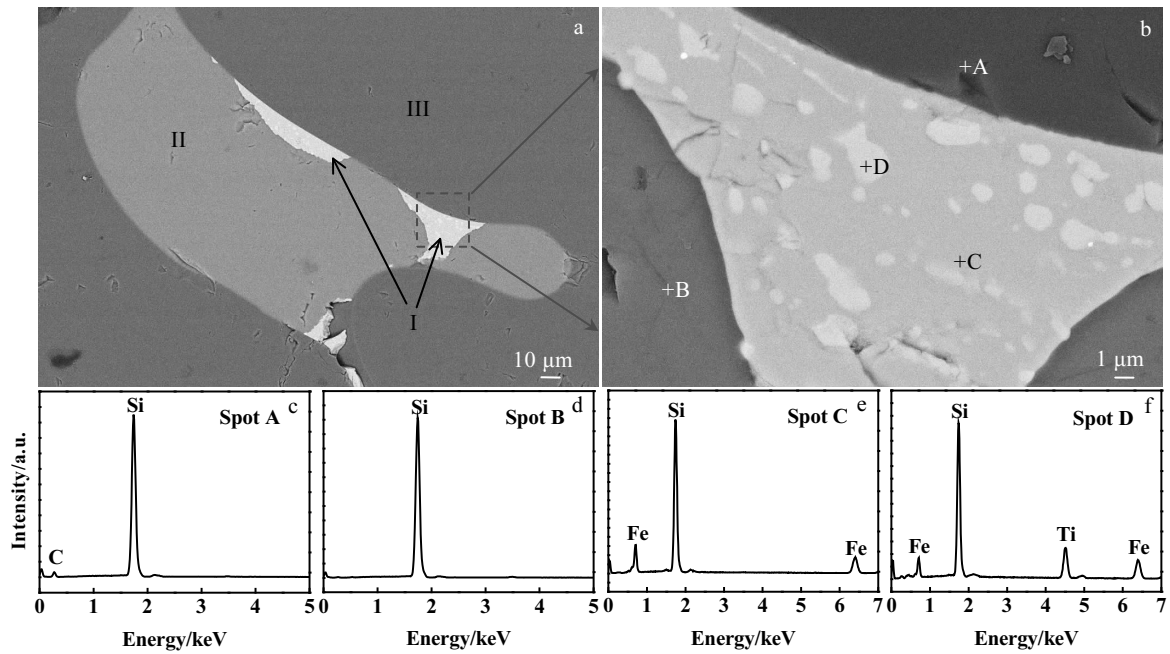


图 2 SiC 块体抛光面的 SEM 照片及表面 EDS 点分析结果

Fig.2 SEM images of the polished surfaces of SiC block (a,b) and corresponding EDS spot analysis results (c~f)

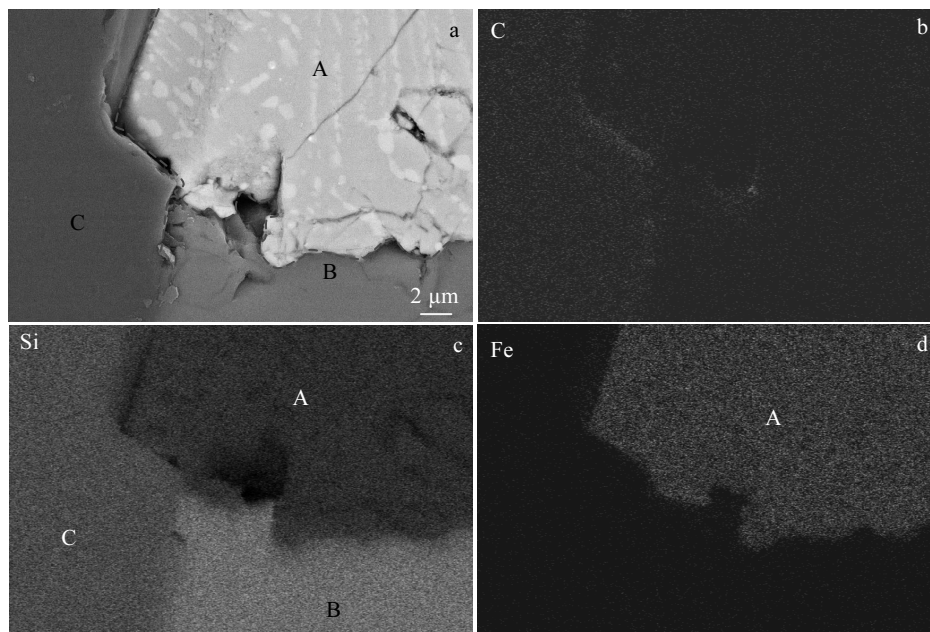


图 3 SiC 块体抛光面的 SEM 像及表面 EDS 面分析结果

Fig.3 SEM image of the surfaces of polished SiC block (a) and corresponding EDS area analysis: (b) C, (c) Si, and (d) Fe

