复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 27 卷 第 5 期 10 月 2010 年
Vol. 27 No. 5 October 2010

文章编号：1000-3851(2010)05-0062-06

工艺参数对化学气相沉积 ZrC 涂层形貌和组分的影响

刘巧沐*，张立同，刘 佳，成来飞
（西北工业大学 超高温结构复合材料国防科技重点实验室，西安 710072）

摘 要： 利用 $ZrCl_4-Ar-CH_4-H_2$ 体系，采用化学气相沉积法(CVD)制备了 ZrC 涂层。研究了不同基底、沉积温度、先驱体中 CH_4 与 $ZrCl_4$ 浓度比(C/Zr)对涂层形貌、物相和组分的影响规律和作用机制。结果表明，不同基底对该体系沉积的 ZrC 涂层形貌没有显著影响。沉积温度对 ZrC 涂层形貌影响较大，当温度从 1100 ℃增加到 1350 ℃时，涂层形貌由片状转变到荔枝状，且涂层中的 C 含量随温度的升高而增加。先驱体中的 C/Zr 比对涂层形貌和组分也有重要影响，当 C/Zr 比从 8.5 减小到 3.5 时，涂层由疏松多孔形貌经菜花状向玻璃态形貌演变，且涂层中的 C 含量随 C/Zr 比的减小而减少。

关键词： 化学气相沉积；碳化锆；涂层；工艺参数；形貌；作用机制
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Effect of deposition parameters on morphology and composition of chemical vapor deposited ZrC coatings

LIU Qiaomu*, ZHANG Litong, LIU Jia, CHENG Laifei
(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: ZrC coatings were prepared by chemical vapor deposition (CVD) using the $ZrCl_4-Ar-CH_4-H_2$ system. The effects of the substrate species, deposition temperature and input concentration ratio of CH_4 to $ZrCl_4$ (C/Zr) on the morphology, composition and phase of the coatings as well as the deposition mechanism of ZrC were studied. The experimental results show that the morphology of the ZrC coatings is insensitive to the substrate species. The morphologies and compositions of the ZrC coatings are significantly influenced by the deposition temperature and the input C/Zr ratio. The morphology of ZrC coating changes from a platelet structure to a fine-grained polycrystalline structure as the temperature increases from 1100 ℃ to 1350 ℃. As the input C/Zr ratio decreases from 8.5 to 3.5, the coatings morphology changes from a porous structure to a cauliflower structure and then to a glassy structure. The carbon content of the ZrC coatings increases with the temperature and the input C/Zr ratio.

Keywords: chemical vapor deposition; zirconium carbide; coatings; deposition parameters; morphology; mechanism

新一代超高音速飞行器和火箭发动机需要能在 2200～3000 ℃高温环境中稳定工作的耐超高温材料[1]。ZrC 是一种重要的高温结构材料，其熔点高达 3540 ℃，是耐温最高的几种化合物之一。此外，ZrC 还具有优异的高温力学稳定性、抗高速气流(粒子流)冲刷性、抗烧蚀性、抗热震性和化学稳定性[1-4]。因而 ZrC 能够适应超高音速飞行、大气层再入、跨大气层飞行和火箭推进系统等极端环境，可用于飞行器鼻锥、机翼前缘、发动机热端等各种关键部位或部件。

由于 ZrC 的高熔点和低扩散率，即使在 2300 ℃的高温下也很难制得致密的 ZrC 陶瓷[5]，因此，ZrC 的应用以涂层居多。ZrC 涂层的制备方法主要有：电子束轰击[6-7]、激光涂覆[8]、脉冲激光沉积[9-10]、磁场溅射[11]、金属有机物化学气相沉积[12-13]、化学气相沉积(CVD)[14-22]等。CVD 方法制备 ZrC 常采用 Zr 的卤化物和含碳有机物体系，如 $ZrCl_4$[17, 19, 22]、$ZrBr_4$[14, 16]、ZrI_4[15, 21]和 CH_4[17, 19, 22]、C_3H_6[17]等。研究者对 CVD 法制备 ZrC 涂层的动力学和热力学进行了广泛深入的研究[14, 17-18, 23-26]，但是有关工艺参数对沉积形貌和组

收稿日期： 2009-09-28；**收修改稿日期：** 2009-12-07
基金项目： 国家自然科学基金(90716023)
通讯作者： 刘巧沐，博士研究生，研究方向为化学气相沉积热力学和动力学 E-mail：lqiaomu@163.com

