

## SiC 晶须制备工艺的研究

陈 旸<sup>1,2</sup>, 王成国<sup>2</sup>, 高冉冉<sup>2</sup>, 朱 波<sup>2</sup>

(山东大学 1. 材料液固结构演变与加工教育部重点实验室; 2. 材料学院, 碳纤维工程技术研究中心, 济南 250061)

**摘 要:** 实验以高含氢硅油(H-PSO)为原料, 在石墨材料表面制备 SiC 晶须, 利用“正交试验法”以结晶率为指标, 研究热处理温度( $T$ )、保温时间( $t$ )、保护性气氛流量( $f$ )和基体孔隙率( $P$ )这四个因素对 SiC 晶须生成的影响。通过扫描电镜、透射电镜、拉曼光谱及 X 射线衍射等测试手段, 分析了 SiC 晶须形貌及结构特点。实验结果表明, 热处理温度是影响 SiC 晶须生成最重要的因素, 其影响程度远远大于其他参数, 其次是气流量、孔隙率和保温时间。安全流量范围内, 较高的气流量使 SiC 晶须生成反应充分进行; 较小的孔隙率有利于 SiC 晶核的长大; 高的热处理温度及长的保温时间能促进 SiC 晶须的继续生长。SiC 晶须是以 SiC 晶相为核, 以硅的氧化物为壳的核壳结构。

**关 键 词:** 石墨材料; SiC 晶须; 结晶率; 正交试验法

中图分类号: TB33 文献标识码: A

## Research of the Preparation Technology for the SiC Whisker

CHEN Yang<sup>1,2</sup>, WANG Cheng-Guo<sup>2</sup>, GAO Ran-Ran<sup>2</sup>, ZHU Bo<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution & Processing of Materials Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2. Carbon Fiber Engineering Research Center, Faculty of Materials Science, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** SiC whiskers were prepared on graphite matrix using common and low-cost hydrogen silicone oil (H-PSO) as raw material, and the influence of different process parameters on the growth of SiC whisker was studied based on the crystallization fraction using orthogonal test method. The process parameters include heat treatment temperature ( $T$ ), holding time ( $t$ ), flow of protective atmosphere ( $f$ ) and porosity of matrix ( $P$ ). The morphology and structural characteristics of SiC whisker were also analyzed by SEM, TEM, RAMAN and XRD. The results show that the temperature is the most important factor that influences the growth of SiC whisker, followed by gas flow, porosity, holding time in proper sequence. The bigger gas flow in safe range makes generation reaction of SiC whisker sufficient, and smaller porosity benefits SiC crystal nucleus to grow up. Higher temperature and longer time are favorable to whisker continued growth. The SiC whisker is of core-shell structure with SiC phase as core and silicon oxide as the shell.

**Key words:** graphite materials; SiC whisker; crystallization fraction; orthogonal test method

收稿日期: 2012-08-17; 收到修改稿日期: 2012-10-17

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB605601); 国家“863”项目(2009AA035301); 山东大学研究生自主创新基金(yzc12075)

National Basic Research Program of China (2011CB605601); 863 High-Tech Program (2009AA035301); Shandong University Graduate Student Independent Innovation Fund (yzc12075)

