

SiC 热防护涂层制备工艺研究

Research on Preparation Process of SiC Thermal Protection Coatings

中航复合材料有限责任公司 陈明伟 邱海鹏 焦健 李秀倩 王宇 谢巍杰

[摘要] 基于热力学理论分析和化学气相沉积工艺特点,设计了 CVD-SiC 工艺流程,进而在石墨基体上制备了 SiC 涂层。对涂层进行了 SEM 及 XRD 分析,考察了反应温度和体系压力对涂层形貌和结构的影响。研究表明,较低的体系压力有利于在较低的温度下制备高纯度的 SiC 涂层,在优化工艺条件下($n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})=10$, $p=10\text{kPa}$, $t=1100^\circ\text{C}$)制备的 SiC 涂层结构致密,表面呈球形颗粒状,沿 (111) 面择优取向生长。

关键词: 化学气相沉积 碳化硅涂层 热力学分析

[ABSTRACT] Technological process is designed and chemical vapor deposition of silicon carbon (CVD-SiC) coatings is prepared based on the thermodynamic analysis. Influences of system pressure and reaction temperature on the morphology and phase of CVD-SiC coatings are studied by means of SEM and XRD analyses. The results show that low system pressure favored the formation of CVD-SiC coatings with high purity under low reaction temperature relatively. Furthermore, CVD-SiC coatings with compact spherical particles and high purity are prepared under optimum process($n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})=10$, $p=10\text{kPa}$, $t=1100^\circ\text{C}$), which possess distinct orientated growth characteristic along (111) orientation.

Keywords: Chemical vapor deposition Silicon carbon coatings Thermodynamic analysis

SiC 陶瓷中的 Si-C 键具有共价特性和高强度,决定了 SiC 涂层具有密度低、硬度高、热导率高、线膨胀系数低、耐腐蚀、高温抗氧化性能优异等特点,在航空航天、核能、机械、化工等领域,特别是航空发动机热端构件用陶瓷基复合材料热防护涂层领域,具有广阔的应用前景^[1-3]。CVD 技术能够在相对较低的温度下可沉积多种元素或化合物,制备组分和结构可控的涂层,同时能够减弱甚至避免高温制备条件对涂层造成缺陷或损伤,是目前制备 SiC 涂层理想的工艺^[4]。三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3 , MTS)中硅碳摩尔比为 1:1,能够分解成为化学计量的 SiC,同时,MTS 沉积温度较宽,是目前制备 SiC 涂层应用最多的气相先驱体^[5-7]。

本文首先通过热力学分析研究了 MTS/ H_2 体系制

备 SiC 涂层的反应机理,进而采用 CVD 工艺在低压条件下制备了致密的 SiC 涂层。通过对涂层 SEM 及 XRD 分析,考察了反应温度和体系压力对涂层微观结构的影响,为制备性能优异的 SiC 热防护涂层提供理论基础和技术支撑。

1 试验部分

1.1 CVD-SiC 热力学分析

本文采用 HSC Chemistry 5 软件,基于吉布斯自由能最小值原理,进行热力学计算,考察温度(t)、压力(p)以及 H_2 与 MTS 摩尔比($n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})$)对产物平衡组成及含量的影响。计算过程中 MTS 物质的量恒定为 1mol,同时忽略体系平衡含量小于 10^{-3}mol 的物质。

1.2 CVD-SiC 工艺流程设计

CVD-SiC 工艺流程设计见图 1,该系统 CVD 系统由进气系统、反应系统、控制系统、压力系统、冷却系统和尾气处理系统等 6 部分组成。

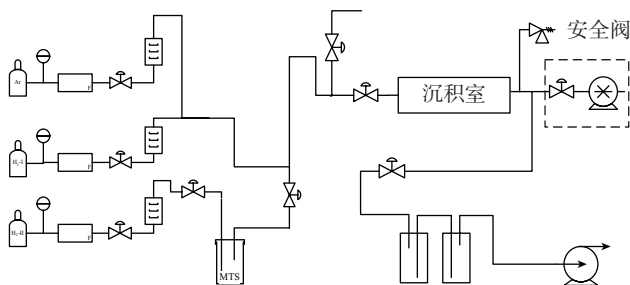


图1 CVD-SiC工艺流程

Fig.1 Preparation procedure of CVD-SiC coatings

1.3 CVD-SiC 涂层表征

将不同工艺条件下制备的 SiC 涂层进行分析,其中形貌和结构由 FEI Quanta 200 FEG 型环境电子扫描显微镜测试,物相和组成由 PANalytical X'Pert Pro X 射线衍射仪进行分析。