分的影响机制却鲜有报道。本文作者采用 $ZrCl_4$ - Ar - CH_4 - H_2 体系制备 ZrC 涂层，研究了不同沉积基底、沉积温度、先驱体中 C 与 Zr 浓度比(C/Zr)对涂层形貌、物相和组分的影响规律，并基于 ZrC 的沉积机制，研究了沉积温度和先驱体中 C/Zr 比对 ZrC 涂层形貌、物相、组分的影响机制。

1 实 验

1.1 试样制备

沉积在图 1 所示的卧式炉中进行。炉腔为直径 20 mm 的刚玉管。以 $ZrCl_4$、CH_4、H_2 和 Ar 为先驱体，石墨片和碳纤维为基底材料。沉积温度为 1100～1400 ℃，沉积压力为 5 kPa，沉积时间为 2 h。为了使 $ZrCl_4$ 粉体稳定挥发，加热带温度设定为 185～205 ℃。首先，将碳纤维和抛光清洗后的石墨片放入炉中；然后，以 5 ℃/min 的速率升温到沉积温度。沉积时，Ar(20 mL/min)载带 $ZrCl_4$ 进入炉内。同时，CH_4(10 mL/min)和 H_2(40 mL/min)在混合后通入沉积炉。混合后的先驱体在炉内开始沉积。

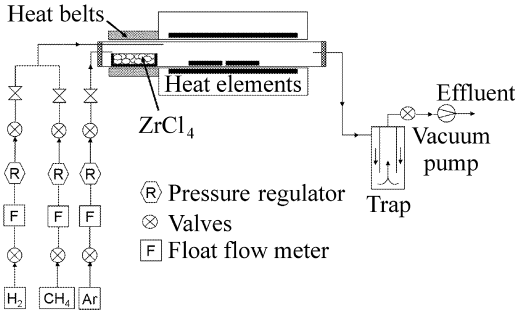


图 1 沉积炉示意图

Fig. 1 Schematic of the deposition apparatus

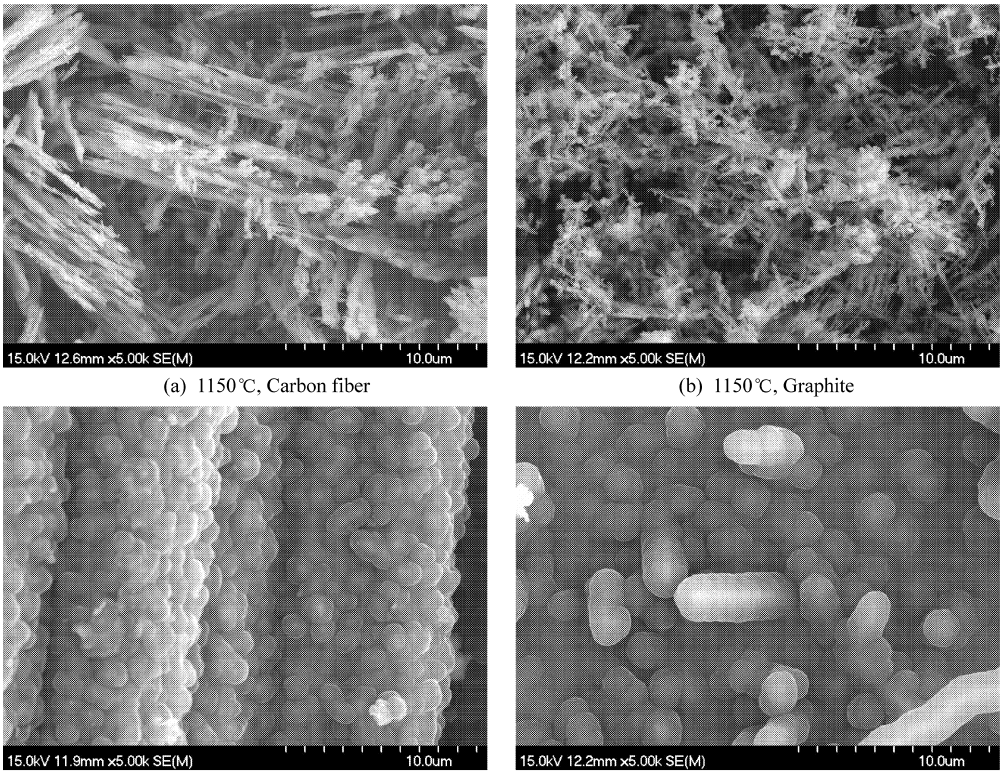
1.2 分析测试

采用 JEOL 6700F 扫描电子显微镜(SEM)对涂层形貌进行分析；采用 EDAX 能谱仪(EDS)对涂层成分进行分析；采用 Rigaku D/max - 2400 X 射线衍射仪(XRD)对涂层物相进行分析，扫描角度从 15°到 75°，扫描速度为 10°/min。

