

多层沉积 SiC 涂层与石墨基体的界面表征

朱阳¹, 张祎², 闫联生², 崔红^{1,2}

(1.西北工业大学 材料学院, 西安 710072; 2.西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘要: **目的** 制备并表征在柔性石墨纸基体上化学气相沉积 (CVD) 的多层 SiC 涂层, 及其界面结构、界面处的元素分布等。**方法** 以柔性石墨纸为基体、甲基三氯硅烷 (MTS) 为硅源、H₂ 为载气和还原剂、Ar 为稀释气, 在 1030~1070 °C 温度区间通过真空感应高温炉在石墨基体上分 5 次制备了多层 SiC 涂层。通过 SEM 和 EDS 表征并分析该涂层的表面结构和切面结构, 以及涂层与基体界面处的元素分布。**结果** 在石墨基体上有效制得了多层 SiC 涂层, 获得的 SiC 涂层具有明显的两级颗粒结构。经 EDS 分析确认, 在不同沉积层, C 与 Si 的比例的不同。**结论** 实验证实 SiC 与基体石墨具有良好化学相容性。SiC 涂层表面表观致密, 纳米尺度堆积颗粒表观致密, 但在微米尺度的堆积颗粒间存在空隙。多层涂层间具有 1~3 μm 的不致密 SiC 间隙。涂层一侧距界面 10 μm 处的元素分布显示, Si 和 C 元素化学计量比趋近于 1:1, 可以认为是涂层的过渡层。**关键词:** 多层 SiC 涂层; 界面; 化学气相沉积; 石墨纸

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.010

中图分类号: TQ174.79

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0059-05

Interface between Multi-layered CVD SiC Coating and Its Graphite Substrate

ZHU Yang¹, ZHANG Yi², YAN Lian-sheng², CUI Hong^{1,2}

(1. School of Materials and Engineering, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072, China;

2. Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT: Objective To successfully fabricate the multi-layered SiC coating, which was chemical vapor deposited (CVD) on the graphite paper, and characterize its interface structure and element distribution. **Methods** The flexible graphite paper was selected as the substrate. With methyltrichlorosilane (MTS) as the silicone source, H₂ as the carrier gas and the reductant, and Ar as the diluent gas, the CVD process was conducted under a temperature range of 1030-1070 °C to make multi-layer SiC deposited on the graphite substrate by 5 individual cycles in a high-temperature vacuum induction furnace. The coating was characterized and analyzed with SEM and EDS separately, which included the outer surface and the cross section of the coating morphology, and the element distribution at the interface between the coating and the substrate. **Results** CVD process could efficiently manufacture the multi-layered SiC coating and the SiC grains had two hierarchy structures. Beside this, it was also identified by the EDS that there were different atom ratios of C and Si at different coating layers. **Conclusion** It was again approved that the deposited SiC and the graphite substrate have favorable chemical compatibility. The SiC coating has dense appearance by naked eyes and at nano-scale, but has lots of voids at micro-scale. A loose SiC boundary with 1-3 μm in width is formed between two CVD layers. The element distribution of Si and C at the coating side within 10 μm range shows that its stoichiometric ratio is approaching to 1:1, which could be concluded as the transition layer of the SiC coating.

收稿日期: 2019-05-30; 修订日期: 2019-06-14

基金项目: 国防基础科研项目 (JCKY2017203C042); 国防科技创新特区项目 (18H86303ZT00501601); 西安航天复合材料研究所预先研究项目 (79999900049902)

作者简介: 朱阳 (1987—), 男, 陕西人, 博士研究生, 主要研究方向为超高温复合材料。

通讯作者: 崔红 (1968—), 女, 陕西人, 博士, 研究员, 主要研究方向为固体火箭发动机。

KEY WORDS: multi-layered SiC coating; interface; chemical vapor deposition; graphite paper