作者简介: 陈 旸(1983-), 男, 博士研究生. E-mail: chen yang@mail.sdu.edu.cn

通讯作者: 王成国, 教授. E-mail: sduwangchg@gmail.com

碳材料具有良好的导热性、热稳定性、抗辐射性等优异性能,并且在高温条件下仍能保持较高的机械性能<sup>[1]</sup>,使其在航空航天及民用工业等领域具有广泛的应用。然而碳材料在高温氧化环境下的氧化失效大大限制了其使用范围<sup>[2-4]</sup>。陶瓷涂层能够提高碳材料的抗氧化性能,并能显著改善材料的耐腐蚀和耐冲击性能<sup>[5-6]</sup>,因此通过陶瓷涂层对碳材料进行改性是一种有效方法。但是陶瓷涂层与基体的热膨胀差异会导致涂层的开裂比较严重,因此可以在基体表层涂覆多孔层来缓冲应力集中,使基体和涂层之间达到良好的相容性<sup>[7]</sup>。本课题组将 SiC 晶须作为多孔层应用于涂层,并取得了一定的成效<sup>[8-9]</sup>。制备 SiC 晶须的方法很多,如含碳、硅的天然材料的热解<sup>[10-13]</sup>、活性碳法<sup>[14]</sup>、化学气相沉积(CVD)<sup>[15]</sup>、碳纳米管形状记忆合成<sup>[16-17]</sup>等。然而上述方法难以兼顾低成本和免提纯,不能够直接应用于涂层的后续制备。因此,如何在碳材料表面低成本制备高质量 SiC 晶须层,并且不需要提纯就可以直接应用,成为我们的研究方向。

本工作选用价格极低的高含氢硅油(H-PSO)作为原料,通过交联、粉化、包埋烧结在碳材料表面制备了一层 SiC 晶须层,以“正交试验法”研究了热处理温度、保温时间、保护性气氛流量和基体孔隙率等四个因素对 SiC 晶须结晶率的影响,并分析了 SiC 晶须形貌及结构特点。

## 1 实验方法

### 1.1 SiC 晶须层的制备

实验选用三种石墨材料作为基体(山东伟基碳材料有限公司供,型号分别为 G330、G347、G458),经切割(10 mm×10 mm×10 mm)、打磨、超声清洗,烘干备用。SiC 晶须层的制备是以 HPSO(济南鲁利化工有限公司,含氢 1.4wt%)为先驱体,在  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (济南鲁利化工有限公司,分析纯)的催化下交联,经制粉、过筛、包埋基体、高温烧结而成。具体操作如下:将 HPSO 置于烧杯中,滴加适量氯铂酸/乙醇(浓度 1wt%)溶液,用磁力搅拌器常温搅拌 30 min,静置交联,将交联产物经过制粉、过筛后备用。用所制得的交联粉末包埋石墨基体,在管式裂解炉中高纯氩气(纯度 99.999%)保护下进行高温处理。

本实验取热处理温度( $T$ )、保温时间( $t$ )、氩气流量( $f$ )和基体孔隙率( $P$ )等四个因素的三水平变量进行正交试验,选用  $L(3^4)$ 型正交表设计实验,试验设

计如表 1 所示。

### 1.2 测试方法

用阿基米德排水法测试基体的孔隙率,为了保证实验的可靠性,每种试样取 20 个,测试前首先超声清洗 30 min,经过沸水煮沸 1 h 以上,测得三种基体的孔隙率分别为:  $P_{\text{G330}}=12.74\%$ 、 $P_{\text{G347}}=11.54\%$ 、 $P_{\text{G458}}=8.46\%$ 。

通过红外光谱测试(FTIR)及 Omnic 软件测试并计算不同工艺参数下产物的结晶率。通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)、拉曼光谱(RAMAN)及 X 射线衍射(XRD)研究 SiC 晶须的形貌及结构。

## 2 结果与分析

### 2.1 正交试验分析

图 1 是正交试验对应的 9 个试样的红外图谱。 $800\text{ cm}^{-1}$ 附近的 Si-C 伸缩振动峰<sup>[18-19]</sup>对应产物中的 SiC,而  $1000\sim 1100$  及  $460\text{ cm}^{-1}$ 附近的 Si-O 特征峰<sup>[20]</sup>的出现证明产物中除 SiC 外,还有硅的氧化物产生。观察 Si-C 伸缩振动峰可以发现它表现出 Voigt 光谱线型(Gaussian 光谱线型和 Lorentzian 光谱线型的卷积),随着热处理温度升高,峰型由偏 Gaussian 线型转化成偏 Lorentzian 线型,这说明在实验过程中产物结晶化程度提高。利用 Omnic 软件,分别对各试样红外图谱  $800\text{ cm}^{-1}$ 附近的 Si-C 伸缩振动峰进行去卷积积分拟合<sup>[21]</sup>,对 Gaussian 和 Lorentzian 峰进行积分计算,结晶率  $F_c$  定义为:

