

激光照射原位生成 SiC 晶须的晶须形态

赵剑峰, 袁 鑫

(南京航空航天大学 机电学院, 南京 210016)

摘 要: 利用冷等静压法将掺有粘结剂的 SiC 纳米颗粒压制成块体并经大功率 CO₂ 激光器照射, 在激光照射区域获得 SiC 晶须, 利用扫描电镜对晶须进行观察, 分析照射层不同区域和不同气氛环境下晶须形态的变化。结果表明: 不同气氛环境下晶须形态有显著区别, 分别表现为放射状团簇特征、螺旋状团簇特征和密排短棒状团簇特征; 同一照射层内, 不同区域晶须形态也不一致, 沿光束入射方向, 可见以较大晶粒为核心的团簇状小长径比晶须和数量丰富、形态良好的大长径比晶须; 不同的气氛组分和光强梯度分布是造成晶须形态不同的主要原因。

关键词: 激光照射; 原位生长; SiC 晶须; 形态

中图分类号: O784

文献标志码: A

Morphology of SiC whisker in-situ growth by laser irradiation

ZHAO Jian-feng, YUAN Xin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics,
Nanjing 210016, China)

Abstract: The in-situ growth of SiC whiskers by laser irradiation directly on nano-particles mixed with binder and compressed by the cold isostatic pressing method was performed. The morphologies of SiC whiskers were observed by means of the scanning electron microscopy. The results show that the whiskers exhibit, respectively, as the feature of actinomorphic cluster, helical cluster and short-rod cluster, which grow in the specimen with the binder. In the different irradiation regions within discretionary specimen, the whiskers morphologies are not alike. Along the direction of incidence of laser beam, the whiskers with small long-diameter ratio grow around the large crystal grain in the middle region of irradiation layer, the shape of them is the short-rod. At the bottom, the abundant and fine whiskers with the feature of large long-diameter ratio are observed. The gasification products of different binders and the grads distributing of laser intensity are the master factors to cause different whisker morphologies.

Key words: laser irradiation; in-situ growth; SiC whiskers; morphology

碳化硅晶须具有高硬度、高韧性、高耐磨性、耐高温性、抗高温蠕变以及低热膨胀系数等特殊性能及其在光电子器件、高强度复合材料构件以及表面增强等领域的应用前景, 使得 SiC 晶须制备技术的研究方兴未艾^[1]。在原有较为成熟的制备方法, 如稻壳合成法^[2]、化学气相沉积法^[3]、溶胶-凝胶法^[4]以及碳热还原法^[5]等的基础上, 针对前驱体原料体系和加热方法

的研究正不断深入, 如翟蕊等^[6]在 FeSi 熔体中获得 SiC 晶须, 曹小明等^[7]以酚醛树脂和氯化镍为催化剂在泡沫碳化硅表面原位获得 SiC 晶须, 白朔等^[8]以 NaF 为助熔剂于 1 400 °C 在 SiO₂ 和活性炭混合物中获得 SiC 仿生晶须, 吴彦军等^[9]基于碳纤维合成了 SiC 晶须, DAI 等^[10]用微波加热的方法也成功合成了 SiC 晶须。唐陈霞等^[11]用激光照射 SiC 颗粒材料原位生成 SiC 晶

须的研究不仅在加热方法上采用了新的热源—激光,而且在前驱体原料体系方面,没有采用相对较为复杂的原料反应体系,而是直接采用SiC颗粒材料,是近年来SiC晶须制备方法研究中的一个新的突破。

由于受多种因素影响,激光照射法制备的SiC晶须形态多变。前期研究发现,晶须形态主要取决于两个方面的因素,一是激光特性;二是SiC颗粒中的粘结剂种类。由于激光光强在空间范围内呈梯度分布,被照射材料在空间范围内不同位置的温度服从光强分布规律,为SiC晶须多样化生长创造了条件。与此同时,为有效增加受照射的SiC颗粒数量,需对SiC纳米颗粒采取冷等静压预处理措施。SiC纳米颗粒由于其高度的分散性,在冷等静压时需掺和一定量的粘结剂,否则难以压制成形,而不同粘结剂对晶须的生长影响也各不相同。本文作者基于激光照射法,采用不同的粘结剂制备SiC纳米块体并进行激光照射以获得SiC晶须,分析含不同粘结剂样品中生成的SiC晶须形态和样品照射层不同区域生成的SiC晶须形态,并讨论激光特性和粘结剂对晶须形态的影响机制。