C/C 复合材料是一种理想的热结构材料,它具有密度低、热膨胀系数低、2000℃以上高温强度保持率高等特点,在热防护系统中具有无法替代的作用^[1]。用于固体火箭发动机核心烧蚀部位的 C/C 复合材料会考虑将其高温处理石墨化后使用^[2],但高温氧化这一问题限制了碳材料的应用,各国科研人员针对此开发了各种适用于石墨和 C/C 复合材料的陶瓷涂层^[3-5]。SiC 涂层作为一种有效的抗氧化环境涂层,在航空航天等领域得到广泛研究^[6]。特别是将 SiC 涂层材料应用于石墨、C/C 复合材料、碳纤维、C/SiC 复合材料等领域^[7-9]。在烧蚀环境下, SiC 会被氧化形成致密的 SiO₂ 膜,防止氧化气体扩散进入基体,引起结构件毁灭性失强^[10]。SiC 涂层可以以化学气相沉积(CVD)^[10-11]、先驱体转化(Precursor pyrolysis)^[12]、等离子喷涂(Plasma spraying)^[13]等方法制备,其中化学气相沉积法制备的涂层均匀致密,且具有良好的可设计性。以甲基三氯硅烷(CH₃SiCl₃, MTS)为硅源,经过 CVD 方法制备 SiC 涂层是应用该涂层较为成熟的方法^[14]。此外, SiC 涂层和石墨具有很好的化学相容性,两者热膨胀系数差距较小,使用 SiC 涂层可以有效改善石墨材料的耐磨性和抗氧化性^[15]。其中,反应条件中的化学计量比、反应温度、稀释气体、杂质气体引入等条件对反应的影响程度较大^[10,15-16]。

刘荣军等人^[16]的研究发现,在 1000~1300℃时, SiC 的化学气相沉积过程受动力学控制,反应温度越高,沉积速率越快,反应活化能为 114 kJ/mol。较高的反应温度会导致 SiC 结晶趋向完整,只有在 1150℃左右时,沉积 SiC 结构相对紧密。降低稀释气体流量,能获得更加平整致密的 SiC,并且所得涂层与基体间的结合程度更高^[10]。刘荣军研究认为,通过 CVD 在碳材料表面制备 SiC 有四个步骤:反应气体在石墨基体表面迁移扩散;石墨表面吸附反应气体;反应气体在石墨表面高温裂解;生成的气体向外扩散。因为 H₂ 浓度会影响反应进程,当 H₂ 浓度增加时,有利于 Si 的生成,这样容易导致晶粒粗大。反之,会生成不够致密的结构,且晶粒较小^[16]。

目前,针对 CVD SiC 涂层的反应机理、热防护应用部分研究较多,但沉积 SiC 涂层与基体界面特性,尤其是针对碳基体与涂层的界面过渡研究较少。单层 SiC 涂层的缺点是涂层在使用过程中不可避免地有裂纹生成^[17]。文中选取柔性石墨纸作为基体材料,采用 MTS 开展涂层界面实验,实验工艺简单,可重复性强,对工业应用 SiC 涂层有指导意义。

1 实验

1.1 材料制备

使用 2 mm 厚柔性石墨纸作为实验的碳基体材料,石墨纸的石墨化度≥99.9%。柔性石墨纸表面光滑平整,具有金属光泽,其表面 SEM 如图 1 所示。可见表面被压缩为平整的石墨片层结构,光洁度较好,无明显破坏裂纹或较高的突起部分。

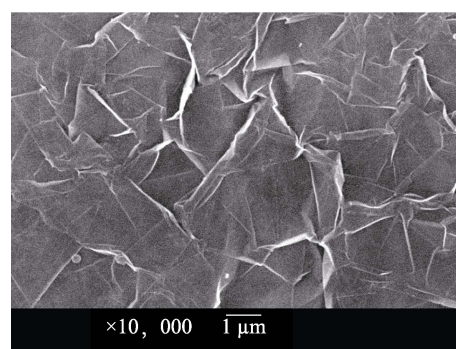


图1 石墨纸的表面 SEM

将天津市化学试剂供销公司出品的化学纯 MTS 作为 CVD 过程的 Si 源,用 H₂ 为载气,Ar 作为稀释气体,在感应高温炉中进行反应。反应温度控制在 1030~1070℃之间,CVD 设备持续抽真空,使产品反应区域真空度达到-0.096 MPa。当工艺温度稳定后开始供气,工艺时间到后停止供气,维持真空。炉体自由降温至炉温低于 70℃后,充入 99.9%的 N₂,打开设备,取出试样。在该实验中,单次 CVD 周期为 50 h,H₂ 与 Ar 流量比为 3:10,MTS 消耗量约为 80 g/h,重复以上工艺循环共沉积 5 次。

