

文章编号:1674-2869(2019)01-0060-05

碳化硅添加对氮化硅转化为碳化硅晶粒形貌的影响

梁欣,陈常连*,周诗聪,季家友,朱丽,黄志良,徐慢
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北武汉 430205

摘要:以氮化硅(Si_3N_4)、石墨为原料,碳化硅(SiC)为添加剂,利用 Si_3N_4 转化法制备出形貌变化的等轴状和长柱状 SiC 晶粒,采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜及能量色散X射线谱对产物的结构与微观形貌进行了表征,重点研究了 SiC 添加量对 SiC 形貌的影响及其影响机理。结果表明, SiC 的添加有助于 Si_3N_4 转化为 $\alpha\text{-SiC}$,并影响其形貌和尺寸。随着 SiC 添加量的增加,制得的 SiC 晶粒由长柱状转变为等轴状,晶粒的尺寸也急剧减小。高温条件下, Si_3N_4 首先分解为硅蒸气和氮气,硅蒸气又与石墨发生气-固反应生成小晶粒的 SiC ,继而发生重结晶。碳化硅的添加导致晶粒缺陷也增多,由于气态硅蒸气可在晶粒缺陷处重结晶,使 SiC 晶粒的取向生长得到抑制,促进了等轴状 SiC 晶粒的生成。

关键词:氮化硅;碳化硅;晶粒形貌;重结晶

中图分类号:TB321 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2019.01.009

Effect of Addition of Silicon Carbide on Morphology of Silicon Carbide Grains Transformed from Silicon Nitride

LIANG Xin, CHEN Changlian*, ZHOU Shicong, JI Jiayou, ZHU Li, HUANG Zhiliang, XU Man

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Silicon carbide (SiC) grains with different morphologies such as equiaxed crystal and columnar crystal were prepared through the silicon nitride (Si_3N_4) transformation using Si_3N_4 and graphite as raw materials, SiC as an additive. Scanning electron microscopy, X-ray energy dispersive spectroscopy and X-ray diffraction were used to characterize the structure and morphology. The effect of the addition of SiC on the morphology of SiC grains and the mechanisms were investigated. The results reveal that the addition of SiC contributes to the transformation of Si_3N_4 into $\alpha\text{-SiC}$ and affects the morphology and size of final SiC grains. With the increase of SiC addition, the morphology of the SiC grains changes from columnar crystal to equiaxed crystal, and the particle size decreases sharply. Si_3N_4 firstly decomposes into silicon vapor and nitrogen at high temperature. Then the smaller SiC grains form by the gas-solid reaction between $\text{Si}(\text{g})$ and C , followed by its recrystallize. The addition of SiC can promote the formation of the defects on grains, thus influences the growth orientation of SiC grains. The formation of equiaxed grains is promoted because silicon vapor can recrystallize at the crystal defects.

Keywords: silicon nitride; silicon carbide; grain morphology; recrystallization

碳化硅(silicon carbide, SiC)因其优异的物理、化学和电学性能、良好的强度、化学稳定性以及优异的抗氧化和抗热震能力,被广泛应用于机械制

造、半导体器件、航天工业、生物材料及陶瓷膜等众多领域^[1-2]。控制合成不同结构、尺寸和形貌的 SiC ,对其应用有着重要的意义。

收稿日期:2018-09-20

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省技术创新专项重大项目(2016ACA161);湖北省科技支撑计划(2014BCB034)

作者简介:梁欣,硕士研究生。E-mail:740123982@qq.com

*通讯作者:陈常连,博士,副教授。E-mail:cnsdqdccl@hotmail.com

引文格式:梁欣,陈常连,周诗聪,等. 碳化硅添加对氮化硅转化为碳化硅晶粒形貌的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(1):60-64.

