

沉积温度对 CVD-SiC 涂层显微结构的影响

王 毅, 李洪春, 郭春峰
(西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 介绍了采用化学气相沉积 (CVD) 方法在 C/SiC 复合材料表面制备 SiC 抗氧化涂层的情况。对不同工艺条件下制备出的 SiC 涂层, 使用 SEM, EDS 和 XRD 分析了沉积层的物相和显微结构。结果表明: SiC 涂层生长速度随沉积温度升高而升高, 晶粒尺寸也随之增大; 在较高沉积温度下, 可以产生较大的沉积速度, 但 SiC 涂层表面粗糙度将会增大。

关键词: 化学气相沉积; 沉积温度; SiC 涂层; 微观结构

中图分类号: V258.3-34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-9374 (2014) 04-0050-07

Effect of deposition temperature on microstructure of SiC coating prepared by CVD process

WANG Yi, LI Hong-chun, GUO Chun-feng
(Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The process of preparing the anti-oxidation coatings of SiC on the C/SiC composite by the chemical vapor deposition method at different temperatures is introduced. The phase and microstructure of the SiC coatings prepared in different process conditions were analyzed by SEM, EDS and XRD. The results reveal that the deposition speed of SiC coating and the grain size increase with the raising of temperature. A higher deposition temperature leads to a fast deposition of the SiC coating, but its surface roughness will be exacerbated.

Keywords: chemical vapor deposition; deposition temperature; SiC coating; microstructure

0 引言

SiC 是 III-V 族二元共价化合物, 在其晶体结构中每个 Si (或 C) 原子被相邻 4 个 C (或 Si) 原子包围着, 它们通过定向的强四面体 SP³ 键结合在一起。该结构的 SiC 晶体硬度大、弹性模量

高、高温稳定性和化学稳定性好、导热和抗辐射性能优良。因此, SiC 材料应用于很多领域, 如航空航天、微电子、核能等领域^[1-3]。

制备 SiC 涂层的方法有反应烧结法 (Reaction Sintered Bonded, RSB)、热等静压法 (Hot Isostatic Pressing, HIP)、化学气相沉积法 (Chemical

收稿日期: 2014-01-21; 修回日期: 2014-03-26

作者简介: 王毅 (1981—), 男, 博士, 研究领域为陶瓷基复合材料制备技术

Vapor Deposition, CVD) 等方法, 其中化学气相沉积工艺制备的 SiC 涂层弹性模量较高、导热系数较大、硬度较高, 密度基本接近理论计算值, 纯度可以达到 99.995%, 可作为耐磨涂层、C/C 和 C/SiC 陶瓷基复合材料抗氧化保护涂层以及核储备材料使用。

C/SiC 复合材料具有类似金属的断裂行为, 对裂纹不敏感, 机械强度高, 断裂韧性高, 密度小, 不会发生灾难性的损毁事故。C/SiC 复合材料能够承受较高的工作温度、强气流冲刷、腐蚀和高应力振动载荷, 是理想的航空航天发动机热结构材料, 广泛应用于战略导弹和战术导弹发动机喷管, 以及航天飞机热防护系统等。在 C/SiC 复合材料表面采用 CVD 方法制备 SiC 涂层, 是为了进一步提高 C/SiC 材料抗氧化和抗烧蚀的能力, 同时还可提高 C/SiC 材料的耐磨性能。SiC 涂层质量与 CVD 工艺参数有关, 沉积压力、流速、载气/先驱体流量比、沉积温度等工艺参数均影响 SiC 涂层质量, 其中沉积温度对 CVD-SiC 涂层的显微结构影响较大^[4-9], 而 SiC 涂层的显微结构对 C/SiC 复合材料的抗氧化、抗烧蚀等性能又有着较大影响。因此, 研究 CVD 工艺沉积温度对 SiC 涂层显微结构的影响有着重要意义。

本文采用等温 CVD 工艺在预制体表面制备 SiC 涂层, 使用 SEM, EDS 和 XRD 分析手段, 研究沉积温度对 CVD-SiC 过程以及 SiC 涂层显微结构的影响。

1 CVD-SiC 涂层化学气相沉积工艺

1.1 纤维预制体制备

实验中所用的碳纤维为日本 Toray 公司生产的 T300 (3 K) 碳纤维, 采用三维四步法编织碳纤维预制体, 在预制体单元结构中, 纤维体积分数为 45% 左右, 编织角为 22°。T300 型碳纤维的基本性能见表 1。

