

SiC

碳化硅耐火材料

冶金工业出版社

内 容 简 介

本书主要根据苏联冶金工业出版社1963年出版的《碳化硅耐火材料》和1977年出版的《碳化硅材料》两本书并收集了部分有关资料而编译的。

书中系统地阐述了碳化硅的结晶化学、热力学以及碳化硅材料形成过程中发生的物理化学反应，并全面地介绍了各种碳化硅耐火材料的生产工艺，如以氧化硅为结合剂的、半碳化硅的、再结合的、热压的、自结合的以及以氮化硅为结合剂的制品等。

本书还探讨了各种类型碳化硅耐火材料的物理化学性能，叙述了碳化硅耐火材料在黑色冶金、有色冶金、陶瓷、化学等工业领域内的使用情况。

本书可供从事耐火材料、冶金、陶瓷及化学工业方面的工程技术人员、科学研究人员及有关专业教学人员参考。

碳化硅耐火材料

梁训裕 编译
刘景林

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 11 5/8 字数 307 千字

1981年5月第一版 1981年5月第一次印刷

印数 00,001~3,000册

统一书号：15062·3646 定价1.15元

目 录

第一章 碳化硅的结晶化学	1
第二章 碳化硅的热力学	18
1. 碳化硅的热力学性能.....	18
2. 含碳化硅的系统的平衡.....	19
3. 碳化硅在各种介质中的化学稳定性.....	41
第三章 碳化硅材料形成过程中发生的物理化学反应	80
1. 再结晶材料.....	80
2. 热压材料.....	81
3. 反应烧结(自结合)材料和硅化处理石墨.....	82
4. 高温分解碳化硅.....	102
5. 用氮化硅结合的和用混合型结合剂结合的材料.....	103
6. 氧化硅和硅酸盐结合的材料.....	105
第四章 碳化硅制造方法与工艺	109
1. 用二氧化硅被碳还原的方法制取碳化硅.....	109
2. 直接由元素合成碳化硅.....	120
3. 使溶体-熔融物结晶制取碳化硅.....	121
4. 由气体化合物制取碳化硅.....	122
5. 用“蒸气-液体-固相”法制取SiC.....	126
6. 碳化硅的性能.....	126
第五章 以氧化硅为结合剂的碳化硅耐火材料	136
第六章 以硅酸铝为结合剂的碳化硅耐火材料	156
1. 以粘土为结合剂的制品.....	156
2. 以高铝为结合剂的制品.....	172
第七章 含碳化硅的耐火材料	182
1. 熟料碳化硅质制品.....	182
2. 高铝碳化硅质制品.....	190

3. 硅石碳化硅质制品	194
4. 碳化硅石墨质制品	201
第八章 碳化硅质特殊耐火材料	205
1. 再结晶的制品	205
2. 高温压制的制品	216
3. 以氮化硅为结合剂的制品	227
4. 自结合的制品	236
5. 浸渍金属的制品	256
6. 轻质制品	257
7. 散状耐火材料	262
第九章 碳化硅耐火材料的性能	265
1. 化学成分	265
2. 相组成与真比重	268
3. 密度与透气性	273
4. 强度与弹性	277
5. 热膨胀及体积的非可逆变化	291
6. 导热性	294
7. 热容量	298
8. 导电性	299
9. 热稳定性	299
10. 氧化度	306
11. 抗渣性以及和各种耐火材料的反应	316
第十章 碳化硅耐火材料的使用	324
1. 黑色冶金及粉末冶金	324
2. 有色冶金	340
3. 陶瓷和珐琅工业	353
4. 化学工业	358
5. 其它使用领域	360

第一章 碳化硅的结晶化学

碳化硅SiC是化合物，它具有严格的化学计量成分：即50% Si和50% C，其误差不大于 $10^{-5}\%$ 。但也有的作者指出，该误差远远超过上述数值，例如对 β -SiC，则Si : C = 1.049，而对于 α -SiC，则为1.032。