2 结果与讨论

2.1 基底对涂层形貌的影响

沉积温度为 1150 ℃时，碳纤维和石墨基底表面沉积的 ZrC 涂层均呈松针状生长(图 2(a)和 2(b))，碳纤维基底表面的松针状 ZrC 普遍较石墨基底表面的长和粗大。沉积温度为 1250 ℃时，碳纤维和石墨基底表面的 ZrC 涂层均呈球状生长(图 2(c)和



(a) 1150℃, Carbon fiber (b) 1150℃, Graphite

(c) 1250℃, Carbon fiber (d) 1250℃ , Graphite

图 2 不同沉积温度时不同基底表面的 ZrC 涂层形貌(C/Zr=6.5)

Fig. 2 Surface morphologies of ZrC coatings on different substrates at different deposition temperatures (C/Zr=6.5)

2(d))，除石墨基底表面少量球状颗粒异常长大外，大部分颗粒的粒度均在 2 μm 左右。由此可见，不同基底对该体系沉积的 ZrC 涂层形貌没有显著影响。

2.2　温度对涂层形貌和组分的影响

当采用 $ZrCl_4-Ar-CH_4-H_2$ 体系沉积 ZrC 涂层时，假设整个过程的主要反应式为：

$$CH_4 \rightarrow (C)+H_2 \quad (1)$$

$$ZrCl_4+H_2 \rightarrow ZrCl_x+HCl \quad (x=0\sim3) \quad (2)$$

$$ZrCl_x+(C) \rightarrow ZrC+Cl \quad (x=0\sim4) \quad (3)$$

$$Cl+H_2 \rightarrow HCl \quad (4)$$

在 ZrC 的沉积过程中，Zr 和 C 分开独立沉积[17, 19-21]（反应(1)和(2)）。其中，(C)代表 C2、C3、C6 等碳的复杂化合物。气态碳氢化合物分解形成含碳黏性液滴粘附在基底表面[27]（图 3 中①），吸附在基底表面的含 Zr 的氯化物 $ZrCl_x$（图 3 中②）或气态中的 $ZrCl_x$（图 3 中②′）融入含碳有机液滴（图 3 中③和③′）并与其反应生成 ZrC（反应(3)）。

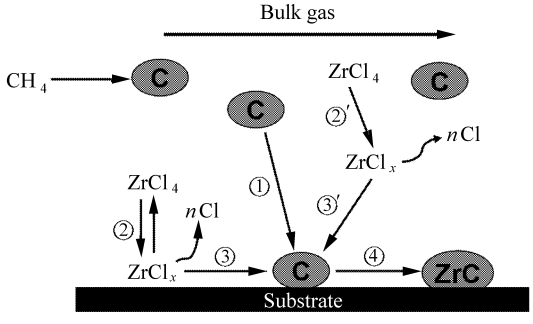
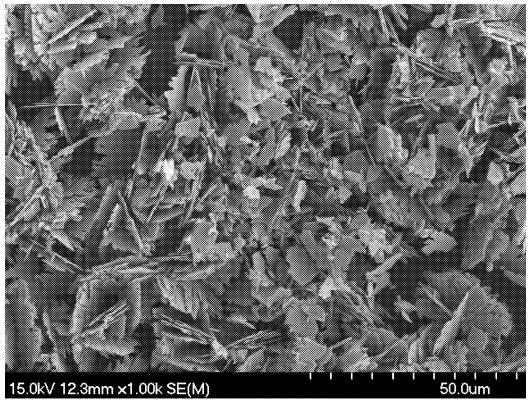


图 3　ZrC 沉积过程示意图

Fig. 3　Schematic of ZrC deposition process

沉积时，沉积温度和体系过饱和度会影响沉积的形核和生长过程，进而影响涂层的微结构[28]。由于基底种类对该体系 ZrC 涂层形貌没有显著影响，在除温度以外的工艺参数一致的条件下，不同沉积形貌将由体系的沉积温度和过饱和度共同决定。

当沉积温度很低（T=1100 ℃）时，先驱体的分解速度很慢，体系的过饱和度很低，形成的液滴很少，并且黏性液滴的扩散受到限制[29]。此时，沉积速度很慢，倾向于沿界面自由能较低的晶面形核[30]，涂层呈片层状生长（图 4(a)），并沿(220)晶面择优生长（图 5）。当沉积温度升高至 1150 ℃时，此时涂层呈松针状生长（图 2(a)和 2(b)）。在此温度下体系的过饱和度有所增加，其它方向的形核速率也有提高。液滴的形成速度虽有提高，但是黏性液滴的扩散仍受到一定程度的限制，涂层仍沿(220)晶面择优生长（图 5）。沉积温度升高至 1250 ℃，先驱体的分解速度和程度均明显提高，体系的过饱和度大大增加，各个方向的形核速率明显提高[31]。液滴的形成速度加



