

文章编号: 1671-6833(2021)06-0074-06

# 沉积条件对 CVD-SiC 涂层组织形貌和抗氧化性能的影响

孙佳庆<sup>1</sup>, 李江涛<sup>2</sup>, 郭春文<sup>1</sup>, 范宇恒<sup>1</sup>, 张东生<sup>2</sup>, 赵红亮<sup>1</sup>

(1. 郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 巩义市泛锐熠辉复合材料有限公司, 河南 巩义 451200)

**摘 要:** 采用化学气相沉积法在高纯石墨基体表面制备了碳化硅(SiC)涂层, 研究了基体位置和沉积压力对涂层组织形貌和抗氧化性能的影响。结果表明: 随着基体与布气盘的距离增大, 晶粒<111>生长方向的择优性先增强后减弱, 其晶粒的砂砾状生长特征也呈现先增强后减弱的变化规律; 当基体与布气盘的距离较小时涂层易出现气孔, 随着距离增大, 气孔逐渐消失, 涂层抗氧化性能升高, 而随着距离的进一步增大, 开始出现分界现象, 造成涂层抗氧化性能下降。随着沉积压力增大, 晶粒<111>生长方向的择优性被弱化, 晶粒的砂砾状特征也随之减弱; 当沉积压力为 2 kPa 时, 涂层无明显缺陷, 其抗氧化性能较好; 而当沉积压力增大到 5 kPa 和 20 kPa 时, 涂层分别出现了分界和分层缺陷, 导致其抗氧化性能下降。基体位置为 450 mm、沉积压力为 2 kPa 时能够制备出组织致密、与基体结合较好、抗氧化性能较优的 SiC 涂层。

**关键词:** 化学气相沉积; SiC 涂层; 基体位置; 沉积压力; 组织形貌; 抗氧化性

**中图分类号:** TQ127.1 **文献标志码:** A **doi:** 10.13705/j.issn.1671-6833.2021.04.025

## 0 引言

石墨基座作为 MOCVD 设备关键零部件, 在服役过程中会因高温氧化、腐蚀掉粉而失效, 同时掉落的粉体也会对芯片造成污染。表面涂层技术是解决该问题的有效手段。SiC 因其良好的热力学稳定性、优异的导热性、高的电子迁移率、抗氧化、耐腐蚀等一系列优异性能<sup>[1-2]</sup>, 成为石墨基座表面用防护涂层的理想材料。

目前, 碳化硅涂层制备方法<sup>[3-5]</sup>主要有包埋(PC)、溶胶-凝胶(SG)、化学气相沉积(CVD)等。在这些方法中, 化学气相沉积法制备碳化硅涂层最常见, 因为该方法可在相对较低的温度下进行, 并且制备的涂层均匀性好、纯度高<sup>[6]</sup>。通过化学气相沉积法制备碳化硅涂层已被广泛研究, 尤其是针对单层、多层、复合 SiC 涂层在不同温度下的氧化行为以及涂层对基体的保护机理<sup>[7-9]</sup>方面的研究较多。此外, 相关研究表明, 基体位置和沉积压力对 CVD-SiC 涂层沉积速率和组织结构有着显著影响<sup>[10-12]</sup>。然而, 关于基体位置和沉积压力对 CVD-SiC 涂层抗氧化性能影响的研究却相对

较少。

为了更好地理解基体位置和沉积压力对 SiC 涂层抗氧化性能的影响, 还需从二者对涂层组织形貌的影响着手研究。基于上述考虑, 本文采用化学气相沉积法在高纯石墨基体表面制备 SiC 涂层, 研究分析基体位置(基体在反应室中与布气盘的距离)和沉积压力对 SiC 涂层组织形貌和抗氧化性能的影响。

