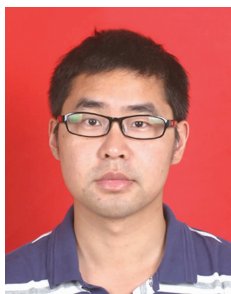


合成温度对 C/C 复合材料表面 SiC 纳米线制备的影响

强新发, 严 龙, 方 青, 陈宁宇, 张薛佳

(南京工程学院 江苏省先进结构材料与应用技术重点实验室, 江苏 南京 211167)



强新发

摘 要: 为了提升 C/C 复合材料表面 SiC 涂层的韧性及其与基体的结合强度, 以三氯甲基硅烷为前驱体, 采用常压化学气相沉积法在 C/C 复合材料表面制备了 SiC 纳米线, 研究了不同合成温度对纳米线的物相、形貌和结构的影响。借助 XRD、SEM、TEM 和 EDS 对所制备的纳米线进行物相、形貌和结构的表征, 结果表明 1300 °C 下可制备得到较为纯净的 SiC 纳米线, 形状平直, 表面光滑, 取向随机呈网状分布, 直径大约为 100 ~ 160 nm, 长度可达几百微米; 随着合成温度的不断升高, 纳米线的物相逐渐由 β -SiC 和 Si 双相转变为单一的 β -SiC 相, 其中 Si 相是以单晶 Si 纳米线的形式夹杂在 SiC 纳米线中; 另外, 纳米线的沉积速率也随着温度的升高大幅度增加, 产量增多, 致密性增高。

关键词: C/C 复合材料; SiC 纳米线; 化学气相沉积; Si 纳米线

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)12-0950-06

Effect of Synthesis Temperature on Fabricating SiC Nanowires on C/C Composites

QIANG Xinfa, YAN Long, FANG Qing, CHEN Ningyu, ZHANG Xuejia

(Jiangsu Key Laboratory of Advanced Structural Materials and Application Technology,
Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: To improve the toughness and bonding strength with C/C composites of SiC coating, SiC nanowires have been fabricated on C/C composites by chemical vapor deposition method using methyltrichlorosilane as precursor at standard atmospheric pressure and the effect of synthesis temperature on the phases, morphologies and structures of nanowires were investigated. The phases, morphologies and structures of as-received nanowires were characterized by XRD, SEM, TEM and EDS. The results show that pure SiC nanowires can be prepared at the temperature of 1300 °C, the SiC nanowires are straight with smooth surface and the orientation is randomly distributed in a network. The SiC nanowires' diameters are in the range of 100 ~ 160 nm, and lengths are up to hundreds of micrometers. The phases of nanowires change from β -SiC and Si to single β -SiC with the temperature increasing, and the Si phase is doped with SiC nanowires in the form of single crystal Si nanowires. Moreover, the deposition rate, output and density of the SiC nanowires are observably improved with the increase of synthesis temperature.

Key words: C/C composites; SiC nanowires; CVD; Si nanowires

1 前 言

SiC 材料具有高强度、高硬度、高模量、低的热膨胀系数等优异的机械性能^[1,2], 因此一直以来是复合材料

的理想基体和增强相, 特别是作为高温环境下使用的结构材料, SiC_r/SiC 陶瓷复合材料^[3]就是 SiC 作为高温结构材料的很好例证。而 SiC 纳米线作为一维纳米材料, 具有比 SiC 块体材料更优异的力学性能, 是复合材料的理想增强相^[4,5]。1997 年 Wong E W 等人^[6]研究表明, 单根 SiC 纳米线的弹性模量和强度远大于块体 SiC 晶体, 并且接近理论值。其通过原子力显微镜测量得到 SiC 纳米线的屈服强度超过 50 GPa, 也远高于 SiC 晶须和纤维的屈服强度。

C/C 复合材料在高于 370 °C 的有氧环境下就会发生氧化^[7], 而其作为热结构材料在实际服役时的环境通常

收稿日期: 2017-05-17

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(51602146); 江苏省自然科学基金青年基金资助项目(2006CB601206); 南京工程学院引进人才科研启动基金资助项目(YKJ201405)