碳化硅是化学键，主要为共价键的化合物。碳化硅结晶中存在呈四面体空间排列的混染键 SP^3 。

这种键的特点是具有最大的强度。混染键能量的相对值的计算结果如下。

碳化硅的独特性能，系由该化合物的电子结构的特点所决定。形成SiC的碳元素和硅元素，属于元素周期表的副族IVB的 SP -元素。

这些元素形成结晶时， SP -排列稳定化。由于转化，晶格改变为能量更大的稳定性 SP^3 ，随着 P -元素主量子数的增加，其稳定性将降低。

碳化硅组分的原子，在绝缘的状态下，具有 SP -电子的价数，与 S^2P^2 的排列相同，但主量子数不同。

碳和硅原子中 $S \rightarrow P$ 电子的迁移，将导致能量稳定的 SP^3 排列的生成，以保证在形成具有金刚石结晶结构的碳化硅时，存在着牢固的共价键。因为当主量子数为最小时， SP^3 排列具有最高的能量稳定性，就能量而言，它是最坚固的晶系，其物理性能近似于金刚石。混染键的能量的相对值如下：

键	S	P	SP	SP^2	SP^3
能量相对值	1.0	1.732	1.933	1.991	2.0

理论计算表明，Si-C键总能量的78%属于纯共价状态；3%属于两个化合价电子处于硅原子上时的状态；9%属于当电子处于碳原子上时的状态；而其余的10%则属于混杂状态。

据报道, 碳和硅的四面体半径相应地等于0.77和1.17 Å, 因而Si-C之间的距离等于 $0.77+1.17=1.94$ Å。同时, 根据 C^{4-} 和 Si^{4+} 的离子半径 ($r_c=1.51$ Å; $r_{si}=0.41$ Å), 并取修正系数为0.93, 则对该结构所特有的四倍配价来说, Si-C的距离应为 $0.93 \times (1.51+0.41) = 1.79$ Å。

Si-C键的实际长度为1.888 Å, 这与共价键更吻合些。

碳和硅原子负电性之差 ($\Delta_e=2.5-1.8=0.7$) 相当于碳化硅离子键的12%。

键的共价特性和高强度, 决定着碳化硅具有一定的能量和机械强度。

用来表示具有非离子(共价或金属)晶格的固体能量强度作用的是雾化能 Ω 。所谓雾化能, 系指使构成化合物晶格或普通物质的原子处于升华状态的能量, 形成单原子蒸汽。

根据雾化能计算了表面能量的单位总能 ε 和单位自由能 σ , 它与共价键结晶的硬度 H 及“禁区”宽度 ΔE 值有着一致的相关关系。

金刚石、碳化硅和硅的能量特性与性能

表 1

	hkl 晶面	Ω 千卡/ 克分子	ε 尔格/厘米 ²	σ 尔格/厘米 ²	H 公斤/毫米 ²	ΔE 电子伏
C (金刚石)	100	340	9304	9100	10000	5.3
SiC (等轴系)	100	300	5450	5340	3340	2.2
Si	100	204	2124	2085	1100	1.12

由表 1 可见, 就能量特性而言, 碳化硅介于金刚石和硅之间, 但更接近于金刚石。

当用合成方法制成较大的碳化硅结晶后, 便开始研究其结晶结构。利用 X 射线结构分析方法说明了SiC的两种主要形态: 类似于闪锌矿结构的等轴系 β -碳化硅和晶体排列致密的六方系 α -碳化硅。

其特点是共价键呈四面体方位的其它晶体也具有与闪锌矿和纤锌矿同晶形的结构。表 2 列出上述两种结构类型的某些代表性矿物的晶格参数。

碳化硅及其同形物质的晶格参数

表 2

	闪 锌 矿 $a, \text{Å}$	纤 锌 矿		
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	c/a
碳(金刚石)	3.5669	2.52	4.12	1.633
氮化硼	3.615	2.55	4.20	1.644
碳化硅	4.3596	3.076	5.048	1.635
硫化锌	5.423	3.819	6.247	1.633

除了两种主要多晶变体外，碳化硅和硫化锌还生成大量六方晶系变体。为了表示上述晶系变体，拉姆斯德尔提出了简明的直观符号，用单位晶格中所含层数来表示SiC的类型。用字母 H, R 或 C 表示晶格类型。例如， nH 表示沿 C 轴的带有 n 层重复周期的六方晶系结构，而 mR 则表示沿 C 轴带有 m 层重复周期的菱面体晶系结构。

SiC的多种类型结构（目前已发现约120种），系根据致密球体排列规律形成的，彼此间的区别在于碳和硅的两个六方晶系层的交替程序。每个碳原子都位于由硅原子形成的四面体的中心，反之亦然，也就是说，各种类型SiC的配位数都是4。这些四面体的三次对称轴彼此平行，而四面体相邻层的底可以互相平行或不平行。

