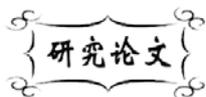


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 03-0199-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.03.004



微波合成片状 β -SiC 的工艺研究

董陈江¹, 李纪鹏¹, 王若名¹, 宋勃震², 高前程¹, 范书珩²,
理思远², 李文豪², 张锐^{1,2}

¹ 郑州航空工业管理学院 航空材料与应用技术重点实验室, 郑州 450015

² 郑州大学 材料科学与工程系, 郑州 450002

摘要: 片状 β -SiC 可通过使用石墨纸 (C) 作为碳源、正硅酸乙酯水解制得的 SiO_2 溶胶-凝胶作为硅源、经微波加热合成。本文根据加热过程中微波炉加热温度、输入功率和反射功率的变化曲线, 探讨了微波合成片状 β -SiC 过程中微波加热热效应。分别选择 1100°C、1200°C、1300°C、1400°C 和 1500°C 五个微波烧结温度, 研究了相同保温时间下不同加热温度对微波合成片状 β -SiC 的影响。在烧结温度 1300°C 下, 选取保温时间分别为 0 min、10 min、30 min 和 60 min, 探索了同一合成温度下不同保温时间对微波合成片状 β -SiC 的影响。采用 XRD, SEM 技术对样品进行了表征。结果发现, 烧结温度为 1100°C 时, 产物中合成了片状 β -SiC; 当烧结温度为 1400°C 时, 片状 β -SiC 转化为 β -SiC 颗粒。过高的烧结温度和过长的保温时间都将导致 β -SiC 的氧化。在 1300°C 保温 30 min 条件下得到的片状 β -SiC 生长最好。

关键词: 片状 β -SiC; 微波加热; 加热热效应

On the Microwave Synthesis of Flaky β -SiC

DONG Chen-Jiang¹, LI Ji-Peng¹, WANG Ruo-Ming¹, SONG Bo-Zhen¹,
GAO Qian-Cheng¹, FAN Shu-Heng², LI Si-Yuan², LI Wen-Hao², ZHANG Rui^{1,2}

¹ Henan Key Laboratory of Aeronautical Material and Application Technology, Zhengzhou University of Aeronautics, Zhengzhou 450015, China

² School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China

Abstract: The flaky β -SiC can be synthesized by microwave sintering, using graphite paper (C) as a carbon source and SiO_2 prepared by hydrolysis of ethyl orthosilicate as a silicon source. According to the change curve of the heating temperature, input power and reflected power of the

收稿日期: 2018-09-04

收到修改稿日期: 2018-12-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51712113; 51602287); 郑州航空工业管理学院研究生教育创新计划基金 (2015CX21)。

第一作者: 董陈江 (1994-), 男, 重庆垫江人, 硕士研究生。E-mail: john_dong@foxmail.com。

通讯作者: 张锐 (1967-), 男, 河南淮阳人, 教授。E-mail: zhangray@zzu.edu.cn。

microwave oven during the heating process, the microwave heating effect in the process of microwave synthesis of flaky β -SiC was discussed. Five microwave sintering temperatures (1100°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C and 1500°C) were selected to study the effects of heating temperatures on the microwave synthesis of flaky SiC at the same holding time. At the synthesis temperature of 1300°C, the effects of holding time at the same synthesis temperature on the microwave synthesis of flaky SiC were investigated at 0 min, 10 min, 30 min and 60 min. The samples were characterized by XRD and SEM. It was found that, when the sintering temperature was 1100°C, the flaky β -SiC was synthesized. When the sintering temperature was 1400°C, the flaky β -SiC was converted into β -SiC particles. The higher sintering temperature and longer holding time will lead to the oxidation of β -SiC. The best sintering condition of flaky β -SiC is 1300°C for 30 min.

