

沉积温度对碳芯 SiC 纤维微观结构的影响

赵松^{1,2} 史景利¹ 魏兴海¹ 闫曦¹ 刘朗¹

(1 中国科学院山西煤炭化学研究所,炭材料重点实验室,太原 030001)

(2 中国科学院研究生院,北京 100049)

文 摘 以沥青基碳单丝为基体,一甲基三氯硅烷为碳化硅先驱体,使用通电加热的冷壁 CVD 工艺,温度在 1 473 ~1 773 K,制备了碳芯 SiC 纤维。采用扫描电子显微镜和拉曼光谱对纤维的表面形貌及结构进行了表征,研究了沉积温度对其结构的影响。结果表明,SiC 涂层为 β -SiC 晶型。沉积温度的升高引起了沉积速率的增加以及 SiC 涂层晶粒尺寸的长大。同时,导致碳芯中心区域发生结构重排,引起了该区域取向度的提高以及晶粒尺寸的减小。

关键词 化学气相沉积,碳芯,SiC 纤维,微观结构

Effects of Deposition Temperature on Microstructure of Silicon Carbide Filaments With Carbon Core

Zhao Song^{1,2} Shi Jingli¹ Wei Xinghai¹ Yan Xi¹ Liu Lang¹

(1 Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, Taiyuan 030001)

(2 Graduate School of Chinese Academy of Science, Beijing 100049)

Abstract By using pitch-based carbon filaments as the substrate in cold-wall chemical vapor deposition process, silicon carbide filaments were prepared from methyltrichlorosilane and hydrogen system. The effect of deposition temperature (from 1 473 K to 1 773 K) on microstructure of as prepared fibers was investigated by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The results shows that the main crystalline phase of coating is β -SiC. The increase in deposition temperature leads to the increase of deposition rate and the enlargement of grain size of SiC coating. Meanwhile, as the deposited temperature increases, the microstructure rearrangement of the central region of carbon core results in the decrease of grain size and better orientation.

Key words CVD, Carbon core, Silicon carbide filament, Microstructure

0 引言

碳芯 SiC 纤维(CCSCF)是一种以碳单丝为基体,使用冷壁 CVD 工艺法制备的复合型连续纤维^[1-2],不仅具有高比模量、高比强度、抗氧化、化学稳定等性能,同时具有优异的中高温性能,可广泛地应用于许多领域^[3-5]。此外,CCSCF 具有结构可设计的特点,还避免了钨芯 SiC 纤维存在的钨芯与 SiC 涂层在高温状态发生反应导致力学性能急剧下降的问题,使其特别适合作为钛合金复合材料的增强体,在航空发动机制造领域具有不可替代的优势^[6-8]。因此,对 CCSCF 的研究已经受到了广泛的关注和重视,但大量的研究主要集中于商业化 CCSCF 纤维的结构及性

能表征^[9-13]。目前关于 CCSCF 的制备工艺及其对 CCSCF 结构影响的研究未见报道。

对于 CVD 工艺,沉积温度不仅直接影响涂层的沉积速率,还对 SiC 涂层的结构形成具有重要的意义^[14-16],而涂层的显微结构又与 CCSCF 的力学性能密切相关。本文研究了不同沉积温度下 CCSCF 的显微结构,并从理论上分析沉积温度对其组织结构的影响。

1 实验

采用直流电阻加热的 CVD 静态沉积装置(图 1)。反应室为圆柱形玻璃管,尺寸为 $\Phi 20$ mm \times 450

收稿日期:2010-11-19;修回日期:2010-12-06

作者简介:赵松,1982 年出生,博士研究生,主要从事新型碳材料的研究与开发工作。E-mail: zsbird1223@sxicc.ac.cn

mm。用 MTS(CH_3SiCl_3) 为前驱体原料, H_2 共两路, 一路作为载气, 通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应室中, MTS 所处的水浴温度保持 313 K, 另一路作为稀释气体, 直接通入。沉积温度为 1 473 ~ 1 773 K, H_2 (载气) 为 1.5 L/min, H_2 (稀释) 为 1.0 L/min, 沉积时反应器内保持微正压, 沉积基体为直径约 30 μm 的沥青基碳纤维单丝。

