

# 气体流量对 LPCVD ZrC 涂层结构和沉积机理的影响

马新<sup>1,2</sup>, 何新波<sup>3</sup>, 梁艳媛<sup>1,2</sup>, 邱海鹏<sup>1,2</sup>

(1. 中国航空制造技术研究院 航空工业复合材料技术中心, 北京 100024)

(2. 中航复合材料有限责任公司, 北京 101300)

(3. 北京科技大学, 北京 100083)

**摘要:** 利用低压化学气相沉积 (LPCVD) 工艺, 采用 Zr-Br<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 反应体系, 在 1200 °C 下, 于石墨基底表面制备了 ZrC 涂层。研究了气体流量对 ZrC 涂层微观形貌和沉积机理的影响。结果表明, 随着气体流量由 200 mL/min 向 1000 mL/min 增大, 涂层的沉积速率先增大后减小, 在 800 mL/min 时达到极值, 极大值为  $3.37 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。同时, 涂层的择优取向发生了明显的变化, 在 600~800 mL/min 范围内, 涂层具有稳定且强烈的(200)晶面择优取向。XPS 分析结果表明, 沉积产物中的 C/Zr 比也随气体流量的增大, 相应的由 0.85 快速地升高到 1.49。当气体流量为 200 mL/min 时, 涂层致密光滑, ZrC 晶粒具有典型的等轴晶结构特征; 当气体流量为 400~800 mL/min 时, 涂层光滑平坦, ZrC 晶粒具有规则的四面体结构; 当气体流量为 1000 mL/min 时, 涂层表面存在着大量不规则的岛状、弓状颗粒。基底表面边界层厚度的变化是影响涂层沉积过程的主要因素。

**关键词:** ZrC 涂层; 气体流量; 低压化学气相沉积; 微观结构; 沉积机制

中图分类号: TQ174.75<sup>+</sup>8.16

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0589-06

新一代高超声速飞行器在长时间、再入、跨入大气层飞行和火箭推进系统等极端环境服役的飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端部件等对高温耐烧蚀结构材料提出了苛刻的需求<sup>[1]</sup>。抗氧化涂层是提高现有高温结构材料(石墨、C/C、C/SiC 等)抗氧化耐烧蚀性能的有效途径之一<sup>[2-4]</sup>。与此同时, 超高温陶瓷(HfC、ZrC、TaC、NbC、HfB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub> 等)的熔点超过 3000 °C, 且具有优异的热化学稳定性、高温力学性能、良好的耐烧蚀性能和抗高速气流冲刷性能。其中, ZrC 的密度较低, 且氧化产物 ZrO<sub>2</sub> 具有较高的熔点(2770 °C)和较低的表面蒸气压, 被认为是最具应用潜力的超高温材料之一<sup>[5-8]</sup>。

化学气相沉积法(chemical vapor deposition, CVD)可以在较低温度下制备高熔点材料涂层, 所制备的涂层不仅均匀致密、纯度高, 并且适用于复杂异形件表面涂层的制备。长期以来, CVD 法所制备的 ZrC 涂层大多用于高温气冷堆包覆核燃料颗粒, 作为阻挡裂变产物和承受主要载荷的关键层, 而在耐高温抗烧蚀涂层方面的研究还不够充分<sup>[9-11]</sup>。