采用 MTS 进行反应,主要是利用其自身 C 与 Si 的化学计量比为 1:1,便于生成具有相同化学计量比的 SiC 涂层。MTS 反应速率便于控制,且裂解区间大,便于 SiC 涂层的形成^[18]。

1.2 CVD 设备

反应设备及物料输送如图 2 所示。H₂ 经管道流经存放 MTS 的储罐,并与 MTS 蒸汽混合,带出物料。气体进一步进入混合器,与 Ar 充分稀释混合,形成反应混合气。混合气从感应高温炉底部进入炉腔进行反应,未参与反应的气体和废气经设备顶部通过真空泵抽走。表面清洁的柔性石墨纸水平放置在 CVD 设备的均温区,以确保设备记录的温度真实反映试样实际温度。气体流量通过流量计控制,并按照工艺要求调节,MTS 的减少量通过电子秤实时记录。

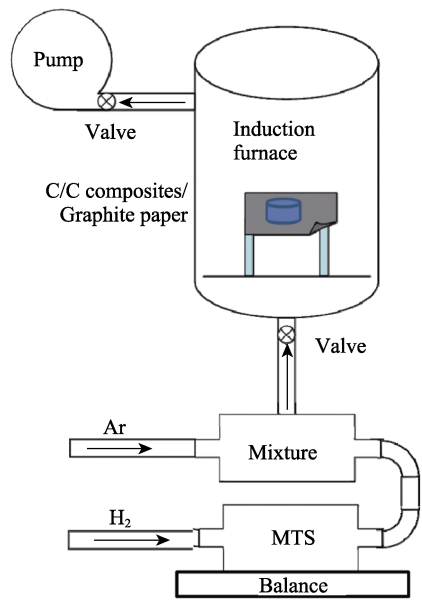


图 2 反应设备及物料输送示意

这种设备设置相对简单,便于小规模实验或者批量产品生产。应用该工艺的真空泵一侧应当具备酸性气体过滤装置,以便处理掉反应生成的腐蚀性 HCl 气体,延长真空泵的使用寿命。

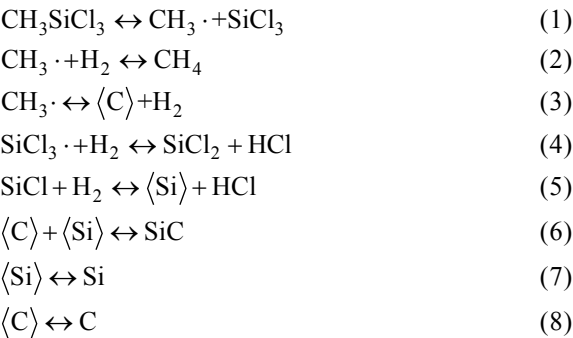
1.3 形貌表征

使用 JSM-6460LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察试样的微观结构和形貌,同时以能谱 (EDS) 分析试样不同部位的元素基本情况。考虑到 SiC 不能有效导电,会影响 SEM 图像效果,因此在具备涂层的试样表征前,对材料整体进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

高温环境下 MTS 分解, H₂ 在反应中参与反应,并影响反应进程。发生的主要反应过程为:



从参与工艺过程的化学反应式 (2)、(4)、(5) 可见, H₂ 参与了多步反应。反应的最终产物不仅有 SiC, 还有可能存在 Si 或 C 的单质。从式 (1) 和表 1 可见, 进行反应的关键是 MTS 分子中键能较小的 Si—C 键的断裂, 即其决定了 SiC 的沉积速率^[19]。结