第一作者: 强新发, 男, 1985 年生, 讲师, Email: qiangxinfa@njit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.12.09

都是高温氧化气氛, 因此需在 C/C 复合材料表面制备涂层以提高其高温抗氧化性能。从国内外众多学者对 C/C 复合材料的抗氧化涂层的研究成果来看^[8-13], 硅基陶瓷涂层具有较好的高温抗氧化能力, 其中以 SiC 陶瓷涂层最具代表性。但是, SiC 陶瓷涂层的热膨胀系数要明显高于 C/C 复合材料基体 ($\alpha_{\text{SiC}} \approx 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{\text{C/C}} \approx 1.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)^[14], 这种热膨胀系数的不匹配会使脆性较大的 SiC 陶瓷涂层产生裂纹, 在实际使用时由于涂层会承受高温到低温的热震, 这些裂纹将进一步扩展造成涂层的剥离和脱落, 因此, 必须找到一种有效的方法, 来提高涂层的韧性以及与基体的结合力。针对这一问题, 研究人员将 SiC 纳米颗粒^[15]、碳纳米管^[16]、SiC 晶须^[17]、SiC 纳米线^[18]、SiC 纳米带^[19]等引入到 SiC 涂层之中, 结果表明这些第二相的加入可有效增加 SiC 涂层的韧性, 提高其抗氧化和抗热震性能。如前所述, SiC 纳米线不仅具有 SiC 块体材料的优良性能, 还具有一维纳米材料极佳的力学性能, 与 SiC 涂层具有良好的物理化学相容性, 因此 SiC 纳米线可作为 SiC 涂层理想的增强、增韧材料。

目前制备 SiC 纳米线的方法主要有碳热还原法^[20]、模板生长法^[21]、有机前驱体裂解法^[22]、CVD 法^[23]等。

碳热还原法制备 SiC 纳米线的温度较高, 且产物中往往夹杂较多的杂质; 模板生长法难以在 C/C 复合材料表面原位制备 SiC 纳米线; 有机前驱体裂解法所用的先驱体种类较少且价格昂贵, 制备成本较高; 而 CVD 法制备温度较低, 对 SiC 纳米线的形貌、产量均可控, 可在 C/C 复合材料及 SiC 涂层表面原位制备 SiC 纳米线。

本文以三氯甲基硅烷 (MTS) 为前驱体采用 CVD 法在 C/C 复合材料表面原位制备 SiC 纳米线, 着重研究了沉积温度对纳米线的物相、形貌和结构的影响。

2 实验方法

C/C 复合材料基体试样是由 2D 针刺预制体采用热梯度化学气相渗透工艺制备所得, 密度为 $1.70 \sim 1.75 \text{ g/cm}^3$ 。采用 MTS 作为前驱体, 既提供 C 源也提供 Si 源, 且其中碳硅原子比为 1:1, 实验过程中采用 H_2 作为载气通过鼓泡法将 MTS 的蒸汽带入反应室内, 为了调节反应过程中先驱体分解碳硅原子的比例, 使用 H_2 作为反应气体、Ar 作为稀释气体。C/C 复合材料表面原位制备 SiC 纳米线的详细制备流程如图 1 所示, 具体需要以下 5 步:

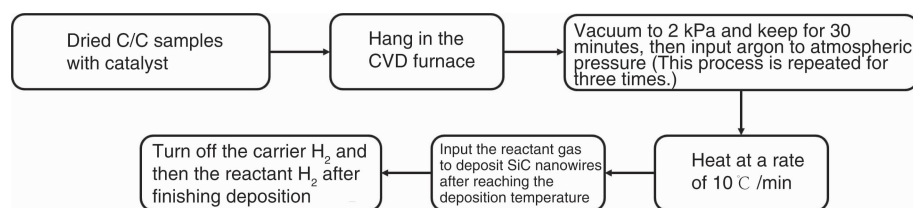


图 1 APCVD 法制备 SiC 纳米线制备流程

Fig. 1 Schematic of APCVD procedure for the SiC nanowires

(1) 将清洗干净、烘干后的 C/C 复合材料基体试样, 置于质量分数为 10% 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中, 浸泡 2 h 后取出放于 80°C 烘箱中烘干后备用;