1.2 C/SiC 沉积基体制备

沉积基体为采用先驱体浸渍工艺制备的 C/SiC 复合材料试片。

1.3 CVD-SiC 涂层化学气相沉积

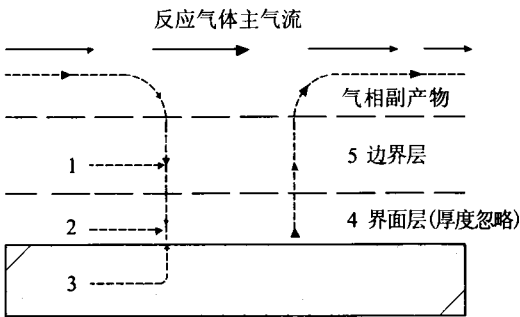
CVD 化学反应过程是复杂的气-固化学反应

过程。图 1 是 CVD 基本化学反应过程原理简图, 主要包括: 1) 先驱体气体被载气携带进入主反应器中; 2) 先驱体通过边界层由主气流向基体表面扩散; 3) 先驱体吸附在基体表面; 4) 先驱体在炽热基体表面发生化学反应, 产生涂层材料; 5) 反应副产物通过边界层向主气流扩散, 被带离反应基体表面。随着反应时间的延长, 涂层逐步加厚, 最终形成致密均匀的涂层。

表 1 预制体所用 T300 型碳纤维性能参数

Tab. 1 Performance parameters of T300 carbon fiber

牌号	Toray T300-3K
单束含纤维丝数	3 000
密度/(g·cc ⁻¹)	1.76
拉伸强度/MPa	3 530
拉伸模量/GPa	230



1-反应气体在边界层中向基体扩散; 2-反应气体接触基体表面; 3-反应气体在基体表面发生反应; 4-沉积; 5-反应副产物通过边界层扩散到反应主气流中

图 1 CVD 反应流程

Fig. 1 Sequence of events in process of CVD

通过化学反应动力学计算, 结合 H₂-MTS 相图可以发现 MTS 在 900~1 600 °C 可分解生成 SiC, 同时 MTS 在过量 H₂ 环境造成的还原性气氛下, 还会发生一系列化学反应, 生成 SiCl₄, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂ 和 HCl 等多种中间和最终产物, 最终 MTS 是按照下述化学反应过程得到 SiC 的^[10-11]。

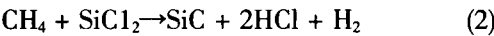
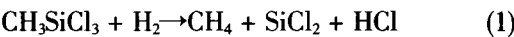


图 2 是制备 CVD-SiC 化学气相沉积系统结

构原理示意图。沉积炉为热壁均温立式反应炉,有效区域 $\Phi 200\text{ mm} \times 400\text{ mm}$ 。沉积基体为采用先驱体浸渍工艺制备的 C/SiC 复合材料试片,将试片加工成 $(50 \times 4 \times 3)\text{ mm}$ 试样,用碳纤维捆绑悬挂于沉积炉内适当高度。CVD-SiC 先驱体为一甲基三氯硅烷 (CH_3SiCl_3 , MTS),用 MTS 沉积 SiC 涂层,可以获得原子比 Si:C 为 1:1 化学计量比的纯 SiC。 H_2 为载气,通过鼓泡的方式将 MTS 带入反应室中。 Ar 为稀释和保护气体,沉积温度为 $950 \sim 1\,200\text{ K}$ 。反应气体流量为 $700 \sim 1\,100\text{ ml/min}$,反应气体中 MTS 的摩尔分数为 $11\% \sim 19\%$,沉积炉内气氛压力小于 10 kPa ,反应时间为 10 h 。沉积炉内的反应尾气通过真空泵抽入喷淋灌中,进行酸碱中和,然后达标排放。

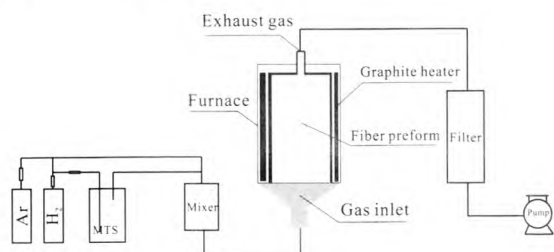


图 2 化学气相沉积系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of CVD system

1.4 分析与测试

采用 Jeol JSM-6390A 扫描电镜对试样的显微结构进行观察,采用扫描电镜配套能谱分析仪 (EDS) 进行元素成分分析。采用 Rigaku-D/max-2 400 X 射线衍射仪分析裂解产物物相 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.154\,06\text{ nm}$, 管压 40 kV , 管电流 100 mA)。