合反应键能和式 (4)、(5) 可知, 增加 H₂ 有助于反应向右进行, 即促进 Si 的生成。黄浩等人的研究发现, H₂/CH₃SiCl₃ 的物质的量之比为 5 : 3 时最佳^[15]。另外, MTS 裂解的反应平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{HCl}]^3}{[\text{CH}_3\text{SiCl}_3]} = \frac{P_{\text{HCl}}^3}{P_{\text{CH}_3\text{SiCl}_3}}$$

(9)

式中: 平衡常数 K 为温度函数。在 K 值一定时, 减小体系压强, 反应向右进行, 环境负压对沉积反应有利^[20]。因此, 实验过程中要维持设备内负压, 及时排除反应过程中生成的 HCl 气体, 降低其浓度。

表 1 MTS 参与反应的相关键能

Bond	Si—C	O—H	Si—Cl	Si—O	H—O
Bong energy/ (kJ·mol ⁻¹)	314	337	466	452	458.8

2.2 形貌分析

CVD SiC 的表面 SEM 形貌如图 3 所示, 其中图 3a 为局部形貌, 图 3b、c、d 为表面 B 区域进行逐级放大的微观形貌。从图 3a 中可见, 沉积的 SiC 形成了一种较致密的物理结构, 未发现材料具有明显的裂纹, 但是在局部存在突起。选取 B 区域进行放大至 1000 倍 (见图 3b), 发现涂层最外层表面与较内侧区域的结构形貌存在明显差异。涂层最外层表面的 SiC 颗粒粒径达 10~15 μm, 而内部 SiC 粒径仅约为外侧的 1/5。这是由于沉积表面 MTS 蒸汽和 H₂ 浓度较大, 有利于粗大 Si 的形成, 因此涂层表面晶粒粗大, 增长迅速。继续选取图 3b 中的 C 区域放大至 3000 倍 (见图 3c), 发现微米级 SiC 颗粒的直径约 15 μm, 颗粒间结合紧密。同时发现 SiC 颗粒表观粗糙, 应当是由纳米量级的颗粒堆积组成。进一步选择区域 D 放大 (见图 3d), 可见微米级 SiC 颗粒表面存在大量 200~400 nm 的 SiC 颗粒。这些纳米级 SiC 颗粒堆积形成了微米级 SiC 颗粒, 进而微米级颗粒相互衔接, 形成表面致密的 SiC 涂层。这个发现与周乐平等的研究结果类似, 可见两级 SiC 颗粒结构^[21]。由于实验条件的区别, 该实验得到的 SiC 纳米颗粒粒径较文献中纳米 SiC 颗粒粒径大。

CVD SiC 的切面 SEM 形貌如图 4 所示, 在图 4a 中选择 B、C、D 三个区域进行放大分别为图 b、c、d。从图 4a 中可以清晰地分辨出整齐层状结构的 SiC 沉积层和片层状错乱排列的石墨基体。图 4b 是图 4a 中 B 区域沉积 SiC 的外表面纵切形貌, 可见图 3c 中微米级 SiC 颗粒的切面呈半椭球形。在沉积结构的两次沉积层间会形成明显的宽度约 1~3 μm 的间隙 (见图 4a 中 C 区域, 图 4c), 而在单层沉积 SiC 内部并没有这样的结构。这一点与闫志巧等人^[22]的研究结果不同, 分析本实验与文献实验的具体工艺过程, 发现文献单次沉积时间仅 6 h, 而本实验单次沉积时间达