中的 Fe 元素大部分以 Fe_xSi_y 相存在, 少部分以 Fe-Si-Ti 相形式存在, 并且呈现出被游离 Si 所包裹的形态。这 2 种物相对其它酸的敏感性较差, 却能较好地溶于 HF 溶液, 并且 HF 对金属及合金相具有强烈的腐蚀性,

可以较好地去除 Fe_xSi_y 相的 Fe 元素, 因此 HF 的除 Fe 效果最佳^[17]。另外, 随着 HF 浓度与酸洗时间的增加, 酸洗效果得到提高。由于酸浓度越大, 体系所提供反应的 H^+ 越多, 这样促使更多的 H^+ 与 SiC 接触从而加

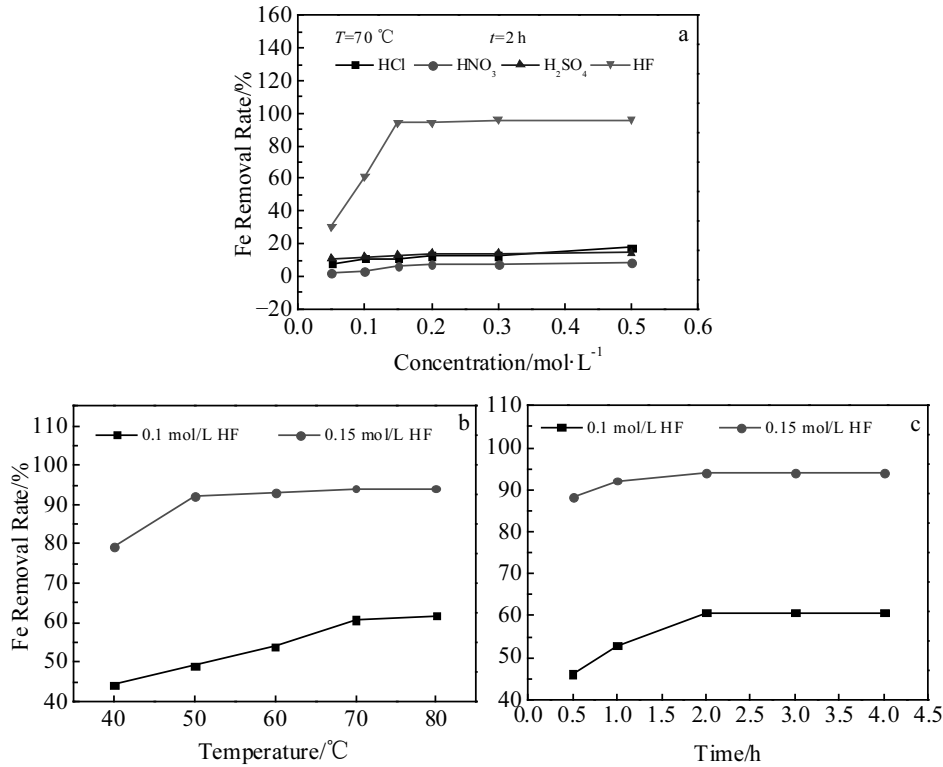


图 4 酸的种类、浓度、酸洗温度及时间对 Fe 去除率的影响

Fig.4 Effect of category, concentration of acid (a), temperature (b) and time (c) on Fe removal rate

快反应速率，并且随酸洗时间的延长，SiC 颗粒与酸液得到更加充分的接触，使得酸洗效果得到提升^[18-20]。当酸浓度增大到 0.15 mol/L、浸出温度提高到 70 °C、浸出时间延长至 2 h 时，除 Fe 率上升缓慢。综合考虑，把 HF 浓度为 0.15 mol/L，酸洗温度为 70 °C，酸洗时间为 2 h，作为最佳的酸洗工艺参数，此时 Fe 杂质的去除率可达到 94.1%。此外，从酸洗前后粉体的微观照片可以看出（图 5），相比于未酸洗粉体，酸洗后的粉体形貌多为规则完整的六方晶系，并且颗粒边缘轮廓更加完整清晰，粒度大小在 0.5~1 μm 之间，这说明 HF 对 SiC 粉体的酸洗效果明显。