Keywords: Flaky β -SiC; Microwave heating; Heating thermal effect

片状 β -SiC 主要作为层状结构陶瓷和耐火材料的原料使用。掺入片状 β -SiC 的陶瓷和耐火材料具有优异的抗热冲击性、抗热疲劳性和抗氧化性^[1-3]。林时胜等人^[4]将硅片放入 1200°C ~ 1400°C 高温电炉中, 以氢气为保护气氛下通入甲烷, 反应 10 s ~ 3 min 得到了片状 β -SiC。该法合成时间短, 但硅片等原材料成本高, 不适合工业生产。Tu 等人^[5]利用化学气相沉积设备在氢气保护气氛中使用 SiCl₄ 和 CH₄ 沉积 2 h, 最终在石墨基板上合成了薄片状的 β -SiC, 该法保温时间长, 经济效益差。

微波烧结具有节能环保、高效、加热快等特点, 因此国内外学者在实验研究工作中大量使用了微波烧结技术^[6,7]。但是, 由于缺乏加热过程中微波与材料相互作用的理论基础, 所以以往的研究仅仅将微波作为一种高效率干燥和加热方式来使用, 这不但造成了微波使用的局限性, 而且阻碍了微波在新型高性能材料合成方面的推广与应用。

本文介绍一种节能环保的片状 β -SiC 微波合成方法。选择石墨纸作为碳源、正硅酸乙酯作为硅源, 以微波烧结的方式在 1100°C 保温 10 min 的条件下制备出了片状 β -SiC。分析了不同烧结温度对合成片状 β -SiC 显微组织的影响, 探讨了合成片状 β -SiC 过程中的微波加热热效应行为。

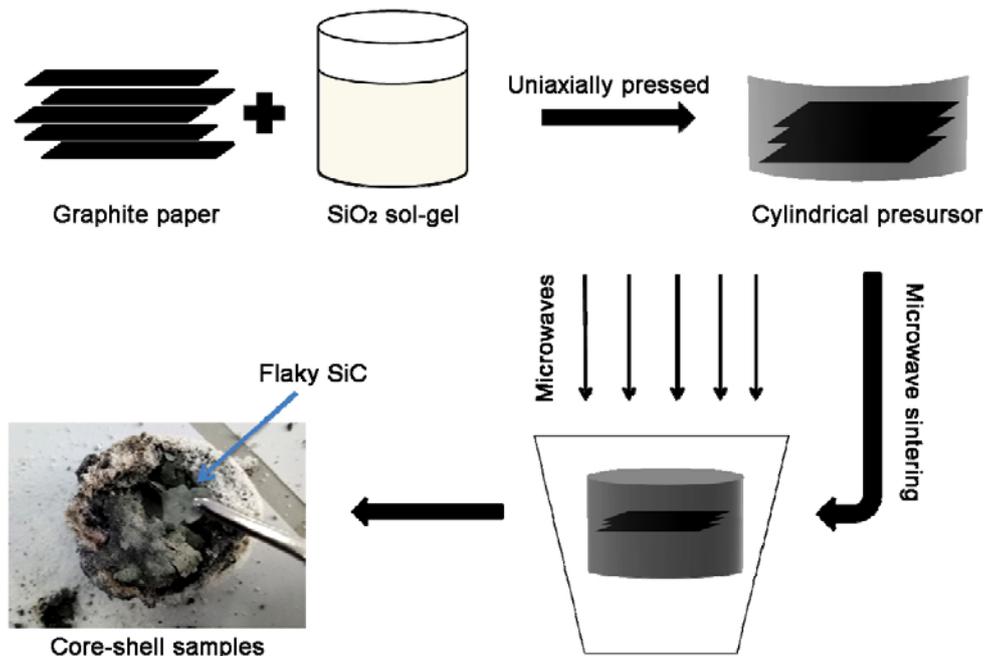


图 1 合成片状 β -SiC 流程图

Figure 1 Flow chart for the synthesis of flaky β -SiC

1 实验方法

首先采用溶胶-凝胶法水解正硅酸乙酯制备 SiO_2 溶胶-凝胶^[6]；然后将适量的石墨纸浸入 SiO_2 溶胶-凝胶中，并放入鼓风干燥机中在 80°C 干燥 12 h。干燥完成后，取 11 g SiO_2 干粉和 20 张石墨纸装入直径为 $\Phi 50$ mm 的模具，利用单轴液压机将 SiO_2 干粉和石墨纸在 4 MPa 压力下保压 1 min 得到圆柱形前驱体。

使用微波炉烧结前，首先将制备的圆柱形前驱体埋覆在装有石英砂粉末的氧化铝坩埚中，目的在于避免生成的 SiC 在高温下被空气氧化。然后将氧化铝坩埚放在具有 TE666 谐振模式的微波炉 (WXD20S-07, China Nanjing Sanle Microwave Equipment) 中进行加热烧结。烧结用微波炉微波频率为 2.45 GHz，最大输入功率为 10 KW，通过调整 20 mA/min 的输入功率控制加热速率。温度由初始显示 600°C 的红外高温计进行测量，并通过调节输入功率使样品达到烧结温度点和完成所需保温时间，仔细记录反射功率和温度随时间的变化。实验流程如图 1 所示。