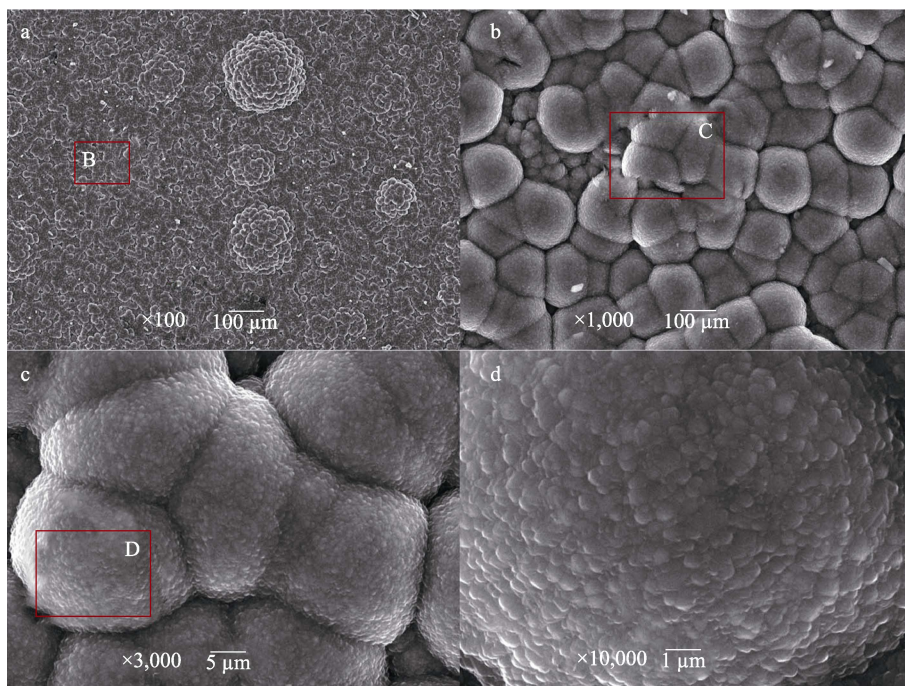


图3 CVD SiC 的表面 SEM 形貌

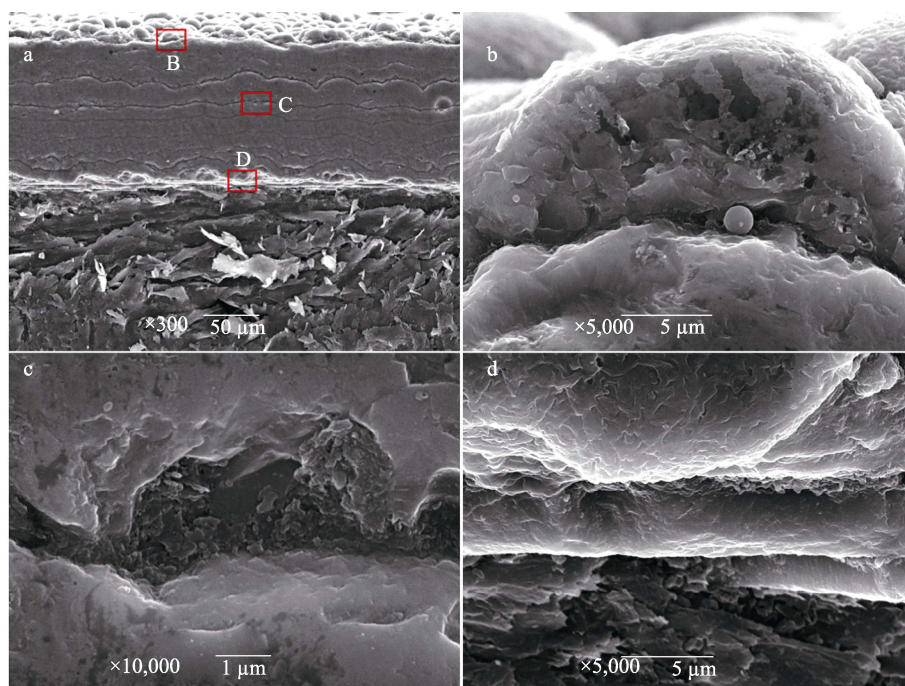


图4 以柔性石墨纸为基体的多层 CVD SiC 切面 SEM 形貌

50 h (经过 5 次沉积后, 涂层总厚度达 $120\ \mu\text{m}$)。文献中得到的 SiC 呈针状, 而本实验涂层 SiC 呈佛珠状。在 SiC 沉积层与石墨基体界面处, 存在一个相对明亮的区域 (图 4a 中 D 区域, 图 4d)。该区域结构与两侧的 CVD SiC 和石墨基体存在明显的差异。