根据报道, 锆源先驱体的供给方式是 CVD 法制备高品质 ZrC 涂层的关键技术。锆源先驱体供给方式主要有二种: 挥发卤化物法<sup>[12,13]</sup>和原位卤化反应法<sup>[14,15]</sup>。大部分 CVD-ZrC 体系采用直接挥发 ZrCl<sub>4</sub> 来提供锆源, 通过控制 ZrCl<sub>4</sub> 的加热温度和载气流量来控制锆源流量。由于 ZrCl<sub>4</sub> 在室温下的饱和蒸气压很低, ZrCl<sub>4</sub> 气体极易冷凝堵塞管道, 造成用量控制困难<sup>[16-18]</sup>。Sun 等<sup>[19]</sup>采用 ZrCl<sub>4</sub> 固体落料方式提供锆源时, 粉体在炉内转化为蒸气过程中, 容易在炉壁上冷凝, 控制不稳定, 且原料可利用率低, 成本高。Liu 等<sup>[20,21]</sup>特别设计了 ZrCl<sub>4</sub> 送粉器, 并通过调节转速和载气流量实现对锆源用量的控制, 但设备复杂, 可操作性差。由于直接挥发锆的卤化物很难精确控制锆源流量, 所以一些学者研究了原位卤化反应来提供锆源。根据卤化气体种类可将原位卤化反应法分为 3 种情况: (1) Cl<sub>2</sub> 或 HCl 气体通过海绵锆生成气态 ZrCl<sub>4</sub><sup>[12]</sup>; (2) Ar 鼓泡 0 °C 的卤代烃(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 或 CH<sub>3</sub>I) 通过海绵锆生成气态 ZrCl<sub>4</sub> 或 ZrI<sub>4</sub><sup>[22]</sup>; (3) Ar 鼓泡 0 °C 保温的 Br<sub>2</sub> 蒸气通过海绵锆产生气态 ZrBr<sub>4</sub> 蒸气<sup>[23]</sup>。卤化反应温度

收稿日期: 2019-02-27

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2015CB655200); 国家自然科学基金(91216302)

作者简介: 马新, 男, 1986 年生, 博士, 中国航空制造技术研究院航空工业复合材料技术中心, 北京 100024, 电话: 010-56515123, E-mail: ustmaxin@163.com

在 400~900 °C。其中, Br<sub>2</sub> 在室温下具有合适的饱和蒸气压, 便于保存与操作, 是理想的反应介质。另外, 大部分的 CVD-ZrC 涂层采用流化床炉制备, 低压稳态下沉积 ZrC 涂层的结构、组成及性能报道较少。

本实验采用 Zr-Br<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-Ar-H<sub>2</sub> 体系, 通过 Ar 气鼓泡 0 °C 保温的 Br<sub>2</sub>, 在 600 °C 与金属 Zr 反应生成 ZrBr<sub>4</sub> 蒸气, 利用低压化学气相沉积方法在高纯石墨表面制备 ZrC 涂层。研究了气体流量对 ZrC 涂层的物相、微观形貌以及元素组成的影响。

## 1 实验

采用低压化学气相沉积法在水平热壁式沉积炉内制备 ZrC 涂层。自制 ZrC 涂层的设备示意图如图 1 所示, 该系统主要由 4 部分组成: 先驱体供给系统; 溴化反应炉; 高温沉积炉; 尾气处理系统。本实验采用 Zr-Br<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 反应体系。其中金属 Zr(纯度 99.9%) 置于溴化反应区, Br<sub>2</sub>(纯度 99.5%) 保温在 0 °C, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(纯度 99.5%) 为碳源, H<sub>2</sub>(纯度 99.999%) 为还原气体, Ar(纯度 99.999%) 既作为稀释气体, 也作为载气以鼓泡方式将 Br<sub>2</sub> 蒸气带入反应炉。Br<sub>2</sub> 先与金属锆在 600 °C 反应生成锆源先驱体 ZrBr<sub>4</sub> 蒸气, 之后所有气体在高温沉积炉内反应合成 ZrC 涂层。

采用密度为 1.92 g/cm<sup>3</sup> 的高纯石墨作为沉积基体, 尺寸为 3 mm×15 mm×20 mm。具体工艺如下: 沉积温度为 1200 °C; 沉积压力为 3~5 kPa; 载气 Ar 和 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 的流量分别为 40 mL/min、5 mL/min, 沉积时间 5~20 h。保持源气 C/Zr 比为 1:1; 同步调节稀释气体 Ar、H<sub>2</sub> 流量, 保持 Ar/H<sub>2</sub> 比为 1:1, 总气流量为 200~1000 mL/min。

利用 XRD (Siemens D-500, Germany) 分析 ZrC 涂层物相成分及晶粒尺寸。采用 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 ZrC 涂层的表面形貌和截面的微观结构。采用 Thermo ESCALAB 250 型