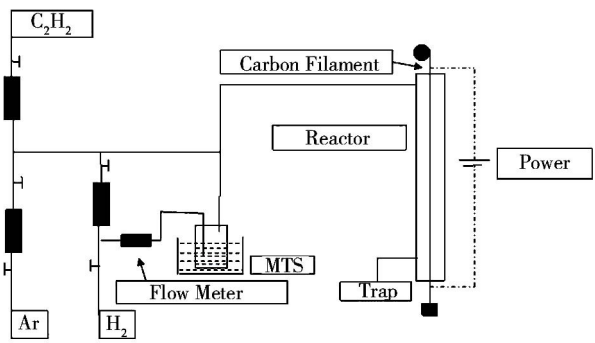


图 1 制备 CCSCF 的冷壁化学气相沉积装置示意图
Fig.1 Schematic diagram of the typical CVD apparatus used for SiC coating on carbon filament

采用场发射扫描电子显微镜 (NOVA NANOSEM430, FEI) 表征 CCSCF 的表面及断面形

貌。Raman 光谱研究使用法国 JY 公司的 HP800 拉曼光谱仪。激发光源波长为 532 nm, 功率为 0.9 mW。产生的激光照射其中的一根单丝, 在 0 ~ 3 600 cm^{-1} 记录拉曼位移谱线, 取点位置为碳芯截面的中心区域以及 SiC 涂层的截面。结果采用 Origin 软件的 Lorentzian 拟合进行数据处理分析。根据 Anastasakis 等人^[17-21] 研究, 可推导出如下公式:

$$\sigma = \frac{2\omega_0}{(C_{11} + C_{12})(p + 2q)} \Delta\omega \quad (1)$$

式中, $\Delta\omega = \omega - \omega_0$, ω_0 为无应力状态时的声子峰角频率, ω 为拉曼声子峰角频率, C_{11} 和 C_{12} 为弹性顺应常数, p 和 q 为材料相关系数。如果 $\Delta\omega < 0$, 即 SiC 晶体的声子峰向低频移动, 那么, 表明 SiC 晶体受到拉应力作用。反之, 如果 $\Delta\omega > 0$, 即 SiC 晶体的声子峰向高频移动, 则表明 SiC 晶体受到压应力作用。同时, 由上式可知, $\sigma \propto \Delta\omega$, 即 $|\Delta\omega|$ 值大小, 反映应力 σ 大小。为了表征 SiC 涂层的应力状态, 选用了 β -SiC 纳米晶 (平均粒径 30 nm, 纯度 99%, 四平市高斯达纳米材料设备有限公司) 作为比较。