$$F_c = \frac{L}{L+G} \times 100\% \quad (1)$$

表 1 正交试验方案与结果

Table 1 Scheme and results of the orthogonal experiment

NO.	Experiment scheme				Experiment result
	$T/^{\circ}\text{C}$	$t/\text{h}$	$f/(\text{mL} \cdot \text{min}^{-1})$	$P/\%$	$F_c/\%$
1	1400	0.5	50	12.74	48.78
2	1400	1.0	100	11.54	45.21
3	1400	2.0	150	8.46	55.32
4	1500	0.5	100	8.46	73.77
5	1500	1.0	150	12.74	78.03
6	1500	2.0	50	11.54	73.13
7	1600	0.5	150	11.54	88.40
8	1600	1.0	50	8.46	87.24
9	1600	2.0	100	12.74	88.92

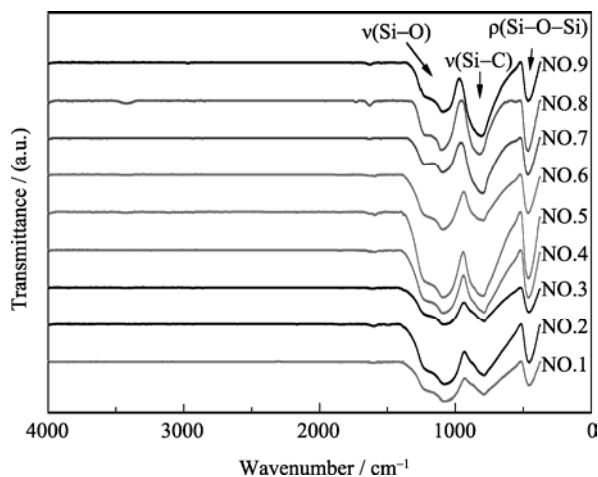


图 1 不同样品的红外图谱

Fig. 1 FTIR spectra of different samples

其中  $L$  为 Lorentzian 峰积分面积,  $G$  为 Gaussian 峰积分面积。以结晶率作为正交试验的指标, 结果如表 1 所示。

在正交试验分析中, 可以以极差  $R$  衡量各因素的影响程度。定义  $\bar{k}_x$  ( $x=1,2,3$ ) 为各因素第  $x$  水平下指标的平均值, 则极差  $R$  为  $\bar{k}_x$  中最大值与最小值的差, 以各因素 3 水平与  $\bar{k}_x$  作图, 结果如图 2 所示。

图 2 是基于正交试验结果的各影响因素与结晶率的关系图, 它反映了当各因素选取的水平变动时,

结晶率的波动情况。根据极差  $R$  大小可知, 热处理温度对结晶率的影响最大, 其影响程度远远大于其它参数, 其次是气流量、孔隙率和保温时间。产物的结晶率随热处理温度升高而增大, 即热处理温度越高, 结晶率越大。晶须的生成及长大本就是温度函数, 因此热处理温度必然对其影响最大。热处理时间的延长有利于晶粒不断长大, 必然会提高 SiC 晶须的结晶率, 而气流量及孔隙率的大小同样会作用于晶须的生长过程。

## 2.2 SiC 晶须的结构与形貌

图 3 是 9 个正交试验试样的 XRD 图谱, 由图中可见对应于  $\beta$ -SiC(111)、(220)、(311)晶面的 3 个主峰(JCPSD 65-0360), 随着热处理温度的升高,  $\beta$ -SiC 特征峰强度增大, 这也证明了随热处理温度的升高, 产物结晶率增大。标注为 sf 的相对较弱的衍射峰代表堆垛层错, 这是晶须生长过程中由于热应力的存在而产生的<sup>[22-23]</sup>。除了  $\beta$ -SiC 的衍射峰, 还出现了碳的衍射峰, 且随热处理温度的升高而逐渐减弱。

