

反应烧结碳化硅材料的高温氧化^①

吕振林¹, 李世斌², 高积强², 金志浩², 李贺军¹

(1. 西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072; 2. 西安交通大学 材料科学与工程学院, 西安 710049)

[摘 要] 研究了反应烧结碳化硅材料(RB-SiC) 900 ℃的氧化过程以及制备参数和掺杂元素对氧化过程的影响。结果表明: 在 900 ℃氧化时, 除石油焦加入量较高的反应烧结碳化硅材料在氧化初期表现为质量损失外, 其余均表现为质量增加, 并且质量增加量与氧化时间遵循抛物线规律。掺杂 Al 和 Ni 元素可以提高碳化硅材料的高温抗氧化能力。氧化过程对反应烧结碳化硅材料的导电性能影响不大。对碳化硅材料的氧化机制及影响因素进行了分析和讨论。

[关键词] 反应烧结碳化硅; 高温氧化; 掺杂

[中图分类号] TQ 174.5

[文献标识码] A

碳化硅陶瓷材料具有较高的高温强度, 良好的耐高温、抗氧化能力以及良好的导电能力, 广泛应用于制备电发热元件和高温构件。然而碳化硅陶瓷材料在高温使用时发生的氧化又制约了其应用范围的扩大。虽然人们早已认识到碳化硅材料的高温氧化对其性能的影响, 并对此进行了一定的研究^[1~5], 但对于反应烧结碳化硅材料的高温氧化研究得较少, 尤其是制备工艺参数对其氧化的影响。反应烧结方法制备碳化硅构件具有烧结温度低、致密性高、尺寸稳定性好、适用范围广等特点而成为国际上工业化生产碳化硅材料制品的主要方法, 然而我国工业化生产碳化硅制品还主要采用传统的“埋烧法”, 由于其开放式的生产方式, 造成产品质量不稳定、使用寿命较低、能耗高及环境污染。所以研究反应烧结碳化硅陶瓷材料的高温氧化过程和规律、制备工艺参数对其氧化过程的影响以及氧化对于导电性能的影响, 对于提高反应烧结碳化硅材料的使用寿命、扩大其使用范围及取代“埋烧法”生产工艺均具有重要意义。本文中作者以碳化硅发热体冷端部为应用对象, 采用循环氧化法研究了反应烧结碳化硅材料的高温氧化过程、工艺参数和掺杂元素对氧化过程的影响以及氧化对导电性能的影响, 为碳化硅材料的高温应用提供参考。

1 实验

采用工业 α -SiC 粉料(纯度 98%, 不同粒度),

配以不同量的石油焦粉, 以树脂为粘结剂, 同时为了探讨添加元素对反应烧结碳化硅材料氧化过程的影响, 分别加入 5% Al 和 Ni 粉。粉料混合均匀后, 在不同压力下压制成 5 mm × 4 mm × 40 mm 的生坯, 经 100 ℃烘干固化后, 放入石墨坩埚中, 上面覆盖硅粉(工业纯), 在减压的氩气或氮气保护下的电阻加热炉中于 1 550 ℃烧结 30 min, 然后随炉冷却到室温, 制得反应烧结碳化硅试样。

高温氧化实验在箱式电阻炉中进行, 氧化温度为 900 ℃, 氧化气氛为空气。以氧化不同时间后碳化硅试样单位面积上的质量变化来表示氧化性能。质量测定在感量为 0.1 mg 光电天平上进行。氧化实验的同时测定了反应烧结碳化硅材料的电阻率随氧化时间的变化。电阻率测定采用四电极方法, 以消除接触电阻的影响^[6]。反应烧结碳化硅材料显微结构在 MEF-3 型光学显微镜上观察, 氧化后的表面形貌在 S-2700 型扫描电镜上观察, 同时对氧化产物进行能谱分析, 并采用 X 射线衍射术分析试样氧化表面的相结构。