制备 SiC 的方法较多,不同的制备方法可以得到不同形貌和结构的 SiC,从而决定了 SiC 的应用领域。如通过溶胶-凝胶和碳热还原反应^[3-6]制备出的直线状、竹节状 SiC 纳米线,因其独特的光、电及机械等物理性能,被广泛应用于半导体器件领域;多孔 SiC 的制备方法有硅改性树脂原位反应法^[7-9]、形状记忆法^[10-11]等,其作为涂层可使催化剂载体具有良好的耐高温、耐氧化和化学惰性;通过气相碳源法、固相碳源法、液相碳源法氮化硅(silicon nitride, Si₃N₄)转化法均可制备出 SiC 晶须^[12-13],具有高熔点、低密度、低热膨胀率及与金属和陶瓷基体良好的相容性等优点^[14],是金属基、陶瓷基及聚合物基复合材料的主要增韧补强剂。目前,国内外学者大部分在研究 SiC 的添加对 SiC 结合 Si₃N₄陶瓷^[15]、AlN/Mo/SiC 复合陶瓷^[16]和 Sialon/SiC 复合陶瓷^[17]等的影响,在 SiC 添加剂对 SiC 晶粒形貌的影响方面研究较少。张颖等^[18]以氧化硼作为催化剂,石墨、活性炭和炭黑为碳源,采用 Si₃N₄转化法^[13, 19]制备 SiC 晶须,研究了不同碳源对合成 SiC 晶须的影响。若在 Si₃N₄转化法中添加 SiC,一方面可增加硅源和碳源,另一方面能够对 SiC 晶须的形貌和结构产生一定的影响。

本实验以 Si₃N₄、石墨为原料,并添加不同质量分数的 SiC,在氩气氛、2 000 ℃条件下,制备出形貌变化的 SiC 晶粒。研究了 SiC 质量分数对 Si₃N₄转化为 SiC 晶粒形貌、物相的影响,并探讨 Si₃N₄转化及 SiC 添加对 SiC 晶粒形貌的影响机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

Si₃N₄ (β-Si₃N₄, 0.5 μm, 上海水田科技有限公司); SiC (0.5 μm, 上海水田科技有限公司); 无水乙醇 (质量分数 ≥ 99.7%, 分析纯, 上海沃凯生物技术有限公司)。

1.2 实验仪器

电子天平 (FA1204, 上海衡平仪器仪表厂), 鼓风干燥箱 (DH6-907385-III, 上海新苗医疗器械制造有限公司), SiC 真空烧结炉 (NT/KGPS-160-1S, 长沙诺天电子科技有限公司)。

1.3 SiC 粉体的制备

按表 1 所示方案,准确称量 Si₃N₄ 与 SiC,加入适量无水乙醇进行充分研磨,干燥后置于石墨匣钵中,将石墨匣钵在 SiC 真空烧结炉中于氩气氛下以不低于 8 ℃/min 的升温速率加热到 2 000 ℃,保温 1 h 后随炉冷却。

表 1 SiC 制备的实验方案		
Tab. 1 Experimental scheme of the preparation of SiC %		
试样编号	w(Si ₃ N ₄)	w(SiC)
1	100	0
2	80	20
3	70	30
4	60	40
5	40	60

1.4 样品检测

利用 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) (XRD-6100, 日本岛津公司) 分析样品的物相,采用扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) (SU3500, 日立公司) 分析样品的形貌,采用能量色散 X 射线光谱仪对样品的表面元素进行能量色散 X 射线分析 (energy dispersive X-ray analysis, EDX)。

2 结果与讨论

2.1 Si₃N₄ 转化为 SiC 的物相分析

图 1 为不同质量分数的 SiC 样品的 XRD 衍射图。由图 1 可见:当烧结温度为 2 000 ℃ 时, Si₃N₄ 的晶相完全转化,为 3C-SiC 相。随着 SiC 质量分数的增加,在 SiC 质量分数为 20%、30% 均出现了少量的 6H-SiC 相,当 SiC 的质量分数达到 40%、60% 时,物相主要转变为 6H-SiC 相,并还有少量 3C-SiC。表明在相同温度下, SiC 的添加有助于 Si₃N₄ 转化为 α-SiC。

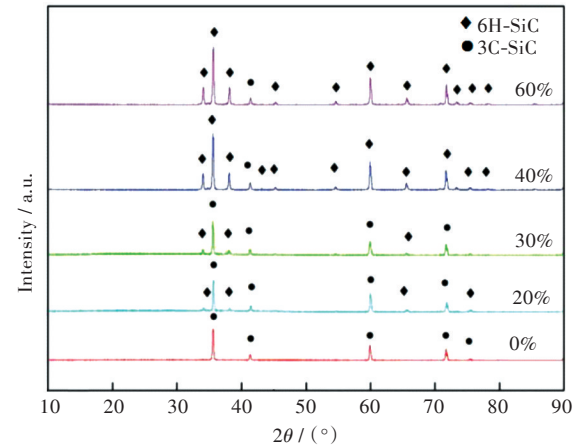


图 1 在烧结温度 2 000 ℃ 时添加不同质量分数的 SiC 的样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of samples with different SiC mass fractions at sintering temperature of 2 000 ℃