所有各类型的SiC（等轴系、六方系和菱面体系）均可列入六方系轴内，因此，六次对称轴 C 将垂直于六方晶系层的平面。在一些多类型变体的结构中，其数量原则上不受限制，闪锌矿结构占据边缘位置，其交替是 $ABC\ ABC\ \dots$ （等轴系结构），而纤锌矿的交替是 $AB, AB\ \dots$ （六方系结构）。必须指出，当SiC为各类型变体结构时， A, B 和 C 的位置确实代表着碳和硅双联

层的状况，即 AA ， BB 和 CC 。在这些边缘结构之间可能存在各类型的SiC变体，它由 A ， B 和 C 的任一组合构成。在SiC的工业试样中最常见的主要中间类型变体如下：

- 四层六方系 $4H$ ($ABCBA$ BCB \cdots)
- 六层六方系 $6H$ ($ABCACBABCACB\cdots$)
- 十五层菱面体系 $15R$ ($ABCBA$ CACBACBCACBABC \cdots)

图 1 示出碳化硅主要类型中碳与硅的双联层的交替情况。

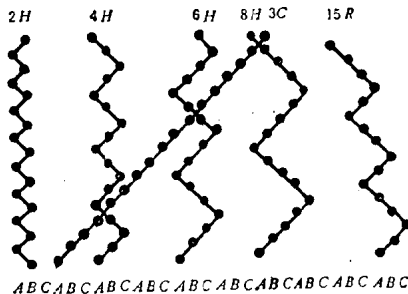


图 1 SiC主要类型变体中碳与硅的双联层的交替状况

β -SiC的闪锌矿型结构，系为纯等轴晶系，其特点是处于 A 、 B 及 C 位置中的每一层均被不同名称的 A 、 B 或 C 围晶所包围；而纤锌矿型结构 $2H$ 则系为纯六方晶系（六方晶系化程度为100%），因为每一层均被同一名称的 A 或 B 或 C 围晶所包围：例如 A 层被 B 层围晶所包围，反之亦然。就六方晶系程度的百分比而言，SiC的其它类型变体结构均介于 β -SiC和 $2H$ 之间。

曾认为：SiC各类型的变体具有相同的六方晶系晶格参数：

$a=b=3.078 \text{ \AA}$ ； $c=n \times 2.518 \text{ \AA}$ ，式中 n 为该类型层数的符号。此时， c/na 轴比为0.817，该比值系在经验误差范围内，因为与按规则四面体构成的闪锌矿型的典型等轴结构的 c/na 值相比，其值相等。Si-C四面体中四个键的长度均等于1.888 \AA 。

采用精密的 X 射线照像测定晶格参数的方法，计算了 $6H$ 变体的参数 a 和 c ，得知该结构的 c/na 比偏离于理想比值（见

表 3)。

从对 β -SiC的纯等轴系结构、2H的纯六方系结构及6H的部分六方系结构(六方系化程度为33.3%)的参数的文献资料分析得知, c/na 轴比系发生有规律的变化, 当SiC各类型变体结构的六方系化程度有所改变时, 沿四面体C轴及其余三个方向的Si-C键的长度比也发生有规律的变化。表3列出了 β -SiC、6H及2H结构沿六方晶系轴的结晶参数。

具有不同六方晶系化程度的SiC的
不同类型变体结构的结晶学比值

表 3

变体类型	$c, \text{Å}$	$c/n, \text{Å}$	$c/a, \text{Å}$	c/na	六方晶系化程度 %
2H	5.048	2.524	3.076	0.8205	100
6H	15.1174	2.5196	3.0807	0.8179	33.0
β -SiC	7.5510	2.5170	3.0827	0.8165	0

由表3可见, 随着结构的六方晶系化程度的降低, c/n 比有规律地下降, 六方晶系层的参数 a 增大, c/na 轴比也增大。上述数据表明, 在六方晶系结构中及处于六方晶系围晶(BAB, CAC)的6H结构中, Si-C键沿C轴被拉长, 而沿其余三个方向被压缩。根据6H晶格中原子的理想排列计算的结构因素值, 与按实验得到的结构因素相比较, 发现等轴系围晶(位置A及C)中 c/n 层之间的距离为 $2.5163 \pm 0.0008 \text{Å}$, 而对六方系围晶来说则为 $2.5212 \pm 0.0004 \text{Å}$, 就是说6H结构中两个六方系层之间的距离是不同的。尽管6H结构中键的长度不同, 但其价角并无变化, 相当于规则四面体的角, 即为 109.5° 。