2 实验结果

2.1 反应烧结碳化硅材料的高温氧化

图 1 所示为原始碳化硅颗粒尺寸和保温时间对反应烧结碳化硅材料 900 ℃氧化时氧化性能的影响。从中可见, 随氧化时间增加, 反应烧结碳化硅材料质量增加呈抛物线规律变化, 且原始碳化硅颗

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59772013) 和陕西省自然科学基金资助项目(2001C11)

[收稿日期] 2001- 11- 27; [修订日期] 2002- 01- 28

[作者简介] 吕振林(1963-), 男, 副教授, 博士。

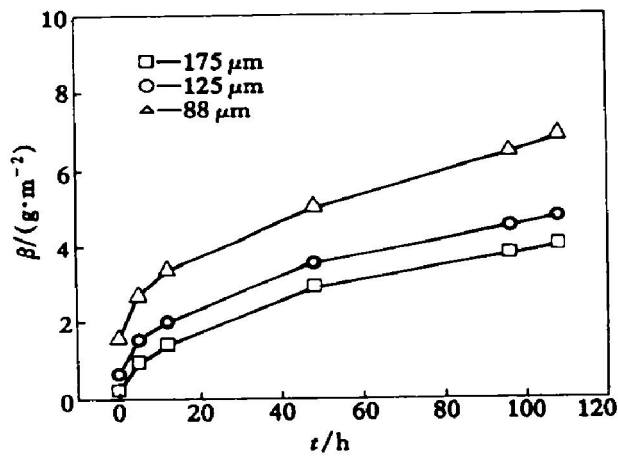


图 1 原始粒度和保温时间对反应烧结碳化硅 900 ℃氧化性能的影响

Fig. 1 Effects of grain size and holding time on oxidation property of RB-SiC oxidized at 900 ℃

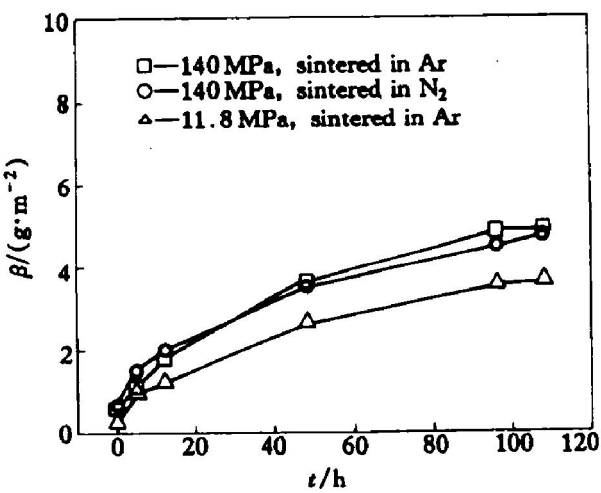


图 3 成型压力和烧结气氛对 900 ℃氧化性能的影响

Fig. 3 Effects of forming pressure, sintering atmosphere, oxidation time on oxidation property of RB-SiC oxidized at 900 ℃

粒尺寸小的氧化较严重, 原始颗粒尺寸大的氧化相对较轻。

图 2 所示为生坯中石油焦加入量对反应烧结碳化硅 900 ℃氧化时氧化性能的影响。可以看出, 随着石油焦加入量的增加, 反应烧结碳化硅材料氧化时先表现出质量损失, 随后表现为质量增加。烧结气氛对反应烧结碳化硅材料 900 ℃氧化时的氧化性能影响不大, 而成型压力降低可使其氧化质量增加减轻, 如图 3 所示。同时掺杂 Ni 和 Al 元素也可有效地降低反应烧结碳化硅材料的氧化程度, 如图 4 所示。