通过 X 射线衍射分析 (XRD: SmartLab, Tokyo, Japan) 检测了样品中的结晶相。使用场发射扫描电子显微镜 (SEM: JSM-7001F, Japan) 观察了样品的形貌。

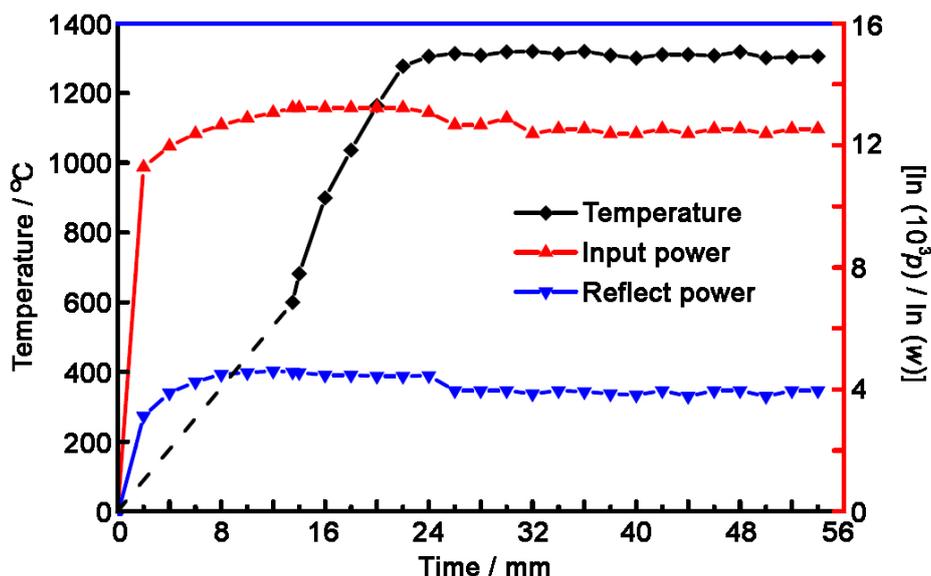


图2 1300°C 保温 30 min 烧结条件下加热温度、输入功率和反射功率变化曲线图
Figure 2 The graph of heating temperature, input power and reflected power at microwave sintering temperature of 1300°C for 30 min

2 结果与讨论

图 2 是在 1300°C 下保温 30 min 烧结条件下加热温度、输入功率和反射功率的变化曲线图。本研究所有样品的烧结除烧结温度和保温时间以外，其它条件都保持相同，因此所有样品在微波烧结过程中温度、输入功率和反射功率的变化规律都相同。

微波加热行为由热效应和非热效应决定。其中，热效应与微波能量有关，表现为微波耦合效应和微波等离子体效应，非热效应则与微波电场有关，作为电场强化和电场方向出现^[8-10]。从图 2 可以看出，在从室温到约 600°C 的阶段，升温曲线较为平缓，原因在于在这个阶段内 SiO_2 和微波之间没有反应，只有石墨纸的本征耦合吸收微波产生热量，表现为石墨纸中的碳、杂质和残余有机物由于其在微波场中的欧姆损耗而在室温下吸收微波产生热量^[11]。

温度在 600°C 到 1300°C 阶段出现急剧上升, 这是由于混合微波热效应和非热效应导致的快速升温。在此阶段, 微波输入功率达到最大值 (约 10 kW), 此电场强度足以将各层石墨纸间隙中的残余空气电离^[8], 微波等离子体效应因此被激活, 并引起各层石墨纸表面瞬间高温, 高温引起固态 SiO₂ 发生熔化 [式 (1)] 和蒸发 [式 (2)] 形成 SiO 气体。此时, 石墨纸和熔融 SiO₂ 将发生微波耦合效应, 促进温度升高。同时, 石墨纸表面的瞬间高温会引起界面处的 C 和 SiO₂ 之间发生氧化反应 [式 (3)] 生成 SiO 和 CO 气体。气体的产生将导致附加微波等离子体效应, 从而进一步提升温度。随着物理-化学反应的继续, 更多的气体得以形成和积聚, 微波等离子体效应因此得到了增强, 从而催化了更高的温度。微波等离子体效应不仅会产生瞬间高温, 而且会产生局部动力敏化 C 原子。敏化的 C 原子成为非热效应电场强化的活性位点, 活性位点敏化的 C 原子与熔融 SiO₂ 之间发生界面反应 [式 (4)] 合成 SiC。合成的 SiC 由于其介电和欧姆损耗吸收微波, 产生附加电介质微波耦合效应提升温度^[12]。因此, 本阶段温度急剧上升并几乎失去控制的原因在于石墨纸与熔融 SiO₂ 之间的耦合效应、生成的 SiC 之间的附加耦合效应、原始残余气体和反应产生气体的微波等离子体效应的共同作用。