2.3 元素分析

从石墨基体向 CVD SiC 一侧依次选取 6 个点, 通过 EDS 对沉积 SiC 涂层及其石墨基体的不同部位

进行元素分析, 实验结果如图 5 所示。从图 5a 可见, 选点 1 位于石墨基体中, 点 2 位于石墨基体靠近沉积 SiC 界面处, 点 3 为沉积 SiC 区域靠近石墨基体处, 点 4 为首个沉积周期的外表面区域, 点 5 为第 2 个沉积周期的外表面区域, 点 6 位于多次沉积的涂层中心区域。将 EDS 分析的元素原子比绘制成图 5b, 可见从点 1 到点 6, C 元素的占比逐渐减少, Si 元素占比逐渐增大, 远离石墨基体的 SiC 沉积区域中, C 与 Si 的原子分数比接近化学计量比 1:1。点 1 位于石

墨基体内部约 30 μm 处, EDS 显示存在少量 Si 元素, 这些 Si 是在 CVD 工艺后出现在石墨基体中的, 说明 Si 元素在工艺过程中可以进入石墨内部。位于界面的点 2 (石墨基体内) 和点 3 (首层 SiC 涂层内), C 的含量大于 Si。结合第 2.2 节的讨论, 判断为在沉积 SiC 与石墨基体的界面形成了一个明显区别于表层沉积 SiC 或石墨纸的致密结构。该结构可认为是 SiC 涂层过渡层, 这与黄浩等人研究结论相反^[15]。黄浩等人并未介绍其使用的是何种石墨, 并且仅从 SEM 图判断不存在过渡层。文中从 EDS 元素分析发现存在过渡层, 且过渡层的存在促进石墨基体与 CVD SiC 具有良好的化学和结构相容性。从 SEM 图可测量出, 在 SiC 涂层一侧距离石墨基体界面 10 μm 以上部分, Si 和 C 基本达到 1:1 的化学计量比, 可见其过渡界面厚度不超过这一数值。

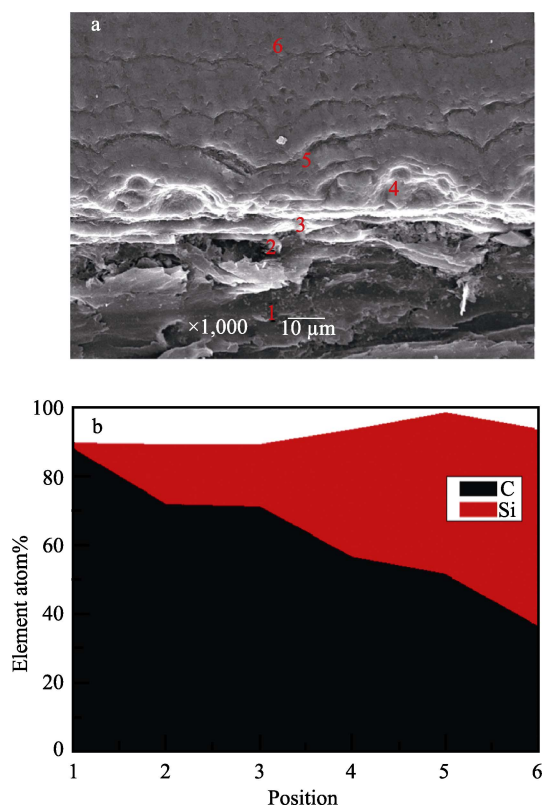


图 5 多层 CVD SiC 切面 EDS 元素分析

3 结论

1) 使用 MTS 为硅源, 以 H_2 为载气和反应气, Ar 为稀释气体, 气体流量比 3:5, 在 1030~1070 $^{\circ}\text{C}$ 真空环境的感应高温炉内可以有效得到 SiC 涂层。