2.4 SiC 粉体酸洗除铁机理分析

在对 SiC 块体进行细化处理成粉体的过程中，杂质的存在位置必然会发生改变，通过分析得知，SiC 粉体中的 Fe 杂质主要以 3 种形式存在。Fe 杂质在 SiC 中存在位置模型如图 6 所示：(1) Fe 杂质以单个颗粒的形式围绕于 SiC 颗粒表面；(2) Fe 杂质与 SiC 颗粒边缘镶嵌在一起且有一部分暴露于空气中；(3) Fe 杂质被完全包裹且不与外界接触。

在粉体酸洗处理过程中，通常选择增大酸浓度，提高酸洗温度和延长酸洗时间等方法提高酸洗效果。

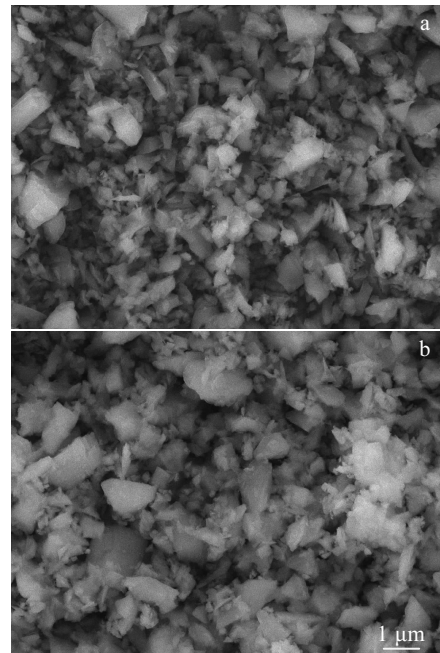


图 5 SiC 粉体除 Fe 前后微观照片

Fig.5 Morphologies of SiC powders before (a) and after (b) the removal of Fe

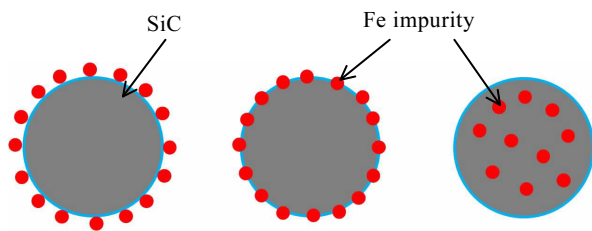


图 6 Fe 杂质在 SiC 粉体中存在位置的模型

Fig.6 Model of Fe impurity located in SiC powders

更高的酸浓度可以加快粉体表面杂质溶解，并在表面处留下孔洞，增大液/固接触面积，从而加快杂质的去除率^[21]。更高的酸洗温度可以增大体系反应速率，同时减小液体粘度并增加反应扩散系数，促进酸液进入固体颗粒内部，加速杂质溶解^[22]。延长酸洗时间可以促使酸液与杂质更加充分接触，使反应得以完全进行^[23]。从图 6 可以看出，第 1 种方式杂质很容易跟酸洗剂反应而浸入溶液中，通过增大酸洗剂的浓度、加快搅拌速度和提高反应温度等方法可以提高 Fe 杂质的去除率；第 2 种方式杂质只有部分与外界接触，杂质与酸洗液之间的反应不断地由外向里进行，此过程主要受化学反应控制，通过增大酸洗剂的浓度、提高反应温度和减小 SiC 颗粒尺寸等方法可以提高 Fe 杂质的去除率；第 3 种方式杂质则被完全地包裹在颗粒内部而无法与酸洗液直接接触，杂质很难与酸洗剂进行反应，此过程受内扩散控制，通过减小颗粒尺寸和提高反应温度等方法可以提高 Fe 杂质的去除率。在酸洗初期，暴露于 SiC 粉体表面的 Fe 杂质能够与酸溶液充分反应，此时的酸洗效果显著。当存在于颗粒表面的杂质逐渐被清洗后，剩余的杂质主要位于颗粒的内部，这些杂质去除速度主要取决于杂质在颗粒中的扩散速度。