图 4 是三个热处理温度下生成的 SiC 晶须的拉曼光谱图, 由图中可见 790 和 960  $\text{cm}^{-1}$  附近的 SiC 的 TO(transverse optical)和 LO(longitudinal optical)衍射峰<sup>[24]</sup>, 它们分别代表 SiC 晶须径向和轴向衍射峰, TO 衍射峰的锐化说明 SiC 晶须结晶率的增大。

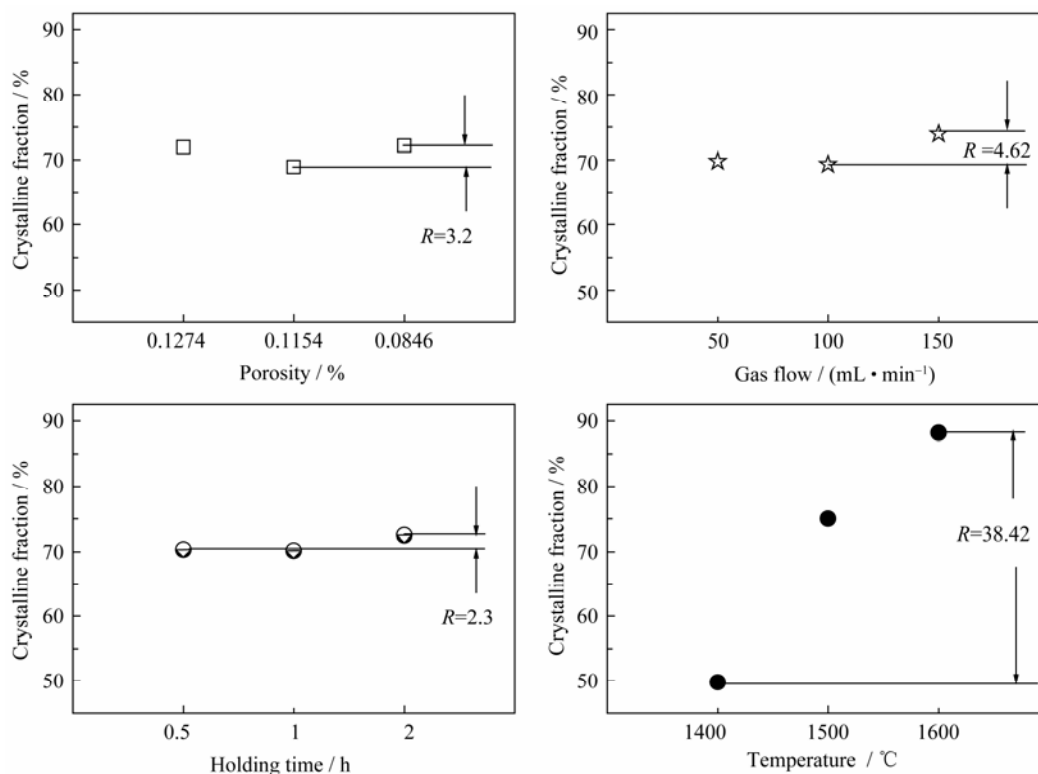


图 2 基于正交试验结果的各影响因素与结晶率的关系图

Fig. 2 Relationship between various factors and the crystalline fraction

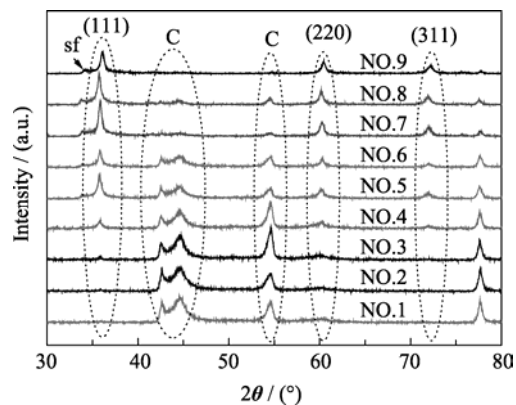


图 3 正交试验样品的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the orthogonal samples

