基于气-液-固机理的单晶蓝宝石纤维的制备与表征

罗志远[1] 马 清[2,3*] 占 旭[2] 刘仁辰[2] 嵇世山[2] 高 尚[1]

(1.哈尔滨工业大学(深圳)材料科学与工程学院,深圳 518055;2.深圳清华大学研究院,深圳 518057;
3.哈尔滨工业大学(深圳)实验与创新实践教育中心,深圳 518055)

摘 要 单晶蓝宝石(α-Al_2O_3)纤维作为强韧化关键基础材料,在陶瓷、金属、高分子基等复合材料领域具有广泛的应用前景。以 SiO_2 粉体和金属铝棒为原料、氩气为保护气、氧化锆(ZrO_2)陶瓷为承烧板,利用气相-液相-固相(VLS)沉积反应机理制备单晶 α-Al_2O_3 纤维。通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜、场发射透射电子显微镜、能量色散谱仪等表征技术分别对单晶 α-Al_2O_3 纤维纯化前后的相结构、微观形貌和组成进行表征。结果表明:单晶 α-Al_2O_3 纤维表面光滑,粗细均匀;纤维平均直径为 0.5~1μm;纯化前后的单晶 α-Al_2O_3 纤维均为单晶 α 相,主要由(104)、(110)和(006)晶面组成,纯化后纤维中无杂质相。在此基础上,进一步探讨了单晶 α-Al_2O_3 纤维的生长机理和生长过程,为单晶 α-Al_2O_3 纤维大规模可控制备及应用奠定实验基础。

关键词 单晶蓝宝石,纤维,气相-液相-固相沉积反应,铝棒

Preparation and characterization of single crystal α-Al_2O_3 fiber based on VLS mechanism

Luo Zhiyuan[1] Ma Qing[2,3] Zhan Xu[2] Liu Renchen[2] Ji Shishan[2] Gao Shang[1]

(1.School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055;
2.Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057; 3.Teaching Center for Experimentation and Innovation Practice, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055)

Abstract As a key fundamental strengthening-softening material, single crystal sapphire fiber can be widely used in ceramic, metal, and polymer based composite materials. Using vapor-liquid-solid (VLS) deposition reaction mechanism, single crystal sapphire fiber was prepared with SiO_2 powders and aluminum bar as raw materials, argon as protective atmosphere and ZrO_2 ceramics as setter plate. SEM, XRD, HRTEM and EDS were performed to analyze the morphology, structure and element. The results indicated that the fiber was smooth and true and the average diameter was about 0.5~1μm. The Al_2O_3 fiber was single crystal α-phase before and after purification and there was no impurity present in the fiber after purification. The main lattice planes were comprised of (104), (110) and (006). Next, VLS growth mechanism and process of single crystal sapphire fiber was studied. The results layed an experimental foundation for the extensive and controllable preparation and application of single crystal sapphire fiber.

Key words single crystal sapphire, fiber, VLS deposition reaction, aluminum bar

先进复合材料是航天航空、兵器装备、高端装备等尖端技术行业的关键基础材料,也是目前限制这些领域关键技术水平或关键部件性能的主要“卡脖子材料”[1-3]。纤维增强材料是复合材料中应用最广、用量最大的新材料之一。近年来,高性能无机纤维,如碳化硅、碳纤维、氧化铝纤维等材料的迅速发展使得用其增强的复合材料广泛应用于航天器、飞行器、火箭、导弹和核反应堆等高精尖技术领域[4-6]。但现实仍面临着种种问题和挑战,如已发现某些非氧化物纤维在高温下虽然具有很好的抗蠕变性,但化学稳定性差[7],如硅基纤维在 800℃以上会出现硅-碳-氧相分解而造成材料缺陷[8];而碳基纤维在 500℃以上会与氧发生化学反应[6];氧化锆(ZrO_2)虽然耐温极限高,但目前 ZrO_2 纤维无单晶状态,强

基金项目:国家国际科技合作专项资助(2014DFA53020);深圳市基础研究计划项目(JCYJ20170816152011392);国家自然科学基金项目(51302150)