X 射线光电子能谱 (XPS 射线源为单色 Al K $\alpha$  靶, 1486.7 eV, 电流为 10 mA, 功率 150 W, 电压 15 kV, 分辨率 0.5 eV) 分析涂层表面的元素组成及表面化合态。测定谱线的结合能采用 C1sC-H 污染峰回路转 (284.8 eV) 进行荷电校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积速率

ZrC 涂层的沉积速率采用单位时间内单位面积上涂层增重率来表示, 计算方法如下:

$$v = \frac{\Delta W}{ts} \tag{1}$$

式中,  $v$  为沉积速率(g·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>);  $\Delta W$  为在基体上沉积的 ZrC 的质量(g);  $s$  为基体原始表面积(cm<sup>2</sup>);  $t$  为沉积时间(h)。

图 2 为 ZrC 涂层沉积速率与气体流量的关系。由图可知, 随着气体流量由 200 mL/min 增大至 800 mL/min, 沉积速率呈现出线性增长趋势, 并在 800 mL/min 达到最大值  $3.37 \times 10^{-3}$  g·cm<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>; 而当气体流量进一步增大时, 沉积速率开始下降。当沉积过程受质量转移机制控制时, 气体为层流状态, 增大气体流量可以提高气体的交换能力, 反应生成的副产物被及时排除, 有利于 ZrC 涂层的沉积过程加快。而当气体流量过大时, 活性分子或基团基底表面边界层内的接触时间非常短, 反应物未能充分反应便被排出, 最终导致沉积速率开始下降。因此, 可以认为气体流量对涂层的沉积过程有着复杂的影响。

### 2.2 物相组成

图 3 为 ZrC 涂层的 XRD 图谱和各晶面织构系数与气体流量的关系。由图 3a 可知, 所有沉积的涂层均检测到 ZrC 峰, 且无自由碳的存在, ZrC 的衍射峰峰形尖锐、背底光滑, 说明 ZrC 涂层的结晶度高、无杂质。ZrC 晶体的生长取向可以用织构系数 TC (texture