2 结果与讨论

2.1 沉积温度对 SiC 涂层显微结构的影响

CVD-SiC 的沉积机理主要有两种学说:一些研究者认为 CVD 过程主要受化学反应动力学控制,另外一些研究者认为 CVD-SiC 沉积过程与传输进入层流边界层的反应物通量有关,并发现存在由化学反应动力学控制向传质控制转变的过渡区^[12-13]。沉积温度对沉积速率存在两种效应:一方面,沉积温度升高可加快沉积速率;另一方面,沉积温度升高将加剧活性中间物质在炉内壁

的沉积,使气相主体中活性物质的浓度减小,在活性物质扩散到基片表面之前就在炉内壁发生沉积而被消耗,最终导致基片上方活性物质含量降低,使沉积速率减小。这两种温度效应对沉积速率的作用是相反的,如果后者的效应大于前者,沉积速率随温度升高而减小。本研究中沉积温度均在 $1\,300\text{ }^\circ\text{C}$ 以下,温度的正效应大于负效应,沉积速率随温度的升高而加快,沉积过程受化学反应控制^[10, 14-17]。

经典晶体学理论指出晶粒形貌的变化同晶体形核-长大过程有关^[18],而沉积温度均影响着晶体形核-长大过程。因此,可以从晶体形核-长大的角度来分析沉积温度对 SiC 涂层表面形貌的影响。刘荣军、赵松等人在对 CVD-SiC 涂层显微结构的研究中,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,研究指出沉积温度越高,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^[5, 19-20]。根据晶体形核理论,形核率越高,晶粒长大速率越低,形成的涂层越致密。沉积温度过高,形核率会降低,但并不是沉积温度越低越好,沉积温度太低时, SiC 分子扩散困难,很难得到致密 SiC 涂层,同时 SiC 制备速率过低,制备效率下降;温度过高时,则当 MTS 分解速率大于 SiC 的扩散速率时,容易导致 SiC 分子团聚,得到的 SiC 涂层粗糙、多孔。因此,选择合适的沉积温度是制备致密、平整 SiC 涂层的关键步骤之一。

2.2 涂层显微结构与物质元素分析

图 3 (a), 3 (b), 3 (c) 和 3 (d) 分别为 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$, $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$, $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 沉积温度下 SiC 涂层 SEM 显微形貌。由图可见,随着沉积温度的升高, SiC 晶胞尺寸开始逐渐增大。 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下,晶胞尺寸增加不明显,待温度升高至 $1\,150\text{ }^\circ\text{C}$ 后,晶胞尺寸明显增大, $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 后,晶胞尺寸增大更为明显。

在 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 沉积温度下,虽然晶胞细小,但涂层整体呈现不均匀分布,表面出现较大的孔洞 (见图 3(a))。这反映出 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 沉积温度下, SiC 晶粒生长速度过慢,虽然可以得到细小晶粒,但

SiC 涂层表面最终没有形成连续致密的结构, 未能完全覆盖 C/SiC 表面, 不能起到在高温下阻止高温氧化性燃气渗入到基体内部的作用。在 1 100 °C 沉积温度下, 也发现涂层覆盖不均匀现象 (见图 3(b))。由此说明, 沉积温度低于 1 100 °C, 不能得到致密的 SiC 涂层。

沉积温度提高到 1 150 °C (见图 3(c)), SiC 涂层均匀度明显增大, 可形成连续致密的结构,

可完整覆盖 C/SiC 复合材料表面, 从而可以保护 C/SiC 复合材料基体免受高温燃气侵蚀, 延长高温条件下 C/SiC 复合材料使用寿命。

当沉积温度提高到 1 200 °C, SiC 晶粒尺寸开始急剧增大, 虽然能够形成连续相, 但过于粗大的晶胞导致涂层致密度下降。同时, 从实际沉积效果来看, 1 200 °C 沉积温度下, 试样表面粗糙度较 1 150 °C 沉积条件下大幅增大。