(2) 用一束碳纤维将处理过的 C/C 复合材料试样捆绑后悬挂于立式化学气相沉积炉中;

(3) 将沉积炉抽真空至 2 kPa, 保真空 30 min, 再通氩气至常压, 此过程重复 3 次;

(4) 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率通电升温, 升温过程中通氩气保护, 当炉温升到预定温度 (1100 , 1200 和 1300°C) 后, 通入反应气体, 沉积过程中各气体流量控制为: 氩气: 450 sccm 、鼓泡氢气: 100 sccm 、反应氢气: 600 sccm ;

(5) 在预定温度下沉积 60 min 后, 先关闭鼓泡氢气, 5 min 后关闭反应氢气, 断电降温, 降温过程中通氩气保护。温度降至室温后, 打开炉盖, 取出试样, 即可在试样表面得到纳米线。

利用 X' pert PRO 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 管电压

35 kV , 管电流 30 mA) 分析产物的相组成, 采用配有 Oxford INCA 能谱分析仪的 TESCAN TS5136XM 型场发射扫描电镜和 FEI Technai F30 G2 型透射电子显微镜表征产物的成分、结构和形貌。

3 结果与讨论

图 2 为不同制备温度下得到的产物的 XRD 图谱。由图可见, 3 种产物的 XRD 图谱中都包含 3 种物相, 即 C、 β -SiC 以及立方结构的 Si 相。其中位于 35.7° 、 60.1° 、 71.9° 的 β -SiC 特征峰, 分别对应于 β -SiC (111)、(220) 和 (311) 晶面 (JCPDS NO. 29-1129); 位于 28.6° 、 47.4° 、 56.2° 的特征峰分别对应于立方相 Si (111)、(220)、(311) 晶面 (JCPDS NO. 00-005-0565)。比较 3 种沉积温度所获得产物的 Si 和 SiC 衍射峰的强度可知, 随着温度的升高, Si 相衍射峰衍射强度逐渐降低, 而 SiC 相衍射峰强度升高。由前驱体 MTS 的反应过程可知^[24], 在常压

下氢气和 MTS 摩尔比以及氩气流量不变, 当沉积温度较低时, C-H 键相对于 Si-Cl 键难于打破, 而且体系中的 H_2 也一定程度上抑制了甲基 ($-CH_3$) 的分解, 从而使得体系中生成的 Si 比 C 多, 造成了 1100 °C 沉积温度下的产物中 Si 含量多于 SiC 含量; 随着温度的升高, 体系中生成的 C 越来越多, 从而与 Si 反应生成的 SiC 也越来越多, 到 1300 °C 时产物中几乎完全是 SiC。

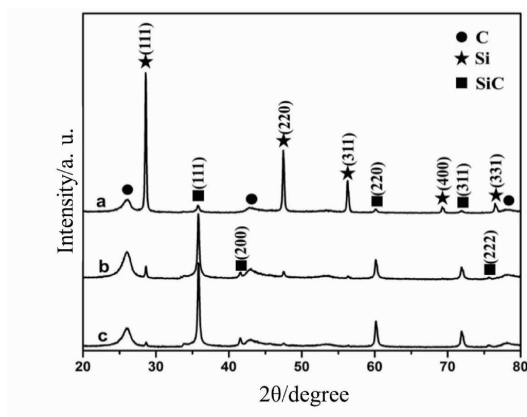


图 2 不同沉积温度下获得的产物的 XRD 图谱: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C

Fig. 2 XRD patterns of the obtained products from different synthesized temperatures: (a) 1100 °C; (b) 1200 °C; (c) 1300 °C