2.2 氧化对电阻率的影响

采用不同工艺参数制备的反应烧结碳化硅试样在 900 ℃氧化时电阻率的变化如图 5 和 6 所示。从

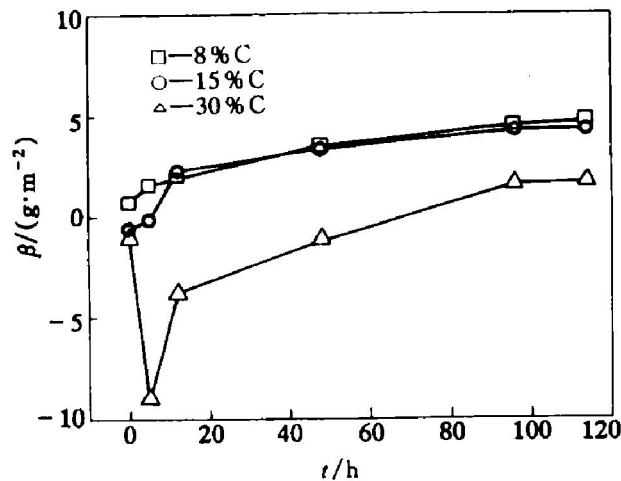


图 2 石油焦加入量与 900 ℃氧化性能的影响

Fig. 2 Relationship between content of petrol coke and oxidation property of RB-SiC oxidized at 900 ℃

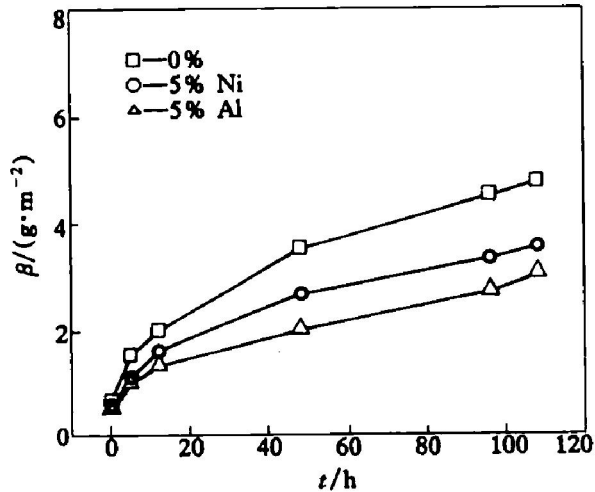


图 4 掺杂元素与 900 ℃氧化质量增加的关系

Fig. 4 Relationship of added elements and mass gain of RB-SiC oxidized at 900 ℃

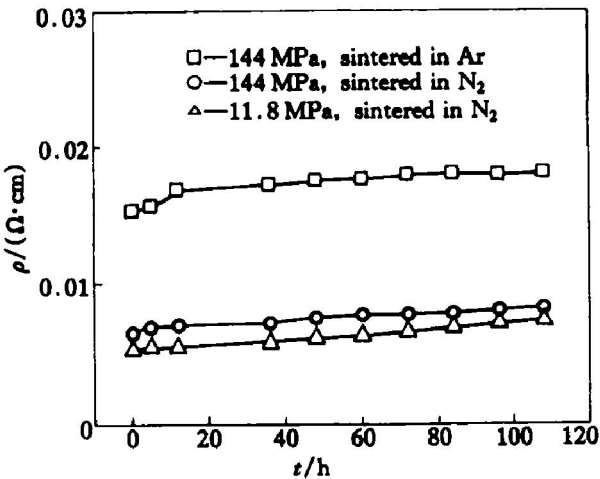


图 5 成型压力、烧结气氛对电阻率的影响

Fig. 5 Effects of forming pressure, sintering atmosphere, oxidation time on resistivity of RB-SiC oxidized at 900 ℃

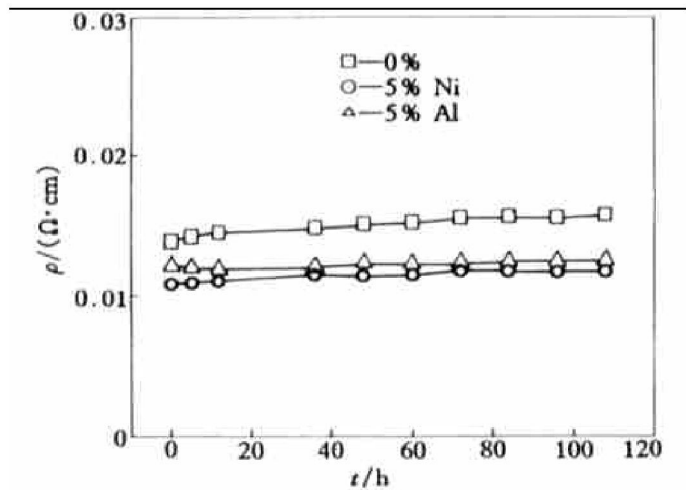


图 6 掺杂元素与 900 °C氧化时电阻率的关系

Fig. 6 Relationship of added elements and resistivity of RB-SiC oxidized at 900 °C