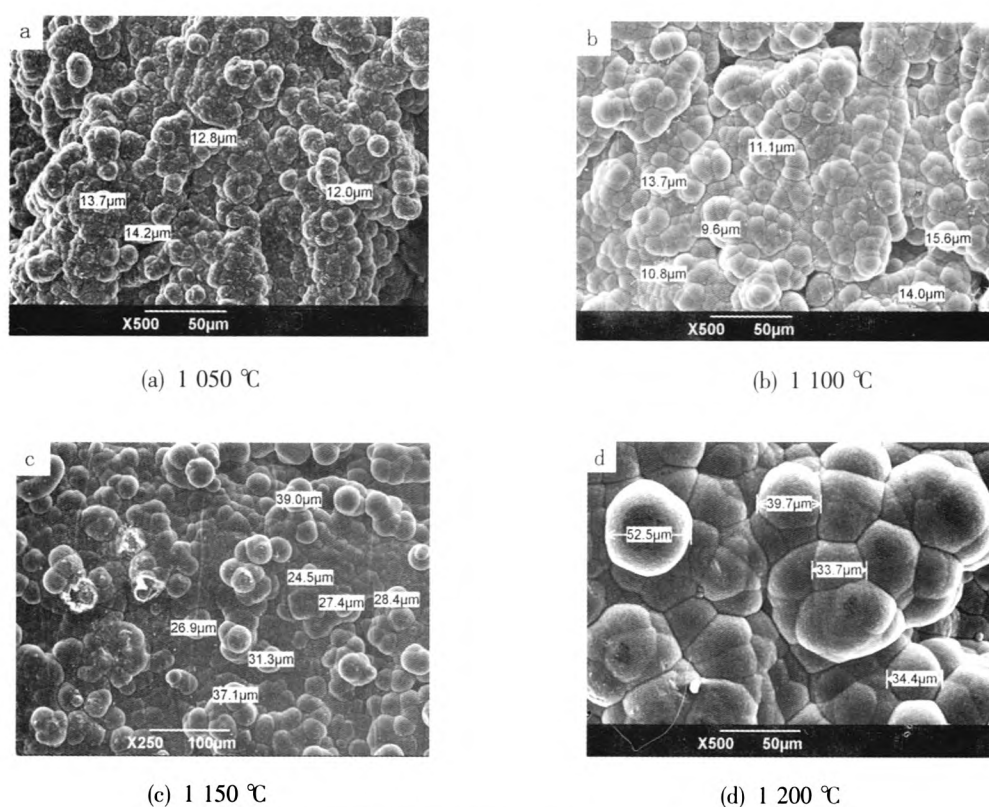


图 3 不同沉积温度下 SiC 涂层 SEM 形貌图片

Fig. 3 Microstructures of SiC coatings prepared at different deposition temperatures

图 4 对比分析了不同沉积温度下 SiC 涂层的厚度。由图中的测量结果可见, 在 1 050 °C 和 1 100 °C 温度下, SiC 涂层厚度差距不大。1 050 °C 度时, SiC 涂层没有形成连续致密涂层, 1 100 °C 时虽然形成了连续涂层, 但厚度仅为 13 μm 左右。随着沉积温度升高至 1 150 °C 后, 涂层厚度迅速增加到 26 μm, 而在 1 200 °C 下, 涂层厚度更是大幅度增加至 100 μm 左右, 可见沉积温度升高, 涂层生长速度也随之增大, 1 150~1 200 °C 为明显生长加速区域。但将 1 200 °C 下涂层横截面同其他温度段横截面显微形貌对比后, 发现

1 200 °C 下涂层内部存在较大孔洞, 没有由内而外形成致密的涂层。

图 5 是 SiC 涂层表面 EDS 和 XRD 分析结果。由分析数据可见, 沉积产物均为 β -SiC, 1 050 °C 和 1 100 °C 下 XRD 衍射峰相对较弱, 说明该温度范围得到的 SiC 涂层厚度较薄; 在 1 150 °C 和 1 200 °C 下, XRD 衍射峰强度较高, 反映出 SiC 涂层厚度较厚, 与微结构分析结果一致。