图 3 分别为 1100, 1200, 1300 °C 3 个温度下制备所得产物的表面和截面 SEM 照片。1100 °C 下沉积得到的产物(图 3a 和 3b)为直径分布不均匀的纳米线, 由局部放大图可知纳米线直径最大不超过 80 nm, 最小的只有几纳米, 且纳米线呈弯曲状相互缠绕, 难以分辨其长度。由微区能谱分析结果可知, 颜色较暗的区域只包含 Si 元素以及少量的 O 元素, 而颜色较亮的区域除了含有 Si、O 元素外, C 元素的含量明显增多, 结合之前的 XRD 分析结果可知, 产物中可能绝大部分为 Si 纳米线, 只含有少量的 SiC 纳米线; 又由以上对 SiC 纳米线的分析可知, O 元素可能来源于炉内残留的氧气与产物发生反应、在纳米线表面形成的非晶氧化层。从图 3b 纳米线截面 SEM 照片可以看出, 纳米线的厚度均匀, 约为 10 μm , 因此可以计算出其厚度方向的沉积速率为 0.17 $\mu m/min$ 。图 3c 为 1200 °C 下产物的表面形貌照片, 从图中可以看出, 纳米线平直、表面光滑, 且取向随机呈网状分布, 直径在 30 ~ 150 nm, 长度达几百微米。通过对其表面微区进行能谱分析(如图中箭头所示)可知, 此微区包含 Si, C, O 3 种元素, 其中 Si 与 C 的原子比大于 1, Si 过量, 结合 1200 °C 的 XRD 结果可以推断, 产物中大部分为 SiC 纳米线, 但还可能夹杂了少量的 Si 纳米线。图 3 d 为 1200 °C

下纳米线的截面形貌照片, 可见纳米线厚度均匀, 呈棉絮状覆盖在 C/C 复合材料表面, 其厚度约为 230 μm , 由此可计算其厚度方向的沉积速率大约为 3.8 $\mu m/min$ 。图 3e 为 1300 °C 下产物的表面形貌照片, 可见纳米线平直光滑, 取向随机呈网状分布, 直径相对较均匀(100 ~ 160 nm), 长度可达几百微米; 通过微区能谱分析可知, 产物中包含 C、Si 以及少量 O 元素, 其中 C、Si 原子比例接近于 1:1, 结合 1300 °C 下产物的 XRD 结果可得出, 产物基本为 SiC 纳米线。图 3f 为 1300 °C 下产物的截面形貌照片, 由图可见, SiC 纳米线产量非常多且更为致密, 其厚度为 700 μm 左右, 计算可得其厚度方向上的沉积速率约为 11.7 $\mu m/min$ 。

通过以上对不同温度下产物的表面和截面形貌的分析可知, 随着温度的升高, 纳米线的物相组成逐渐趋向于单一的 SiC 纳米线, 纳米线的沉积速率也大幅度增加, 产量增多, 致密性变高。