表4中综合了目前已知的各种类型SiC的结晶化学参数。

目前对各类型过渡变体的性质和动力的研究还不够。各类过渡变体的物质体积无明显变化, 例如, α -SiC的各类型变体的密度无变化, 其值为 3.217克/厘米^3 , 而对 β -SiC来说则为 3.215克/厘米^3 。对Si和C的任何一个原子来说, 第一及第二配价圈相同。

各类型碳化硅的结晶学特性

表 4

拉姆斯德尔氏符号	Γ .C. 日丹诺夫 氏符号	旧的符号	晶格参数, Å
3C	(∞)	β -SiC	$a = 4.3596$
2H	(11)	α -SiC X	$a = 3.076$ $c = 5.048$
4H	(22)	α -SiC III	$a = 3.080$ $c = 10.081$
6H	(33)	α -SiC II	$a = 3.08065$ $c = 15.1173$
8H	(44)	α -SiC VI	$a = 3.079$ $c = 20.147$
10H	2332	α -SiC X	$a = 3.079$ $c = 25.18$
15R	(23) ₃	α -SiC I	$a = 12.73$ $\alpha = 13^\circ 55'$ } $P\text{O}$ $a = 3.080$ $c = 37.817$ } ΓO
16H	(33) ₂₂	α -SiC XV	$a = 3.079$ $c = 40.01$
19H	(23) ₂₂	α -SiC III	$a = 3.079$ $c = 47.84$
21R	(34) ₃	α -SiC IV	$a = 17.718$ $\alpha = 9^\circ 58'$ } P $a = 3.079$ $c = 52.89$ } Γ
27R	(2223) ₃	α -SiC VI	$a = 22.735$ $\alpha = 7^\circ 46'$ } P $a = 3.079$ $c = 67.996$ } Γ
27H	(23) ₃₃₃₃	α -SiC XV	$a = 3.079$ $c = 67.99$
33R	(3332) ₃	α -SiC VI	$a = 27.759$ $\alpha = 6^\circ 21.5'$ } P $a = 3.079$ $c = 88.105$ } Γ
39R	(3334) ₃	α -SiC XV	$a = 3.079$ $c = 98.11$ } Γ

续表 4

拉姆斯德尔氏符号	Γ.C.日丹诺夫氏符号	旧的符号	晶格参数, Å
51R _a	[(33) ₂ 32] ₃	α-SiC V	$a = 42.84$ $a = 4^{\circ}07'$ } P $a = 3.079$ $c = 83.105$ } Γ
51R _b	[(22) ₂ 23] ₃	α-SiC XI	$a = 42.84$ $a = 4^{\circ}07'$ } P $a = 3.079$ $c = 128.43$ } Γ
75R	[(23) ₂ 3232] ₃	α-SiC XII	$a = 62.98$ $a = 2^{\circ}48'$ } P $a = 3.079$ $c = 188.87$ } Γ
84R	[(33) ₂ 3232] ₃	α-SiC XIII	$a = 70.53$ $a = 2^{\circ}30'$ } P $a = 3.079$ $c = 211.54$ } Γ
87R	[(33) ₂ 32] ₃	α-SiC K	$a = 73.053$ $a = 2^{\circ}25'$ } P $a = 3.079$ $c = 219.094$ } Γ
141R	[(33) ₂ 32] ₃	α-SiC XIV	$a = 118.363$ $a = 1^{\circ}30'$ } P $a = 3.079$ $c = 355.049$ } Γ
393R	[(33) ₂ 132] ₃	α-SiC XV	$a = 329.873$ $a = 0^{\circ}32'$ } P $a = 3.079$ $c = 989.604$ } Γ
594R	—	—	$a = 3.079$ $c = 1500$ } Γ