作者简介:罗志远(1993-),男,硕士,研究方向为陶瓷复合材料。

联 系 人:马清(1980-),男,博士,副研究员,主要从事新能源材料与器件、增材制造与电子陶瓷材料等研究及相关实验教学工作。

度低，反复使用将出现相转变现象，同时无法在腐蚀环境下使用[9]。

单晶蓝宝石（α-Al_2O_3）纤维属于六方晶系，在Al_2O_3众多的晶相结构中，α相结构原子堆积最紧密，活性低，在所有温度下能稳定存在[10]。而其他变体当温度达到1000～1600℃时都不可逆地转变为α-Al_2O_3。与多晶Al_2O_3纤维相比，单晶α-Al_2O_3纤维除了具有陶瓷纤维的高强度、高模量、热导率高、热膨胀系数低、抗化学侵蚀能力强、超常的耐热性和耐高温氧化性等优点外，其电学性质最好（高电阻率和高介电性能），具有优良的机电性能[11-15]。因此，将其应用于增强复合材料，对于满足国家重大战略需求，解决上述“卡脖子”材料问题具有重要意义。

单晶α-Al_2O_3纤维的制备方法有气相-液相-固相法（VLS沉积法）[16]、气相-固相法[17]、熔融抽丝法[18]、湿氢法和前驱体法[19]等。基于VLS沉积反应机理，本研究采用规模化制备工艺和设备，制备出高性能单晶α-Al_2O_3纤维。相比于其他制备方法，VLS沉积法制备工艺设备简单、成本低廉，为单晶α-Al_2O_3纤维的工业化生产提供了新的途径。通过分析单晶α-Al_2O_3纤维物相、结构和微观形貌，为实现单晶α-Al_2O_3纤维的制备及应用奠定理论和实验基础。

1　实验部分

1.1　单晶α-Al_2O_3纤维的制备

将一定比例的SiO_2粉末和镍粉（粉体粒径＜63μm）置于V型混料机中混合60～90min，然后放入干燥箱中于110℃干燥48h。干燥后的混合粉料平铺于ZrO_2承烧板上，厚度约为10mm。将直径6mm、纯度大于99.0%（质量分数）的金属铝条切割成长度为20～30mm的金属铝棒，将金属铝棒一半埋于混合粉料，另一半暴露在外，每根金属铝棒间隔20～30mm。将ZrO_2承烧板置于氩气作为惰性保护气体的高温加热炉中，以10℃/min的升温速率升温至1550℃并保温4h，随后以10℃/min降温速率冷却至室温。制备过程中，高温加热炉采用氩气作为惰性气体，升温和降温阶段氩气流量均为0.2L/min，在保温阶段，气路关闭并保持炉体封闭。在惰性气体通气过程中，氩气需通过装满冰水的冷藏容器。

将制备出的类似棉花的蓬松状纤维从承烧板上取下，经过水洗和100℃干燥后，将纤维置于真空石墨炉于1500℃进行纯化预处理，最后将预处理后的纤维置于1000℃真空炉中纯化处理2h，去除碳杂质。

1.2　测试与表征

采用X射线衍射仪（XRD，D/max 2500PC型，日本理学公司）对单晶α-Al_2O_3纤维进行物相表征，光源为CuK_α，工作电压为40kV，工作电流为200mA，扫描范围10～90°、扫描速度5(°)/min；采用场发射扫描电子显微镜（SEM，S-4700型，日本日立公司）分析纯化前后单晶α-Al_2O_3纤维的微观形貌；通过能量色散谱仪（EDS）测试纯化前后单晶α-Al_2O_3纤维的元素组成；采用场发射透射电子显微镜（TEM，TecnaiG^2 F30型，美国FEI公司）对单晶α-Al_2O_3纤维进行高分辨透射电子显微成像（HR-TEM）和电子衍射花样表征。

2　结果与讨论

2.1　单晶α-Al_2O_3纤维形貌分析

图1为纯化前后单晶α-Al_2O_3纤维的外观形貌。由图可以看出，纯化前承烧板上的单晶α-Al_2O_3纤维呈蓬松的面包状[见图1(a)]，外观为浅灰色，纤维生长较为均匀，承烧板上收集到的纤维质量为20～25g。经高温纯化处理后，由于去除了纤维中的Si、Ni等杂质元素，纤维外观呈现出类似棉花的白色蓬松状[见图1(b)]。