2.2 Si₃N₄ 转化为 SiC 的晶粒微观结构

图 2 是样品晶粒形貌的 SEM 图。未添加 SiC 的样品 [图 2(a)] 在 2 000 ℃ 下烧结形成了粗大的长柱状及部分等轴状晶粒,约为 15 μm,颗粒边缘

棱角分明。当 SiC 质量分数为 20% 时 [图 2(b)], 长柱状晶粒长径比急剧增大, 长度约为 30 μm , 等轴状晶粒尺寸变小, 直径约为 2.5 μm 。SiC 质量分数为 30% 时 [图 2(c)], 长柱状晶粒长径比又有所减小, 长度约为 25 μm , 等轴状晶粒表面逐渐变得光滑、圆整, 尺寸变化不明显。SiC 质量分数为 40% 时 [图 2(d)], 长柱状晶粒长径持续减小, 长度

约为 20 μm , 且数量减少, 等轴状晶粒数量增多。直到 SiC 质量分数为 60% [图 2(e)] 时, 长柱状晶粒完全消失, 生成的等轴状晶粒表面非常光滑、圆整且球形度高, 其晶粒粒径均一, 尺寸约为 2.5 μm 。可见, SiC 质量分数的增加, 可抑制异常长大的长柱状 SiC 晶粒的生成, 促进样品中小尺寸等轴状 SiC 晶粒的生成。

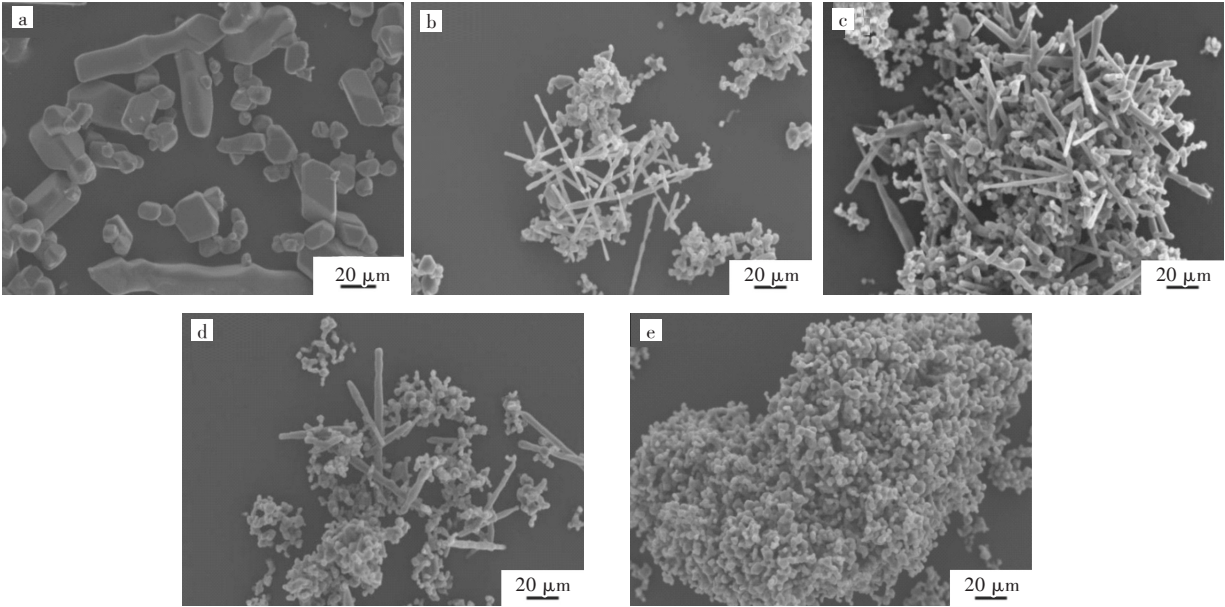


图 2 添加不同质量分数的 SiC 的样品 SEM 图: (a) 0%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 60%