1 实验

实验采用市售SiC纳米粉末,平均粒径50 nm,晶体结构为 β 相立方晶系,纯度99.09%。分别将粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC)、聚乙烯醇(PVA)以及聚乙烯醇缩丁醛(PVB)按5%、8%和10%的体积比与SiC纳米粉末均匀混合,烘干后用WCB-b型冷等静压机压制直径为40 mm、厚度为3 mm的块体。 CO_2 气体激光光束以0.2 mm的光斑直径、400 W的功率和0.1 m/s的扫描速度垂直于块体表面照射并沿Y方向匀速运动,块体被切割成两部分,切割表面形成均匀致密的照射层(图1)。以该照射层作为分析面,用QUANTA-200型扫描电子显微镜(SEM)对其进行微观结构分析。为便于分析,将样品照射层沿激光束入

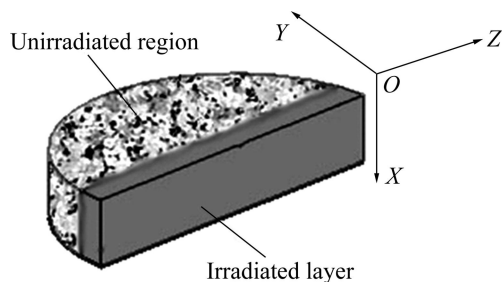


图1 样品受激光照射示意图

Fig. 1 Sketch of specimen irradiated by laser

射方向(图1中X方向)分为3个区域,即光束入射区域、中间区域和光束出口区域。

2 结果与分析

2.1 晶须形态

在对样品进行SEM观察时发现,在所有受测样品中,照射层激光入射区域基本不生成晶须,以大颗粒晶粒或晶片为主,在照射层中间区域和激光出口区域均有晶须生成,且形态各不相同。

图2所示为含CMC粘结剂样品照射层的晶须形态。其中,图2(a)为中间区域的晶须态,图2(b)为光

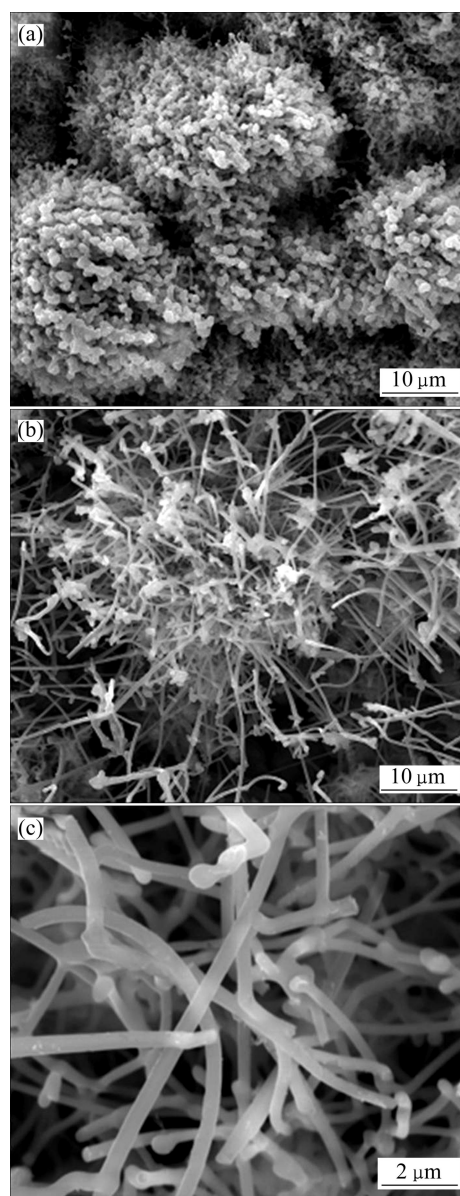


图2 含CMC样品的晶须形态

Fig. 2 Whisker morphologies of samples with binder of CMC:

(a) Middle region; (b) Exit region; (c) Enlargement of exit region

束出口区域的晶须形态, 图 2(c)为出口区域局部放大图。在中间区域, 棒状晶须包裹长大的 SiC 晶粒, 形成一个个球形放射状的晶须团簇, 这些晶须团簇大小不一, 彼此之间有一定间隙, 晶须直径较统一, 约 $1\text{ }\mu\text{m}$, 绝大部分晶须长度不超过 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。在出口区域, 晶须呈细棒状放射生长, 以长大的晶粒为中心, 形成晶须团簇, 部分晶须相互缠绕, 晶须直径较均匀, 约 400 nm , 长度为 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 。局部放大显示晶须表面光滑, 部分晶须弯曲, 顶端可以看到球状体的痕迹。

图 3 所示为含 PVA 粘结剂样品照射层的晶须形态。其中, 图 3(a)为中间区域的晶须态, 图 3(b)为光

束出口区域的晶须形态, 图 3(c)为出口区域局部放大图。在中间区域较大范围内, 以大晶粒为中心零散分布着不连续螺旋状晶须, 而在出口区域, 相互交错缠绕的螺旋状团簇晶须包裹在 SiC 晶粒表面, 呈慧尾形延伸, 且方向一致, 晶须长度可达 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上。局部放大显示晶须表面粗糙, 有明显的小晶粒颈部合并生长痕迹, 直径约 400 nm 。

图 4 所示为含 PVB 粘结剂样品照射层的晶须形态。其中, 图 4(a)为中间区域的晶须态, 图 4(b)为光束出口区域的晶须形态, 图 4(c)为出口区域局部放大图。中间区域密布着片状晶体和针状晶须的混合体,

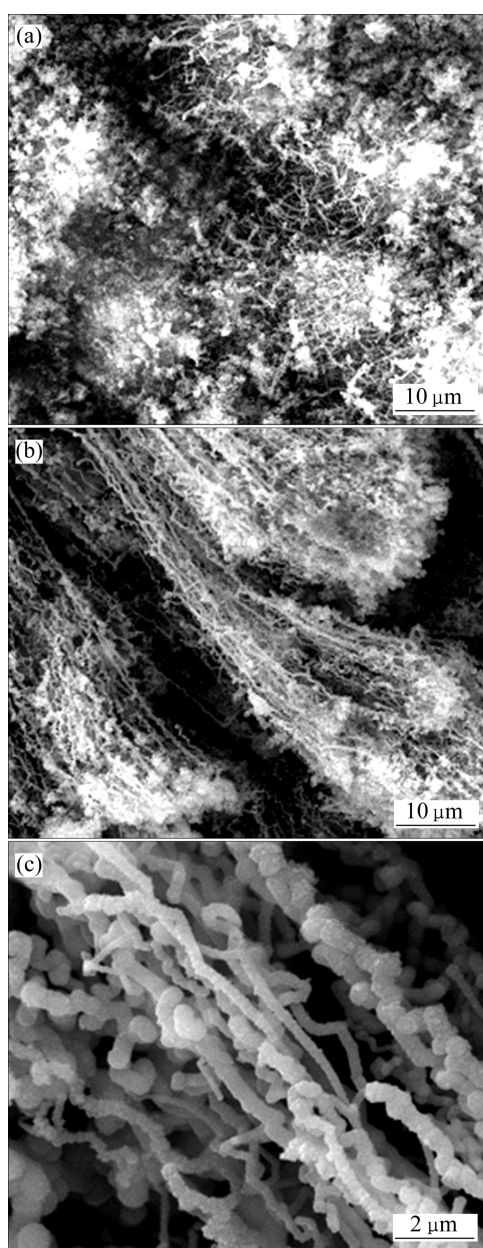


图 3 含 PVA 样品的晶须形态

Fig. 3 Whisker morphologies of samples with binder of PVA: (a) Middle region; (b) Exit region; (c) Enlargement of exit region