中可以看出，在同一工艺条件下，随 900 °C氧化时间的增加，反应烧结碳化硅的电阻率稍有增加，但增加幅度不大。掺杂氮、镍、铝元素后的反应烧结碳化硅试样保持较低的电阻率。

3 分析与讨论

3.1 反应烧结碳化硅的显微结构

反应烧结碳化硅材料的显微组织如图 7 所示，由灰色的碳化硅、白色的游离硅、黑色的游离碳组成。气孔率测定表明反应烧结法可制备致密的碳化硅材料(气孔率< 0.5%)。

3.2 添加元素存在形式

Ni 元素在反应烧结碳化硅材料中是以条状的

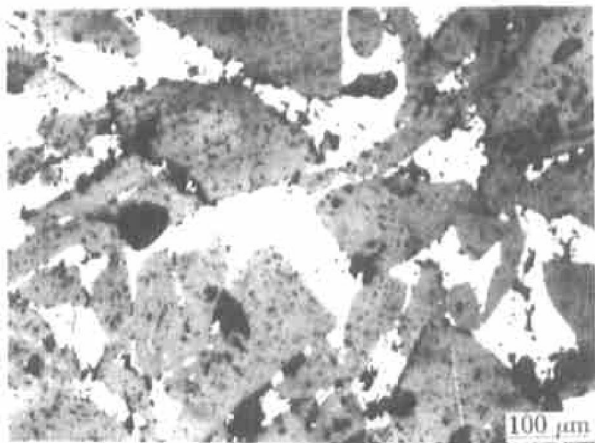


图 7 反应烧结碳化硅的显微结构

Fig. 7 Microstructure of reaction-bonded silicon carbide

富 Ni 相分布在碳化硅晶粒间，如图 8 所示；但没有观察到明显的单独的富铝相的存在。通过能谱分析(见表 1)及 X 射线衍射分析确定了镍是以 Ni₂Si₃ 形式，铝则以固溶方式存在于碳化硅颗粒和游离硅中(见表 1)，没有观察到富铝相的存在。在氮气氛中烧结时，氮元素也主要固溶在碳化硅和游离硅中。

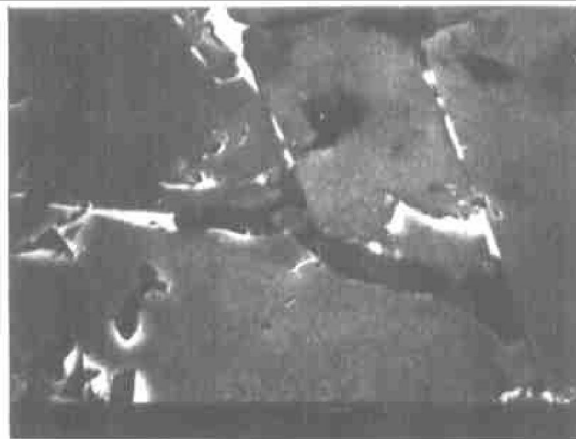


图 8 富 Ni 相形貌

Fig. 8 Morphology of Ni-rich phase

表 1 元素在反应烧结碳化硅中分布

Table 1 Distribution of added elements in reaction-bonded silicon carbide(mass fraction, %)