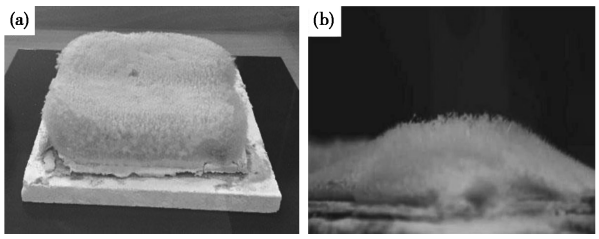

图1　纯化前后单晶α-Al_2O_3纤维的外观形貌
[(a)纯化前；(b)纯化后]

图2为纯化前后单晶α-Al_2O_3纤维的SEM图。纯化前由于Si、Ni等杂质元素的影响，单晶α-Al_2O_3纤维表面附着较多的杂质，表面较为粗糙，沿纤维方向粗细不均匀，纤维之间相互交错，杂乱无章[见图2(a)]。纯化后，单晶α-Al_2O_3纤维粗细比较均匀，长度＞10μm。纯化后单晶α-Al_2O_3纤维的长径比大、分散性良好、表面相对光滑，没有其他杂质粘附，沿纤维方向粗细较为均匀，整体呈条理状[见图2(b)]。

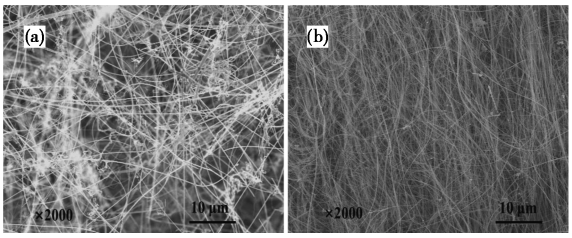

图 2 纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维的 SEM 图

[(a)纯化前;(b)纯化后]

图 3 为纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维的 EDS 能谱图,表 1 为利用能量色散谱仪测试的纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维中元素含量。由图 3 可知,纯化前单晶 α-Al_2O_3 纤维中除了 Al 元素外,还有少量的杂质元素 Si 和 Ni;而纯化后纤维中只含有 Al 元素和 O 元素,杂质元素在高温下形成气态,并在真空石墨炉中被去除。

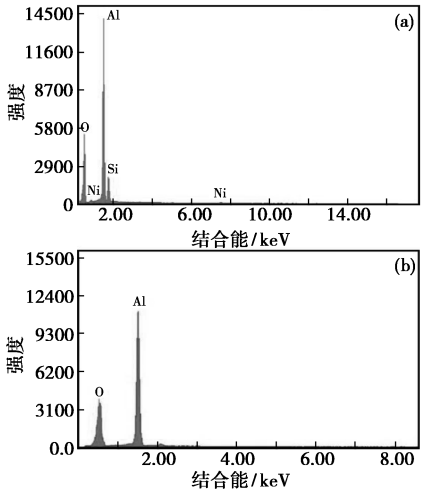

图 3 纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维的 EDS 能谱图

[(a)纯化前;(b)纯化后]

表 1 纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维中元素的含量

元素	纯化前		纯化后	
	质量分数/%	原子数百分含量/%	质量分数/%	原子数百分含量/%
O	28.37	40.92	31.53	43.71
Al	56.47	48.30	68.47	56.29
Ni	4.18	1.59		
Si	10.98	9.19		

图 4 为单晶 α-Al_2O_3 纤维的 TEM 图和 HR-TEM 图。从图 4(a)可以看出,单晶 α-Al_2O_3 纤维粗细均匀,直径为 500～600nm,纤维的长径比大,在视野范围内其长径比大于 10。通过图 4(b)可以测量出单晶 α-Al_2O_3 纤维的 3 个晶面间距分别为 0.255nm、0.238nm 和 0.216nm,分别对应于(104)、(110)和(006)晶面。图 4(b)中的插图为单晶 α-Al_2O_3 纤维的衍射点阵图,从插图可以看出其电子衍射花样为六边形,表明纯化后的纤维均为单晶,属于六方晶系。

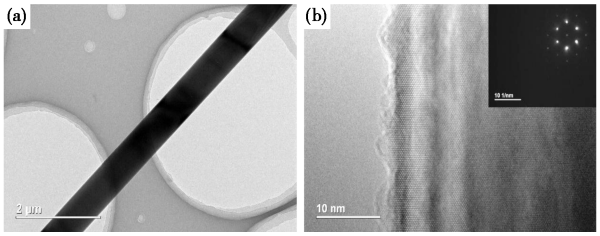

图 4 单晶 α-Al_2O_3 纤维 TEM 图(a)及 HRTEM 图(b)