① P—菱面体排列；② Γ—六方系排列。

每个原子的周围为另一类最近的四个原子，对所有各类变体来说，第二个配价圈为与中心原子相同的十二个原子。甚至将β-

SiC与2H-SiC比较时，其结构差异也只出现在第三及第四配价圈。在多层复杂类型中，大部分原子具有相同的围晶。因此，每个类型中的内能差异不大。

实际上，发生相转化时，热动势按下式发生变化：

$$\Delta Z = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V$$

因为各类型变体的体积变化极小， $P\Delta V$ 项几乎接近于零。

ΔH 值也接近零值，因为各类型SiC的第一及第二配价圈具有相同的围晶，其位能相同。

因此，对各类型过渡变体来说：

$$\Delta Z \approx -T\Delta S$$

这样，对各类型过渡变体来说，其自由能的变化取决于原始状态和最终状态的熵的差异。

鉴于凝聚相的压缩小及所研究的SiC的各类型变体是在常压下进行的，故 $\Delta Z \approx \Delta F \approx -T\Delta S$ ，所以熵的变化 $\Delta S = -\frac{\Delta F}{T}$ 。由

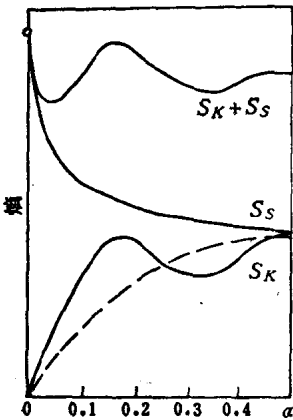


图 2 配位熵 S_K 、振荡熵 S_S 和总熵 $S_K + S_S$ 与 α -SiC的有序-无序程度的关系

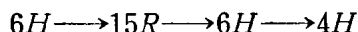
此可见，熵值高的各类型变体具有更大的热力学稳定性，因为这种状态具有较少的自由能贮存。这表明各层沿C轴完全呈无序排列的结构具有最大的热力学稳定性，而存在的有序的各类型变体属于热力学异常产物。因此，从理论上来说，碳化硅应具有一维无序结构。

据推测，随着无序性的增加，配位熵增大，而振荡熵则缩小。视无序程度的不同，各类型SiC的熵的变化范围较广。有人曾计算出配位熵及振荡熵变化同

SiC有序一无序程度之间的关系曲线，而且绘制出总熵的类似关

系曲线，后者的最大值相当于存在的最稳定的各类型变体（见图2）。

曾进行过一些研究工作，以探索各类型变体的形式与杂质存在之间的关系。指出在生长着的SiC晶体面上积聚杂质时，能引起间歇骚动，从而生成各种类型变体。据报道，碳化硅晶体中铝含量和各类型变体之间存在一定关系。随着铝含量的增加，各类型变体生成顺序如下：

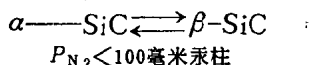


另据报道，向SiC中加入铝，可以促进 $6H \longrightarrow 15R \longrightarrow 4H$ 的转变。但是也有的作者认为，铝含量和碳化硅结构之间不存在依存关系。在研究周期表第Ⅲ族的其它元素对SiC各类型变体的影响时，也没有发现上述元素对各类型变体的稳定化效应。与此同时，氮对 β -SiC有显著的稳定化作用。当采用专门的能使气体介质获得较高压力的电阻炉内以升华方法来培育SiC晶体时，随着氮的压力的增加， β -SiC增大。当氮的压力为1~2工程大气压时，生成的 α -SiC具有 β -型赘生物。而当氮的压力大于2个工程大气压时，在生成 α -SiC晶体的同时，还生成完全为立方晶系结构的晶体，压力再升高（达250大气压）时，只出现 β -SiC。这些实验是在2000~2700°C进行的。

于2500°C在氮的压力较高状态下，从 α 向 β 转化时发现了 β -SiC的稳定化效应。在上述条件下其反应进程如下：

$P_{N_2} > 1500$ 毫米汞柱（转化迅速）；

$P_{N_2} > 500$ 毫米汞柱（转化缓慢）；



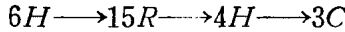
由此可见，转化具有滞后特征，因为对 $\alpha \rightarrow \beta$ 转化来说，需要较高的压力，而对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化来说，仅需较低的压力。

各类型变体的组成与碳化硅生成温度之间存在着一定的关系。对从工业电阻炉不同区带取出的工业SiC的结构研究表明，随着从高温炉芯向周围的延伸，各类型变体的组成有规律地按