## 1 实验部分

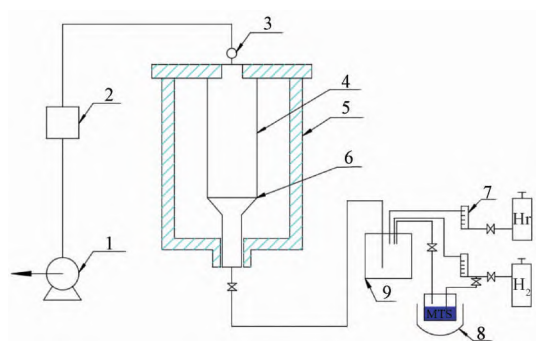
### 1.1 涂层制备

实验所用化学气相沉积炉为经过改造的热壁均温立式反应炉, 主要由原料供给系统、反应室系统以及尾气处理系统组成, 如图 1 所示。由于甲基三氯硅烷( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , MTS)中 Si 和 C 的原子比为 1:1, 易制备出高纯碳化硅<sup>[13]</sup>, 因此选用 MTS 为反应原料。CVD 过程中, MTS 保持在恒定温度, 并通过鼓泡氢气的方式将其带到反应室中。氢气还被用作稀释气体以减慢反应速度, 氢气的流量通过电子质量流量计来控制。

收稿日期: 2021-01-05; 修订日期: 2021-03-20

基金项目: 河南省国防科技工业关键核心“卡脖子”问题攻关项目

通信作者: 赵红亮(1972—), 男, 河南周口人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事新型铝、镁合金的研究, E-mail: zhlwkr@zzu.edu.cn。



1.真空泵; 2.过滤罐; 3.压力计; 4.反应室; 5.保温壁;  
6.布气盘; 7.质量流量计; 8.恒温装置; 9.混气罐。

图1 设备示意图

Figure 1 Schematic illustration of the equipment

基体为商用高纯石墨片 (25 mm×10 mm)。实验前先将基体放入酒精中进行超声波处理 10 min,然后用去离子水冲洗 10 min,最后放入烘箱在 110 ℃ 恒温条件下烘干 30 min。沉积过程中,基体被碳绳捆绑悬挂在反应室的恒温区中,在沉积压力为 2 kPa 条件下使其位于距布气盘不同高度(50、250、450、650、850 mm)的 5 个位置来探究基体位置对涂层生长过程的影响,如图 2 所示。悬挂基体的目的是使其周围的气流均匀分布,从而能够制备出厚度更加均匀的涂层。

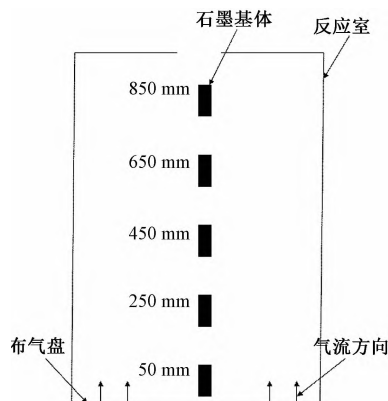


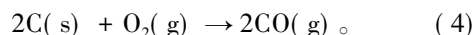
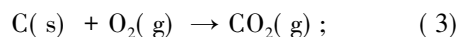
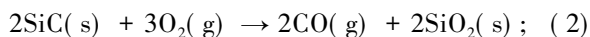
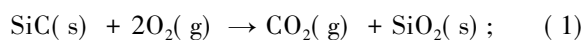
图2 基体的悬挂方式

Figure 2 Suspension of the substrates

沉积实验在高真空的低压反应室中进行,通过节流阀来控制炉内压力的大小,炉内压力则由可变电容式传感器在出气口处完成测量。沉积温度为 1 150 ℃,通过设置 3 组不同的沉积压力(2、5、20 kPa)来探究沉积压力对涂层的影响。具体的沉积工艺参数见表 1。

## 1.2 抗氧化性能测试

设置炉内测试温度为 1 000 ℃,将不同参数条件下制备的试样放到空气气氛炉中保温 1 h 来研究 SiC 涂层的抗氧化性能。在氧化过程中可能发生的反应如下<sup>[14-15]</sup>:



其中,式(1)、(2)表示 SiC 涂层的氧化,式(3)、(4)表示石墨的氧化。显然,SiC 涂层的氧化是增重过程,在氧化过程中涂层表面会生成玻璃态 SiO<sub>2</sub>,能有效阻止氧气扩散到石墨基体表面,减少氧气对石墨基体的侵蚀;而石墨的氧化是失重过程。在每个热循环之后对试样进行称重,并通过式(5)计算试样氧化前后的质量变化:

$$\Delta W = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%. \quad (5)$$

式中: $m_0$  是试样原始质量; $m_1$  是在不同加热时间后试样的质量。当  $\Delta W > 0$  时为失重, $\Delta W < 0$  时为增重。

表1 SiC 涂层的沉积工艺参数

Table 1 Deposition process parameters of SiC coating

工艺参数	数值
沉积温度/℃	1 150
MTS 流量/(g·h <sup>-1</sup> )	440
H <sub>2</sub> 与 MTS 摩尔比	15
沉积时间/h	3
基体与布气盘的距离/mm	50、250、450、650、850
沉积压力/kPa	2、5、20

## 1.3 分析检测

分别使用精密电子天平测量沉积前后和氧化前后的试样质量变化;X 射线衍射仪(XRD,日本理学 smartlab 9 kW 型)分析涂层的物相成分和晶体结构;场发射扫描电子显微镜(FESEM, Quanta FEG 250 型)观察涂层的表面和断面微观形貌,并利用辅助软件 Image J 测量涂层厚度。

## 2 分析与讨论

### 2.1 基体位置对 SiC 涂层组织形貌及抗氧化性能的影响

图 3 为不同基体位置时 SiC 涂层表面形貌的 SEM 图。可以发现,当基体与布气盘的距离为 50、250、450、650 mm 时,SiC 涂层呈现紧密有序堆积的菜花状形貌,且由细小的砂砾状晶粒组成;而当距离为 850 mm 时,表面的菜花状形貌较为平缓光滑,晶粒的砂砾状生长特征不明显。

为了阐明涂层晶粒形貌随基体位置的变化,获取了不同基体位置时 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱,如图 4 所示。可以发现,在  $2\theta$  为 26.3°、

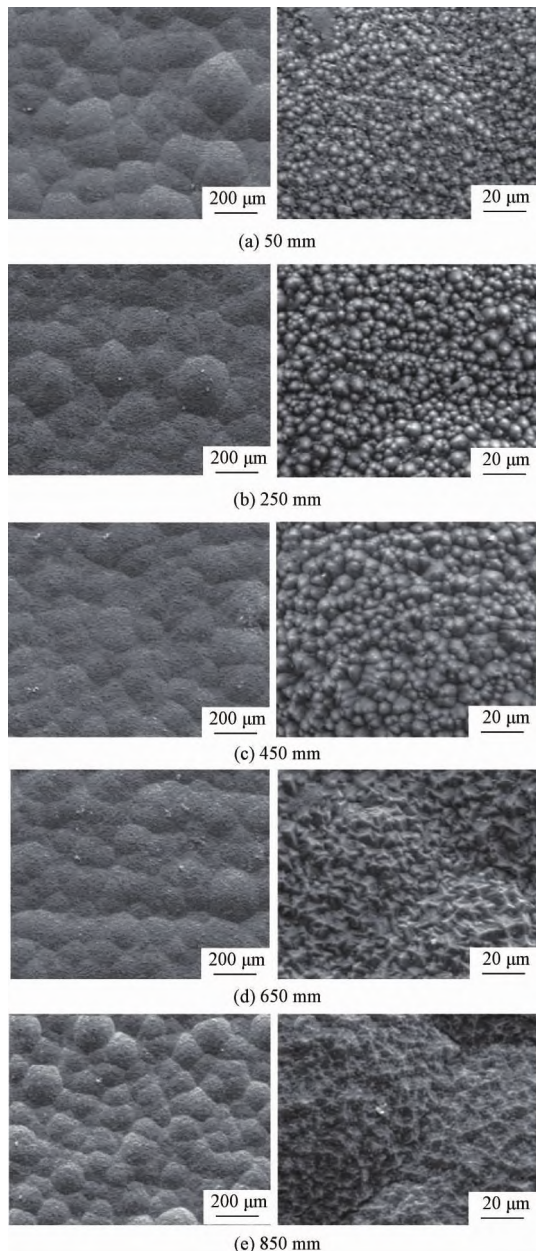


图3 不同基体位置时 SiC 涂层的表面形貌

Figure 3 Surface morphologies of SiC coatings prepared at different substrate positions