为了进一步分析 SiC 纳米线与 Si 纳米线共存时的微观结构和形貌, 用单面刀片从 C/C 复合材料表面刮取 1200 °C 下制备的少量产物, 在无水乙醇中超声分散后置于铜网上进行透射电镜分析, 结果如图 4 所示。图 4a 为产物典型的透射电镜照片, 从图中可以看到两根相互平行的且表面光滑的纳米线, 其中一根衬度明显的纳米线直径约为 90 nm, 另外一根没有明显衬度的纳米线直径约为 110 nm。对图中两根纳米线上用白色圆圈标识的 A 区域和 B 区域进行选区电子衍射分析, 结果如图 4a 中左侧插图所示, 可以看出两种纳米线都为单晶相, 但是 A 区域的衍射斑点具有明显的菊池线特征, 暗示着纳米线内部存在层错等缺陷。通过对衍射斑点的标定可知, 具有明显衬度的纳米线其衍射花样可以用入射方向为 $[101]$ 晶带轴的面心立方结构 β -SiC 单晶衍射花样标定; 而没有明显衬度的纳米线其衍射花样可以用入射方向为 $[100]$ 晶带轴方向的具有金刚石结构的单晶 Si 衍射花样标定。对图中衬度明显的纳米线上的 A 区域进行高分辨分析, 高分辨透射照片如图 4b 所示, 可见该纳米线中含有大量的堆垛层错, 这与 A 区域衍射花样分析一致, 且纳米线表面有一层 1 ~ 2 nm 厚的非晶薄膜包覆。对其中心没有层错的区域进行放大, 如图 4b 右上角的插图所示, 测量得到两列平行原子之间的间距为 0.25 nm, 对应 β -SiC 的 (111) 晶面的间距, 插图中标识的每列原子代表 (111) 晶面族, 结合选区电子衍射分析可基本确定衬度明显的纳米线为 SiC 纳米线。图 4d 为 A 区域的能谱分析结果, 该纳米线由 C, Si, O 3 种元素组成(Cu 来源于纳米线支撑体: 铜网), 其中 C 原子占 50.68at%, Si 原子占 42.60at%, O 原子占 4.61at%, 可以看出 C 和 Si 原子比