另外, 本阶段内非热效应电场方向影响 SiC 晶粒生长。不同电场方向产生非热效应的原因与附加微波等离子体效应密切相关, 附加微波等离子体效应与界面反应和表面蒸发产生的 CO 和 SiO 气体有关, 被电离的气体分子将在电力作用下沿电场方向在各层石墨纸之间流动, 并通过反应 (5) 在石墨纸表面形成 SiC 晶核并生长, 从而形成了片状 SiC。但由于圆柱形前驱体中石墨纸是一层一层放置, 随着反应的进行, 生成的 SiC 厚度一旦达到石墨纸的层间距大小, 石墨纸间的 CO 和 SiO 气体就会在熔融 SiO₂ 产生的核壳结构空间中聚集并发生反应 (5) 和 (6) 形成 SiC 颗粒。本阶段发生的主要物理-化学反应如下所示:



在 1300°C 保温阶段, 适度的保温时间有利于 β -SiC 的生长。本研究主要通过调整输入功率使温度控制在预烧温度点。此阶段微波耦合效应继续发生在未反应的石墨纸与熔融 SiO₂ 之间, 随着 C 或者 SiO₂ 的耗尽而停止。由于微波选择性加热, 电场强化将停止^[10], 因此微波本征等离子体效应停止, 所以此阶段只有界面处存在物理-化学反应产生气体, 从而产生附加微波等离子体效应, 因此在此阶段热量可以继续产生。为了防止温度超过预烧温度点, 适度降低了输入功率, 相应地反射功率出现了降低, 因此在图 2 中的保温阶段出现了输入功率和反射功率同时下降的情况。

图 3 是在 1100°C ~ 1500°C 下各自保温 10 min 后合成产物的 XRD 图。图 4 是在烧结温度为 1300°C 时不同保温时间下合成产物的 XRD 图。从图 3 和图 4 可以看出, 所有样品中都出现了 β -SiC 衍射峰, 且主峰的位置都相同, 与 Jin 等人^[13]采用微波合成的 β -SiC 晶须和颗粒所对应的标准卡片一致。仔细观察发现, 所有样品中在最高强度峰值 [对应于 (111)] 之前均出现了“SF”小峰, 这可能是由于诸如堆垛层错和孪生故障等缺陷导致的^[14,15]。

仔细分析图 3 可知, 在烧结温度为 1100°C 时, XRD 图谱中出现了 C 的衍射峰和 β -SiC 的衍射峰, 说明产物中除了合成的 β -SiC 之外还含有未反应的 C; 当加热温度为 1200°C ~ 1500°C 时, XRD 分析结果只检测出了 β -SiC 的衍射峰, 说明 SiO₂ 与 C 源之间的碳热还原反应基本完成。随着温度的

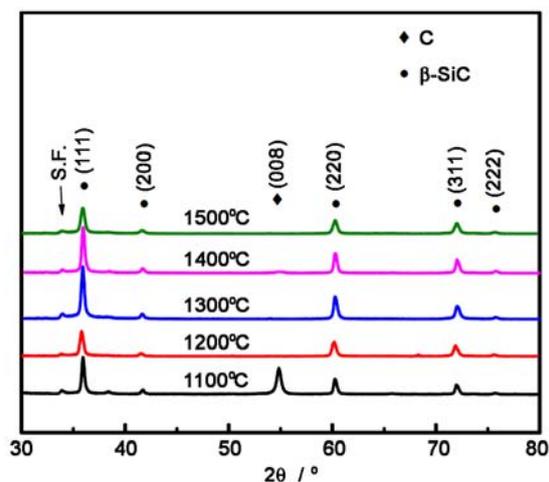


图 3 不同微波烧结温度下保温 10 min 片状 β -SiC 的 XRD 图

Figure 3 XRD patterns of flaky β -SiC synthesized by holding at different temperatures for 10 min