35.7°、60.0°、71.5°、75.7°处出现了衍射峰,分别对应 C 的(002)晶面和  $\beta$ -SiC 的(111)、(220)、(311)、(222)晶面,其中  $2\theta = 35.7^\circ$  的衍射峰最强,说明  $\beta$ -SiC 沿(111)晶面择优生长。该现象符合 Kajikawa 等<sup>[16]</sup>提出的预测 CVD 过程中择优取向生长的模型,该模型假设 CVD 反应过程中前驱体和中间产物的扩散和迁移满足 Langmuir 吸附规律,并最终推导出生长速率  $R_{\text{dep}}$  为

$$R_{\text{dep}} = k_r N_{\text{hkl}} V_0 \quad (6)$$

式中:  $k_r$  为表面反应速率系数;  $N_{\text{hkl}}$  为(hkl)晶面上原子排列的密度(即 Si-C 原子对的密度);  $V_0$  为 SiC 的摩尔体积。由式(6)可知,  $R_{\text{dep}}$  和  $N_{\text{hkl}}$  成正

比,此时有利于沿着最密排晶面生长。而  $\beta$ -SiC 为四面体结构,(111)晶面为原子最密排晶面。因此,在本实验条件下,(111)晶面为生长速率最快的晶面,从而形成<111>择优取向。随着基体与布气盘的距离增大,(111)晶面的衍射峰强度先增强,而后减弱。当基体位置为 850 mm 时,(111)晶面的衍射峰强度极弱,意味着晶粒<111>生长方向的择优性被严重弱化,因此,基体位置为 850 mm 时晶粒的砂砾状生长特征不明显。

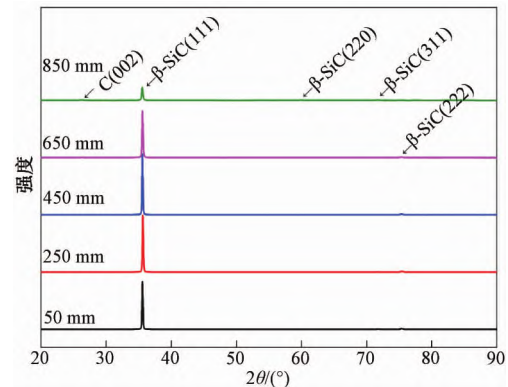


图4 不同基体位置时 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱

Figure 4 XRD diffraction patterns of SiC coatings prepared at different substrate positions

不同基体位置时 SiC 涂层试样的等温氧化曲线如图 5 所示。随着氧化时间增加,试样出现氧化失重现象,且失重比随着时间增加而增大。氧化失重现象是由于在 1 000 °C 时只有少量的 SiC 被氧化,涂层表面不能生成足够多的玻璃态  $\text{SiO}_2$ ,从而无法有效密封热循环过程中涂层产生的细小裂纹,氧气通过裂纹扩散到石墨基体表面使其氧化。石墨基体氧化失重比 SiC 氧化增重更明显,因此氧化曲线呈现为失重的结果。随着基体与布气盘的距离增大, SiC 涂层的抗氧化性能

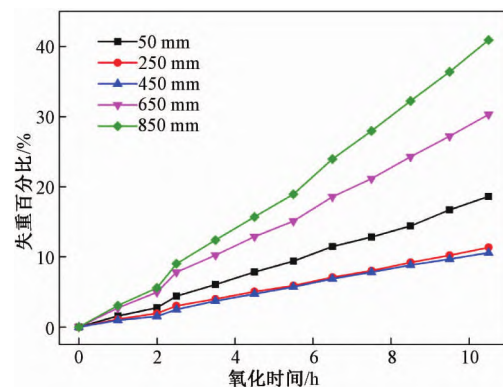


图5 不同基体位置时 SiC 涂层试样的等温氧化曲线

Figure 5 Isothermal oxidation curve of SiC coated samples prepared at different substrate positions