Phase	Si	Ni	C	Al
Ni-rich	60.34	39.66		
SiC	50.40		45.44	4.16
Si	95.28			3.68

3.3 氧化膜的形貌及结构

反应烧结碳化硅材料在 900 °C氧化 12 h 后，氧化表面有细小的颗粒及气孔出现，并且颗粒聚集长大；氧化 108 h 后，氧化膜连成片，并出现针状组织(如图 9(a)和(b)所示)，在正截面处可以见到氧化表面的针状物形态，如图 10 所示，能谱分析表明其主要成分为 Si，含有少量的 Ca, Na 和 Mg 等元素。X 射线衍射分析表明：反应烧结碳化硅材料氧化过程中的氧化产物为方石英，而没有探测到非晶态 SiO₂ 的存在，如图 11 所示。

通常碳化硅材料在高温氧化时首先生成的氧化产物为非晶态 SiO₂，随着氧化时间的增加，发生晶化，转变为方石英^[1, 2]。但在本实验中却没检测到非晶态 SiO₂ 的存在，原因为实验用碳化硅原料杂质含量较多，这些杂质促使非晶态 SiO₂ 在氧化过程中发生晶化，转变为方石英^[2, 7]，所以 X 射线检测不到非晶态SiO₂。由于氧在方石英中的扩散系数

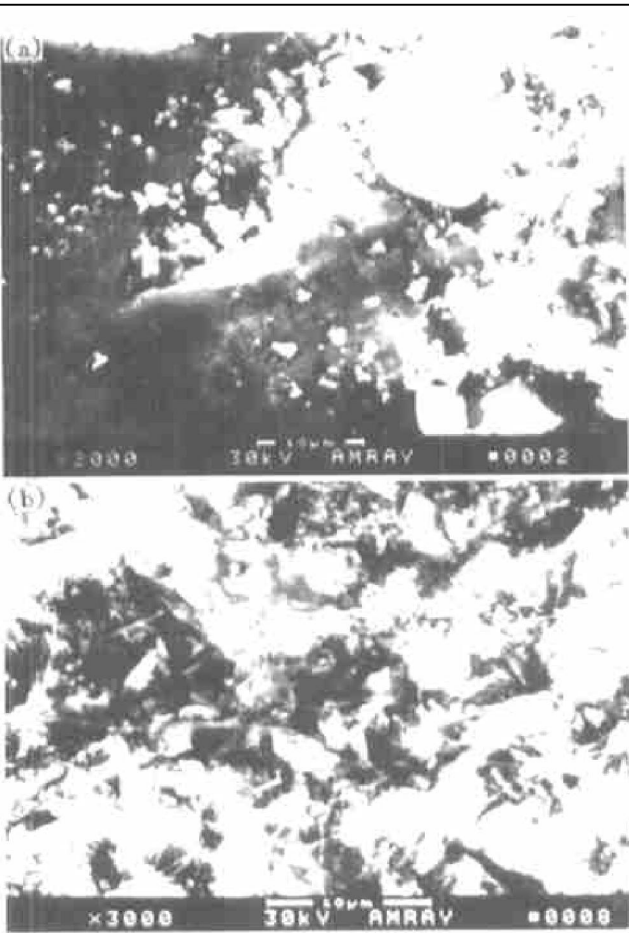


图 9 反应烧结碳化硅材料 900 °C氧化后的表面形貌
Fig. 9 SEM morphologies of oxidation surface of RB-SiC oxidated at 900 °C for different time
(a) —12 h; (b) —108 h

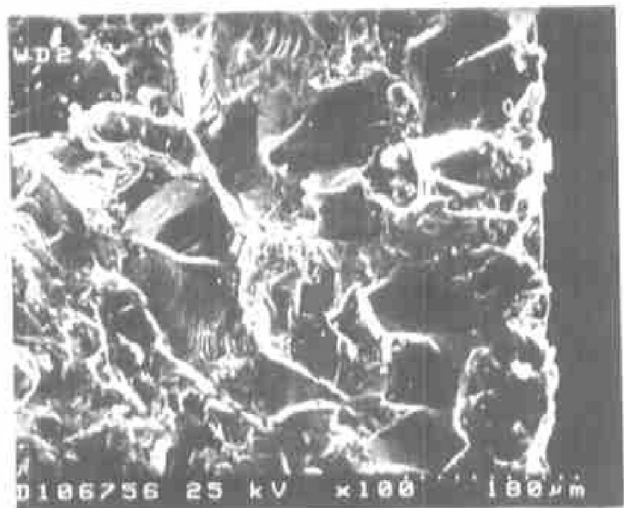


图 10 反应烧结 SiC 900 °C氧化 108 h 后的正截面形貌
Fig. 10 Morphology of crossss section of RB-SiC oxidated at 900 °C for 108 h