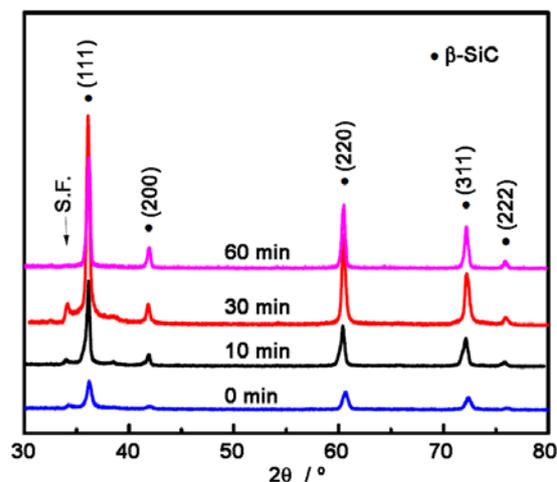


图 4 烧结温度为 1300°C 时不同保温时间下片状 β -SiC 的 XRD 图

Figure 4 XRD patterns of flaky β -SiC synthesized by different holding time at 1300°C

升高, β -SiC 的衍射峰的峰强先升高后降低, 在 1300°C 时, β -SiC 的衍射峰最高。推测其原因可能是温度越高, 微波热效应和非热效应越强, 促进了 β -SiC 的合成反应, 增强了 SiC 的结晶度, 从而 β -SiC 的衍射峰的峰强升高; 但 β -SiC 在相对较低的温度比较稳定^[16], 温度越高, SiC 的氧化分解就越严重^[17], 所以 β -SiC 的衍射峰峰强在高温阶段出现了下降的趋势。综上所述, 1300°C 为微波合成 β -SiC 的最优温度。

为了研究保温时间对合成 β -SiC 的影响, 将样品在 1300°C 下分别保温 0 min, 10 min, 30 min, 60 min, 采用 XRD 分析了其物相组成, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出: 当保温时间为 0 min 时, 图谱中出现了较弱的 β -SiC 衍射峰, 说明此时产物中有 β -SiC 生成; 当保温时间为 10 min ~ 30 min 时, β -SiC 的衍射峰峰强逐渐增大, 原因在于足够的时间有利于 SiC 生成反应的完全进行和 SiC 微晶的长大; 在保温时间为 30 min 时, β -SiC 的衍射峰峰强达到最大, 说明在 1300°C 保温 30 min 后 β -SiC 的结晶度最高。保温时间为 60 min 时, 图谱中只检测到 β -SiC 衍射峰, 并且“SF”峰几乎消失, 这意味着 β -SiC 在温度为 1300°C、保温时间为 60 min 的烧结条件下生长充分并完美结晶。

通常, 微波合成晶体的过程中物理-化学反应基本上由微波热效应和非热效应在不同温度和不同反应时间下所形成, 不同的物理和化学反应导致晶体的不同方式成核和晶粒的不同生长过程, 从而导致晶体具有不同的形貌。在输入功率、前驱体的制备工艺都一致的情况下, 片状 β -SiC 的形貌在不同烧结温度、相同保温时间条件下存在有明显差异, 如图 5 所示。在相同烧结温度、不同保温时间条件下, 片状 β -SiC 的形貌也存在明显差异, 如图 6 所示。这说明片状 β -SiC 的形貌与微波烧结合成温度和保温时间密切相关。

从图 5 中可以看出, 当合成温度为 1100°C 时, 产物中的 SiC 为圆片状, 直径为 0.2 μm ~ 2 μm ; 由于温度低, 微波等离子体效应弱, 所以明显看到片状 SiC 形貌松散, 定向排列弱。当合成温度为 1200°C 时, 片状 β -SiC 直径为 0.2 μm ~ 2 μm ; 由于石墨纸片状结构的诱导, 片状 β -SiC 开始出现沿平面生长。当合成温度为 1300°C 时, 片状 β -SiC 直径为 0.1 μm ~ 1 μm ; 由于温度升高, 合成的部分片状 β -SiC 在沿平面生长的基础上出现了堆垛密排生长。当合成温度为 1400°C 时, 片状 β -SiC 直径为 0.1 μm ~ 2 μm , 在微波耦合效应、等离子体效应和电场强化产生的高温以及电场方向引导 SiC 晶粒定向生长协同作用下, 片状 β -SiC 长大成表面为六边形的高结晶度颗粒。当合成温度为 1500°C 时,