2 结果和讨论

2.1 沉积温度对 CCSCF 表面形貌的影响

图 2 为沉积的 CCSCF 表面形貌 SEM 照片。

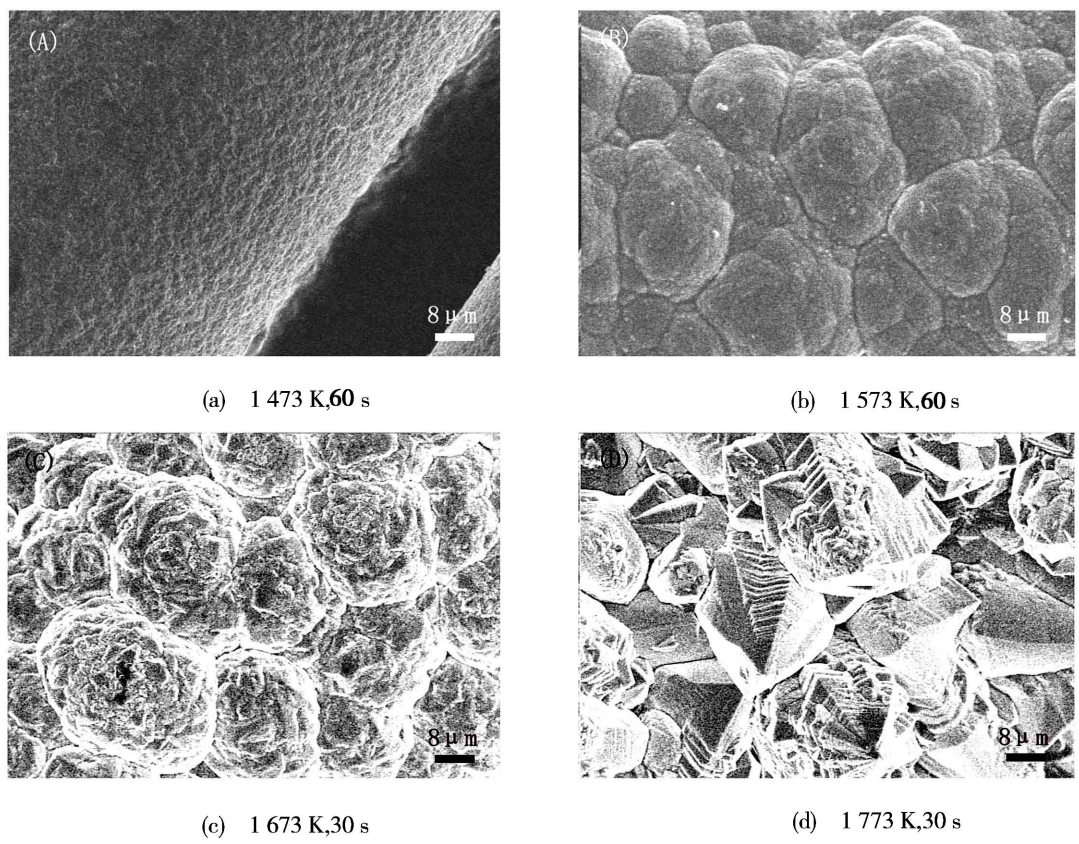


图 2 不同沉积温度制备的 CCSCF 轴向表面形貌

Fig.2 SEM photographs of longitude surface of CCSCF deposited at different temperatures

根据沉积时间以及沉积的 SiC 涂层厚度可以计算出沉积速率 v , 即单位时间沉积的 SiC 涂层厚度。

沉积温度为 1 473 K 时, v 约为 $0.56 \mu\text{m/s}$, CCSCF 的 SiC 涂层表面相对光滑, 几乎看不到单个的 SiC 晶粒, 涂层很致密。当沉积温度约为 1 573 K 时, v 约为 $1.12 \mu\text{m/s}$, 沉积的 SiC 涂层呈现出六边形等轴结构的表面形貌。当温度提升到 1 673 K 时, v 增大到 $2.71 \mu\text{m/s}$, 表面呈现出球状结构并显得很粗糙, SiC 微晶粒成团地结合在一起, 形成了局部结合致密, 但整体上的致密性减弱。当温度为 1 773 K 时, v 剧增约为 $8.15 \mu\text{m/s}$, SiC 多晶体生长得非常完整, 呈现出菱柱状的外部特征。

SiC 晶粒的生长和形核-长大过程是密不可分的。因此可以从晶体形核-长大的角度来揭示沉积温度对 SiC 表面形貌的影响机制。刘荣军等人对 CVD SiC 涂层显微结构的研究中^[22-23], 结合热力学和晶体形核-长大理论, 探讨了沉积温度对 SiC 涂层组织结构的影响, 指出沉积温度越高, 需要形成的临界核心的尺寸越大, 形核的临界自由能势垒也越高; 同时形核速率是随着沉积温度升高而降低的。因此,

当沉积温度较低时, 容易形核, 有利于形成晶粒细小而连续的 SiC 涂层组织, 在 1 473 K 左右沉积时, 涂层较光滑平整。随着温度的升高, 成核速率降低, 而反应物种的裂解和扩散速率都呈上升趋势, 晶粒迅速长大, 同时涂层的沉积速率变大。当温度进一步升高时, 表现为晶体特征明显的粗糙表面。