低于非晶态 SiO₂ 的^[8], 所以晶化的 SiO₂ 有助于提高碳化硅材料的高温抗氧化能力^[7]。

实验用的碳化硅原料含有 Ca, K, Na 和 Al 等杂质元素, 它们除少量固溶在游离硅和碳化硅中外, 多数以氧化物形式存在于碳化硅和游离硅晶界

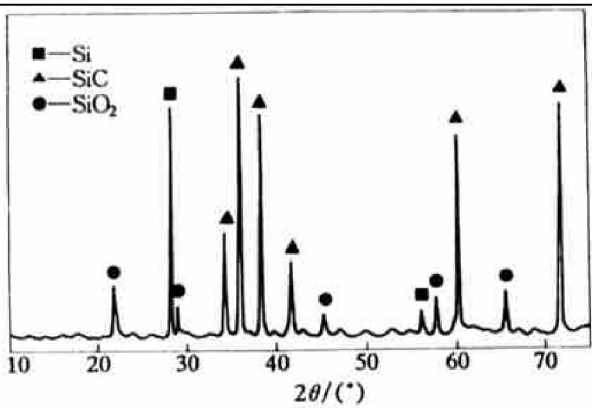
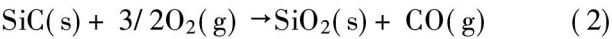
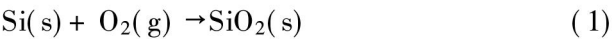


图 11 反应烧结 SiC900 °C氧化 5 h 的 X 射线衍射图
Fig. 11 XRD pattern of RB-SiC oxidated at 900 °C for 5 h

处。在高温氧化过程中, 这些杂质元素的氧化物可与碳化硅和游离硅的氧化产物(SiO₂) 相互作用, 降低了 SiO₂ 的熔点, 相应地提高了 O 和 Si 在局部 SiO₂ 中的扩散速度。但在 900 °C氧化温度下, 不足以满足这些元素在 SiO₂ 膜中各个方向上的扩散均匀性, 使得 O 和 Si 的扩散速度在某一方向上过大, 从而使得氧化产物沿这一方向快速生长, 这样就在这一方向上长成针状, 其生长示意图如图 12 所示。

反应烧结碳化硅材料在氧化过程中与氧可发生如下反应^[9, 10]:



由这两个氧化反应式可见, 当 O 的扩散量一定时, 碳化硅氧化所生成的 SiO₂ 量比硅氧化生成的 SiO₂ 量少, 由此表明硅的氧化比碳化硅的快^[11], 所以在同等条件下, 硅的氧化膜厚度大。从硅和碳化硅的氧化激活能的对比来看(多晶硅的为 79 kJ/mol, 无压烧结碳化硅的为 76 kJ/mol^[11]), 硅的氧化激活能比碳化硅的稍高, 这也表明了硅的氧化速度比碳化硅的高。

原始碳化硅颗粒尺寸增加, 相应减少了碳化硅粒子间的界面, 使沿碳化硅粒子界面氧化的程度降低, 从而提高抗氧化能力。石油焦加入量达到 30% 时, 显微结构中的游离碳含量可达 19.3%, 在氧化初期由于游离碳的氧化而使材料表现出质量损失。随着氧化过程的进行, SiO₂ 生成量增多, 质量损失逐渐减小。

碳化硅材料的掺杂元素在氧化过程中生成的氧化物均可与 SiO₂ 相互作用, 并固溶在 SiO₂ 中。通常认为掺杂元素后可降低 SiO₂ 的熔点, 从而促进氧在 SiO₂ 中的扩散, 加剧碳化硅材料的氧化。而在