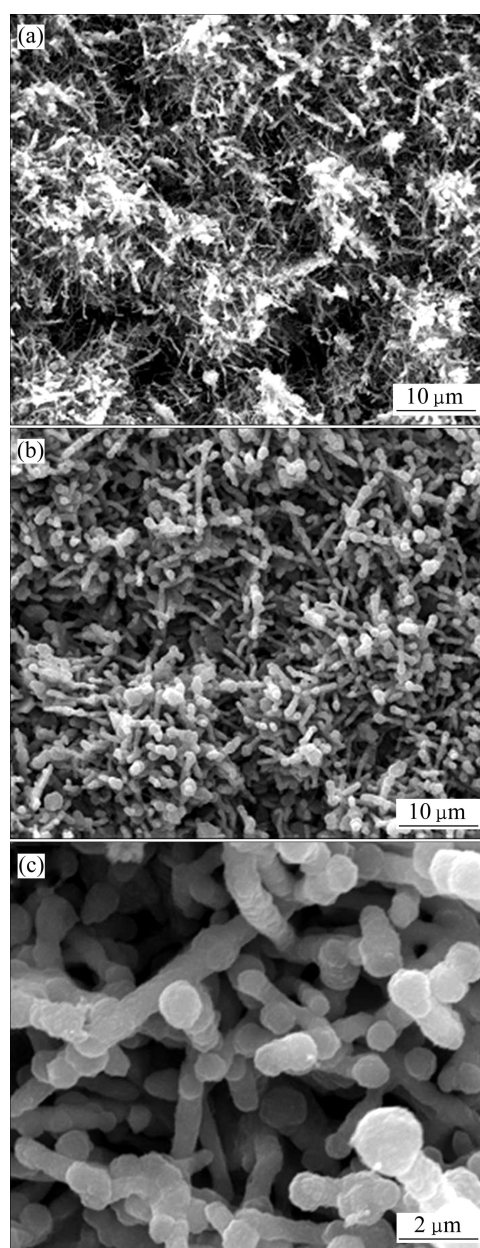


图 4 含 PVB 样品的晶须形态

Fig. 4 Whisker morphologies of samples with binder of PVB: (a) Middle region; (b) Exit region; (c) Enlargement of exit region

以针状晶须为主。晶须直径最小约400 nm,长度2 μm ,生长方向随机,晶须表面可见晶粒吸附。出口区域均匀分布大量的短棒状晶须,生长方向不一致,总体呈沿光束法向方向,杂乱地交错在一起。局部放大显示晶须直径约500 nm,长度约5 μm ,晶须表面不光滑,部分晶须呈现出小晶粒相互粘结的痕迹。

2.2 晶须的生成条件

激光照射时,光斑范围内,SiC纳米颗粒和有机粘结剂各自吸收激光能量,其中,SiC纳米颗粒吸收能量后迅速达到其升华温度而形成气相SiC,部分气相SiC进一步分解并产生气态Si和气态C。同时,包覆在SiC纳米颗粒周围的有机粘结剂吸收激光能量后温度迅速升高,达到其热降解温度后生成单体碳氢化合物,然后继续吸收能量直至气化,气化后的粘结剂分解物进一步吸收能量,气体温度得以持续升高并在一段时间内(激光照射时间内)得以保持。在整个激光光斑范围内的照射区域形成一个相对稳定的局部高温和高压气氛,为晶须的生成和生长创造了必需的环境。

在上述气氛环境下,局部空间内粘结剂分解物的气态分子或原子与气相SiC分子、气态Si原子和气态C原子相互碰撞,驱使SiC分子、Si和C原子运动并吸附到晶须结晶的优势方向和优势面,促进晶核形成以及晶须生长。与此同时,高温下有机粘结剂分解形成的C原子、杂质及碳氢化合物分子部分吸附到纳米SiC颗粒或重新结晶形成的SiC晶粒的表面而增加了SiC结晶成核的几率,降低了颗粒/晶粒表面成核的壁垒,从而进一步促使晶须成核生长。