2.2 XRD 分析

图 5 为纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维的 XRD 谱图。由图可知,单晶 α-Al_2O_3 纤维纯化前,谱图中除了 Al_2O_3 的 α 相衍射峰以外,在衍射角 $2\theta=22.5°$、32°、33.2°处还存在一些杂质相的衍射峰,分别对应于 SiO_2 和硅化镍(Ni_2Si)的特征衍射峰,说明存在一些杂质元素 Si 和 Ni,该结果与 EDS 的表征结果一致。单晶 α-Al_2O_3 纤维纯化后,其物相为 α-Al_2O_3,且不存在其他杂质相的衍射峰,其主要衍射峰分别对应于(110)、(211)、(210)、(220)、(321)和(310)晶面,与标准卡片(PDF No.74-1081)相一致,表明纯化后的纤维中 α-Al_2O_3 是唯一可检测到的结晶相。XRD 分析结果与 EDS 分析测试的结果相同。

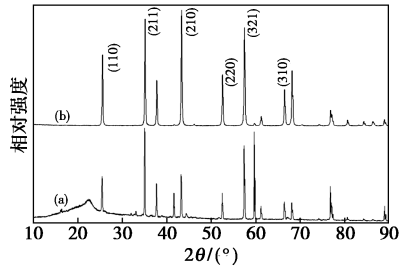

图 5 纯化前后单晶 α-Al_2O_3 纤维的 XRD 谱图

[(a)纯化前;(b)纯化后]

2.3 VLS 沉积法制备单晶 α-Al_2O_3 纤维机理研究

图 6 为 VLS 沉积法制备单晶 α-Al_2O_3 纤维机理示意图。在适当的反应温度下,Al 熔化蒸发形成 Al 蒸气并与 SiO_2 反应,生成 Al 和 Si 的气相氧化物,如 AlO、Al_2O 或 SiO,上述 Al 和 Si 的气相氧化物可继续反应生成 Al_2O_3 和液相 Si,同时 Ni 作为反应催化剂,促进了反应的进行。其中,液相 Si 形成能够溶解气态物质的液滴,并缓慢溶解含有 Al

和 SiO_2 的气相，增强了反应生成 Al_2O_3 的可能性，也因此液滴始终存在于纤维的顶端，维持着纤维的生长。具体的反应过程见参考文献[20]。

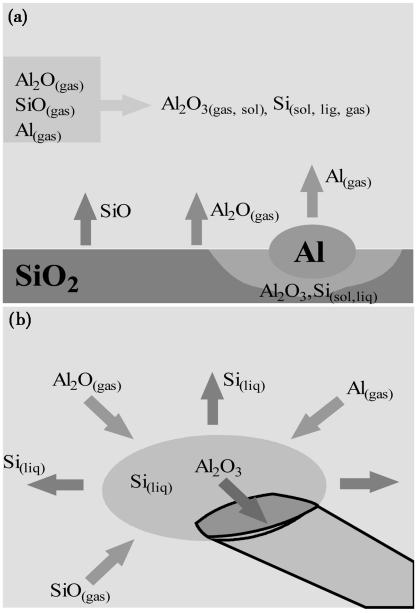

图 6　VLS 沉积法制备单晶 α-Al_2O_3 纤维机理示意图
[(a)反应初始阶段；(b)纤维生长阶段]

图 7 为单晶 α-Al_2O_3 纤维生长过程中生成的液滴及纤维生长的 SEM 图。反应过程中生成的 Si 形成液相[液滴形状位于顶端，见图 7(a)]，一些气相产物(Al_2O、SiO)也可溶解在液滴中，从而能够更好地在液滴中进行反应生成 Al_2O_3。最初的液滴会沉积在反应的基底上，形成半球形。当沉积第一个六边形晶体时，由于体积会缩小，液滴的直径也会减小。相应地，最初晶体的横截面不断缩小，当沉积反应慢慢达到平衡时，液滴的直径保持稳定，纤维也开始均匀生长。单晶 α-Al_2O_3 纤维之所以为六方晶型，是因为其从底部的六角锥开始生长。当液滴中 Al_2O_3 含量饱和时，Al_2O_3 单晶开始形成，并逐渐析出。随着成核过程的发生，Al_2O_3 会继续进行外延生长，从而得到纤维。