2 结果和讨论

2.1 热力学分析

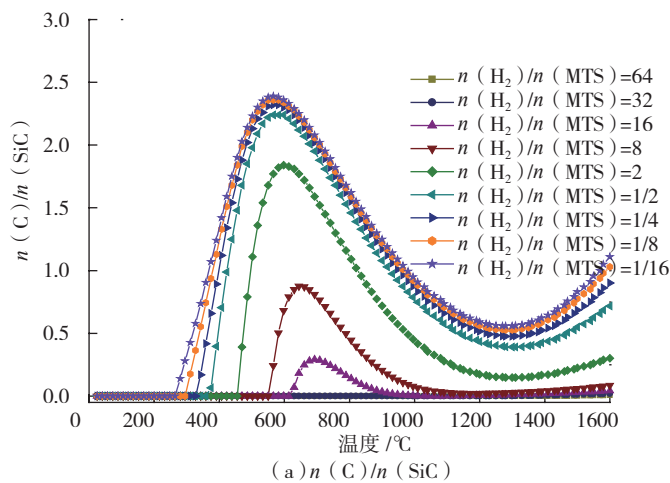
化学热力学是判定化学反应能否自发进行以及反应进行程度的基本规律。通过计算化学气相沉积过程中气体与固体的热力学平衡组成,能够预期反应产物的

种类和浓度,进而帮助揭示化学气相沉积的过程机理。

当体系压力恒定为 10kPa 时,采用 HSC Chemistry 5 软件分析了 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 与反应物组分的关系(图 2)。研究表明,随体系中 $n(H_2)/n(MTS)$ 增加 ($t > 800^\circ C$),凝聚态中 C 和 Si 含量逐渐降低。说明 $n(H_2)/n(MTS)$ 值的增加,有利于获得纯度较高的 SiC 涂层,即 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 值较低。此外由 $n(C)/n(SiC)$ 与反应物组分的关系可知,随着 $n(H_2)/n(MTS)$ 值的增加,产物中凝聚态 C 出现极小值的温度逐渐降低,说明较高的 $n(H_2)/n(MTS)$ 值,有利于在较低的温度条件下获得

表1 $n(C)/n(SiC)$ 极小值与温度 (t) 和 $n(H_2)/n(MTS)$ 的关系

$n(H_2)/n(MTS)$	$t/^\circ C$	$n(C)/n(SiC)$
1/16	1300	0.558
2	1280	0.148
8	1190	0.0220
16	1060	0.000663



高纯度的 SiC 涂层(表 1)。

当 $n(H_2)/n(MTS)$ 恒定为 8 时,采用 HSC Chemistry 5 软件分析了 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 与体系压力的关系(图 3)。研究表明,在温度高于 $800^\circ C$ 时,随体系压力的降低,产物中 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 随之降低。说明在反应起始原料 $n(H_2)/n(MTS)$ 比值恒定为时,较低的体系压力有利于获得纯度较高的 SiC 涂层。此外,由 $n(C)/n(SiC)$ 与体系压力的关系可知,随着体系压力的降低,产物中凝聚态 C 出现极小值的温度逐渐降低,说明较低的体系压力,有利于在较低的温度条件下获得高纯度的 SiC 涂层(表 2)。

综上所述,反应温度(t)、体系压力(p)和 $n(H_2)/n(MTS)$ 共同决定了沉积产物的组分和平衡含量,一般而言较低的体系压力和较高的 $n(H_2)/n(MTS)$ 比值有利于制备高纯度的 SiC 涂层。