2.3 不同区域晶须形态的变化

根据TEM₀₀激光束光斑内光强分布规律,在光斑YZ平面内,光强呈高斯分布,由中心向外逐步下降。沿X方向,激光能量在材料内部传播时强度按指数规律衰减。光强在空间内的梯度必然导致被照射材料各区域吸收的激光能量不同,亦即材料吸收激光能量后所达到的温度各不相同,在三维空间内呈现出一定的温度梯度。正是由于该温度梯度的存在,在激光照射层沿光束入射方向,形成了3个具有典型晶粒生长特征的区域。在各自生长空间,纳米SiC颗粒按照不同的生长机制结晶生长。

在光束入射区域,光强最大,SiC纳米颗粒吸收的能量也最多,充足的能量驱使SiC纳米颗粒进行充分的结晶生长,在中间区域和光束出口区域,光强以指数规律迅速衰减,SiC纳米颗粒吸收的能量虽不足

以导致晶粒快速结晶生长为大晶粒,但为晶须的结晶生长提供了动力。激光照射SiC纳米颗粒时,SiC纳米颗粒吸收能量所形成的气相SiC以及部分气相SiC分解产生的气态Si和气态C是晶须生长所必需的原料来源,其一般在光束入射区域产生。但由于激光照射时所产生的冲击波以及光斑内温度梯度的驱使,产生的气态SiC分子、C原子和Si原子很快向中间区域和光束出口区域迁移,为这两个区域晶须的结晶生长提供了丰富的原料。在本研究条件下,光束入射区域的生长产物以大颗粒晶粒或晶片为主,较少有晶须产生。在中间区域,呈现出比较明显的以较大晶粒为核心的放射状、螺旋状和棒状(针状)晶须形态(见图2(a)、3(a)和4(a)),但晶须长径比较小,在光束出口区域,则呈现出非常丰富且结晶相对统一的线状、丝状和柱状晶须形态(见图2(b)、3(b)和4(b)),晶须长径比较大。

2.4 不同气氛环境下晶须形态的变化

高温下有机粘结剂均发生碳化、分解,其中,CMC于252 $^{\circ}\text{C}$ 时发生碳化^[12],生成碳原子、钠原子及碳氢化合物。PVA在230~320 $^{\circ}\text{C}$ 有一个主要的降解峰,质量损失约为66%,此时大分子脱水产生共轭双键,且主链降解生成各种带醛基的低分子化合物如乙醛、巴豆醛、苯甲醛等,这一过程伴随着大量挥发性气体的生成。400~500 $^{\circ}\text{C}$ 醛类分子全部热降解,残余物主要是无挥发性碳^[13]。PVB属于线型缩聚物,具有3种链节——乙烯醇缩丁醛、乙烯醇和醋酸乙烯链节的高聚物,在340~430 $^{\circ}\text{C}$ 较稳定的环状丁醛基发生消除反应,并伴随有部分主链的断裂和交联网状结构的形成,随后在交联网状结构破坏过程中释放出大量的热量,降解产物为丁醛或丁烯等低聚物气态混合物及碳化产物^[14]。

含CMC粘结剂的晶须形态总体呈现出放射状团簇特征。CMC的碳化产物和气态碳氢化合物的存在降低了SiC纳米颗粒间气相SiC的过饱和度,降低SiC晶粒生长为大晶粒的几率,从而促使晶须沿一维方向生长。其碳化产物气态碳原子一方面增加了SiC纳米颗粒表面的成核几率,另一方面还使得SiC纳米颗粒间的气相质量分数发生变化,从而改变晶须生长过程中的沉积速度以及碳原子向晶须顶端扩散的速度,导致晶须出现弯曲。