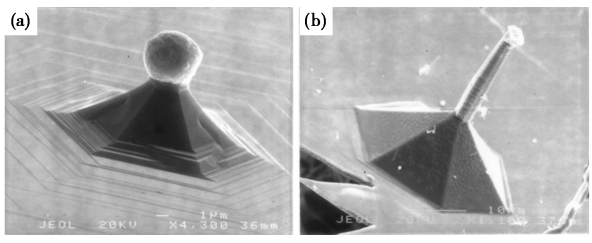

图 7　单晶 α-Al_2O_3 纤维生长过程中生成的液滴(a)及纤维生长(b)的 SEM 图

总之，VLS 沉积反应是由一个液滴不断沉积引起的。气体溶解到液滴中通过反应生成 Al_2O_3(其在液滴的底部沉淀析出)和 Si，通过 Al_2O_3 保持恒定的速率不断析出，进而得到粗细均匀的单晶 α-Al_2O_3 纤维，发生沉积的只有 α-Al_2O_3，所以纤维纯化后只存在单一的 α-Al_2O_3 结晶相。由于整个体系中 Si 需要平衡蒸气压，所以多余的气态 Si 会扩散到以氩气作为惰性气体的高温加热炉中。只要纤维的尖端存在液滴，VLS 沉积就会无限地持续下去。

3　结论

基于 VLS 沉积反应机理，制备出大长径比、高纯度、形貌规则的单晶 α-Al_2O_3 纤维，其长度大于 10μm、直径在 500～600nm，具有高强度、高模量、耐高温、抗氧化性和耐腐蚀性等优点，是新型复合材料的基础强韧化材料之一，在国防等领域具有重要的潜在应用前景。

参考文献

[1] 汪家铭，孔亚琴.氧化铝纤维发展现状及应用前景[J].高科技纤维与应用，2010，35(4)：49-54.
[2] 王静，蔡清华，冯雅丽.高端复合材料制造装备应用与进展[J].企业导报，2014(13)：131-132.
[3] 王恒生，程艳婷.复合材料在航天领域中的研究与应用进展[J].化工科技，2013，21(2)：67-70.
[4] 杨连，黎阳，洪流，等.功能化碳化硅纤维研究进展[J].人工晶体学报，2016，45(5)：1397-1403.
[5] 李望南，卢少娟，蔡洪能，等.碳纤维增强树脂基复合材料组分疲劳强度表征[J].复合材料学报，2018，35(2)：356-363.
[6] 胡东，李坤，孙富兴，等.氧化铝纤维增强泡沫玻璃[J].材料科学与工程学报，2017，35(1)：114-118.
[7] 王军刚，张玉军，张兰，等.氧化物纤维/氧化物陶瓷基复合材料研究概述[J].陶瓷，2006，2(4)：6-10.
[8] 谭珏，郑裕东，匡松连，等.耐烧蚀硅基纤维布增强酚醛树脂复合材料的高温氧化性能与力学性能[J].北京科技大学学报，2012，34(6)：677-682.
[9] 刘和义，崔宏亮，朱玉龙，等.氧化锆纤维制品的制备及其在高效节能电炉中的应用研究[J].真空电子技术，2015，317(4)：15-20.
[10] Chu Yanhui，Chen Pengcheng，Tang Jingda，et al.Engineer in situ growth of α-Al_2O_3 whiskers by axial screw dislocations[J].Crystal Growth Design，2017，17(4)：1999-2005.
[11] 范志刚，刘建军，肖昊苏，等.蓝宝石单晶的生长技术及应用研究进展[J].硅酸盐学报，2011，39(5)：880-891.
[12] Carmen Cerecedo，Victor Valcarcel，Monica Gomez，et al.New massive vapor-liquid-solid deposition of α-Al_2O_3 fibers[J].Advanced Engineering Materials，2007，9(7)：600-603.
[13] Carmen Cerecedo，Victor Valcarcel，Monica Gomez，et al.Production of chromium-doped α-Al_2O_3 whiskers via vapor liquid solid deposition[J].Communications of American Ceramic Society，2006，89(1)：323-327.

(下转第 236 页)