2.2 SiC 涂层的制备及表征

2.2.1 体系压力对形貌的影响

将反应温度 $1100^\circ C$ 、 $n(H_2)/n(MTS)$ 值 10、沉积

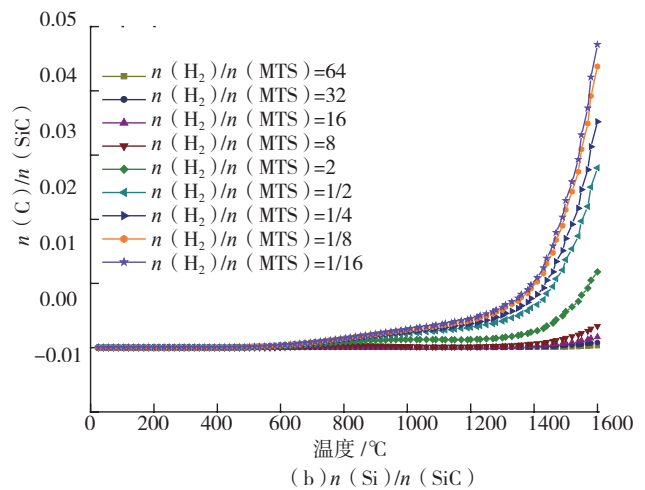


图2 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 与反应物组分的关系 (体系压力恒定为 10kPa)

Fig.2 Variation of $n(C)/n(SiC)$ and $n(Si)/n(SiC)$ with reactant components at a constant pressure of 10kPa

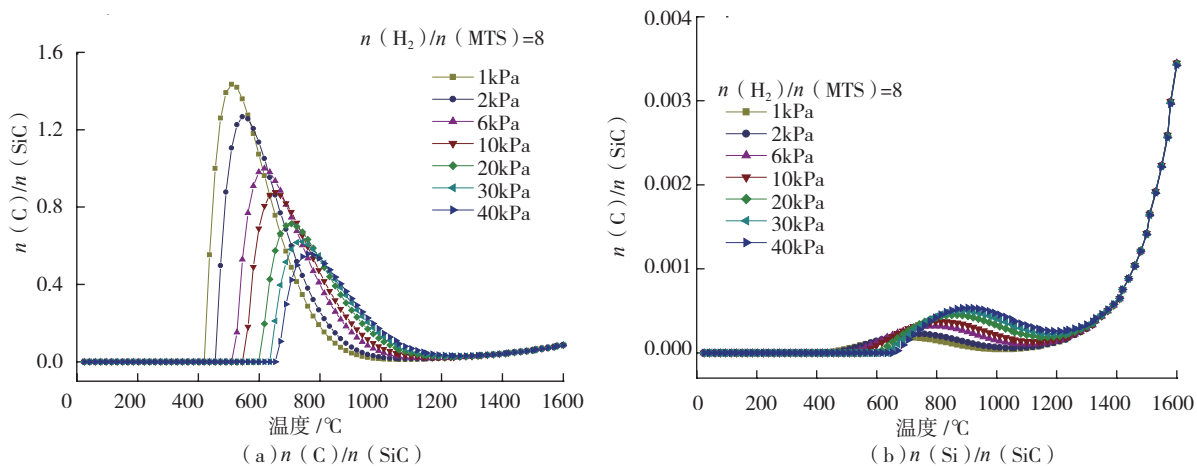


图3 $n(C)/n(SiC)$ 和 $n(Si)/n(SiC)$ 与体系压力的关系

Fig.3 Variation of $n(C)/n(SiC)$ and $n(Si)/n(SiC)$ with reaction pressure

表2 $n(C)/n(SiC)$ 极小值与温度 (t) 和压力 (p) 的关系

p/kPa	$t/^\circ C$	$n(C)/n(SiC)$
40	1280	0.03125
30	1240	0.02915
20	1230	0.02639
10	1190	0.02203
6	1150	0.01919
2	1110	0.01410
1	1070	0.01153