先升后降。

涂层抗氧化性能随基体位置的变化规律可由涂层缺陷的形成来解释,如图6所示。当基体与布气盘距离为50 mm时,涂层存在气孔,孔洞为氧气侵蚀基体提供了扩散通道,导致涂层对基体的抗氧化保护作用减小;当距离增加到250 mm和450 mm时,涂层无明显缺陷,试样氧化失重速度较慢,抗氧化性能较好;当距离增加到650 mm时,涂层与基体结合较差,呈现为分界的缺陷,氧气对基体的侵蚀急剧加快,试样抗氧化性能也变得较差;当距离进一步增加到850 mm时,图4中C(002)衍射峰的出现表明涂层富碳,因此除了涂层与基体之间的分界之外,富碳同样会使其抗氧化性能下降<sup>[17-18]</sup>,导致850 mm时试样的抗氧化性能极差。

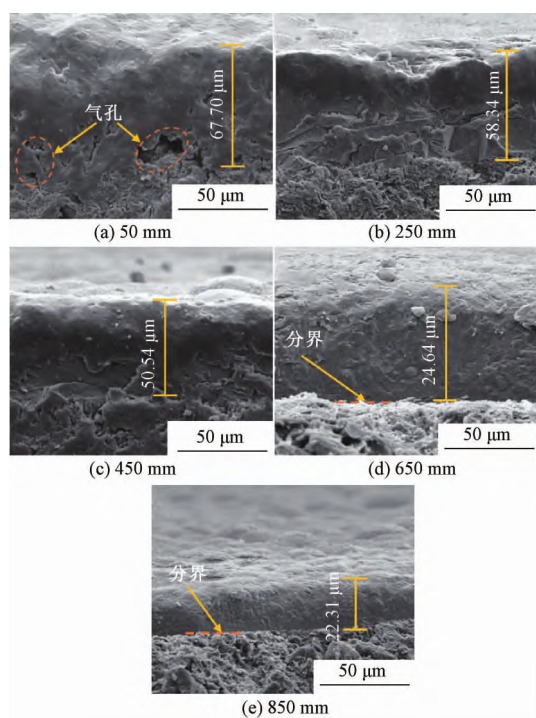


图6 不同基体位置时 SiC 涂层的断面形貌

Figure 6 Cross-sectional morphologies of SiC coatings prepared at different substrate positions

## 2.2 沉积压力对 SiC 涂层组织形貌和抗氧化性能的影响

由上述结果可知,基体与布气盘距离为250 mm和450 mm时可制备出无明显缺陷且抗氧化性能较好的 SiC 涂层,因此,可选择450 mm来研究沉积压力对 SiC 涂层组织形貌和抗氧化性能的影响。图7为不同沉积压力时 SiC 涂层的表面形貌 SEM 图。可以看出,沉积压力为2 kPa和5 kPa时 SiC 涂层均由紧密有序堆积的菜花状形貌构成,其晶粒呈现砂砾状,而20 kPa时菜花状形貌