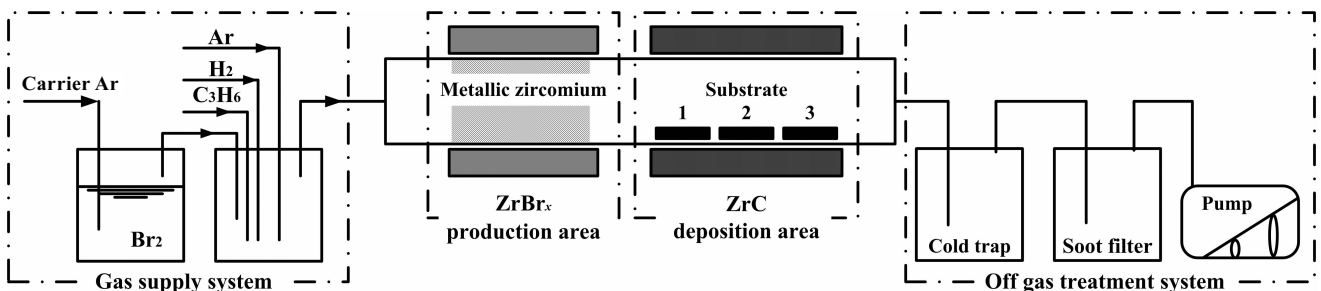


图 1 原位卤化反应制备 LPCVD-ZrC 涂层的设备示意图

Fig.1 Schematic of LPCVD-ZrC preparation by in-situ halogenation reaction

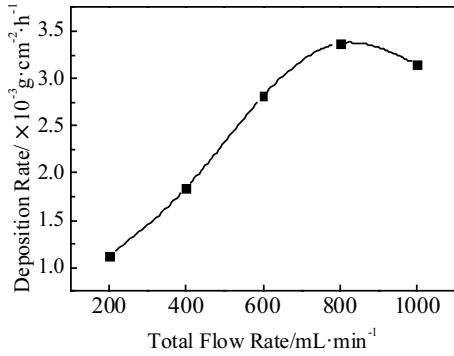


图 2 ZrC 涂层沉积速率与气体流量的关系

Fig.2 Deposition rate of ZrC coatings versus total flow rate

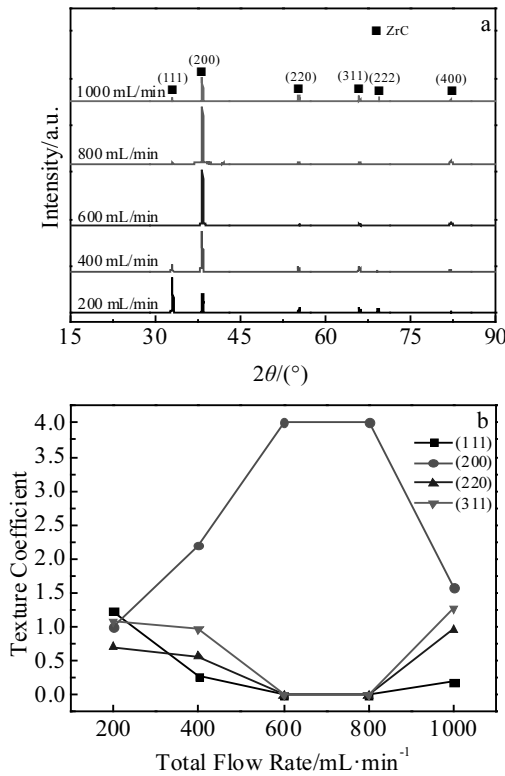


图 3 ZrC 涂层的 XRD 图谱和各晶面织构系数与气体流量关系

Fig.3 XRD patterns (a) and texture coefficients (b) of ZrC coatings deposited at different total flow rates

coefficient) 来表示, 不同晶面的织构系数可以按照公式(2)进行计算<sup>[24]</sup>:

$$TC = \frac{I_i / I_0}{(1/n) \sum_{i=1}^n I_i / I_0} \quad (2)$$

其中, TC 为织构系数;  $I_i$  为所测晶面衍射峰强度;  $I_0$  为 ASTM (American society of testing & materials) 标

准中该晶面的标准强度;  $n$  为计算的晶面数量, 在计算中取  $n=4$ , 即计算(111)、(200)、(220)和(311) 4 个晶面, 其对应的 ASTM 标准衍射峰强度值分别为 100%、75.2%、40.7%和 29.4%。

由图 3b 可知, 在气体流量为 200 mL/min 时, 4 个晶面的织构系数均在 1 左右。当气体流量升至 400 mL/min 时, (200)晶面的织构系数上升至 2.3, 同时其他晶面的织构系数缓慢下降至 1 以下。气体流量为 600~800 mL/min 时, (200)晶面织构系数达到最大值, 而其他晶面的织构系数几乎为零。当气体流量为 1000 mL/min 时, (200)晶面的织构系数下降, (220)和(311)晶面织构系数缓慢上升。上述变化说明: ZrC 涂层晶粒的择优取向随气体流量的改变也发生了变化, 当气体流量在 600~800 mL/min 时, 涂层具有稳定且强烈的(200)晶面择优取向。

图 4 示出了 XPS 检测分析所得的不同总气流下 ZrC 涂层中 Zr、C 和 O 元素的原子浓度以及 C/Zr 比。由图 4a 可知, 随着气体流量的增大, Zr 的原子浓度持续下降, C 的浓度缓慢地上升。在总流量为 600 mL/min 以下时, O 元素的浓度小于 5%, 而当气体流量升高至 1000 mL/min 时, O 元素的浓度则迅速提高