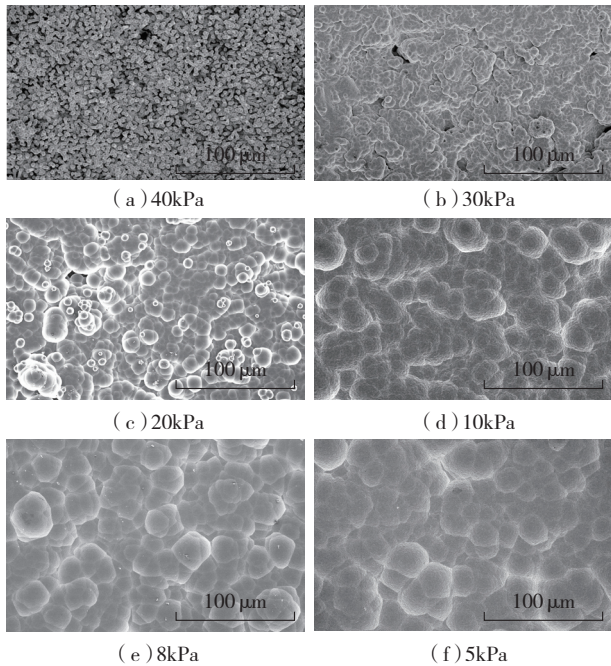


图4 不同体系压力制备的涂层SEM

Fig.4 SEM images of SiC coatings at different reaction pressures

时间 2h 制备沉积涂层的高纯石墨进行 SEM 分析(图 4), 基于上述形貌计算出涂层颗粒直径(图 5)。由体系压力 40kPa 制备的涂层 SEM (石墨基体)可知, 基体表面涂层存在许多孔隙, 构成涂层的颗粒呈不规则圆柱形错落分布, 颗粒平均直径较小(约为 $2.5\mu m$), 说明在 MTS 分解制备 SiC 涂层过程中, 由于体系压力较大, MTS 及其裂解产物的浓度较高, 气相成核速率较大, 因此在产物中形成数量众多的、尺寸较小的颗粒。上述涂层结构疏松, 存在大量氧气渗透的通道, 削弱了涂层对基体的保护作用。随着体系压力降低至 30kPa, 基体表面涂层形貌发生了显著的变化, 涂层表面仅存在少量的孔隙, 构成涂层的颗粒平均尺寸增加至 $5.2\mu m$ 。MTS 及其裂解产物的浓度逐渐, 气相成核速率和生长速率随之降低, 但前者降低程度大于后者, 因此总体上促进了颗粒的生长, 导致 SiC 涂层颗粒(较体系压力 40kPa 制备的涂层)直径大幅增加。当沉积压力降低至 20kPa 时, 涂层形貌与体系压力制备的涂层, 此时构成涂层的颗粒平

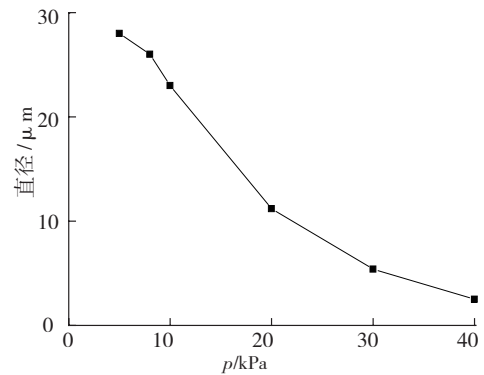


图5 压力对涂层颗粒直径的影响

Fig.5 Effect of reaction pressure on particle diameter of CVD-SiC coatings

均直径增加至 $11.2\mu m$ 。

当反应体系降至 10kPa 时, 制备的涂层结构致密, 无可视的孔隙。进一步分析表明, 产物中团聚的颗粒平均直径增加至 $23\mu m$ 。反应体系压力进一步降至 8kPa 和 5kPa 时, 涂层宏观形貌与 10kPa 制备的涂层基本一致, 产物颗粒直径略增至 $26\mu m$ 和 $28\mu m$, 说明反应压力在 5~10kPa 区间内, SiC 成核速率和生长速率基本达到平衡, 颗粒直径基本保持不变。值得注意的是, 在反应体系压力为 8kPa 和 5kPa 的产物 SEM 照片中, 构成涂层的颗粒呈现明显六角形结构, 通过下文对涂层 X 射线衍射(XRD)图谱分析可知, 该六角形结构是 β -SiC 以(111)面择优定向生长而成的。