SiC → 2SiC

SiC I + SiC II β-SiC

下列顺序变化: ↓ SiC II



通过采用用碳还原二氧化硅、经过气体介质的再升华及使熔融物结晶等方法对晶体合成的详细研究,对SiC的主要类型变体的热稳定性作了全面描述。图3示出了每个类型变体存在的温度区域。

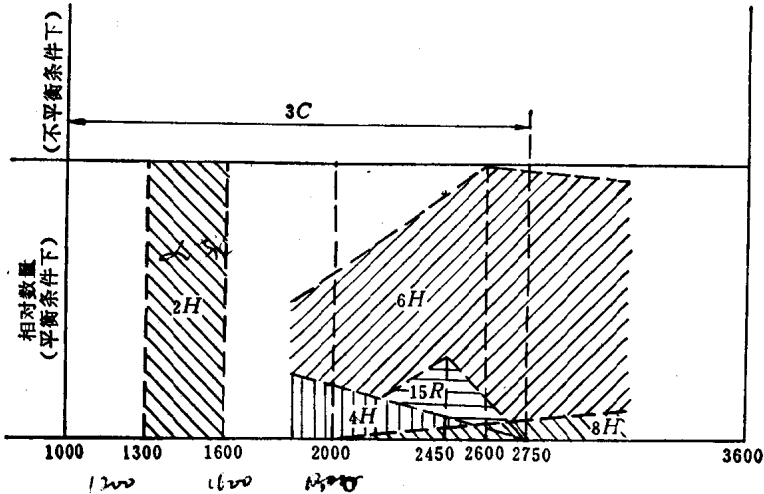


图3 各类型变体的组成与温度的关系

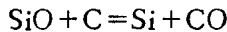
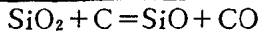
由图3可见, 立方晶系型态 (β -SiC) 可以在较广的温度范围内生成。

根据这些数据和对 $\beta \rightarrow \alpha$ 的单变性转化研究可以得出结论:上述转化没有固定的温度,立方晶系不是低温型态,在所有温度下都是准稳定的。 β -SiC首先按阶段转化规律形成,而 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转化速度则取决于该温度下的能峰值。

研究 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化时查明,用二氧化硅和碳的混合物合成SiC时,温度由2100°C升至2300°C时,六方晶型的生成速度显著增大(见表5)。

根据上述数据处理结果,计算了 β -SiC \rightarrow α -SiC转化的活化

能，认为在进行研究的温度下，化学反应迅速结束，甚至在极短时间内便能形成100% β -SiC。此时得到的活化能为158千卡/克分子，接近于SiC的蒸发热（133千卡/克分子）。根据这些数据的比较结果，一些人得出了下列错误结论： β -SiC \rightarrow α -SiC转化具有“再造”特性，是按物质经过气相迁移的方法完成的。在这种情况下，这些人没有考虑到二氧化硅被碳的还原是一个复杂过程，在该过程中还发生中间反应，生成一氧化碳和硅：

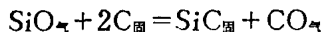


β -SiC \rightarrow α -SiC 转化动力学

表 5

时 间 秒	t, °C	组 成		时 间 秒	t, °C	组 成	
		β -SiC	α -SiC			β -SiC	α -SiC
0		100	0	0		100	0
300	2100	86	14	300	2300	16	84
600		81	19	600		5	95
900		63	37	900		1	99
1200		67	33	1200		0	100

在这种条件下生成的元素硅具有较高的蒸汽压力，碳化硅各类型变体的生成速度取决于有气态组分参与反应的下列化学反应的动力学：



于2100~2300°C下对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化的研究还证明，在这种条件下 α -SiC的最稳定的变体是6H，它作为转化过程的第一个相由 β -SiC生成的。除了6H之外，还有15R生成，在长时间加热时它将完全转化为6H。

对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化机理也曾作过另外的解释。认为该转化是靠表面扩散完成的。实际上，于2100~2300°C下相转化应在固相中进行，因为此时SiC及其分解产物的分压力还不够大，不足以使物

质经过气相完全迁移及使SiC凝聚成新的六方晶型。

$\beta \rightarrow \alpha$ 转化具有固相特性。曾研究了在高于2000°C的温度下在SiC填料中烧成的 β -SiC晶体的结构。在这种条件下SiC晶体的蒸发及分解均受到压抑。同时，相转化无任何异常现象。