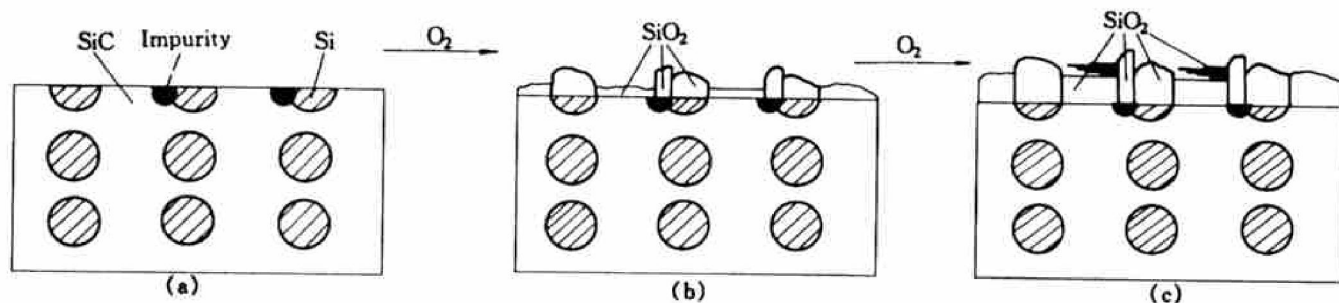


图 12 反应烧结 SiC900 °C 氧化膜生成示意图

Fig. 12 Schematic of SiO_2 scale growth of RB-SiC oxidated at 900 °C

(a) —Before oxidation; (b) —Preliminary period; (c) —Last period

本实验中, 掺杂元素和化合物可提高碳化硅的抗氧化能力。原因如下: 1) 掺杂的元素和化合物促进非晶态 SiO_2 晶化, 而氧在晶化的 SiO_2 中的扩散系数较低; 2) 降低 SiO_2 熔点的元素, 如 Al, Ni 等, 使 SiO_2 容易在碳化硅粒子表面铺展开来(如图 13 所示), 特别是封闭晶界降低了氧在碳化硅晶界的扩散, 阻止短路扩散的发生。所以掺杂元素可以提高碳化硅材料的抗氧化能力。

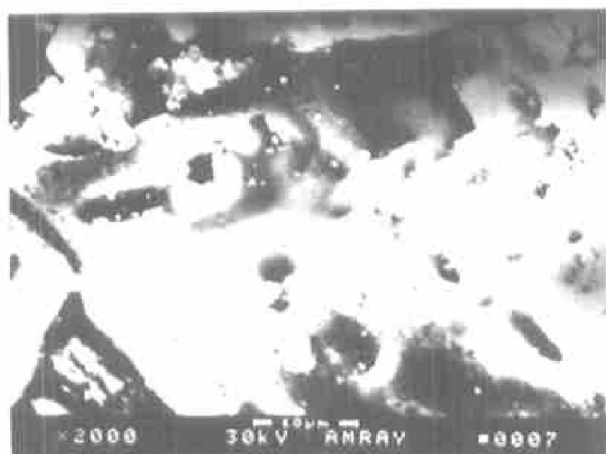


图 13 加 Ni 的碳化硅 900 °C 氧化 108 h 后的表面形貌

Fig. 13 Morphology of oxidation surface of RB-SiC-Ni oxidated at 900 °C for 108 h

3.4 氧化对导电性能的影响

由于反应烧结碳化硅材料的致密性比较高, 900 °C 氧化时, 氧化膜仅在材料表面生成, 并且氧化速度较慢, 氧化膜生长较缓, 所以氧化对反应烧结碳化硅材料导电性能的影响较小, 电阻率变化不大。固溶在碳化硅和硅中的 N, Al 元素在反应烧结碳化硅材料导电时分别提供自由电子和空穴而降低其电阻率, 提高导电能力; 存在晶界处的富镍相则由于降低晶界势垒而降低电阻率, 提高导电能力。