含PVA粘结剂晶须形态呈现以螺旋状晶须为基本特征的晶须团簇,具有明显的方向性。PVA高温下热降解过程中生成大量的挥发性气体,较CMC进一步稀释了气氛空间SiC气相的组分,降低了颗粒间气相SiC的浓度,一方面使得生长的晶须直径细小,另

一方面则带动气态 SiC 分子、Si 原子和 C 原子沿空间内温度较高的光束运动方向(Y 方向)运动, 不仅保持了沿该方向晶须稳定生长所需的原料浓度, 使得晶须沿光束运动方向生长, 而且由于其不规则运动导致气态 SiC 分子、Si 原子和 C 原子在 X 方向浓度分布不均匀, 生成的晶须表面不光滑或晶须不连续。

含 PVB 粘结剂的晶须形态呈现出密集排列的短棒状晶须特征。PVB 高温分解物与 PBA 的相似, 但由于其是高碳聚合物, 其分解物中产生更多的游离碳, 导致气相环境中碳元素的极度饱和。与此同时, 热降解过程中释放的大量热量为晶粒的结晶生长提供了更为充足的能量。过度饱和的碳原子吸附在颗粒表面, 增大了颗粒表面晶核的成核几率, 使得颗粒表面生长的晶须侧面发生二维成核, 从而截获向晶须端部迁移的原子, 随着晶须侧面的原子向端部的迁移被完全阻隔, 晶须轴向生长基本处于停止状态, 此时只发生晶须侧面生长, 使晶须直径变大, 而晶须的长度基本保持不变。由于有更为充足的能量, 促使晶须进一步粗化生长, 部分晶须沿径向方向粗化不均匀, 致使部分晶须相互粘连或呈片晶形态。

进一步观察上述不同气氛环境下生成晶须的表面可见, 含粘结剂 CMC 的晶须表面光滑, 而含 PVA 和 PVB 粘结剂的晶须表面粗糙。对比 3 种粘结剂的气化产物, 初步分析认为 CMC 粘结剂气化产物中金属钠原子的存在可能是导致上述区别的关键因素, 由于钠原子是一种具有极高活性的金属元素, 其有可能在 SiC 晶须的生成过程起到类似催化剂的作用。

3 结论

1) 在含不同粘结剂样品激光照射层内均生成了晶须, 对应粘结剂 CMC、PVA 和 PVB, 晶须形态分别表现为放射状团簇特征、螺旋状团簇特征和密排短棒状团簇特征, 放射状晶须表面光滑, 螺旋状和密排短棒状团簇晶须表面粗糙。照射层内不同区域晶须形态也有所不同, 在中间区域, 晶须明显地团簇于较大晶粒周围, 长径比较小, 在光束出口区域, 晶须生长均匀、形态良好, 长径比较大。

2) 激光照射下, SiC 纳米颗粒和粘结剂所产生的气氛环境中成分和组分的差异是造成晶须形态多样化的主要原因, 激光所特有的光强梯度分布所形成的照射层温度梯度分布为晶须多样化结晶生长创造了条件。