除此之外,  $1550$  和  $1370\text{ cm}^{-1}$  附近的碳峰随热处理温度升高而减弱, 与 XRD 测试结果一致, 这说明随热处理温度的升高, 基体表面生成的高结晶率 SiC 晶

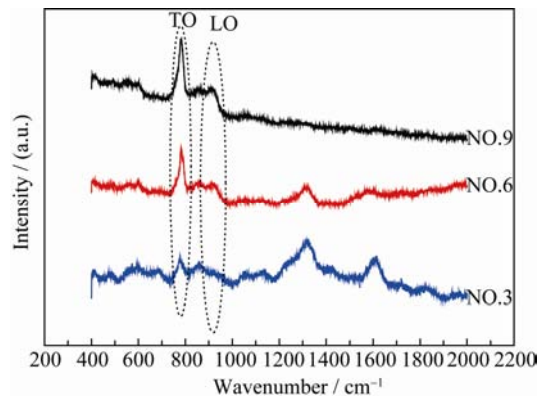


图 4 不同温度热处理试样的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of orthogonal samples annealed at different temperatures

须增多, 最大限度覆盖基体。

图 5 是不同热处理温度下, 经过 H-PSO 交联粉末包裹烧结后, 在基体表面形成的 SiC 晶须的表面

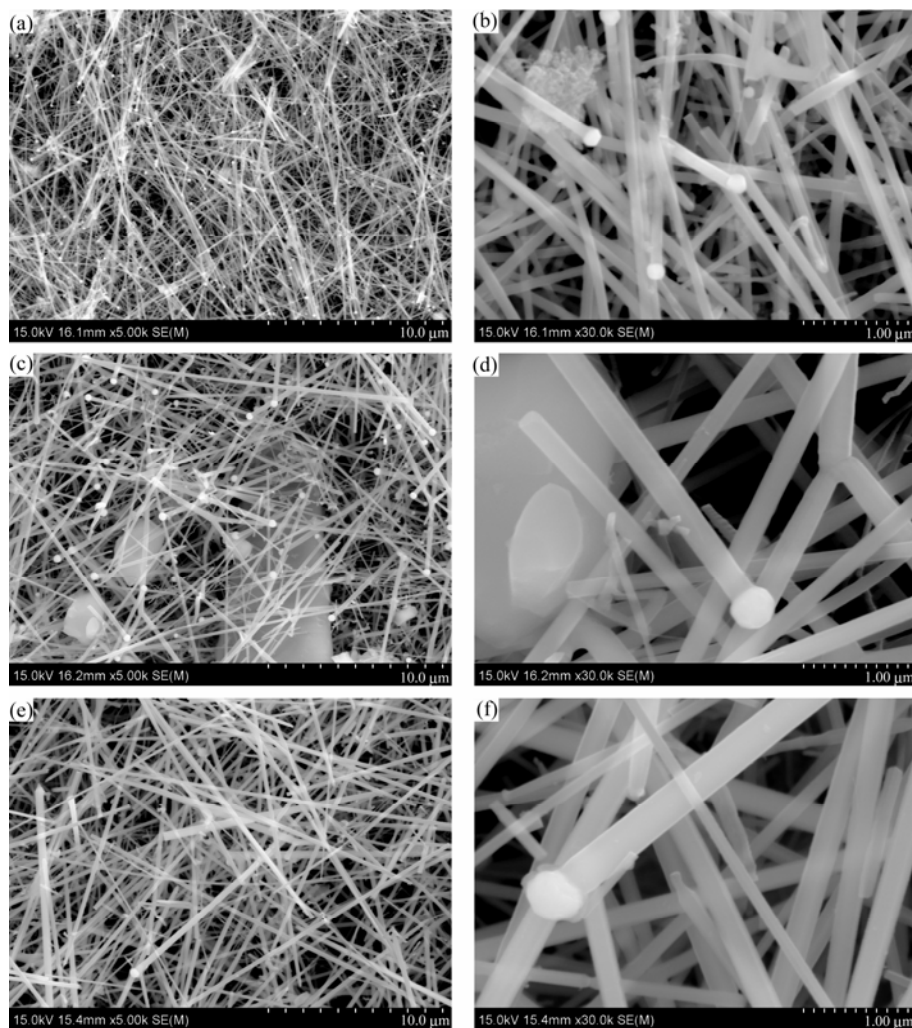


图 5 不同温度热处理试样表面 SiC 晶须的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of the SiC whiskers annealed at different temperatures

(a, b) NO.3; (c, d) NO.6; (e, f) NO.9

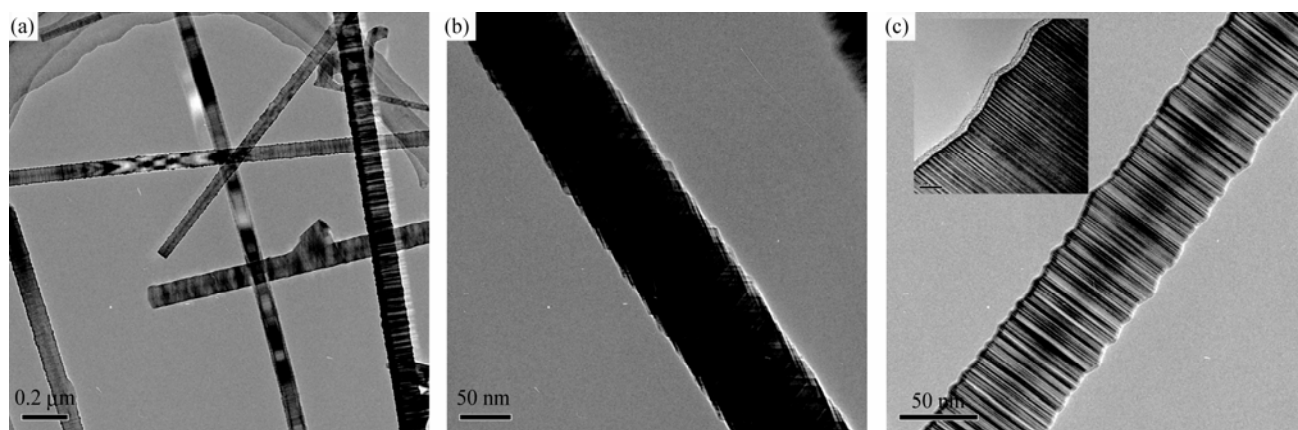