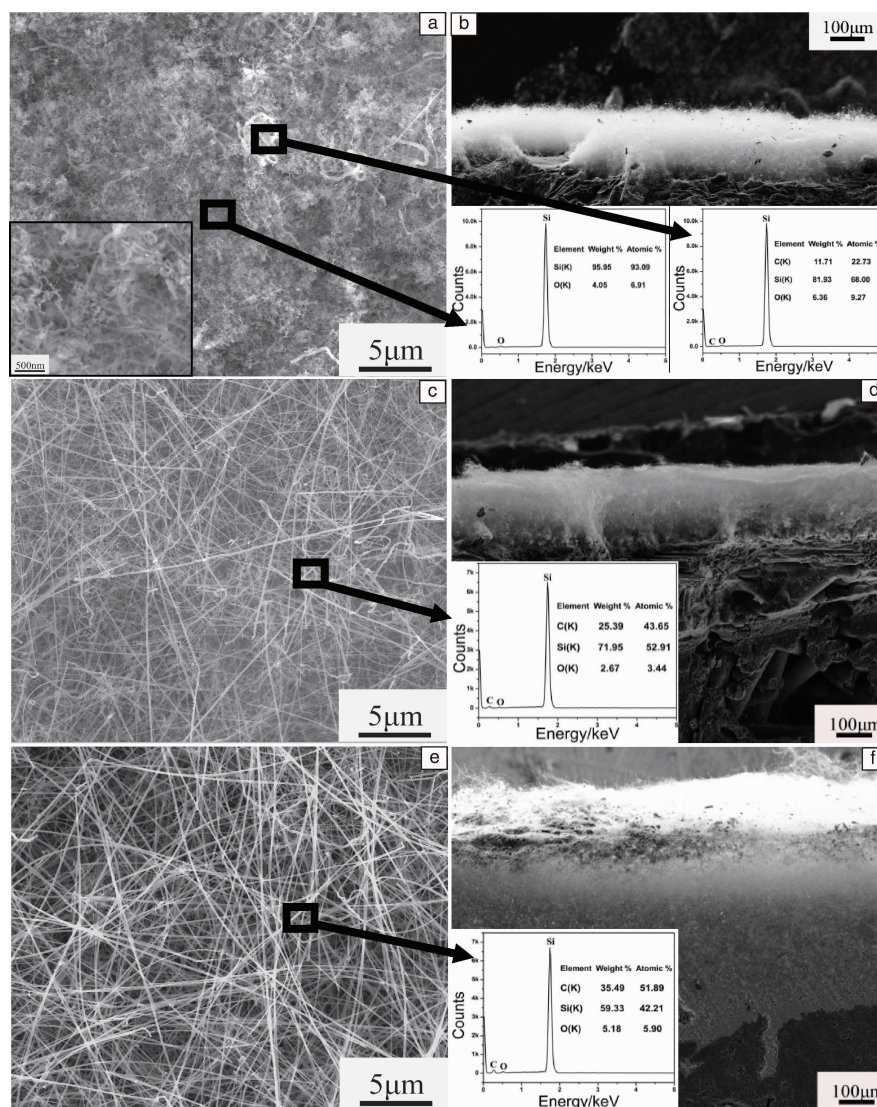


图 3 不同沉积温度下获得的产物的表面和截面的 SEM 照片: (a) 和 (b) 1100 °C; (c) 和 (d) 1200 °C; (e) 和 (f) 1300 °C

Fig. 3 Surface and cross section SEM images of samples synthesized at different temperatures: (a) and (b) 1100 °C; (c) and (d) 1200 °C; (e) and (f) 1300 °C

接近 1:1, 因此可进一步断定该纳米线为立方结构的 β -SiC 纳米线, 而 O 原子则是来源于纳米线的非晶包覆层, 可推断该非晶层为 SiO_x 。另外, 从图 4b 的插图中还可以看出该纳米线生长方向垂直于 (111) 晶面, 由晶体学知识: 立方晶系中同指数的晶向与晶面相互垂直, 可知该 SiC 纳米线的生长方向为 [111] 方向^[25]。图 4c 为图 4a 中另外一根没有明显衬度的纳米线上 B 区域的高分辨透射照片, 与 A 区域的高分辨透射照片相比, 可明显看出该纳米线内不存在堆垛层错等缺陷, 但在其表面依然有 2 nm 左右的非晶包覆层; 图 4c 中右下角的插图 of 纳米线边缘区域 (如图中黑色方框所示) 的放大图, 从图中可以测量出垂直于纳米线生长方向的两列原子层之间的距离为 0.19 nm, 对应 Si(110) 晶面的间距, 所以插图中垂直

于纳米线生长方向的每列原子代表 Si 的 (110) 晶面族, 且其生长方向为沿着垂直于 (110) 晶面的 [110] 晶向, 结合 B 区域的选区电子衍射分析可推断该纳米线为单晶 Si 纳米线。为进一步确定该纳米线为 Si 纳米线同时推断其表面非晶层的组成, 对 B 区域再进行能谱分析, 结果如图 4e 所示, C 原子含量为 5.83at%, Si 原子含量为 83.25at%, O 原子含量为 4.69at%, Cu 原子含量为 6.21at%, 可以看出纳米线主要包含 Si 元素, 其中 Cu 原子来源于支撑纳米线的铜网, 而少量的 C 原子可能来源于纳米线底部铜网内的碳膜, 少量的 O 原子则是来源于纳米线的非晶层, 因此结合以上的选区衍射分析及高分辨透射电镜照片, 可进一步确定该纳米线为单晶 Si 纳米线, 而其表面的非晶层为 SiO_x 。