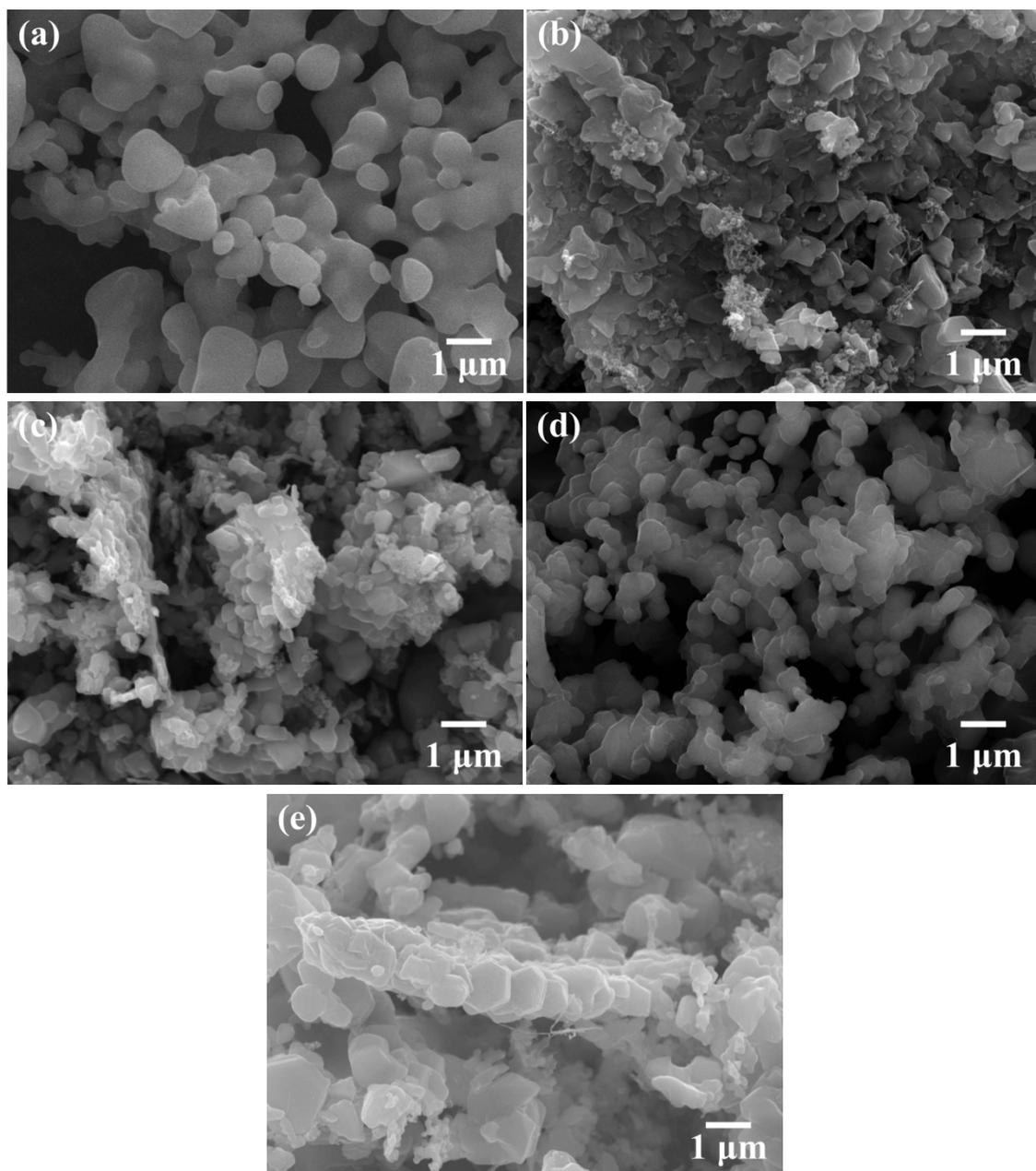


图 5 不同烧结温度下保温 10 min 所得片状 β -SiC 的 SEM 图
 Figure 5 SEM images of flaky β -SiC synthesized at different temperatures for 10 min:
 (a) 1100°C; (b) 1200°C; (c) 1300°C; (d) 1400°C; (e) 1500°C