图6 SiC 晶须的 TEM 照片  
Fig. 6 TEM images of the  $\beta$ -SiC whisker

形貌。从图 5 可知, 晶须的表面光滑, 直径不一, 长度约为几十微米, 散乱分布在基体表面。高温热处理之后的产物以长直 SiC 晶须形态为主, 极少量呈不规则粒状形态(图 5(b,c,d)), 这是由反应物的局部富集造成的。

图 6 是所得到的  $\beta$ -SiC 晶须的 TEM 照片, 从图 6 可知, 晶须中存在着大量的层错, 它对应于图 3 中的 sf 峰。层错的出现降低了 SiC 晶须生长所需能量, 有利于晶须的生成<sup>[25]</sup>。由图 6(c)中的内置图可知, 生成的 SiC 晶须是一种核壳结构, 晶须主体是结晶相 SiC, 而表层为硅氧化物的非结晶相。

由图 5 可知, 随着热处理温度的升高, 晶须的直径增大, 但是 1500℃和 1600℃下生成的晶须直径区别不大, 而晶须的结晶率却是有明显区别的。这是因为, 在高温时由于表面的硅氧化物不断消耗生成 CO 及 SiO, 二者进一步反应生成 SiC<sup>[26]</sup>, 并占据了消耗的硅氧化物的空间, 因此晶须直径差别不大而结晶率增大。对应的 EDS 测试中氧含量的降低也可以证明此结论, 即随热处理温度升高, 当晶须生长到一定直径后, 轴向生长占优势, 径向生长几乎停止。