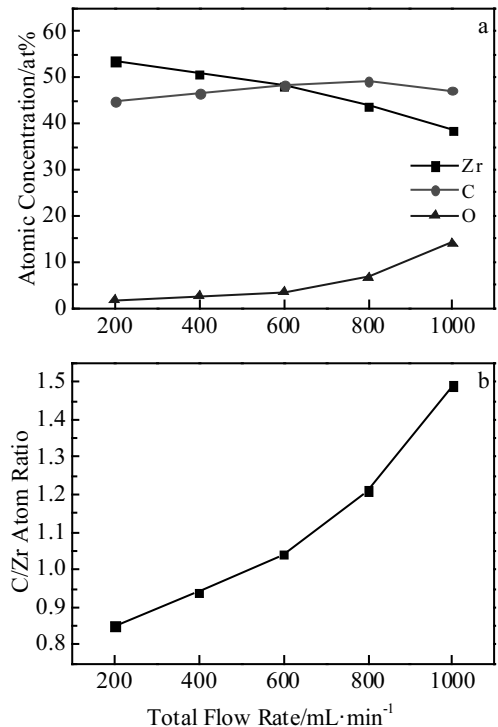


图 4 不同气体流量下 ZrC 涂层中的 Zr、C、O 元素的原子浓度和 C/Zr 比

Fig.4 Zr, C and O atomic concentrations (a) and C/Zr ratio (b) of the ZrC coatings deposited at different total flow rates

至 15%，这可能是由于气体流量过大时，沉积炉内气流的层流状态不稳定，导致沉积产物结构疏松（图 5o），在 XPS 检测过程中沉积物内部的孔洞不断地释放气体，引起 O 元素浓度上升。从图 4b 可知，沉积