3 结 论

1) 冶炼过程中，原料的大部分含 Fe 物相与 SiO₂ 反应形成 Fe_xSi_y 固溶体，少部分与 Ti 杂质共同形成 Fe-Si-Ti 复合相。

2) Fe 元素以 Fe_xSi_y 固溶体的形式赋存于 SiC 块体的内部，并且微观状态下呈现出被游离 Si 所包裹的形态。

3) 最佳酸洗工艺参数为：液/固比为 5:1，HF 浓度 0.15 mol/L，浸出温度 70 °C，浸出时间 2 h。在此工艺下 SiC 粉体中 Fe 杂质的去除率可达 94.1%，并且酸洗后 SiC 粉体颗粒边缘轮廓更加清晰完整。

参考文献 References

- [1] Huang Y H, Jiang D L, Zhang X F *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2018, 38(13): 4329
- [2] Li Baosong(李保松), Zhang Wen(张 文), Huan Yuxing(环宇星) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(10): 3129
- [3] Yang Donghu(杨冬虎), Guo Jiayi(郭嘉仪), Liu Yanbo(柳彦博) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(1): 329
- [4] Gan K, Xu J, Lu Y J *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2017, 37(3): 891
- [5] Zhai Fengrui(翟凤瑞), Lu Min(卢 敏), Shan Ke(单 科) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 399
- [6] Jana D C, Sundararajan G, Chattopadhyay K. *Ceram Int*[J], 2016, 43(6): 4852
- [7] Herrmann M, Sempf K, Schneider M *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2014, 34(2): 229
- [8] Ye F, Duan W Y, Mo R *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* [J], 2019, 48(1): 39
- [9] Magnani G, Sico G, Brentari A *et al.* *J Eur Ceram Soc*[J], 2014, 34(15): 4095
- [10] Grasso S, Saunders T, Porwal H *et al.* *Ceram Int*[J], 2015, 41(1): 225
- [11] Ren F Z, Wang Z, Ma Z H *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2009, 515(1): 113
- [12] Chen Jie(陈 杰), Wang Xiaogang(王晓刚). *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2010, 38(9): 1792
- [13] Noviyanto A, Yoon D H. *Curr Appl Phys*[J], 2013, 13(1): 287
- [14] Siddiqi S A, Hendry A. *J Mater Sci*[J], 1985, 20(9): 3230
- [15] Gao Mei(高 梅), Li Yong(李 勇), Qin Haixia(秦海霞) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2015, 43(3): 358
- [16] Feng D, Ren Q X, Ru H Q *et al.* *J Alloy Compd*[J], 2019, 790: 134
- [17] Santos I C, Gonalves A P, Santos C S *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 1990, 23(2): 237
- [18] Li X, Xing P F, Du X H *et al.* *Ultrason Sonochem*[J], 2017, 38: 84
- [19] Wang J Q, Zhuang X H, Kong J *et al.* *Sep Sci Technol*[J], 2017, 52(7): 1265
- [20] Xing P F, Wang J Q, Lyu T *et al.* *Sep Purif Technol*[J], 2015, 151: 251
- [21] Ma J Y, Zhang S, Lv R L *et al.* *Sep Purif Technol*[J], 2016, 52(1): 132

- [22] Ma J Y, Zhang Y F, Qin Y H *et al.* *Ultrason Sonochem*[J], 2016, 1: 304
- [23] Zhang Y F, Ma J Y, Qin Y H *et al.* *Hydrometallurgy*[J], 2016, 166: 237

Morphology of Fe Element and Purification Technology of Silicon Carbide Powders

Feng Dong, Ren Quanxing, Jiang Yan, Ru Hongqiang, Wang Wei, Zhang Cuiping, Zhao Shiwei, Qin Zhaobo
(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education (ATM),
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: In order to explore the morphology of Fe element in silicon carbide (SiC) block and the purification technology of SiC powders, the SiC block and powders were used as the main raw materials, HCl, HNO₃, H₂SO₄ and HF were used as pickling agents, the SiC powders were pickled. The phase composition, microstructures and Fe element content of SiC block and powders before and after pickling were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and ICP, respectively. The morphology of Fe element in SiC block in microscopic state and the purification technology of SiC powders were investigated. The results indicate that Fe element exists in the form of Fe_xSi_y solid solution inside the SiC block. It can be seen that Fe element is wrapped by free Si in the microscopic state. When the liquid/solid ratio is about 5:1, the optimum purification technology parameters are considered as follows: the HF concentration 0.15 mol/L, pickling temperature 70 °C and leaching time 2 h, and the removal rate of Fe element can reach 94.1% under this pickling technology.

Key words: silicon carbide; Fe element; microstructures; purification technology

Corresponding author: Ru Hongqiang, Ph. D., Professor, Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83680248, E-mail: ruhq@smm.neu.edu.cn