### 2.3 SiC 晶须的生长机理

$\beta$ -SiC 晶须在碳基体表面生成的过程可以分为诱发和继续生长两个部分<sup>[26]</sup>: 在较低温度下, 含氢硅油分解后产生的气态 SiO 和 CO 反应成核, 这可以用缺陷引起的气气反应机理来解释, 即基体表面的缺陷(包括晶界、颗粒边界、位错、堆垛层错等)诱发晶须生长<sup>[27]</sup>。同时也可以解释较小的孔隙率有利于晶须生成的原因: 基体表面孔隙越少, 则缺陷相对越少, 有限空间内成核点适量, 避免了过多晶核生长而影响 SiC 晶须的继续长大, 因此结晶率较

大。对于孔隙率对结晶率影响的波动, 即随着孔隙率的降低, 结晶率先降低后升高(图 2), 这跟基体表面的孔径分布有关; 晶须的继续生长是在较高温度下进行的, 此时低熔点的硅氧化物包裹高熔点的 SiC, 表层的硅氧化物不断消耗, 气态的 SiO 和 CO 不断生成, 渗透入硅氧化物膜中生成 SiC, 且晶核沿着能量较低的(111)方向生长。在整个热处理过程中, 保护性气氛 Ar 气不参与反应, 其主要作用是平衡反应区的温度差, 使整个石英管内的温度尽量保持均匀<sup>[21]</sup>。除此之外, Ar 气还充当了稀释剂和载气。用 Ar 气作为稀释剂或载气降低了反应气体的浓度, 使气体能够安全地充分混合, 以减少气相反应物在局部流向上的富集。因此, 在一定的安全范围内, 较高的流量有利于反应温区均匀, 反应充分, 因此晶须的结晶率较大。

## 3 结论

热处理温度是影响 SiC 晶须生成最重要的因素, 其影响程度远远大于其他参数。高的热处理温度、较高的气流量、较小的孔隙率、长的保温时间有利于 SiC 晶须的生成长大。所生成的 SiC 晶须是以结晶相的  $\beta$ -SiC 为核, 以非晶相的硅氧化物为壳的核壳结构, 且沿(111)方向生长的。

### 参考文献:

- [1] LING Yun-Han, LI Jiang-Tao, GE Chang-Chun, *et al.* Fabrication and evaluation of SiC/Cu functionally graded material used for plasma facing components in a fusion reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 2002, **303(2/3)**:188-195.
- [2] HUANG Jian-Feng, LI He-Jun, XIONG Xin-bo, *et al.* Progress on