4 结论

1) 反应烧结碳化硅材料在 900 °C 氧化时表现为质量增加, 且质量增加量与氧化时间遵循抛物线规律。石油焦加入量过大, 氧化初期表现为质量损失, 随氧化过程进行, 质量损失减小。

2) 反应烧结碳化硅材料在 900 °C 氧化时的氧化产物主要为晶态 SiO_2 , 在长时间氧化后的氧化表面形貌为片状和针状。

3) 随着原始碳化硅颗粒尺寸增大以及掺杂 Al 和 Ni 元素, 减少了碳化硅材料界面数量, 加速非晶态 SiO_2 晶化以及改善 SiO_2 的性能, 从而提高反应烧结碳化硅的高温抗氧化能力。

4) 900 °C 时的氧化过程对反应烧结碳化硅材料导电性能的影响不大, 其导电性能主要受掺杂元素的影响。

[REFERENCES]

- [1] Singhal C. Oxidation kinetics of hot-pressed silicon carbide [J]. J Mater Sci, 1976, 11(10): 1246– 1253.
- [2] Costello J A, Tressler R E. Oxidation kinetics of silicon carbide crystals and ceramics: I, in dry oxygen [J]. J Am Ceram Soc, 1986, 69(9): 674– 681.
- [3] Krishan L Luthra. Some new perspectives on oxidation of silicon carbide and silicon nitride [J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74(50): 1095– 1103.
- [4] Fergus J W, Worrell W L. Effect of carbon and boron on the high-temperature oxidation of silicon carbide [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(7): 1961– 1964.
- [5] 杜伟仿. 碳化硅基复相陶瓷的高温氧化及其对强度影响 [J]. 硅酸盐学报, 1992, 20(5): 417– 422.
DU Wei Fang. High temperature oxidation of silicon carbide matrix multiphase ceramic and effect of oxidation on its strength [J]. J of China Ceramics Society, 1992, 20

- (5): 417– 422.
- [6] 张渭贤. 电工测量 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991. 276.
- ZHANG Wei-xian. Electrical Engineering Measurement [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1991. 276.
- [7] Jacobson N S, Opila E J, Fox D S, et al. Oxidation and corrosion of silicon-based ceramics and composites [J]. Mater Sci Forum, 1997, 251– 254: 817– 832.
- [8] Rodriguez-Viejo J, Sibieude F. ^{18}O diffusion through amorphous SiO_2 and cristobalite [J]. Appl Phys Lett, 1993(14): 1906– 1908.
- [9] Masatoshi Futakawa, Steinbrech R W. Viscosity of amorphous oxide scales on SiC at elevated temperatures [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(7): 1819– 1823.
- [10] Price J R, Roode M V, Stala C. Ceramic oxide-coated silicon carbide for high temperature corrosive environments [J]. Key Engineering Materials, 1992, 72– 74: 71– 84.
- [11] 干福熹. 现代玻璃科学技术(下册) [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990. 512– 523.
- GAN Fu-xi. Modern Glass Science and Technology [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1990. 512– 523.

High temperature oxidation of reaction-bonded silicon carbide

L Ü Zhen-lin¹, LI Shi-bin², GAO Ji-qiang², JIN Zhi-hao², LI He-jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, North-western Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

[Abstract] The oxidation behavior of reaction-bonded silicon carbide (RB-SiC), and the effects of process parameters on the oxidation, were studied. The results show that the mass of RB-SiC samples can be increased when they are oxidized at 900 °C, except that the mass of sample with large addition content of petrol coke can be decreased in initial stage of oxidation. The relationship between the mass gain of RB-SiC and holding time follows the parabolic rule. The oxidation resistance of RB-SiC at 900 °C can be increased by the addition of Ni and Al elements. But the oxidation of RB-SiC doesn't affect largely on its electric conduction. The oxidation mechanism of RB-SiC and the affecting factor on it are analyzed and discussed.

[Key words] reaction-bonded SiC; high temperature oxidation; doping

(编辑 杨 兵)