近年来重新审议了关于 $\beta \rightarrow \alpha$ 转化的完全非可逆性的概念。1966年发现在高温釜中于2300~2500°C在氮的压力为2~40大气压的条件下处理SiC时，发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 转化。证明了由于氮溶于SiC中而促进了该转化过程。

在较高的压力下（30~70千巴^①）于1200~1600°C范围内也发现了 $\alpha \rightarrow \beta$ 转化。

对在1200~2000°C及压力20~60千巴的条件下 $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 转化的研究表明，在上述条件下无杂质存在时不发生各类型变体的转化。同时，在SiC中生成固溶体的硼和氮可以促进 $\alpha \rightarrow \beta$ 转化，而不溶于SiC的铁杂质，则能促进 $\beta \rightarrow \alpha$ 的转化。

曾试图查明SiC各类型变体的稳定存在范围与杂质含量及压力的关系。据推测，两种杂质（氮和硼或者氮和铝）的联合作用能导致生成SiC的各类型变体，其型态与碳化硅相似。例如，向SiC中加入硼和氮将导致 β -SiC稳定化，其型态与立方晶系BN相似，而向SiC中加入铝和氮将导致SiC各类型变体的稳定化，具有纤锌矿状结构(2H)，其中并生成ALN结晶（见图4及图5）。

这些研究表明，在高压下（将氮溶于SiC中可以降低该压力）立方晶型逐渐成为热力学稳定的晶型。但是，由于SiC各类型变体的性能极为近似，因而无法确定其热力学稳定区。

1971年发现，在大气压下 α -SiC(变体2H)能向 β -SiC转化。在加热至1400°C以上，用氢还原氯甲硅烷时制得的 α -SiC(2H)晶体上发现了上述转化。该转化具有固相特性及热力学性能。因而得出以下结论：在所有温度下各类型变体2H可能都是准稳定的，而 β -SiC则是低温晶型。该结论与在SiC相转化过程中观察

^①1巴尔为1.0197公斤/厘米²。——译者

到的现象是一致的。

如上所述，在工业炉中SiC合成温度及其变体之间存在着一一定的关系。需要指出，在工业电阻炉中随着从炉心向周边延伸，温度有所降低。此时，气体介质组成、炉料的透气性、SiC结晶速度及其它因素的变化，影响各类型变体的生成。

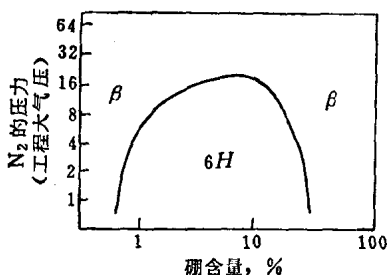


图 4 氮的压力及硼含量对SiC晶体(各类型变体)结晶结构的影响

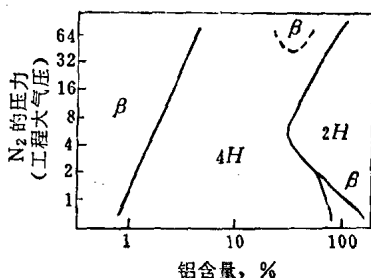


图 5 氮的压力和铝含量对SiC晶体(各类型变体)结晶结构的影响

在结晶过程中，用物相反衬式显微镜对工业炉制取的SiC粗单晶表面进行观察，发现许多螺旋状生成物。

采用复射线干涉仪方法测定了6H- α -SiC结晶上的螺旋状生成物螺距的高度，并证明其高度等于该变体原晶格的参数。根据这些结果可以得出结论：碳化硅中产生各类型变体的原因，可能是由于在不同矢量螺旋状错动层周围生成螺旋状生成物的缘故。

据推测，当气相或熔体极大地过饱和时，表面颗粒聚集后将生成片状晶芽，由于杂质分布不均及热交换不均匀，其中的内应力有所增加。这些因素导致片状晶芽受到压缩，直至产生塑性变形。如果均匀变形骤然停止，则产生螺旋状错动，在晶体表面形成螺旋梯段。进一步得到发育的晶体必将具有螺旋状梯段结构，该梯段复现周期相当于螺旋状错动的螺距。因此，不同矢量的螺旋状错动导致生成各类型变体。上述机理还可以用于说明CdI₂、PbI₂、ZnS和云母的各类型变体的生成。