的表面较为平缓光滑,晶粒的砂砾状生长特征不明显。

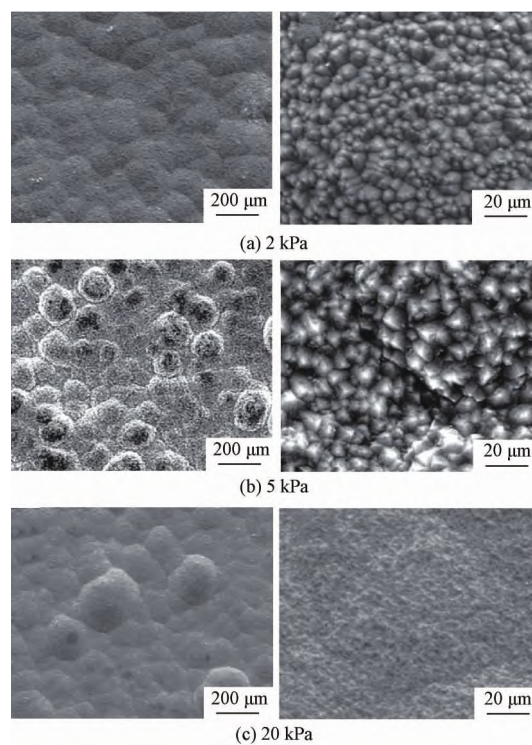


图7 不同沉积压力时 SiC 涂层的表面形貌

Figure 7 Surface morphologies of SiC coatings prepared at different pressures

为了阐明涂层晶粒形貌随沉积压力的变化,获取了不同沉积压力时 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱,如图8所示。结果表明,在 $2\theta = 35.7^\circ$ 处出现了较强的衍射峰,对应 $\beta$ -SiC的(111)晶面,说明 $\beta$ -SiC沿 $\langle 111 \rangle$ 晶向择优生长。并且,随着沉积压力增大,(111)晶面的衍射峰强度逐渐减弱,导致晶粒 $\langle 111 \rangle$ 生长方向的择优性被弱化。当沉积压力为20 kPa时,(111)晶面的衍射峰强度很小,因此其晶粒砂砾状生长特征极不明显。

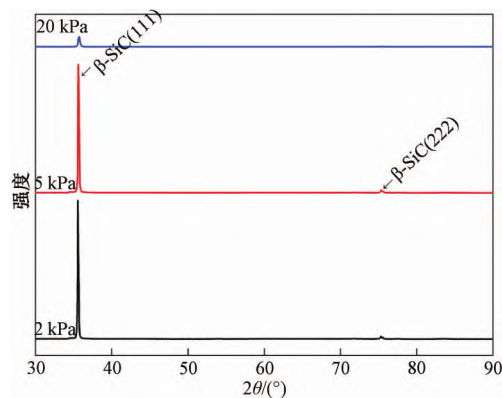


图8 不同沉积压力下 SiC 涂层的 XRD 衍射图谱

Figure 8 XRD diffraction patterns of SiC coatings prepared at different pressures

不同沉积压力时 SiC 涂层试样的等温氧化曲线如图 9 所示,氧化失重的原因与图 5 相同。沉积压力为 2 kPa 时, SiC 涂层表现较好的抗氧化性能,而沉积压力为 5 kPa 时涂层抗氧化性能很差。涂层抗氧化性能随沉积压力的变化也可由涂层缺陷的形成来解释,如图 10 所示。当沉积压力为 2 kPa 时,涂层无明显缺陷,涂层对基体能起到较好的保护作用;当沉积压力为 5 kPa 时,涂层与基体结合较差,出现明显的分界现象,涂层对基体保护作用很弱,因此其抗氧化性能很差;而当沉积压力为 20 kPa 时,涂层与基体结合较好,因此基体被氧化的程度较小,但此时涂层出现了分层现象,层与层之间的间隙成为氧气扩散的通道,此时涂层的抗氧化性能要低于 2 kPa 时的抗氧化性能。

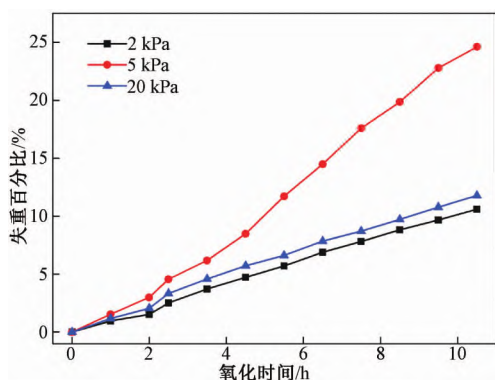


图 9 不同沉积压力时 SiC 涂层试样的等温氧化曲线  
Figure 9 Isothermal oxidation curve of SiC coated samples prepared at different pressures