2.2 沉积温度对 CCSCF 断面形貌的影响

图 3 为不同沉积温度下制备的 CCSCF 的径向截面 SEM 照片。首先看出, 在 1 473 K, 涂层的截面光滑致密, 而随着温度的升高, SiC 涂层沿径向生长的趋势变得明显, 这也与 1 773 K 的温度下, 发育完全的多晶体表面形貌相吻合。也可以看出, 碳芯的截面形貌呈辐射型结构。由于沥青基碳纤维与 SiC 的线胀系数相差较大, 所以从沉积温度降至室温后, 两相界面常常存在较大的应力, 影响其界面结合性以及复合材料的力学性能。可以看出, 碳芯与 SiC 涂层的界面存在缝隙, 这说明在降温的冷却过程, 两者线胀系数的不匹配导致了界面缝隙的产生。

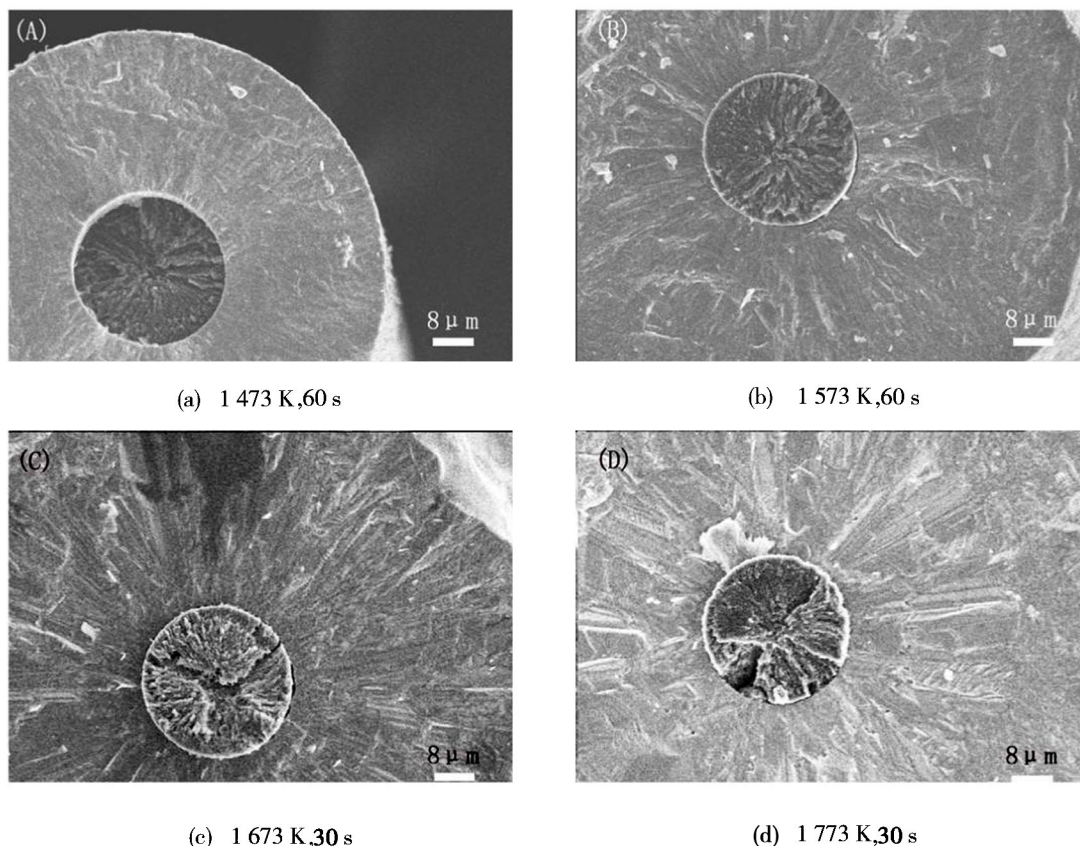


图 3 不同沉积温度制备的 CCSCF 径向断面形貌

Fig. 3 Cross-saction morphologies of SiC coatings deposited at different temperatures

2.3 CCSCF 的晶体结构

2.3.1 沉积温度对碳芯结构的影响

图 4 为不同沉积温度下碳芯中心位置的 Raman 谱图。可以看出: 沥青基碳单丝的芯部的拉曼光谱表现为 1365 cm^{-1} 左右的 D 峰和 1580 cm^{-1} 左右的 G