利用劳埃积分宽度公式并根据 XRD 数据分别计算不同沉积温度下所得到的 SiC (111 晶面) 的平均粒径。

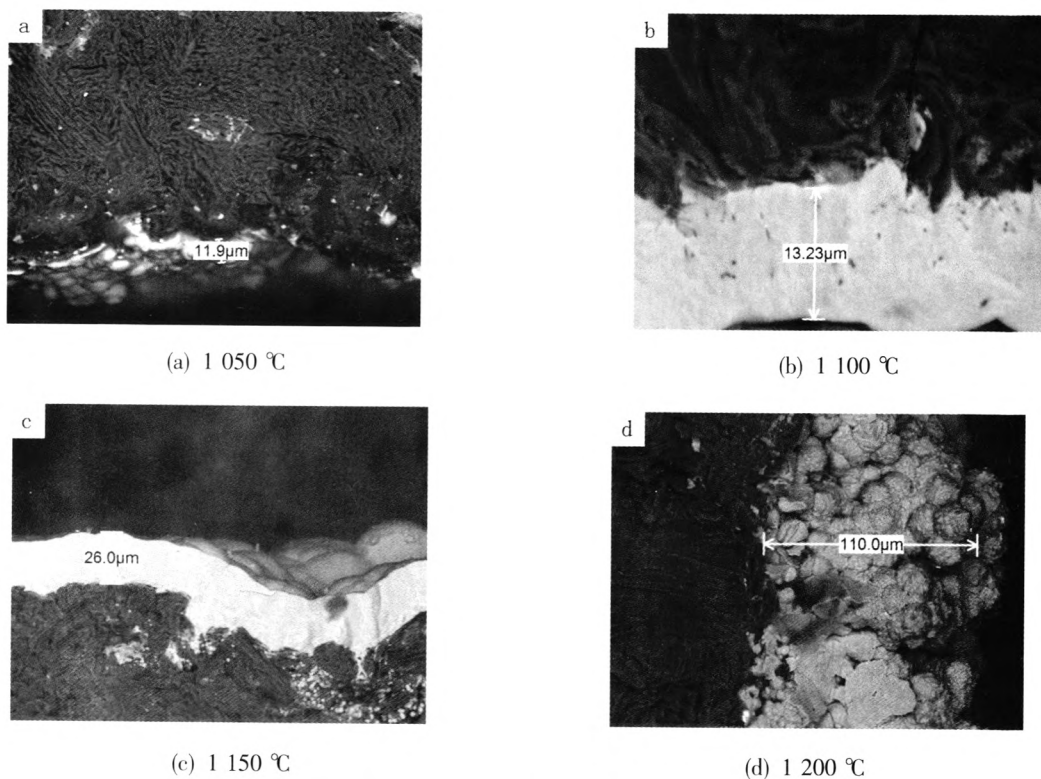


图 4 不同沉积温度下 SiC 涂层厚度对比图

Fig. 4 Thickness of SiC coatings prepared at different temperatures

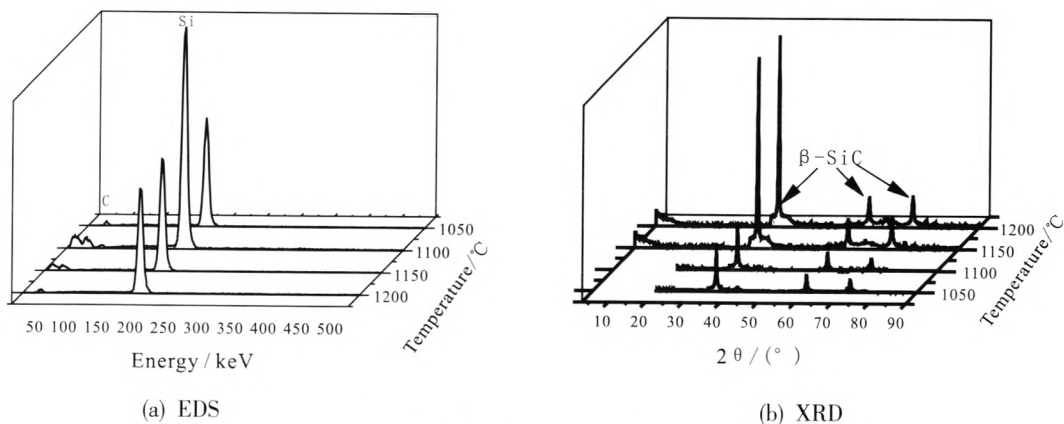


图 5 不同沉积温度下 SiC 涂层 EDS 和 XRD 分析

Fig. 5 EDS and XRD analysis of SiC coatings at different temperatures

$$D_{hkl} = \frac{K \times \lambda}{FW \times \cos(\theta)} \quad (3)$$

式中: D_{hkl} 为晶粒尺寸; K 为晶体形状因素; λ 为入射波长; θ 为布拉格角; $FW = FWHM - FM(I)$, $FWHM$ 为衍射峰半高宽, $FW(I)$ 为仪器加宽值。计算得到的 SiC 晶粒尺寸同 SiC 涂层厚度与沉积温度的关系如图 6 所示。