2) 以该工艺得到的 CVD SiC 涂层表面结构致密, SiC 颗粒具有纳米与微米两级结构。

3) 以循环工艺周期制备的多层 SiC 涂层间致密不充分, 存在厚度 1~3 μm 的不致密 SiC 间隙。

4) 从石墨基体向 SiC 涂层一侧 Si 元素占比呈上升趋势, Si 元素在工艺过程中能进入石墨基体内部,

在距石墨基体表面 10 μm 处趋近于 1:1 的 SiC 化学计量比。这一过渡表明在柔性石墨纸基体与 SiC 涂层间存在一个元素含量梯度过渡层。

参考文献:

- [1] 付前刚, 张佳平, 李贺军. 抗烧蚀 C/C 复合材料研究进展[J]. 新型炭材料, 2015(2): 97-105.
- [2] 李崇俊, 崔红, 李瑞珍. 日本火箭发动机喷管用 C/C 复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(2): 13-17.
- [3] 薛朋飞, 刘津生, 孙建涛, 等. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}/(\text{C}/\text{C})$ 复合涂层材料的微观结构与静态氧化特性[J/OL]. 复合材料学报: 1-6 [2019-05-29]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190402.001>.
- [4] 杨冬虎, 郭嘉仪, 柳彦博, 等. HPPS 制备 SiC 陶瓷涂层组织特征及抗烧蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(1): 329-334.
- [5] 曲栋, 倪立勇, 卢鹤, 等. Zr-Mo-Si-C 四元复合涂层抗氧化烧蚀性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 130-136.
- [6] 梅宗书, 石成英, 吴婉娥. C/C 复合材料抗氧化性能研究进展[J]. 固体火箭技术, 2017, 40(6): 758-764.
- [7] 韩伟, 刘敏, 邓春明, 等. C/C 复合材料高温抗烧蚀涂层的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(3): 163-167.
- [8] 黄剑锋, 李贺军, 熊信柏, 等. 炭/炭复合材料高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 新型炭材料, 2005(4): 373-379.
- [9] 张鹏, 朱强, 秦鹤勇, 等. 航空发动机用耐高温材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 27-31.
- [10] 王玲玲, 张玲, 嵇阿琳, 等. CVD-SiC 涂层的 C/C-SiC 复合材料的抗烧蚀性能[J]. 宇航材料工艺, 2013(2): 78-82.
- [11] 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(1): 153-158.
- [12] 李春华, 黄可龙, 李效东, 等. 聚碳硅烷先驱体转化法制备 SiC 涂层研究[J]. 材料科学与工艺, 2005(2): 222-224.
- [13] 王佳文, 刘敏, 邓春明, 等. 等离子喷涂制备 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合涂层及其静态烧蚀性能[J]. 装备环境工程, 2016, 13(3): 43-47.
- [14] 陈明伟, 邱海鹏, 焦健, 等. SiC 热防护涂层制备工艺研究[J]. 航空制造技术, 2014(15): 90-92.
- [15] 黄浩, 陈大明, 全建峰, 等. 石墨表面 CVD SiC 涂层微观结构研究[J]. 航空材料学报, 2008, 28(2): 50-54.
- [16] 刘荣军, 张长瑞, 周新贵, 等. 低温化学气相沉积 SiC 涂层沉积机理及微观结构[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(1): 15-19.
- [17] 祝俊良, 史小红, 陈梓山, 等. C/C 复合材料 SiC 涂层裂纹形貌及分布的研究[J]. 稀有金属, 2012, 36(3): 423-427.
- [18] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 等. CVD 法制备 SiC 先进陶瓷材料研究进展[J]. 材料工程, 2002(7): 46-48.
- [19] 焦桓, 周万城, 李翔. CVD 法水蒸气条件下制备 SiC 块体[J]. 材料工程, 2000(12): 12-14.
- [20] 刘晓阳, 张长瑞, 周新贵. CVD SiC 涂层的致密化工艺研究[J]. 新技术新工艺, 2002(12): 38-40.
- [21] 周乐平, 张明瑜, 黄启忠. 沉积条件对 CVD 法 SiC 涂层形貌和组成成分的影响[J]. 炭素技术, 2010, 29(5): 1-4.
- [22] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等. C/SiC 复合材料表面化学气相沉积 SiC 涂层及其抗氧化性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(8): 1098-1108.