峰。其中 G 峰是石墨单晶的 E_{2g} 振动模式的谱峰, 是石墨芳香结构片层内 C—C 的特征振动频率。而 D 峰往往是由石墨晶格缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构等引起。同时, 在 2700 和 2940 cm^{-1} 出现的二重拉曼峰及其形状可以用来衡量晶体的三维择优取

向^[24-25]。Tuinstra 等人通过与 X 射线衍射实验对比分析指出,碳质材料 Raman 谱图中的 D 峰与 G 峰的强度比(R 值)可以作为二维石墨晶格的晶体尺寸 L_a 的度量,经验公式为^[26]:

$$\frac{100}{L_a} = 0.4424 + 22.54764R \quad (2)$$

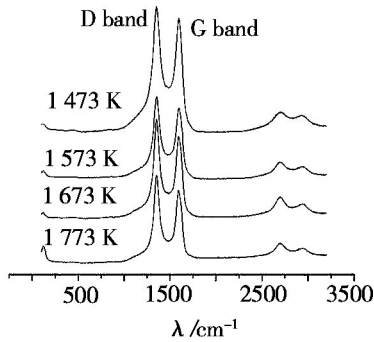
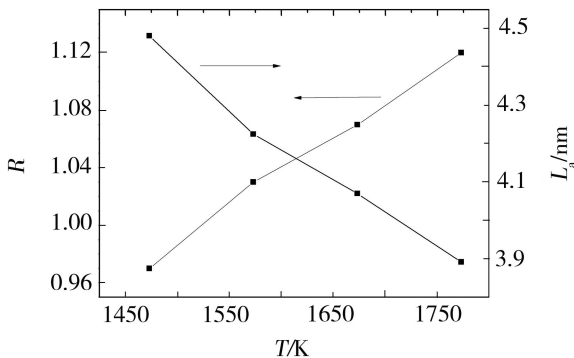


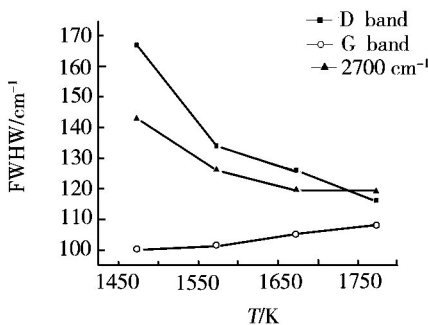
图 4 不同沉积温度制备 CCSCF 的碳芯中心区域的拉曼谱图

Fig. 4 Raman spectra from center region of carbon core in four samples

通过 Lorentzian 拟合,获得了随着沉积温度的变化, R 值及不同峰的半峰宽值的变化曲线,并通过经验公式(2),计算了晶体尺寸 L_a 的变化,如图 5 所示。



(a) 沉积温度与 R 值、 L_a 值



(b) 沉积温度与半峰宽

图 5 沉积温度与 R 值、 L_a 值及半峰宽的关系曲线图

Fig. 5 Raman parameters for center region of carbon core treated at different temperature

由图 5(a)可以看出,随着沉积温度的升高, R 值逐渐变大, L_a 相应的由 4.48 降至 3.89 nm。在吕永根等人的研究中^[27]指出,随着纤维的直径的增大,在不宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 4 期

熔化工艺中,径向的均一氧化程度将大大降低,表现为中心区域难以不熔化完全,这种结构特点会导致在随后的炭化工艺中,中心区域会发生熔融重排,难以保持纺丝工艺中形成的高取向结构。在本文中,当沉积温度高于碳丝的炭化温度时,中心区域发生了类似的结构重排,随后在实验结束时,沉积温度向室温急剧降低,从而使该区域保持了微晶状态。因此,结构呈现了晶粒尺寸减小的趋势。从图 5(b)可以看出,随着温度的升高,D 峰及 2700 cm^{-1} 峰的半峰宽均有了明显的降低,而 G 峰的半峰宽呈现轻微的增加。这种趋势意味着碳芯中心区域二维有序性和三维有序性的提高。在制备工艺中,为了使碳芯的表面温度均匀,往往对碳芯施加一定的牵伸力。在沉积温度升高导致碳芯中心区域结构重排的过程中,牵伸状态会改善碳芯中心区域的取向。这种趋势将有利于碳丝导热性和导电性的提高。