- the oxidation protective coating of carbon-carbon composites. *New Carbon Materials*, 2005, **20(4)**: 373–379.
- [3] Joachim Roth. Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, **266-269**: 51–57.
- [4] LU W M, CHUNG D D L. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation. *Carbon*, 2002, **40(8)**: 1249–1254.
- [5] HU Hai-Feng, LI Yan-Wu, CHEN Zhao-Hu, *et al.* Ceramic coatings on stainless steel via precursor pyrolysis. *Materials Engineering*, 1997(3): 7–9.
- [6] HE Xin-Bo. Effect of sintering additives on mechanical properties of C<sub>f</sub>/SiC composites. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **74(3)**: 300–305.
- [7] FU Qian-Gang, LI He-Jun, ZHANG Zheng-Zhong, *et al.* SiC nanowire-toughened MoSi<sub>2</sub>-SiC coating to protect carbon/carbon composites against oxidation. *Corrosion Science*, 2010, **52**: 1879–1882.
- [8] CHEN Yang, WANG Cheng-Guo, ZHAO Wei. Fabrication of self-healing pure SiC coating by a two-step technique. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 2012, **28(1)**: 239–244.
- [9] CHEN Yang, WANG Cheng-Guo, ZHAO Wei, *et al.* Fabrication of a SiC/Si/MoSi<sub>2</sub> multi-coating on graphite materials by a two-step technique. *Ceramics International*, 2012, **38(3)**: 2165–2170.
- [10] Shin Yongsoon, Wang Chongmin, Samuels William D, *et al.* Synthesis of SiC nanorods from bleached wood pulp. *Materials Letters*, 2007, **61(13)**: 2814–2817.
- [11] Krishnarao R V, Subrahmanyam J. Formation of SiC from rice husk silica-carbon black mixture: effect of rapid heating. *Ceramics International*, 1996, **22(6)**: 489–492.
- [12] Rajnish Dhiman, Erik Johnson, Per Morgen. Growth of SiC nanowhiskers from wooden precursors, separation, and characterization. *Ceramics International*, 2011, **37(8)**: 3759–3764.
- [13] Krishnarao R V, Godkhindi M M, Chakraborty M, *et al.* Formation of SiC whiskers from compacts of raw rice husks. *Journal Materials Science*, 1994, **29(10)**: 2741–2744.
- [14] Dhage Sanjay, Lee Hyun-Choel, Hassan M Shamshi, *et al.* Formation of SiC nanowhiskers by carbothermic reduction of silica with activated carbon. *Materials Letter*, 2009, **63(2)**: 174–176.
- [15] Nhut J M, Vieira R, Pesant L, *et al.* Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures. *Catal. Today*, 2002, **76(1)**: 11–32.
- [16] Panda S K, Sengupta J, Jacob C. Synthesis of  $\beta$ -SiC/SiO<sub>2</sub> core-sheath nanowires by CVD technique using Ni as catalyst. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, **10(5)**: 3046–3052.
- [17] Tang C C, Fan S S, Dang H Y, *et al.* Growth of SiC nanorods prepared by carbon nanotubes-confined reaction. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **210(4)**: 595–599.
- [18] Grill A, Patel V. Low dielectric constant films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition from tetramethylsilane. *Journal of Applied Physics*, 1999, **85(6)**: 3314–3318.
- [19] Kim M T, Lee J. Characterization of amorphous SiC H films deposited from hexamethyldisilazane. *Thin Solid Films*, 1997, **303(1/2)**: 173–179.
- [20] Hu Quan-Li, Suzuki Hiroshi, Gao Hong, *et al.* High-frequency FTIR absorption of SiO<sub>2</sub>/Si nanowires. *Chemical Physics Letters*, 2003, **378(3/4)**: 299–304.
- [21] Musumeci P, Reitano R, Calcagno L, *et al.* Relaxation and crystallization of amorphous silicon carbide probed by optical measurements. *Philosophical Magazine Part B*, 2006, **76(3)**: 323–333.
- [22] Koumoto Kunihito, Takeda Shunji, Pai Chul-Hoon, *et al.* High-resolution electron microscopy observations of stacking faults in  $\beta$ -SiC. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72(10)**: 1985–1987.
- [23] SEO Won-Seon, Koumoto Kunihito, Arai Shigeo. Effects of boron, carbon, and iron content on the stacking fault formation during synthesis of  $\beta$ -SiC particles in the system SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998, **81(5)**: 1255–1261.
- [24] Klein S, Houben L, Carius R, *et al.* Structural properties of microcrystalline SiC deposited at low substrate temperatures by HWCVD. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, **352(9-20)**: 1376–1379.
- [25] Yang Wen, Araki Hiroshi, Hu Quan-Li, *et al.* In situ growth of SiC nanowires on RS-SiC substrate. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **264(1/2/3)**: 278–283.
- [26] Chen Yang, Wang Chen-Guo, Zhu Bo, *et al.* Growth of SiC whiskers from hydrogen silicone oil. *Journal of Crystal Growth*, 2012, **357(15)**: 42–47.
- [27] Huang Hao, Chen Da-Ming, Tong Jian-Feng, *et al.* Microstructure study of the SiC coatings on graphite by CVD. *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, **28(2)**: 50–54.