高结晶度的表面为六边形 β -SiC 颗粒 ($1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$) 在电场方向诱导下开始沿平面生长。

从图 6 可以看出, 当保温时间为 0 min 时, 合成的片状 β -SiC 直径为 $0.2\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$, 在石墨纸片状结构诱导作用下开始沿平面生长。保温时间为 10 min 时, 合成的片状 β -SiC 直径为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$, 由于微波等离子体效应持续时间长, 在沿平面生长的基础上出现了堆垛密排生长。保温时间为 30 min 时, 片状 β -SiC 逐渐长大, 直径为 $0.5\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 。保温时间为 60 min 时, 合成的片状 β -SiC 直径为 $1\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$, 由于微波热效应和非热效应协同作用时间长, 生成的片状 β -SiC 表面出现了氧化之后的孔洞。

综上所述, 烧结温度 1300°C 保温时间 30 min 是微波合成片状 β -SiC 的最优条件。

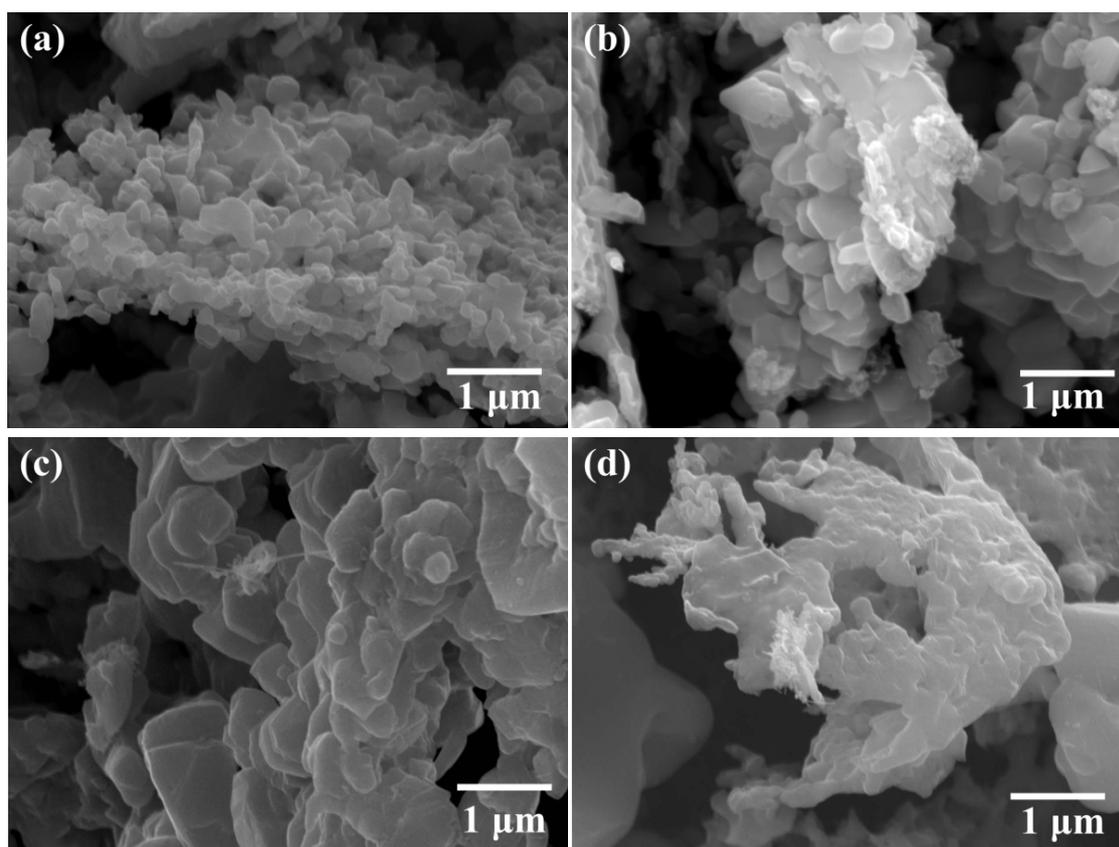


图 6 在烧结温度为 1300 °C 不同保温时间下片状 β -SiC 的 SEM 图
Figure 6 SEM images of flaky β -SiC synthesized at 1300 °C for different holding time:
(a) 0 min; (b) 10 min; (c) 30 min; (d) 60 min