由晶粒尺寸和涂层厚度随沉积温度的变化可见 (见图 6), 在 1 150 °C 前, 晶粒尺寸和厚度的变化较为平缓, 而在 1 200 °C 左右, 出现较为明显的跃升, 晶粒尺寸由 1 150 °C 时约 25 nm 迅速增大到约 93 nm。

综上所述, 沉积温度是影响化学气相沉积 SiC 涂层沉积速率、涂层质量的重要因素。根据

晶体学基本理论, 晶体的生长及形貌的变化由临界核心半径 r_c 和临界形核自由能 ΔG 控制, 而沉积温度会对其产生直接影响。随着沉积温度升高, 或者随过冷度下降新相临界核心半径增加, 新相核心的形成将更加困难。温度越高, 过冷度下降, 所需临界核心的尺寸越大, 形核临界自由能势垒也越高。在 CVD-SiC 沉积过程中, 沉积温度较高时, SiC 涂层首先形成粗大的球状组织, 涂层表面粗糙, 同时 SiC 颗粒间有大量的孔隙 (见图 3(d), 图 4(d))。低温 (1 000 $^{\circ}\text{C}$, 1 100 $^{\circ}\text{C}$) 沉积时, 临界形核自由能下降, 形成的核心数目增加, 这时有利于形成晶粒细小而连续的 SiC 涂层组织, 所以 1 000~1 150 $^{\circ}\text{C}$ 沉积的 SiC 涂层光滑、平整。

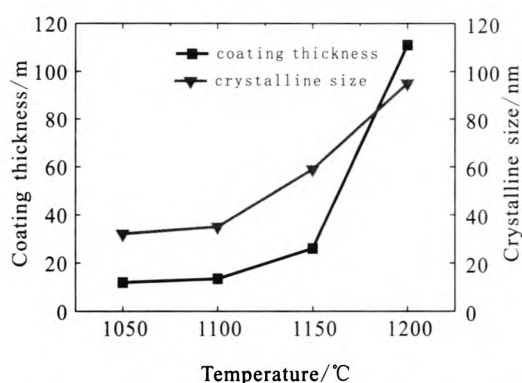


图 6 不同温度下 SiC 涂层晶粒尺寸与厚度变化关系

Fig. 6 Crystalline size versus thickness of SiC coating prepared at different temperature

3 结论

1) 以 MTS 为前驱体, 在 C/SiC 复合材料表面制备出了均匀致密的 SiC 涂层。SiC 涂层沉积厚度 (速率) 随沉积温度升高而增大, 1 150~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内呈现明显加速生长的趋势。而在 1 050~1 100 $^{\circ}\text{C}$ 区间内, 沉积速度差距较小。

2) 较高的沉积温度虽然可以提高沉积速率, 但涂层表面光洁度、致密度均低于较低沉积温度所得到的 SiC 涂层, 但过低的沉积温度会导致沉积效率大幅下降, 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 是较为合适的沉积温度。

参考文献:

- [1] 张立同, 成来飞. 连续纤维增韧陶瓷基复合材料可持续发展战略探讨[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 1-6.
- [2] NASLAIN R, CHRISTIN F. SiC-matrix composite materials for advanced jet engines [J]. MRS Bull, 2003, 28 (9): 654-658.
- [3] NASLAIN R. Design, preparation and properties of non-oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: an overview[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.
- [4] 闫联生, 邹武. 沉积温度对碳化硅基体及其复合材料的影响[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(1): 68-71.
- [5] 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.
- [6] KIM H, CHUNG G Y, KOO H H, et al. Effects of process parameters for the preparation of C/SiC composites in the F-Chemical vapor infiltration reactor [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2004, 21(5): 929-934.
- [7] 朱庆山, 邱学良. 化学气相沉积制备 SiC 涂层 - II. 动力学研究[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 289-292.
- [8] XU Y, CHENG L, ZHANG L. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration [J]. Carbon, 1999, 37(8): 1179-1187.
- [9] XU Y, CHENG L, ZHANG L. Composition, microstructure, and thermal stability of silicon carbide chemical vapor deposited at low temperatures[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2000, 101 (1/3): 47-51.
- [10] LANGLAIS F, LOUMAGNE F, LESPIAUX D, et al. Kinetic processes in the CVD of SiC from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ in a vertical hot-wall reactor [J]. Journal de Physique Iv, 1995, 5: 105-112.
- [11] 卢翠英, 成来飞, 赵春年, 等. 温度对化学气相沉积碳化硅涂层的影响[J]. 材料科学与工艺, 2010, 18(4): 575-578.
- [12] 徐永东, 张立同. 常压化学气相沉积 SiC 的组织结构及其稳定性[J]. 航空学报, 1997, 18(1): 123-126.
- [13] 朱庆山, 邱学良. 化学气相沉积制备 SiC 涂层 I. 热力学研究[J]. 化工冶金, 1998, 19(3): 193-198.
- [14] BESMANN T, STINTON D, MATLIN W. Chemical vapor infiltration process modeling and optimization[R].