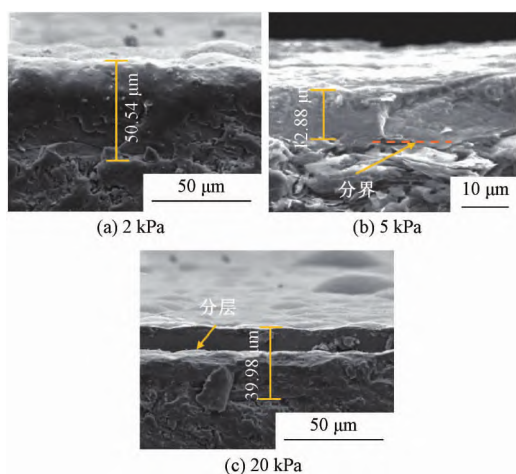


图 10 不同沉积压力时 SiC 涂层的断面形貌  
Figure 10 Cross-section morphologies of SiC coatings prepared at different pressures

### 3 结论

通过化学气相沉积法在高纯石墨基体表面制

备 SiC 涂层,研究了基体位置和沉积压力对涂层组织形貌及抗氧化性能的影响,以期制备出与基体结合性好、抗氧化性能好的 SiC 涂层,为其在石墨基座表面的应用提供理论指导和技术支持。主要结论如下:

(1) SiC 晶粒的砂砾状生长特征与其<111>生长方向的择优性密切相关,随着基体与布气盘的距离增大,晶粒<111>生长方向的择优性先增强而后减弱,其晶粒的砂砾状生长特征也呈现先增强后减弱的变化规律;而随着沉积压力增大,晶粒<111>生长方向的择优性被弱化,其砂砾状生长特征也随之减弱。

(2) 当基体距布气盘较近时涂层易出现气孔,随着距离增大气孔逐渐消失,涂层抗氧化性能升高,而随着距离的进一步增大开始出现分界现象,涂层抗氧化性能下降;当沉积压力较小时,涂层无明显缺陷,其抗氧化性能较好,随着沉积压力增大至 5 kPa 和 20 kPa 时,涂层分别出现分界和分层现象,其抗氧化性能下降。

(3) 基体位置为 450 mm 和沉积压力为 2 kPa 时能够制备出组织致密、与基体结合较好和抗氧化性能较为优异的 SiC 涂层。

### 参考文献:

- [1] 周建光.C/C 复合材料抗氧化 SiC 涂层的制备与评价[D].大连:大连理工大学,2019.
- [2] YANG H,ZHOU P,ZHAO H S,et al.SiC coating on HTR graphite spheres prepared by fluidized-bed chemical vapor deposition [J].Annals of nuclear energy, 2019,134: 11-19.
- [3] LI L,LI H J,LIN H J,et al.Comparison of the oxidation behaviors of SiC coatings on C/C composites prepared by pack cementation and chemical vapor deposition [J].Surface and coatings technology,2016,302: 56-64.
- [4] WEN Z L,XIAO P,LI Z,et al.Microstructure and oxidation behavior of Sol-gel mullite coating on SiC-coated carbon/carbon composites [J].Journal of the European ceramic society,2015,35(14): 3789-3796.
- [5] 郑顶恒.氯化物化学气相沉积法制备立方碳化硅涂层[D].武汉:武汉理工大学,2017.
- [6] WU Q,YU S,ZHONG H,et al.Preparation of silicon carbide coating by chemical vapor deposition by using hexamethyldisilamine precursor [J].Surface and coatings technology,2018,334: 78-83.
- [7] HUANG D,ZHANG M Y,HUANG Q Z,et al.Preparation of a double layer SiC coating and its oxidation resistance at 1773 K [J].Corrosion science,2014,87: 134-140.