产物中的 C/Zr 比也随气体流量的增大，相应的由 0.85 快速升高到 1.49。

### 2.3 微观结构

图 5 为不同气体流量下 ZrC 涂层的微观形貌。当

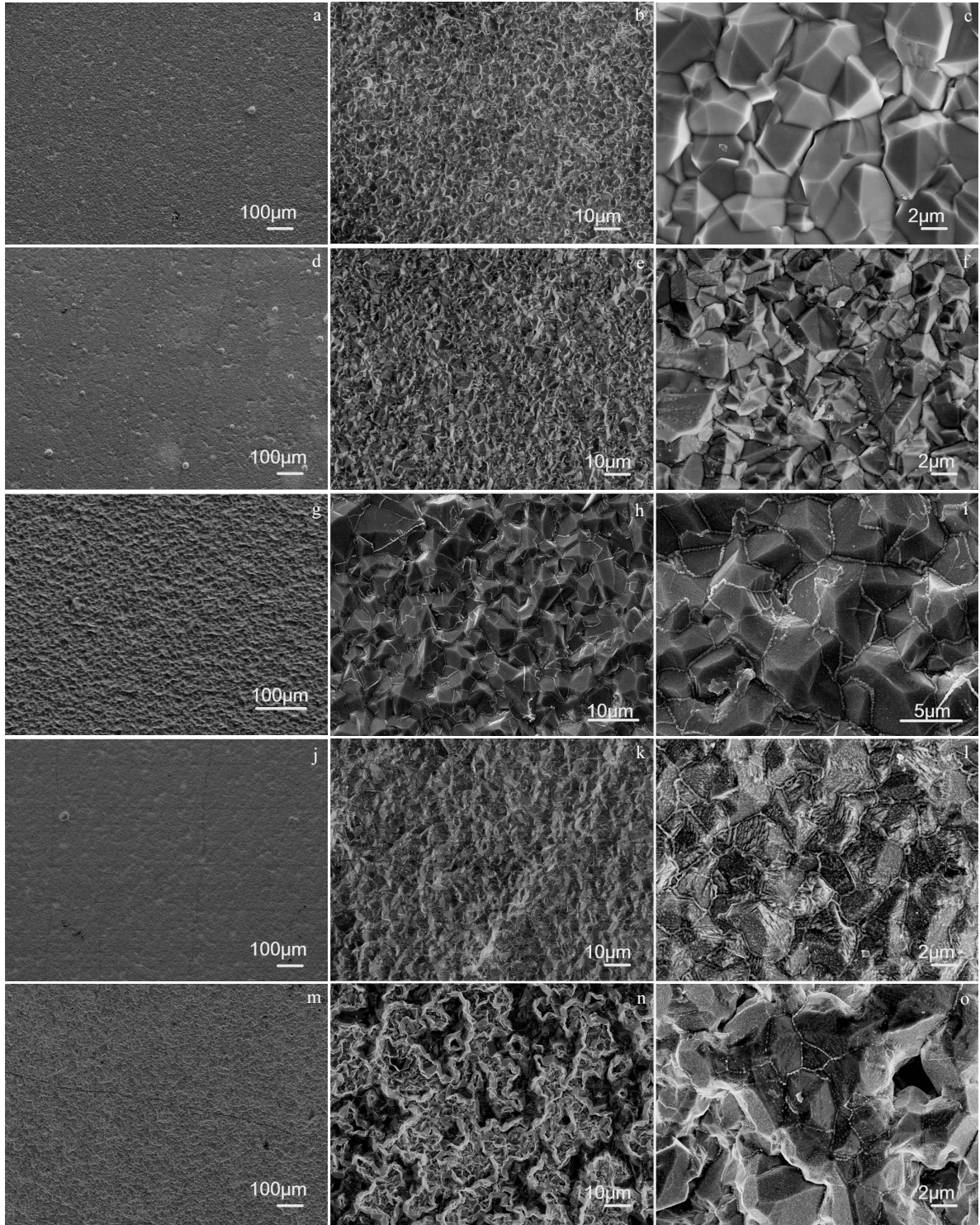


图 5 不同气体流量下 ZrC 涂层的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of ZrC coatings deposited at different total flow rates: (a~c) 200 mL/min; (d~f) 400 mL/min; (g~i) 600 mL/min; (j~l) 800 mL/min; (m~o) 1000 mL/min

气体流量为 200 mL/min 时, 涂层表面致密光滑, 由大量具有多面体结构的 ZrC 晶粒聚集组成, 存在粗大的裂纹。根据 XRD 的分析结果, 该条件下 ZrC 涂层的生长无明显择优取向, 这表明多面体型的 ZrC 晶粒具有典型的等轴晶结构特征。造成这种现象是由于涂层的生长速度慢, 高温下原子或分子的体扩散迁移能力很高, 涂层内的晶体发生再结晶过程, 从而形成了具有粗大等轴晶结构的 ZrC 涂层。当气体流量为 400 mL/min 时, ZrC 涂层不仅存在不规则多面体结构的晶粒, 而且还出现了大量四面体结构的晶粒。可以推断, 涂层中 ZrC 晶粒结构的变化与晶粒择优取向开始向 (200) 晶面的转变有关。当气体流量为 600 mL/min 时, 涂层表面光滑平坦, 致密连续, 呈现出“网格状”特征。涂层中不规则的多面体晶粒消失, 取而代之的是规则的四面体结构 ZrC 晶粒。“网格状”由大量较小的颗粒在已形成涂层的晶界处密集堆积而成, 这主要是因为晶界处原子能量较高, 此处所吸附的原子、分子、原子团、分子团的脱附激活能  $E_d$  较高, 形核率较高, 因而涂层的生长速度也相应加快。当气体流量为 800 mL/min 时, 涂层光滑致密、连续平整, 存在少量的裂纹。从图中可以看出, 涂层中 ZrC 晶粒呈现出四面体结构, 但晶粒的表面十分粗糙, 附着有大量亚微米级晶体, 并且具有阶梯状的排列特征。当气体流量为 1000 mL/min 时, 涂层的表面粗糙松散、不连续, 存在着大量的“蠕虫状”凸起。这些凸起的分布弥散, 尺寸为 200~400  $\mu\text{m}$ , 呈不规则的岛状、弓状。同时, 涂层中还存在裂纹和大量的孔洞。

图 6 为不同气体流量下 ZrC 涂层的截面形貌。当

气体流量为 200 mL/min 时, 涂层生长沉积速率较慢, 内部致密, 晶体粗大, 且结构完整。涂层断裂时的解理纹路具有层叠状特征, 进一步证实了 ZrC 晶体发生了再结晶过程。当气体流量为 600 mL/min 时, 涂层中的 ZrC 晶体沿 (200) 晶面强烈取向生长, 其断面由连续平整致密的柱状晶结构组成, 顶部也呈现出了典型的拱状特征。涂层内部无孔隙缺陷, 并且具有明显的解理状纹路, 表现出穿晶断裂和沿晶断裂的两种断裂方式。当气体流量为 1000 mL/min 时, 涂层内部粗糙, 存在大量孔洞, 分布有杂乱且不连续的 ZrC 颗粒, 与其表面微观形貌相对应。