- Oak Ridge, USA: Oak Ridge National Lab, 1995.
- [15] NASLAIN R., LANGLAIS F, FEDOU R. The CVD-processing of ceramic matrix composites [J]. Journal de Physique Colloques, 1989, 50(C5): 191-207.
- [16] LOUMAGNE F, LANGLAIS F, NASLAIN R. Kinetic laws of the chemical process in the CVD of SiC ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3\text{-H}_2$ precursor [J]. Journal de Physique IV, 1993, 3: 527-533.
- [17] LOUMAGNE F, LANGLAIS F, NASLAIN R. Experimental kinetic study of the chemical vapour deposition of SiC-based ceramics from $\text{CH}_3\text{SiCl}_3/\text{H}_2$ gas precursor [J]. Journal of Crystal Growth 1995, 155(3/4): 198-204.
- [18] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995.
- [19] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等. CVD SiC 致密表面涂层制备及表征[J]. 材料工程, 2005 (004): 3-6.
- [20] 赵松, 史景利, 魏兴海, 等. 沉积温度对碳芯 SiC 纤维微观结构的影响[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(4): 36-40.

(编辑: 王建喜)

(上接第 21 页)

4 结论

通过建立 500 t 级液氧/煤油补燃发动机的启动数学模型, 对双推力室发动机各推力室不同步点火的情况进行了研究, 根据仿真计算和结果分析, 得出以下结论:

- 1) 双推力室发动机冷却套流阻有偏差时, 2 个推力室点火不同步, 对燃料流量的影响较小, 燃料流量偏差不超过 6%。
- 2) 推力室燃料路采用一个节流阀的控制方案时, 2 个推力室冷却套流阻偏差不宜大于 1 MPa。
- 3) 双推力室不同步点火时会降低发动机起动的可靠性, 从降低系统对双推力室不同步点火的敏感程度出发, 指出采用 2 个节流阀分别控制各分支燃料路的方案更优。

参考文献:

- [1] 谭永华. 中国重型运载火箭动力系统研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(1): 1-6.

- [2] 邢继发. 世界导弹与航天发动机大全[M]. 北京: 军事科学出版社, 1999.
- [3] 张小平, 张兴波. 液氧煤油发动机快速发射的适应性分析[C]// 中国宇航学会液体火箭推进专业委员会暨集团公司科技委液体及特种推进技术专业组学术研讨会论文集. 西安: 西安航天动力研究所, 2013.
- [4] 徐浩海. 液氧煤油补燃发动机起动过程研究 [D]. 西安: 西安航天动力研究所, 2003.
- [5] 张小平. 补燃循环发动机起动过程仿真研究[J]. 火箭推进. 2003, 29(3): 18-21.
- [6] 杨永强, 刘红军, 徐浩海, 等. 补燃循环发动机强迫起动研究[J]. 火箭推进, 2011, 37(2): 14-18.
- [7] 陈宏玉, 刘红军. 补燃循环发动机推力调节过程建模与仿真研究[J]. 2014, 40(1): 18-24.
- [8] 张贵田. 高压补燃液氧煤油发动机[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [9] BELYAEV E N, CHVANOV V K, CHERVAKOV V V. The outflow of a two-phase gas-liquid mixture from the mixing head of a gas generator when starting a liquid-propellant rocket engine [J]. High Temperature, 2005, 43 (3): 446-451.

(编辑: 陈红霞)