

化学气相沉积工艺制备 SiC 涂层

刘荣军 周新贵 张长瑞 曹英斌

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室 长沙 410073)

文 摘 利用化学气相沉积工艺制备了 SiC 涂层,对涂层进行了 SEM 及 XRD 分析。考察了温度、载气和稀释气体对涂层微观结构的影响;对不同基体进行了对照试验。在 1 100 ~ 1 300 沉积时,随着温度的升高, SiC 涂层沉积速度加快, SiC 颗粒变大,同时颗粒间的孔隙也变大,涂层的致密度降低; Ar 流量相对小时,制备的涂层致密、光滑。以 SiC_p/SiC 作基体时,涂层和基体结合得很牢固, SiC 颗粒会向基体中渗透,从而增强了涂层和基体之间的结合力。

关键词 化学气相沉积, SiC 涂层

SiC Coatings Prepared by Chemical Vapor Deposition

Liu Rongjun Zhou Xingui Zhang Changrui Cao Yingbin

(Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology Changsha 410073)

Abstract SEM and XRD are used to determine microstructure and crystallographic-form of SiC coatings by CVD. Effect of temperature, carrying gas and diluent gas on the microstructure of SiC coatings are reported. SiC_p/SiC and graphite matrix are applied in the experiments. With increase of temperature between 1 100 ~ 1 300, deposition rate and SiC particle size increase rapidly and density of the SiC coatings will reduce. A dense and smooth coating will be obtained at relative low Ar rate of flow. The SiC coatings with SiC_p/SiC matrix will be bonded strongly if SiC_p/SiC matrix is used because SiC particles may permeate the matrix to make the interface tight and strong.

Key words Chemical vapor deposition, SiC coating

1 前言

SiC 陶瓷材料具有许多优异的物理化学性能如高比强度、高比模量、密度低、硬度高、高热导率、低的线膨胀系数 (CTE)、耐腐蚀、抗氧化等,因而在高温结构材料中倍受青睐。化学气相沉积 (CVD) 工艺制备的 SiC 涂层具有很高的致密度和纯度、抛光精度高 (< 0.3 nm)、对不同波长的光都具有很好的反射效果,因而是新型轻质卫星反射镜的首选材料,美国、法国、德国、日本等发达国家报道的 SiC 轻型卫星反射镜表面都采用了 CVD SiC 涂层^[1~5];另外, CVD SiC 涂层具有优异的抗氧化、抗烧蚀、耐熔融盐

侵蚀的特性,所以目前也是碳纤维增强陶瓷基复合材料抗氧化涂层的最佳候选材料^[6]。

本文在负压条件下利用 CVD 技术在 SiC_p/SiC 和石墨基体上制备了致密的 SiC 涂层,利用 SEM、XRD 分析了涂层的显微结构及晶型;考察了温度、载气和稀释气体流量对 SiC 涂层的组成及显微结构的影响,对两种基体的沉积结果进行对比。

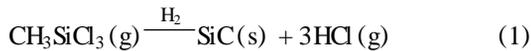
2 实验过程

2.1 工艺条件

三氯甲基硅烷 (MTS) 是 CVD SiC 最常用原料^[7,8],常用 Ar、H₂ 作为稀释气体,反应如下:

收稿日期:2002-03-05;修回日期:2002-07-16

刘荣军,1978 年出生,博士研究生,主要从事 CVD 工艺制备陶瓷涂层及陶瓷基复合材料的研究工作



MTS 作原料的优点是其分子中 Si/C 为 1/1, 可分解成化学计量的 SiC, 因而可制备出高纯 SiC, 而且 MTS 沉积的温区特别宽, 在 900 ~ 1600 均可发生沉积。工艺条件为: 温度 1100 ~ 1300、 H_2 流量 200 mL/min ~ 600 mL/min、Ar 流量 100 mL/min ~ 600 mL/min; 炉压 2 kPa ~ 10 kPa、沉积时间 16 h ~ 50 h。

2.2 分析测试

用 JSM-5600LV 型 SEM 观察涂层的微观结构 (实验电压 20 kV); 用 SIEMENS D500 型 XRD 测定涂层的晶型 ($\text{Cu K} = 0.5406 \text{ nm}$)。