3 结 论

本文通过对微波合成片状 β -SiC 的工艺研究得到了以下结论:

(1) 片状 β -SiC 可以采用溶胶-凝胶法水解正硅酸乙酯制得的 SiO_2 作为硅源、石墨纸为碳源, 借助于微波加热合成。

(2) 过高的烧结温度和过长的保温时间都将会导致片状 β -SiC 被氧化, 烧结温度 1300 °C、保温时间 30 min 是微波合成片状 β -SiC 的最优条件。

(3) 加热过程中的热效应来自微波耦合效应和微波等离子体效应。微波耦合效应由石墨纸的本征耦合、石墨纸与熔融 SiO_2 耦合、生成 β -SiC 之间的附加耦合而引起。微波等离子体效应由原始前驱体中残余气体和反应产生气体的电离而产生。加热过程中的非热效应包括电场强化和电场方向效应; 热效应和非热效应都有助于微波加热和形成不同形貌大小的片状 β -SiC。

参考文献

- [1] HATTA T, UENO H, KATSURA Y, et al. Method of making flaky β -SiC; 美国 US 4465647 [P]. 1984-08-14.
- [2] SARRAFI-NOUR GR, COYLE TW. Application of the weight function method to study the R-curve behavior of ceramics using chevron-notched specimens [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 82 (9): 2474-2480.

- [3] KAYA C, KAYA F, TRUSTY PA, et al. On the toughening mechanisms of SiC platelet-reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y-TZP}$ nano-ceramic matrix composites [J]. *Ceramics International*, 1999, 25 (4): 359–366.
- [4] 林时胜, 徐文丽. 一种超薄二维碳化硅材料的制备方法; 中国 CN 106587066A [P]. 2017–04–26.
- [5] TU R, ZHENG D, SUN Q, et al. Ultra-fast fabrication of oriented β -SiC wafers by halide CVD [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99 (1): 84–88.
- [6] SONG B, ZHAO B, FAN L, et al. Investigation on heating behavior during the preparation of SiC crystals by microwave sintering [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14: 880–888.
- [7] CHIN DW, AKBARIAN-TEFAGHI S, RECONCO-RAMIREZ J, et al. Rapid microwave synthesis and optical activity of highly crystalline platinum nanocubes [J]. *MRS Communications*, 2018, 8 (1): 71–78.
- [8] REEJAJAYAN B, HARRISON KL, YANG K, et al. Microwave-assisted low-temperature growth of thin films in solution [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2 (12): No. 1003.
- [9] BAGHBANZADEH M, CARBONE L, COZZOLI PD, et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (48): 11312–11359.
- [10] RAO KJ, VAIDHYANATHAN B, GANGULI A, et al. Synthesis of inorganic solids using microwaves [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11 (4): 882–895.
- [11] MACKENZIE K, DUNENS O, HARRIS AT. A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion [J]. *Separation & Purification Technology*, 2009, 66 (2): 209–222.
- [12] HAN M, YIN X, DUAN W, et al. Hierarchical graphene/SiC nano-wire networks in polymer-derived ceramics with enhanced electromagnetic wave absorbing capability [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36: 2695–2703.
- [13] JIN L, SHIRAI T, FUJI M. Rapid carbothermal synthesis of nanostructured silicon carbide particles and whiskers from rice husk by microwave heating method [J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24 (5): 838–843.
- [14] KUDRENKO E, RODDATIS V, ZHOKHOV A, et al. Morphology of SiC nanowires grown on the surface of carbon fibers [J]. *RSC Advances*, 2012, 2 (11): 4913–4919.
- [15] WU R, ZHOU K, YANG Z, et al. Molten-salt-mediated synthesis of SiC nanowires for microwave absorption applications [J]. *Crystengcomm*, 2012, 15 (3): 570–576.
- [16] TRIGUNAYAT GC. A survey of the phenomenon of polytypism in crystals [J]. *Solid State Ionics*, 1991, 48 (1–2): 3–70.
- [17] 李玉海, 黄晓莹, 王承志, 等. SiC 颗粒的高温氧化动力学[J]. *材料研究学报*, 2009, (6): 582–586.