Fig. 2 SEM images of samples with different SiC mass fractions: (a) 0%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 60%

样品晶粒表面的 SEM 图如图 3(a) 所示, 样品晶粒表面主要有长柱状 (+ I 点) 和等轴状 (+ II 和 + III 点)。对 + II 点和 III 点的表面成分进行 EDX 分析, 如图 3(b) 和图 3(c) 所示: 长柱状晶粒表面主要含有碳、硅 2 种元素, $\omega(\text{C})=39.94\%$, $\omega(\text{Si})=60.06\%$; 得到的等轴状晶粒表面主要含有碳、硅 2 种元素, 其 $w(\text{C})=40.15\%$, $w(\text{Si})=59.85\%$ 。分析其

原因, 主要是 Si_3N_4 在 1 900 $^{\circ}\text{C}$ 会受热分解为硅蒸汽和氮气, 硅蒸汽与接触到的碳反应形成 SiC 沉积, 氮气逐渐溢出。同时出现了 SiC 的再结晶现象。在 2 000 $^{\circ}\text{C}$ 真空热处理过程中, SiC 晶粒的尖角处发生蒸发, 在凹处、平缓处凝聚, 使 SiC 颗粒变得较为圆滑, 同时也造成了 SiC 晶间接触面积的增加, 其晶间两面角随之增加^[20-21]。

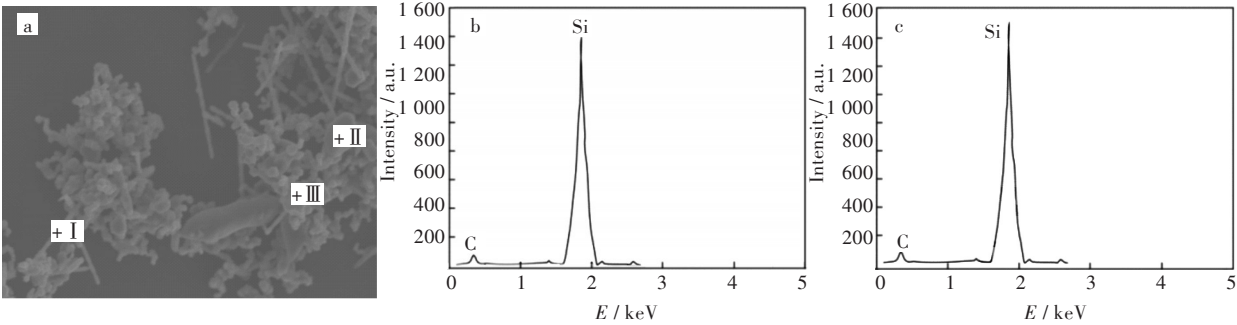


图 3 样品晶粒表面 SEM 照片及其所对应的 EDS 图: (a) 样品晶粒表面 SEM 图, (b) I 点的 EDS 分析, (c) III 点的 EDS 分析

Fig. 3 SEM image of sample grain surface and corresponding EDS spectra:

(a) SEM image of sample grain surface, (b) EDS analysis of I point, (c) EDS analysis of III point

2.3 Si₃N₄转化为SiC及SiC添加对SiC晶粒形貌影响机理

利用Si₃N₄转化法合成SiC,在升温过程中主要发生如下反应:

$$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2 \tag{1}$$

实际反应时反应式(1)会分解为两步进行,第一步是Si₃N₄分解成硅蒸汽和氮气,第二步是硅与碳反应,具体反应方程式如式(2)和式(3)。

$$\text{Si}_3\text{N}_4 = 3\text{Si} + 2\text{N}_2 \tag{2}$$

$$\text{Si} + \text{C} = \text{SiC} \tag{3}$$

根据反应热力学理论,利用相关热力学数据^[22],可计算出反应式(2)在标准状态下,温度高于1 889 ℃时能自发反应^[18]。而Hincke和Batha等^[23-24]先后对Si₃N₄的分解进行了研究,他们认为,分解温度(*T_d*,K)与相应温度条件下的氮气压力(*p_d*)之间存在如下的关系:

$$2.3\lg p_d = 19.75 - 44\,500/T_d \tag{4}$$

$$2.3\lg p_d = 20.85 - 44\,500/T_d \tag{5}$$

根据式(4)和式(5)计算出的结果如表2所示,可以看出,氮气的压力越小, Si₃N₄开始分解的温度就越低。而本研究,一直处于氩气氛的状态下,所以Si₃N₄在1 500 ℃左右即可开始分解,当气态的硅原子与石墨表面被高温活化的活性碳原子相遇时,硅蒸汽在石墨原子表面冷凝成的硅液滴,与接触到的石墨在液态环境中发生反应生成SiC,形成了SiC的过饱和溶液,从而产生SiC晶核,在此低温下,生成的SiC主要为β相。而SiC晶须的成核和生长主要受动力学控制,在较低的温度下参与成核的气体过饱和度低, SiC晶核主要沿形成能量最小的<111>方向生长成柱状^[25]。当温度逐渐升高,由于小颗粒表面曲率半径小,饱和蒸气压大,故小颗粒上的蒸气向饱和和蒸气压较小的大颗粒表面处迁移并达到饱和而沉积在大颗粒表面上。因此,纯Si₃N₄转化为β-SiC时,其晶粒几乎是长柱状,同时还存在一些小颗粒状,如图2(a)所示。

表2 N₂的压力对Si₃N₄分解温度的影响
Tab. 2 Effect of N₂ pressure on
Si₃N₄ decomposition temperature

压力 / kPa	分解温度 / ℃	
	公式(4)	公式(5)
100	1 980	1 861
10	1 745	1 649
1	1 555	1 476
0.1	1 397	1 331
0.01	1 264	1 208

加入了少量SiC后, Si₃N₄在1 500 ℃少量分解后, SiC也进行分解,生成的Si(g)、Si₂C(g)和SiC₂(g)抑制了Si₃N₄的分解,它们一部分在石墨原子表面冷凝,和C反应形成了SiC的过饱和溶液,从而生成SiC晶核,另一部分则沉积在晶核表面缺陷处沿阻力最小的低能量方向生长,所以掺入少量SiC使得样品中既有长柱状晶粒,也有等轴状晶粒,如图2(b)~图2(d)所示。当温度升高至2 000 ℃左右时,生成的SiC又发生了重结晶反应,重结晶反应使得SiC颗粒表面变得光滑、圆整。并且,由于添加SiC的质量分数变大,导致晶粒缺陷也增多,气态硅蒸气又可在晶粒缺陷处重结晶,使SiC晶粒的取向生长得到抑制,促进了等轴状SiC晶粒的生成和尺寸的减小。

当添加的SiC的质量分数逐渐增大至60%时,在1 500 ℃左右Si₃N₄少量分解在石墨原子表面冷凝成硅液滴,与石墨发生反应生成少量β-SiC,此时SiC的分解减缓了Si₃N₄向SiC的转化速度,由于温度升高, SiC晶核刚形成,来不及向形成能量最小的<111>方向生长,导致参与成核的气体过饱和度增大,因此向各个方向生长,导致颗粒大小几乎一致,且此时C和Si反应剧烈,由反应热引起的局部区域升温可超过1 800 ℃,使得β-SiC大量转变为α-SiC。再加上在2 000 ℃的热处理过程中SiC晶粒的尖角处发生蒸发,在凹处、平缓处凝聚,使SiC颗粒变得较为圆滑,如图2(e)所示。

3 结 语

- 1) SiC的添加有助于Si₃N₄转化为α-SiC。
- 2) 根据实验和热力学分析, SiC和Si₃N₄在2 000 ℃下与石墨反应转化为α-SiC的机理较为复杂,其主要机理为Si₃N₄分解为硅与石墨发生的液-固反应;石墨和Si₃N₄间直接进行的固-固反应; SiC分解的硅蒸汽与石墨发生的气-固反应以及SiC在高温下的再结晶过程。
- 3) 在Si₃N₄转化为SiC的过程中, SiC的添加使得SiC晶粒的缺陷增多,气态硅蒸气又可在晶粒缺陷处重结晶,重结晶解决了晶粒表面缺陷的问题,使得颗粒球形度增高;同时也减慢了Si₃N₄分解的速度,使得所制备的等轴状SiC颗粒粒径变小。随着SiC添加量增大,长柱状SiC晶粒数量逐渐减少,在SiC质量分数为60%时,所制备的SiC颗粒均匀、圆整。