## 2.4 沉积机制

气体流量不仅改变了沉积系统内气体分子的扩散和吸附等物理特性, 同时也影响了沉积过程中的化学反应速率。根据流体力学原理, 基体表面边界层厚度的计算公式如下:

$$\delta = a \left[ \frac{\eta x}{\rho v} \right]^{1/2} \quad (3)$$

式中,  $\delta$  为边界层厚度,  $a, x$  分别为边界层厚度常数和距流体入口的距离,  $\rho$  为体系的密度,  $v$  为体系的流速。由公式(3)可知, 边界层的厚度与气体流量成反比关系, 气体流量增大, 边界层的厚度将减小, 气体在反应室内的交换速度加快, 活性反应物分子或基团向边界层内扩散能力增强, 沉积速率也相应升高。同时, 反应气体滞留时间的改变也使体系内不同化学反应的进行程度产生差异, 含碳和含锆的有效活性物质的种类与浓度发生改变, 引起沉积产物化学成分发生变化。

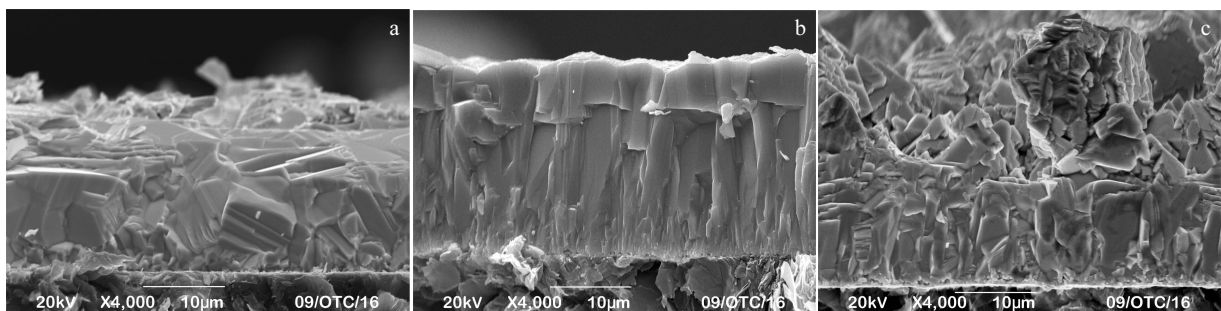


图 6 不同气体流量下 ZrC 涂层的截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of ZrC coatings deposited at different total flow rate: (a) 200 mL/min; (b) 600 mL/min; (c) 1000 mL/min

## 3 结 论

1) 随着气体流量增大, 涂层的沉积速率先增大后

减小, 在 800 mL/min 时, 极大值为  $3.37 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

2) 涂层中的 C/Zr 比也随气体流量的增大, 相应的由 0.85 快速升高到 1.49。

3) 在气体流量为 200 mL/min 时, 涂层生长过程中出现了再结晶, 具有无明显择优取向的等轴晶结构; 在 400~800 mL/min 时, ZrC 晶体沿(200)晶面择优取向呈现出典型的四面体结构特征, 涂层的均匀性最好; 在流量达到 1000 mL/min 时, 气体由层流状态转变为紊流状态, 形成了成分不均匀, 缺陷明显的 ZrC 涂层。