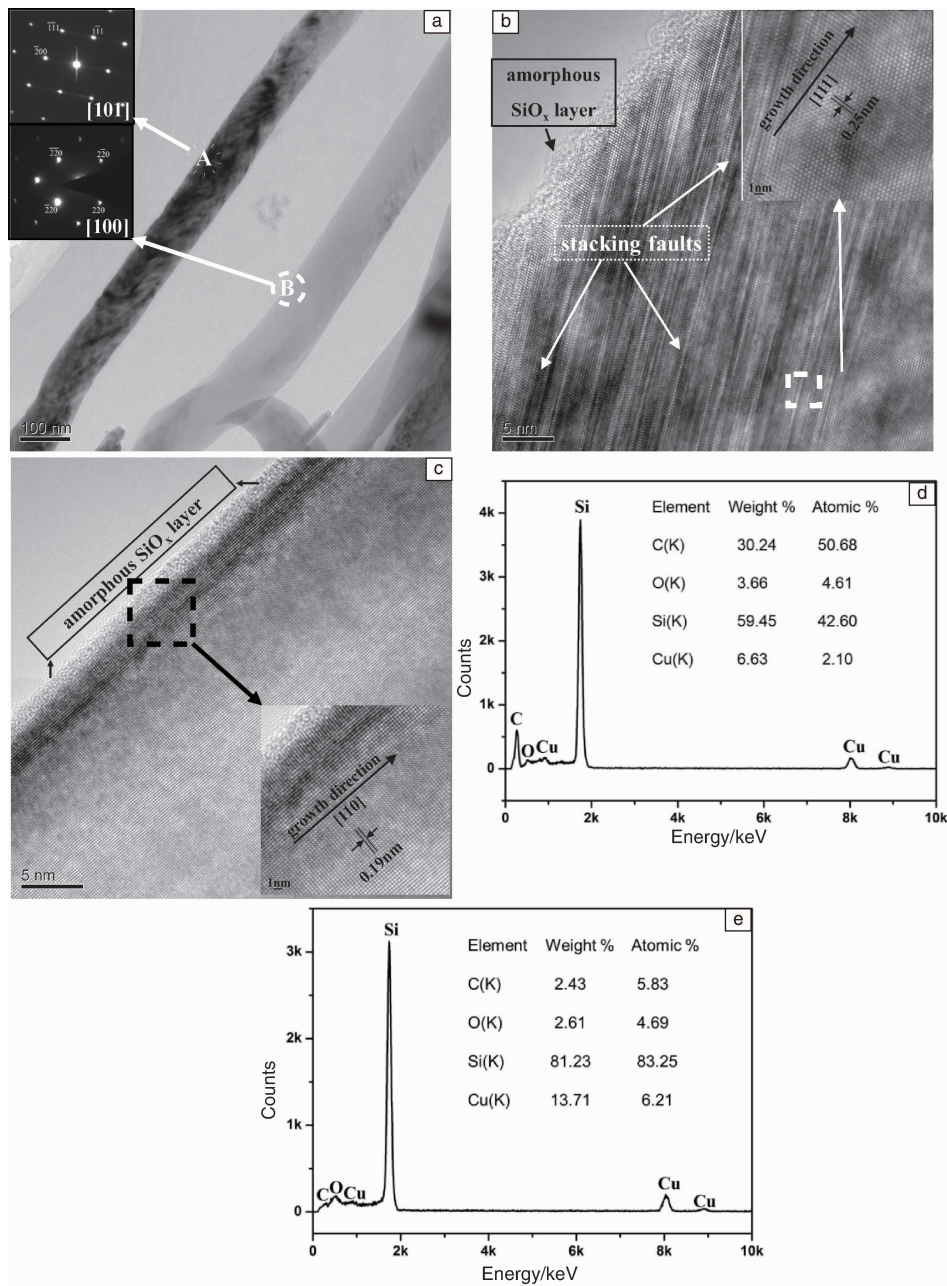


图 4 对 1200 °C 沉积温度下获得的产物的物相、组织分析结果: (a) TEM 照片以及 A、B 区域的选区电子衍射图谱 (SAED); (b) 图 4a 中 A 区域的高分辨透射照片 (HRTEM); (c) 图 4a 中 B 区域的高分辨透射照片 (HRTEM); (d) 图 4a 中 A 区域的能谱分析结果 (EDX); (e) 图 4a 中 B 区域的能谱分析结果 (EDX)

Fig. 4 TEM, SAED, HRTEM images and EDX spectra of product synthesized at 1200 °C: (a) TEM images and SAED patterns of A and B areas in figure 4a; (b) HRTEM image of A area in figure 4a; (c) HRTEM image of B area in figure 4a; (d) EDX spectrum of A area in figure 4a; (e) EDX spectrum of B area in figure 4a