3 结果与讨论

3.1 温度的影响

温度是 CVD SiC 工艺最重要的参数, 虽然热力学分析结果表明在 900 ~ 1600 期间 MTS 均可以分解生成 SiC, 然而, 不同的沉积温度对涂层的显微结构及化学组成有着直接的影响。图 1、图 2 分别为 1100 和 1200 条件下沉积的 SiC 涂层的显微照片, 除温度不同外, 其它的工艺条件都相同。对比可见, 1200 沉积的 SiC 涂层团聚颗粒比较大, 这是因为温度高时, 反应分子扩散与分解的速度都大大提高了, 因而单位时间内生成的 SiC 颗粒也较多, 颗粒团聚的概率增大, 所以粒径也就变大了。

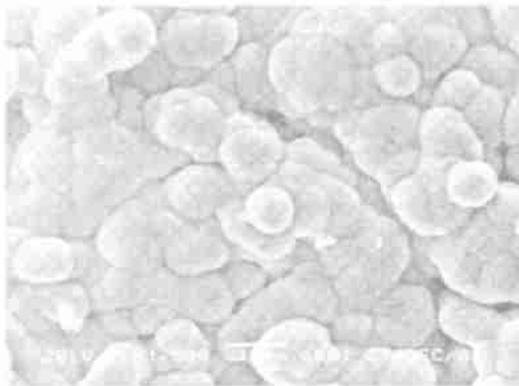


图 1 温度为 1100 时沉积的 SiC SEM 照片 1500 ×

Fig. 1 SEM picture of SiC coating at 1100

随着沉积温度的升高, SiC 颗粒形核的速度加快, 粒子迁移的能力也增强, 高温时由于沉积颗粒很大, 颗粒之间的孔隙也很大, 必然导致涂层致密度不够, 对比可见: 1100 沉积时涂层整体致密度提高

了, 涂层表面非常平整。

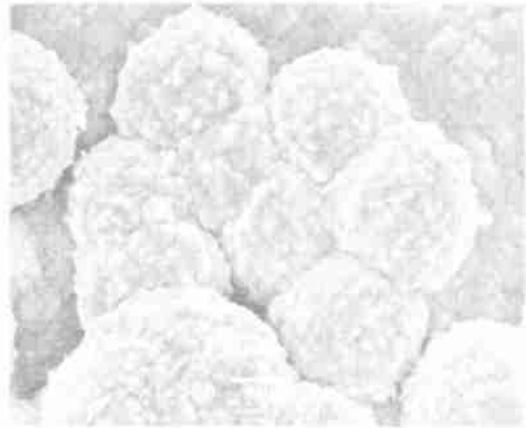
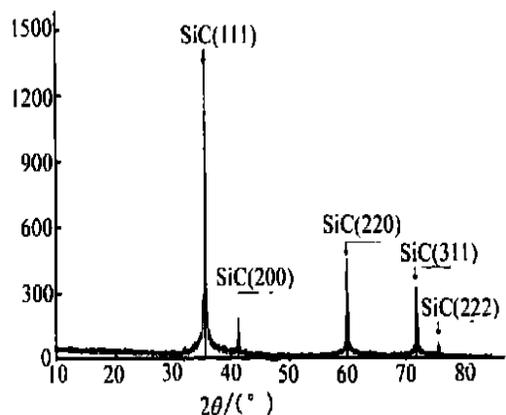


图 2 温度为 1200 时沉积的 SiC SEM 照片 1500 ×

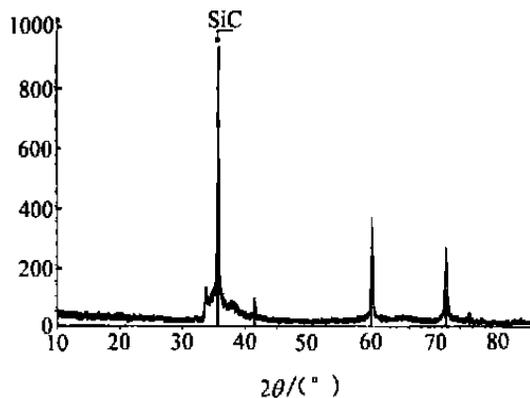
Fig. 2 SEM picture of SiC coating at 1200