2.3.2 沉积温度对 SiC 涂层结构的影响

图 6 为不同温度下的 SiC 涂层的 Raman 谱图。可以看出,对于不同沉积温度下制备的样品,在 797 、 974 cm^{-1} 左右分别有 SiC 的横光学声子(TO)峰和纵光学声子(LO)峰存在,且非常尖锐,同时在 1479 、 1521 、 1627 、 1716 cm^{-1} 左右处有 β -SiC 的二阶特征峰存在,这说明该 SiC 涂层的主要晶型为 β -SiC。从图中可以看出, β -SiC 晶体的 TO 峰比 LO 峰的拉曼散射强度大,而且比较尖锐,因此,选用 β -SiC 晶体的 TO 峰作为重点考察对象。

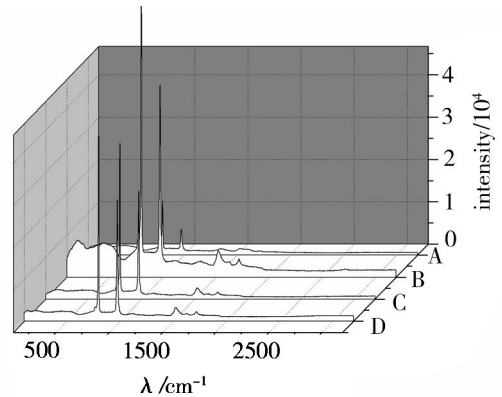


图 6 不同沉积温度下 SiC 涂层的 Raman 谱图

Fig. 6 Raman spectra of SiC coating deposited at different temperature

(A)1 473 K; (B)1 573 K; (C)1 673 K; (D)1 773 K。

测量用作标样的 β -SiC 纳米晶无应力状态时,TO 峰的值约为 793.4 cm^{-1} 。经拟合,不同沉积温度下制备的 SiC 涂层拉曼 TO 峰位置、频移及半峰宽如表 1 所示。可以看出,在 $1473 \sim 1773 \text{ K}$ 沉积的 SiC 涂层都处于压应力状态。此外,随着沉积温度的升高,半峰宽主要是处于变小的趋势,这说明沉积温度的升高有利于提高 β -SiC 的结晶度,使其晶粒尺寸变

大,晶界缺陷及无定形及其他晶型的SiC减少。这种趋势也与SiC纤维的轴向表面形貌变化相符合。

表1 不同SiC涂层样品的拉曼谱图
TO峰位置、频移及半峰宽

Tab.1 Raman parameters for SiC coatings
deposited at different temperature

Sample	ω/cm^{-1}	$\Delta\omega/\text{cm}^{-1}$	FWHM/ cm^{-1}
A	798.130	4.730	8.023
B	798.195	4.795	7.572
C	798.154	4.754	7.534
D	797.579	4.179	6.298

3 结论

(1)当沉积温度在1 473 ~ 1 773 K,CCSCF的SiC涂层为 β -SiC晶型,且主要为压应力状态。由于SiC涂层和碳芯线胀系数的差异,界面处有缝隙出现,界面结合性较差。当沉积温度为1 473 K时,其轴向表面形貌光滑致密,随着温度的进一步升高,形貌转变为球状、粗糙的状态,当温度升高至1 773 K时,表现为菱柱状的外部特征,致密度较低。温度的升高促进了SiC晶核的生长速率以及晶体尺寸的增大。

(2)沉积温度的升高引起了碳芯中心区域的结构重排,结合制备工艺中碳芯的牵伸状态和反应结束时急剧降温的特点,导致该区域晶粒尺寸减小,取向性得到改善。

参考文献

[1] 邓炬,罗国珍,丁文周.美国连续SiC纤维增强复合材料的发展——赴美技术考察报告[J].稀有金属材料与工程,1991,20(6):10-18

[2] 石南林.CVD法SiC(C芯)纤维的发展概况[J].材料导报,1994(1):69-71

[3] 赵稼祥.SiC纤维及其复合材料[J].高科技纤维与应用,2002,27(4):1-6

[4] Andersson C H,Warren R.Silicon carbide fibres and their potential for use in composite materials. Part 1[J].Composite,1984,15(1):16-24