通过以上透射电镜、选区电子衍射以及能谱的分析,进一步确定了 XRD、SEM 分析结果中的 Si 相是以单晶 Si 纳米线的形式夹杂在 SiC 纳米线中的。

4 结 论

(1) 采用常压化学气相沉积法, 以三氯甲基硅烷为

前驱体, 在 C/C 复合材料表面原位制备出 SiC 纳米线。

(2) 合成温度为 1300 °C 时, 制备出的 SiC 纳米线较为纯净, 纳米线平直光滑, 随机取向成网状, 直径分布在 100 ~ 160 nm 之间, 但长度可达几百微米。

(3) 1100 和 1200 °C 下制备所得的产物包含 SiC 和 Si 混合纳米线, 随着温度的升高纳米线的物相逐渐趋向于

单一的 SiC 纳米线, 且纳米线的沉积速率也大幅度增加, 产量增高, 致密性变高。

参考文献 References

- [1] Choyke W J, Pensl G. *MRS Bulletin*[J], 1977, 22(3): 125–128.
- [2] Wu Kaixia(吴开霞), Wang Bo(王 博). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(8): 636–639.
- [3] Xie Yupeng(解玉鹏), Cheng Laifei(成来飞), Zhang Litong(张立同). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(6): 439–444.
- [4] Chu Y H, Li H J, Li L, et al. *Corrosion Science*[J]. 2014, 84: 204–208.
- [5] Chu Y H, Li H J, Fu Q G, et al. *Corrosion Science*[J]. 2013, 70: 11–16.
- [6] Wong E W, Sheehan P E, Lieber C M. *Science* [J]. 1997, 277(5334): 1971–1975.
- [7] Ren Junjie(任俊杰), Yao Xiyuan(姚西媛), Li Kezhi(李克智), et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2017, 36(1): 75–80.
- [8] Zeng Xierong(曾燮榕), Li Hejun(李贺军), Li Long(李 龙), et al. *Acta Materiae Composite Sinica*(复合材料学报)[J], 2002, 19(6): 43–46.
- [9] Fu Q G, Li H J, Li K Z, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2009, 92(9): 2132–2135.
- [10] Zhang Yulei(张雨雷), Li Hejun(李贺军), Yao Xiyuan(姚西媛), et al. *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2008, 23(4): 725–728.
- [11] Ren X R, Li H J, Li K Z, et al. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2015, 35(3): 897–907.
- [12] Hatta H, Aoki T, Kogo Y, et al. *Composites: Part A: Applied Science and Manufacturing*[J], 1999, 30: 515–520.
- [13] Jacobson N S, Roth D J, Rauser R W. *Surface & Coatings Technology* [J], 2008, 203: 372–383.
- [14] Dhami T L, Bahl O P, Awasthy B R. *Carbon*[J]. 1995, 33(4): 479–490.
- [15] Li H J, Zhang Y L, Fu Q G, et al. *Carbon*[J], 2007, 45: 2692–2716.
- [16] Zheng G B, Sano H, Uchiyama Y. *Composites: Part B*[J], 2011, 42: 2158–2162.
- [17] Li H J, Fu Q G, Shi X H, et al. *Carbon*[J], 2006, 44: 587–610.
- [18] Chu Y H, Fu Q G, Li H J, et al. *Ceramics International*[J], 2012, 38(1): 189–194.
- [19] Chu Y H, Li H J, Luo H J, et al. *Corrosion Science*[J], 2015, 92: 272–279.
- [20] Baek Y, Ryu Y H, Yong K. *Materials Science and Engineering: C* [J], 2006, 26: 805–808.
- [21] Sun X H, Li C P, Wong W K, et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2002, 124: 14464–14471.
- [22] Mishra S B, Mishra A K, Mamba B B, et al. *Materials Letters*[J]. 2011, 65: 2245–2247.
- [23] Choi Y Y, Kim J G, Park S J, et al. *Chemical Physics Letters*[J]. 2012, 531: 138–142.
- [24] Zheng Min(郑 敏), Zhang Pengzhou(张蓬洲). *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 1996, 5: 27–30.
- [25] Chu Yanhui(褚衍辉). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016: 19–20.

(编辑 惠 琼)