参考文献

- [1] 梁训裕,刘景林. 碳化硅耐火材料[M]. 北京:冶金工业出版社,1981.
- [2] 原恩临. 碳化硅的形貌控制及其催化应用研究[D]. 上海:华东理工大学,2012.
- [3] 郝雅娟,靳国强,郭向云. 碳热还原制备不同形貌的碳化硅纳米线[J]. 无机化学学报,2006,22(10):1833-1837.
- [4] HU J Q, LU Q Y, TANG K B, et al. Synthesis and characterization of SiC nanowires through a reduction-carburization route [J]. Journal of Physical Chemistry B,2000,104(22):165-172.
- [5] 张炬栋. 碳化硅纳米线薄膜的制备及其性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2014.
- [6] 石强. 一维碳化硅纳米材料的制备、表征及性能研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2011.
- [7] 丁书强,曾宇平,江东亮. 原位反应结合碳化硅多孔陶瓷的制备与性能[J]. 无机材料学报,2006,21(6):1397-1403.
- [8] 周峰,程晓农,严学华,等. 原位反应烧结法制备SiC多孔木材陶瓷[J]. 材料科学与工程学报,2008,26(5):757-760.
- [9] 杨振明,姜春海,田冲,等. 泡沫碳化硅陶瓷表面纳米多孔碳化硅涂层的制备[J]. 功能材料,2012,43(21):2893-2896.
- [10] KELLER N, REIFF O, KELLER V, et al. High surface area submicrometer-sized β -SiC particles grown by shape memory synthesis method [J]. Diamond & Related Materials,2005,14(8):1353-1360.
- [11] PHAM-HUU C, KELLER N, EHRET G, et al. The first preparation of silicon carbide nanotubes by shape memory synthesis and their catalytic potential [J]. Journal of Catalysis,2001,200(2):400-410.
- [12] 王秋红,郑勇,孙帆,等. 碳化硅晶须的制备及其在复合材料增韧中的应用[J]. 硬质合金,2010,27(1):49-54.
- [13] L J B, PENG G, WU J G, et al. Synthesis of 2H-SiC whiskers by decomposition of Si_3N_4 [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan,1989,97(1128):879-880.
- [14] 聂立方,张玉军,魏红康,等. 碳化硅晶须增韧陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 山东陶瓷,2006,29(2):16-19.
- [15] 刘洋,肖鹏,周伟,等. SiC_w含量对SiC_w/Si₃N₄复合陶瓷力学及高温微波性能影响[J]. 复合材料学报,2017,34(6):1347-1353.
- [16] 董茜,杨志民. SiC的添加对AlN/Mo/SiC复合陶瓷的制备和性能影响探究[J]. 稀有金属,2011,35(6):904-908.
- [17] 张阳,韩亚苓,王辰,等. SiC加入量对Sialon/SiC复合陶瓷显微组织的影响[J]. 中国陶瓷,2015,51(2):37-40.
- [18] 张颖,蒋明学,崔曦文,等. 氮化硅低温转化合成碳化硅晶须研究[J]. 硅酸盐通报,2009,28(1):80-83.
- [19] LI J B, PENG G, CHEN S R, et al. Formation and morphology of 2H-SiC whiskers by the decomposition of silicon nitride[J]. Journal of the American Ceramic Society,1990,73(4):919-922.
- [20] 黄清伟,高积强,金志浩. 热处理温度对反应烧结碳化硅材料组织与性能的影响[J]. 耐火材料,2000,34(1):17-19.
- [21] 刘望生,代小元,许顺祥,等. 碳化硅粉体的整形及其再结晶动力学研究[J]. 中国陶瓷,2017(6):8-13.
- [22] 叶大伦. 实用无机物热力学数据[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [23] HINCKE W B, BRANTLEY L R. The high-temperature equilibrium between silicon nitride, silicon and nitrogen [J]. Journal of the American Chemical Society,1930,52(1):48-52.
- [24] BATHA H D, WHITNEY E D. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of Si_3N_4 [J]. Journal of the American Ceramic Society,1973,56(7):365-369.
- [25] 张颖,蒋明学,张军战. 合成温度对碳热还原法合成碳化硅晶须形貌的影响[J]. 人工晶体学报,2010,39(2):369-374.

本文编辑:苗 变