在反应空间、反应温度、 $n(H_2)/n(MTS)$ 比值等其他工艺参数恒定的情况下, 改变体系压力, 能够在一定程度上影响反应平衡。但最终的结果是导致体系中的各种原料及产物在反应区域停留时间降低, 进而使得反应原料及产物浓度降低, 影响成核速率和生长速率, 最终影响涂层颗粒直径和结构。

2.2.2 温度对涂层结构的影响

在保持 $n(H_2)/n(MTS)=10, p=10kPa$ 的工艺条件下, 研究了反应温度对化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层组成和结构的影响(图 6)。当沉积温度为 $950^\circ C$, 在 $2\theta=35.66^\circ$, 产物中出现沿(111)晶面较弱的 β -SiC 特征峰, 在 $2\theta=28.26^\circ$ 处, 出现较为明显的沿(111)晶面 Si 的特征峰。随着热处理温度的增加, 产物中 β -SiC 特征峰逐渐增强。当温度升高至 $1100^\circ C$ 时, 在 $2\theta=35.70^\circ$ 、 60.20° 、 75.38° 位置出现了 β -SiC 的(111)、(220)、(222)晶面衍射峰, 其中 $2\theta=35.70^\circ$ 位置的衍射峰强度最高, 说明 β -SiC 沿(111)晶面优先定向生长(晶面间距为 $0.2515nm$), 此时产物近乎为纯净的 SiC。当沉积温度进一步升高, 产物中 Si 的特征峰逐渐增强, β -SiC (111)晶面特征衍射峰强度急剧下降, 并且衍射峰逐渐变宽, β -SiC

(下转第 97 页)

纤维。表明湿热处理严重影响了复合材料的界面结合能力,但拔出纤维长度较短,且表面附着少量树脂,说明国产碳纤维复合材料在高温湿态下也能保持良好的界面结合^[16],这与层间剪切强度的试验结果相一致。

3 结论

(1) 国产 T700 级碳纤维采用湿纺工艺,纤维表面有明显的沟槽,有利于表面机械啮合作用,能进一步提高复合材料的界面性能。国产 T700 级碳纤维复合材料的力学性能结果和 90° 拉伸断面形貌也证明国产 T700 级碳纤维复合材料具有优异的界面性能。

(2) 在湿热条件下,国产 T700 级碳纤维 /QY9611 复合材料的界面性能测量值高于 T700S/QY9611 复合材料,说明国产 T700 级碳纤维复合材料的湿热性能良好。复合材料层间剪切断面形貌也证明了这一点。

参考文献

- [1] 贺福,李润民. 碳纤维在国防军工领域中的应用(1). 高科技纤维与应用, 2006, 31(6): 5-10.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天. 复合材料学报, 2007, 24(1): 1-12.
- [3] Huang Y D, Zhang Z Q, Tong Z, et al. Interfacial monitoring during the processing of carbon fiber/PMR15 polyimide composites. Journal of Materials Process Technology, 1993, 37: 559-570.
- [4] Lin T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites. Composites Science and Technology, 2000, 60: 1873-1878.
- [5] 赵渠森. 先进战斗机用复合材料树脂基体. 高科技纤维与应用, 2000, 25(4): 14-18.
- [6] 曾黎明. 先进复合材料基体改性双马来酰亚胺树脂研究. 武汉工业大学学报, 2000, 22(4): 7-9.
- [7] 张敏,朱波,王成国,等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断口形貌. 功能材料, 2010, 10(41): 1731-1733.
- [8] Dilsiz N, Weightman J P. Surface analysis of unsized and sized carbon fibers. Carbon, 1999, 37: 1105-1114.
- [9] Donnet J B, Bansal R C. Carbon Fibers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1990.
- [10] 陈淙洁,张明,王春红,等. 四种碳纤维表面理化特性研究. 玻璃钢/复合材料增刊, 2012, (S1): 73-80.
- [11] Wolff E G. Moisture effects on polymer matrix composites. SAMPE Journal, 1993, 29 (3): 11-19.
- [12] Costa M L, Rezende M C, de Almeida S F M. Strength of hydrothermally conditioned polymer composites with voids. Journal of Composite Materials, 2005, 39 (21): 1943-1961.
- [13] Zhou J, Lucas J P. Hydrothermal effects of epoxy resin I: The nature of water in epoxy. Polymer, 1999, 40: 5505-5512.
- [14] 李敏,张宝艳. 改性双马树脂/碳纤维复合材料体系耐湿热性能研究. 热固性树脂, 2006, 21 (5): 25-27.
- [15] 张宝艳,石峰晖,周正刚,等. 碳纤维表面分析及双马树脂复合材料界面研究. 武汉理工大学学报, 2009, 31(21): 69-72.
- [16] 彭公秋,杨进军,曹正华,等. T700S/QY8911 复合材料界面匹配研究. 航空材料学报, 2011, 31(2): 43-48. (责编 小城)