3.2 载气及稀释气体流量的影响

MTS 的反应动力学很复杂, 一般认为, 温度高于 1100, 主要是扩散控制; 低于 1100 由化学反应控制。对整个平衡体系来说, H_2 和 HCl 是最主要的成分; 通过改变 H_2 、Ar 的相对流量, 考察涂层的沉积效果。结果表明: 在 1100 ~ 1200 沉积时, 不管 H_2 、Ar 的相对流量如何改变, 沉积产物都是 β -SiC; 然而, 当 H_2 流量不变, 加大 Ar 的流量时, 沉积的涂层表面比较粗糙; 而当 Ar 流量很小时, 沉积的 SiC 涂层比较光滑致密。XRD 分析表明 (图 3): 当 Ar 流量很大时, β -SiC 的 (220) 面衍射峰强度增大, (110) 面衍射峰强度相对减小; 当 Ar 流量很小时, (110) 面的衍射峰很强, (220) 面的衍射峰强度相对很小。因为 (111) 面是紧密堆积面; 所以 Ar 相对流量很小时, 沉积的涂层要光滑、致密。



(a) $\text{H}_2 = 400 \text{ mL/min}$, $\text{Ar} = 200 \text{ mL/min}$



(b) $H_2 = 400 \text{ mL/min}$, $Ar = 400 \text{ mL/min}$

图3 SiC涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of SiC coatings

3.3 不同基体沉积结果对照

对于石墨和 SiC_p/SiC 两种基体, CVD SiC 涂层与 SiC_p/SiC 基体结合得较石墨基体牢固。因为先驱体浸渍—裂解转化制备的 SiC_p/SiC 基体存在小的孔洞, 所以在化学气相沉积过程中, SiC 颗粒会渗透到基体的孔洞中去, 这样涂层和基体之间有一个过渡层, 所以涂层和基体结合得较牢固; 再者石墨基体和 SiC 涂层的线膨胀系数差异相对较大, 而 SiC_p/SiC 基体和 SiC 涂层的线膨胀系数差异相对较小。所以在 SiC_p/SiC 基体上制备 SiC 涂层的性能要优于石墨基体。

4 结论

(1) 在 1 100 ~ 1 300 进行沉积时, 随着温度的提高, SiC 涂层沉积速度增大, SiC 颗粒变大, 同时颗粒间的孔隙也变大, 涂层的致密度降低。

(2) Ar 流量相对小时, 制备的涂层致密、光滑, SiC 涂层的晶面以 (111) 面为主。

(3) 以 SiC_p/SiC 作基体时, 涂层和基体结合得很牢固, SiC 颗粒会向基体中渗透, 从而增强了涂层和基体之间的结合力。

参考文献

- 1 马文礼, 沈忙作. 碳化硅轻型反射镜技术. 光学精密工程, 1999; 7(2): 8 ~ 12
- 2 Frédéric SAFA. Silicon carbide technology for submillimetre space based telescopes. In: 48th international astronomical congress, Turin, 1997: 1 ~ 10
- 3 Harnisch B, Kunkel B. Ultra-lightweight C/SiC mirrors and structures. Esa bulletin 95, 1998
- 4 Fortini, Arthurj. Open-cell silicon foam for ultra-lightweight mirrors. In: Proceedings of SPIE the international society for optical engineering, 1999: 440 ~ 446
- 5 Hotate et al. Mirrors for SOR. US Pat. 1995, 5 448 418
- 6 Weswood M E, Webster J D. Review oxidation protection for carbon fiber composites. Journal of Materials Science, 1996; 31: 1 389 ~ 1 397
- 7 Stinton D P. Advanced ceramics by chemical vapor deposition techniques. American Ceramic Society Bulletin, 1988; 67(2): 350 ~ 355
- 8 Byung Jin Chol. Growth of silicon carbide by chemical vapor deposition. Journal of Materials Science Letters, 1991; 10: 860 ~ 862

(编辑 任涛)

(上接第 41 页)

Am. Ceram. Soc., 1994; 77(12): 3 284 ~ 3 286

4 Lamouroux F, Bourrat X, Naslain R. Structure/oxidation behavior relationship in the carboaceous constituents of 2D-C/p_rC/SiC composites. Carbon, 1993; 31(8): 1 273

5 Boccaccini A R, Pearce D H et al. Investigation of cyclic thermal shock behavior of fiber-reinforced glass matrix composites using non-destructive forced resonance technique. Materials Science and Technology, 1997; 13(10): 852 ~ 858

6 Karandikar P G, Chou Tsur-Wei. Damage development and

modulus reduction in Nicalon-Calcium Aluminosilicate composites under static fatigue and cyclic fatigue. J. Am. Ceram. Soc., 1993; 76(7): 1 720 ~ 1 728

7 Chen X Fu, Chung D D L. ACI Mater. J., 1997; 94(2): 147 ~ 155

8 Chen P, Chung D D L. J. Electron. Mater., 1995; 24(1): 47 ~ 51

(编辑 任涛)