[5] Ning X J,Pirouz P.The microstructure of SCS-6 SiC fiber[J].Journal of Materials Research,1991,6(10):2234-2248

[6] Petitcorps Y L,Lahaye M,Pailler R, et al. Modern boron and SiC CVD filaments: a comparative study[J].Composites Science and Technology,1988,32:31-55

[7] Georges Chollon, Roger Naslain, Calvin Prentice, et al. High temperature properties of SiC and diamond CVD-monofilaments[J].Journal of the European Ceramic Society,2005,25:1929-1942

[8] Yang Y Q,Dudek H J,Kumpfert J, et al. Microstructure of interfacial region of SCS-6 SiC/TiB₂/Ti₂AlNb composite[J].Scripta Materialia,2001,44:2531-2536

[9] Siemers P A,Mehan R L,Moran H. A comparison of the uniaxial tensile and pure bending strength of SiC filaments[J].Journal of Materials Science,1988,23:1329-1333

[10] Jeongyong Kim, Spirit Tlali, Jackson H E, et al. A

micro-Raman investigation of the SCS-6 SiC fiber[J].Journal of Applied Physics,1997,82(1):407-712

[11] Smith P R,Gambone M L,Williams D S, et al. Heat treatment effects on SiC fiber[J].Journal of Materials Science,1998,33:5855-5872

[12] Shatwell R A,Dyos K L,Prentice C, et al. Microstructural analysis of silicon carbide monofilaments[J].Journal of Microscopy,2001,201:178-188

[13] Bhatt R T. Strength-degrading mechanisms for Chemically-Vapor-Deposited SCS-6 silicon carbide fibers in an argon environment[J].Journal of American Ceramic Society,1998,81(4):957-964

[14] Choy K L. Chemical vapour deposition of coatings[J].Progress in Materials Science,2003,48:57-130

[15] Brown, Peter William. Chemical vapor deposition of silicon carbide in the methyltrichlorosilane-hydrogen system[D].Ph.D. Dissertation. The Ohio State University,1993

[16] Gao F. Chemical vapor deposition of silicon carbide in a hot wall reactor[D].The University of Cincinnati,1993

[17] Anastassakis E,Pinczuk A,Burstein E, et al. Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon[J].Solid State Communications,1970,8(2):133-138

[18] Yang X G, Bannister D J,Young R J. Analysis of the single-fiber pullout test using Raman spectroscopy: Part III, pullout of Nicalon fibers from a pyrex matrix[J].Journal of American Ceramic Society,1996,79(7):1868-1874

[19] Giuseppe Pezzotti, Naoki Muraki, Naoki Maeda, et al. In situ measurement of bridging stresses in toughened silicon nitride using Raman microprobe spectroscopy[J].Journal of American Ceramic Society,1999,82(5):1249-1256

[20] Thomas Wermelinger, Ralph Spolenak. Correlating Raman peak shifts with phase transformation and defect densities: a comprehensive TEM and Raman study on silicon[J].Journal of Raman Spectroscopy,2009,40:679-686

[21] Julian Colin Burton. Characterization of silicon carbide using Raman spectroscopy [D].The State University of New Jersey,2000

[22] 肖鹏,徐永东,黄伯云.沉积条件对CVD-SiC沉积动力学与形貌的影响[J].无机材料学报,2002,17(4):877-881

[23] 张长瑞,刘荣军,曹英斌.沉积温度对CVD SiC涂层显微结构的影响[J].无机材料学报,2007,22(1):153-158

[24] Lespade P, Al-Jishi P, Dresselhaus M S. Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons[J].Carbon,1982,20(5):427-431

[25] Gerrit Hackl, Helmut Gerhard, Nadejda Popovska. Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition[J].Thin Solid Films,2006,513:217-222

[26] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J].The Journal of Chemical Physics,1970,53(3):1126-1130

[27] Lu Y G, Wu D, Zha Q F, et al. Skin-core structure in mesophase pitch-based carbon fibers: causes and prevention[J].Carbon,1998,36:1719-1724

(编辑 任涛)