#### 参考文献 References

- [1] Naslain R. *Compos Sci Technol*[J], 2004, 64: 155
- [2] Ma X, Chen S A, Mei M *et al. Ceram Int*[J], 2017, 43: 3501
- [3] Ma X, Chen S A, Mei M *et al. Mater Sci Eng A-Struct*[J], 2016, 666: 238
- [4] Xie W J, Qiu H P, Chen M W *et al. Solid State Phenom*[J], 2018, 281:408
- [5] Li Jinping(李金平), Meng Songhe(孟松鹤), Han Jiecai(韩杰才) *et al. Rare Metal Mat Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(6): 980
- [6] Yu Yiping, Wang Song, Li Wei *et al. Rare Metal Materials Engineering*[J], 2017, 46(1): 63
- [7] Ma Xin(马新), Hu Haifeng(胡海峰), Qiu Haipeng(邱海鹏). *Rare Metal Mat Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S2): 58
- [8] Stanley R L, Elizabeth J O, Michael C H *et al. J Eur Ceram Soc*[J], 2002, 22(2): 2757
- [9] Zhao D, Zhang C R, Hu H F *et al. Ceram Int*[J], 2011, 37: 2089
- [10] Li Y, Chen S A, Ma X *et al. Ceram Int*[J], 2016, 42: 5171
- [11] Yutai K, Gokul V, Takashi N *et al. J Nucl Mater*[J], 2013, 441: 718
- [12] Kim D, Ko M J, Park J Y *et al. J Nucl Mater*[J], 2014, 451: 97
- [13] Reynolds G H. *J Nucl Mater*[J], 1975, 56: 239
- [14] Ogawa T, Ikawa K, Iwamoto K. *J Mater Sci*[J], 1979, 14: 125
- [15] Porter I E, Knight T W, Dulude M C *et al. Nucl Eng Des*[J], 2013, 259: 180
- [16] Jun G K, Si J P, Ji Y P *et al. Ceram Int*[J], 2015, 41: 211
- [17] Wang S L, Li K Z, Li H J *et al. Mater Lett*[J], 2013, 107: 99
- [18] Wagner P, Wahman L A, White R W *et al. J Nucl Mater*[J], 1976, 62: 221
- [19] Sun W, Xiong X, Huang B Y *et al. Carbon*[J], 2009, 47: 3365
- [20] Zhao H S, Liu B, Zhang K H *et al. Nucl Eng Des*[J], 2012, 251: 443
- [21] Liu C, Liu B, Shao Y L *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90(11): 3690
- [22] Ikawa K, Iwamoto K, Ogawa T. *J Ceram Soc Jpn*[J], 1973, 81(10): 403
- [23] Ueta S, Aihara J, Yasuda A *et al. J Nucl Mater*[J], 2008, 376: 146
- [24] Korotkov R Y, Ricou P, Farran A J E. *Thin Solid Films*[J], 2006, 502: 79

## Effect of Total Flow Rate on Microstructure and Growth Mechanism of ZrC Coating Prepared by LPCVD

Ma Xin<sup>1,2</sup>, He Xinbo<sup>3</sup>, Liang Yanyuan<sup>1,2</sup>, Qiu Haipeng<sup>1,2</sup>

(1. AVIC Composite Technology Center, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

(2. AVIC Composite Co., Ltd, Beijing 101300, China)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Zirconium carbide (ZrC) coatings were deposited on graphite substrate at 1200 °C by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) using the Zr-Br<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>-Ar system. The effects of total flow rate on the microstructure and growth mechanism of ZrC coatings were investigated. The results show that as the total flow increases, the deposition rate increases firstly and then decreases slowly, and the deposition rate reaches the maximum of  $3.37 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  at the total flow rate of 800 mL/min. Meanwhile, the preferential orientation of ZrC coatings changes evidently, and the (200) plane is the preferential orientation of ZrC coatings at the total flow rate of 600~800 mL/min. XPS results show that the C/Zr ratio of ZrC coatings increases from 0.85 to 1.49. At the total flow rate is 200 mL/min, the ZrC coatings are dense and composed of equiaxed gains. As the total flow rate increases from 400 to 800 mL/min, the ZrC coatings are well-faceted pyramidal-shaped crystals. When the total flow rate is 1000 mL/min, the ZrC coatings own loose complex island-like gains. The variation of ZrC coatings is mainly attributed to the boundary layer with increasing the total flow rate.

**Key words:** ZrC coating; total flow rate; low pressure chemical vapor deposition; microstructure; growth mechanism