- [8] LI H, XU H Z, SUI X Y, et al. The anti-oxidation coatings of carbon/carbon composites [J]. *Advanced materials research*, 2014, 1058: 253–256.
- [9] WANG P, ZHOU S B, ZHANG X H, et al. Thermal cycling and oxidation resistance of B modified ZrB<sub>2</sub>-SiC coatings on SiC coated graphite [J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 280: 330–337.
- [10] LU C Y, CHENG L F, ZHAO C N, et al. Effects of residence time and reaction conditions on the deposition of SiC from methyltrichlorosilane and hydrogen [J]. *International journal of applied ceramic technology*, 2012, 9 (3): 642–649.
- [11] LIU Z L, XIANG L. Effects of working pressure and substrate temperature on the structure and mechanical properties of nanocrystalline SiC thin films deposited by bias-enhanced hot filament chemical vapor deposition [J]. *Thin solid films*, 2014, 562: 24–31.
- [12] LONG Y, JAVED A, SHAPIRO I, et al. The effect of substrate position on the microstructure and mechanical properties of SiC coatings on carbon/carbon composites [J]. *Surface and coatings technology*, 2011, 206 (2/3): 568–574.
- [13] CHEN M W, QIU H P, JIAO J, et al. Thermodynamic analysis of chemical vapor deposition progress for SiC coatings [J]. *Key engineering materials*, 2014, 633: 183–188.
- [14] CHU Y H, FU Q G, LI H J, et al. Influence of SiC nanowires on the properties of SiC coating for C/C composites between room temperature and 1 500 °C [J]. *Corrosion science*, 2011, 53(9): 3048–3053.
- [15] YANG X, HUANG Q Z, SU Z A, et al. Resistance to oxidation and ablation of SiC coating on graphite prepared by chemical vapor reaction [J]. *Corrosion science*, 2013, 75: 16–27.
- [16] KAJIKAWA Y, NODA S, KOMIYAMA H. Preferred orientation of chemical vapor deposited polycrystalline silicon carbide films [J]. *Chemical vapor deposition*, 2002, 8(3): 99–104.
- [17] JHA H S, AGARWAL P. Effects of substrate temperature on structural and electrical properties of cubic silicon carbide films deposited by hot wire chemical vapor deposition technique [J]. *Journal of materials science: materials in electronics*, 2015, 26 (5): 2844–2850.
- [18] YANG X, HUANG Q Z, ZOU Y H, et al. Anti-oxidation behavior of chemical vapor reaction SiC coatings on different carbon materials at high temperatures [J]. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 2009, 19(5): 1044–1050.

### Effects of Deposition Conditions on Morphology and Oxidation Resistance of CVD-SiC Coatings

SUN Jiaqing<sup>1</sup>, LI Jiangtao<sup>2</sup>, GUO Chunwen<sup>1</sup>, FAN Yuheng<sup>1</sup>, ZHANG Dongsheng<sup>2</sup>, ZHAO Hongliang<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. Gongyi Van Yihui Composites Material Co., Ltd., Gongyi 451200, China)

**Abstract:** Silicon carbide (SiC) coatings were prepared on the surface of high-purity graphite substrates by chemical vapor deposition, and the effects of deposition pressure and substrate position on the morphologies and oxidation resistance of the coatings were studied. The results showed that as the distances between the substrates at first and the air distribution plate increased, the preference of the <111> growth direction of the grains strengthened and then weakened, and the gravel-like growth characteristics of the grains also showed a law of change of strengthening first and then weakening. When the distances between the substrates and the air distribution plate were relatively close, the coatings were prone to pores. As the distances increased, the pores gradually disappeared, and the oxidation resistance of the coatings increased. With the further increase of the distances, the phenomenon of demarcation began to appear, causing the oxidation resistance of the coatings to decrease. Due to the preference of the <111> growth direction of the grains was weakened with the increase of deposition pressure, the gravel-like growth characteristics of the grains were also weakened. When the deposition pressure was 2 kPa, the coating had no obvious defects, the coating had excellent oxidation resistance, and when the deposition pressure increased to 5 kPa and 20 kPa, the coatings had defects of demarcation and delamination, respectively, resulting in a decrease in the oxidation resistance of the coatings. It was concluded that when the substrate position was 450 mm and the deposition pressure was 2 kPa, a SiC coating with dense structure, better combination with the substrate and excellent oxidation resistance could be prepared.

**Keywords:** CVD; SiC coating; substrate position; deposition pressure; morphology; oxidation resistance