(上接第 92 页)

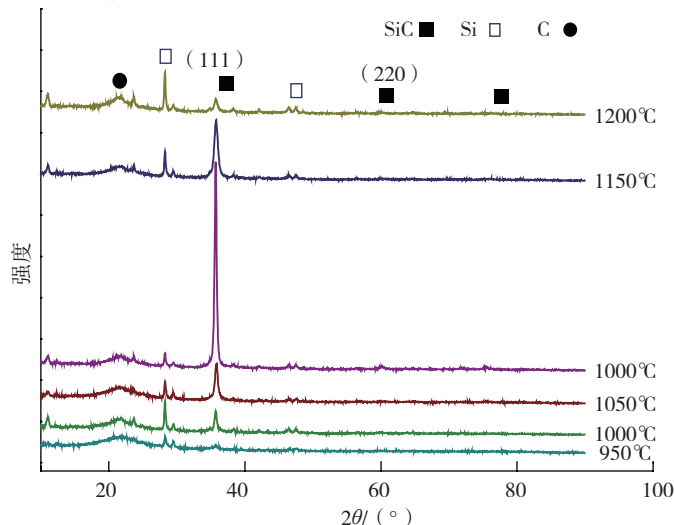


图6 不同温度制备SiC涂层的XRD谱图

Fig.6 XRD patterns of CVD-SiC coatings at different temperatures

(111) 晶面优先定向生长亦逐渐减弱。

上述研究表明,温度是控制化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层的重要因素,在沉积温度为 1100 °C 时,制备的涂层中 SiC 纯度最高。

3 结论

(1) 热力学分析表明,说明较低的体系压力,有利于在较低的温度条件下获得高纯度的 SiC 涂层。

(2) 随着体系压力的降低,制备的 SiC 颗粒直径逐渐增加,涂层致密化程度逐渐增加。

(3) 在优化工艺条件下 $n(\text{H}_2)/n(\text{MTS})=10$, $p=10\text{kPa}$, $t=1100\text{°C}$, 能够制备结构致密、晶型完整的 CVD-SiC 涂层。

参考文献

- [1] Hingorani N G, Stahlkopf K E. High-power electronics. Scientific American, 1993, 269 (5): 78-85.
- [2] Spetz A L, Tobias P, Baranzahi A. Current status of silicon carbide based high-temperature gassensors. IEEE Trans Electron Devices, 1999, 46(3): 561-566.
- [3] Mehregany M, Zorman C, Roys A. Silicon carbide for microelectromechanical systems. Int. Mater. Rev., 2000, 45(3): 85-108.
- [4] Strife J R, Sheehan J E. Ceramic coatings for carbon-carbon composites. Ceram Bull, 1988, 67(2): 369-374.
- [5] Lu C Y, Cheng L F, Zhao C N. Kinetics of chemical vapor deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen. Applied Surface Science, 2009, 255: 7495-7499.
- [6] Sone H, Kaneko T, Miyakawa N. In situ measurements and growth kinetics of silicon carbide chemical vapor deposition from methyltrichlorosilane. Journal of Crystal Growth, 2000, 219: 245-252.
- [7] Pedersen H, Leone S, Henry A. Very high epitaxial growth rate of SiC using MTS as chloride-based precursor. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8931-8934. (责编 深蓝)