REFERENCES

- [1] 戴长虹, 赵茹, 孟永强. 碳化硅纳米晶须的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2003, 39(1): 29–32.
DAI Chang-hong, ZHAO Ru, MENG Yong-qiang. Techniques for preparation of nanometer silicon carbide whisker[J]. China Ceramics, 2003, 39(1): 29–32.
- [2] 王启宝, 郭梦熊. 稻壳 SiC 晶须合成的热力学基础及 VLS 催化生长机理[J]. 人工晶体学报, 1997, 26(1): 33–39.
WANG Qi-bao, GUO Meng-xiong. Thermodynamics base of synthesizing SiC whiskers from rice hulls and the growth mechanism by VLS catalytic process[J]. Journal of Synthetic Crystals, 1997, 26(1): 33–39.
- [3] 陈卫武, 绍宗树, 王天明. CVD 法合成 SiC 晶须的实验研究[J]. 金属学报, 1997, 33(6): 643–649.
CHEN Wei-wu, ZHOU Zong-shu, WANG Tian-ming. New process for synthetic SiC whiskers by CVD[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(6): 643–649.
- [4] 万隆, 刘元锋, 卢志安, 李德意, 唐绍裘. 溶胶凝胶和碳热还原法合成碳化硅晶须的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 5–8.
WAN Long, LIU Yuan-feng, LU Zhi-an, LI De-yi, TANG Shao-qiu. SiC whisker synthesized by sol-gel and carbothermal reduction reaction[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2002, 30(1): 5–8.
- [5] 戴长虹, 赵茹, 水丽. 电场电炉合成碳化硅晶须的研究[J]. 无机材料学报, 2003, 18(3): 691–694.
DAI Chang-hong, ZHAO Ru, SHUI Li. Synthesis of SiC whiskers by electric field furnaces[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(3): 691–694.
- [6] 翟蕊, 杨光义, 吴仁兵, 陈建军, 林晶, 吴玲玲, 潘颀. FeSi 熔体中 SiC 晶须的 VLS 生长[J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 97–102.
ZHAI Rui, YANG Guang-yi, WU Ren-bing, CHEN Jian-jun, LIN Jing, WU Ling-ling, PAN Yi. VLS growth of SiC whisker from FeSi flux[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(5): 97–102.
- [7] 曹小明, 张劲松, 胡宛平, 杜庆洋. 泡沫碳化硅陶瓷表面原位生长碳化硅晶须[J]. 材料研究学报, 2006, 20(3): 291–294.
CAO Xiao-ming, ZHANG Jin-song, HU Wan-ping, DU Qing-yang. The growth of SiC whiskers by in-situ on the surface of SiC foam ceramics[J]. Chinese Journal Material Research, 2006, 20(3): 291–294.
- [8] 白朔, 成会明, 苏革, 魏永良, 沈祖洪, 周本濂. 哑铃形碳化硅晶须生长的机理[J]. 材料研究学报, 2002, 16(2): 136–140.
BAI Shuo, CHENG Hui-ming, SU Ge, WEI Yong-liang, SHEN Zu-hong, ZHOU Ben-lian. Growth mechanism of dumbbell-

- shaped biomimetic SiC whiskers[J]. Chinese J Material Research, 2002, 16(2): 136-140.
- [9] 吴彦军, 张亚飞, 杨忠学, 吴建生. 碳纤维无催化剂法制备 β -SiC 纳米晶须[J]. 无机材料学报, 2005, 20(3): 740-744.
WU Yan-jun, ZHANG Ya-fei, YANG Zhong-xue, WU Jian-sheng. Catalyst-free method of preparing β -SiC nano-whiskers by using carbon whiskers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2005, 20(3): 740-744.
- [10] DAI C, ZHANG X, ZHANG J, YANG Y, CAO L, XIA F. Microwave synthesis of ultrafine silicon carbide whiskers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(5): 1274-1276.
- [11] 唐陈霞, 赵剑峰, 关芳芳. 激光照射 SiC 纳米颗粒原位生成 SiC 晶须[J]. 材料研究学报, 2008, 22(2): 164-166.
TANG Chen-xia, ZHAO Jian-feng, GUAN Fang-fang. In-situ growth of SiC whisker by laser irradiation on SiC nanoparticles[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2008, 22(2): 164-166.
- [12] NAVES A F, KOSAKA P M, MATOS J R, PETRI D F S. Thermal behavior of polystyrene synthesized in the presence of carboxymethyl cellulose[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 79(2): 389-392.
- [13] 邓新华, 孙元, 吴士臻. PAA-AANa/PVA 高吸水纤维的制备及性能测试[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(1): 182-184.
DENG Xin-hua, SUN Yuan, WU Shi-zhen. Preparation and performance test of the high water absorbing fibre PAA-AANa/PVA[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(1): 182-184.
- [14] SEO J J, KUK S T, KIM K. Thermal decomposition of PVB (polyvinyl butyral) binder in the matrix and electrolyte of molten carbonate fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 1997, 69: 61-68.

(编辑 李艳红)