(a) 1100 ℃

(b) 1350 ℃

图 4　不同沉积温度时石墨基底表面的 ZrC 涂层形貌(C/Zr=6.5)

Fig. 4　Surface morphologies of ZrC coatings on graphite substrate at different deposition temperatures (C/Zr=6.5)

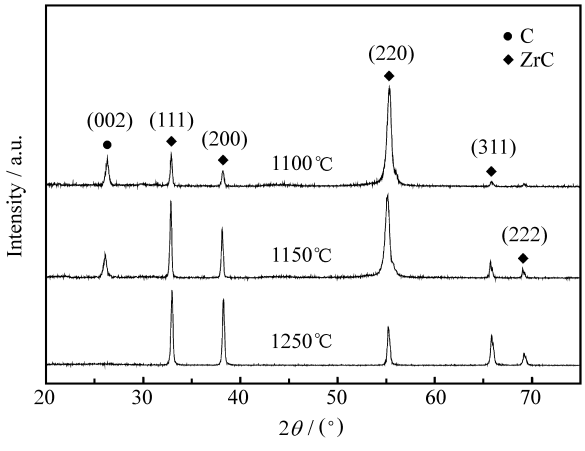


图 5　不同沉积温度时 ZrC 涂层的 XRD 图谱(C/Zr=6.5)

Fig. 5　XRD patterns of ZrC coatings at different deposition temperatures (C/Zr=6.5)

快，生成数量也增多，但是这些液滴不能够完全融合在一起[19]。因此，在 1250 ℃时涂层取向性消失并呈颗粒状多晶生长(图 2(c)和 2(d))。而当沉积温度升高至 1350 ℃时(图 4(b))，此时温度已足够高，CH_4 的分解愈加彻底并在基底表面形成大量黏性液滴。液滴的形成速度很快，生成数量也很多，扩散不再受限，而且这些液滴能够完全融合在一起[19]，并且各个方向的形核速率相当。因此，在 1350 ℃时 ZrC 呈细晶多晶疏松荔枝状生长。

比较 EDS 图谱中 C、Zr 峰的相对强度可以得到涂层中各组分的相对含量。在 ZrC 的沉积过程中，$ZrCl_4$ 和 CH_4 在相同温度的分解速度和程度均不一样。高温时，C 源分解速度更快[24, 26]。因此，在 C/Zr比固定时涂层中的 C 含量随沉积温度升高而增加，Zr 的含量则随着沉积温度的升高而降低(图 6)。

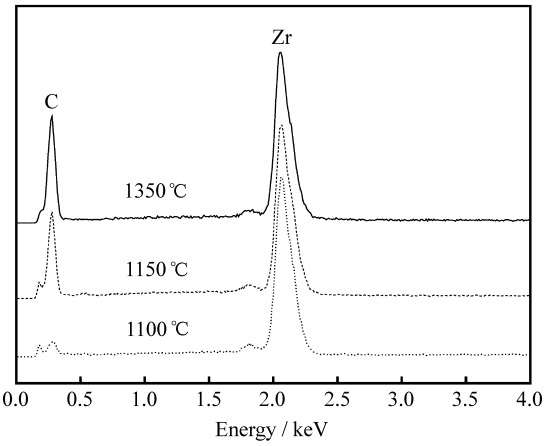
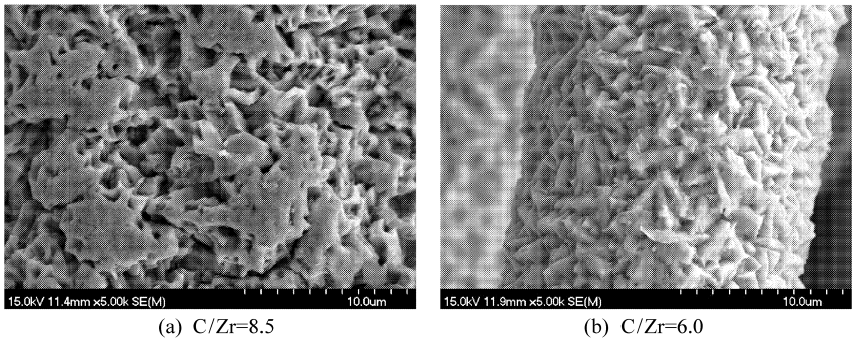


图 6 不同沉积温度时 ZrC 涂层的 EDS 图谱(C/Zr=6.5)

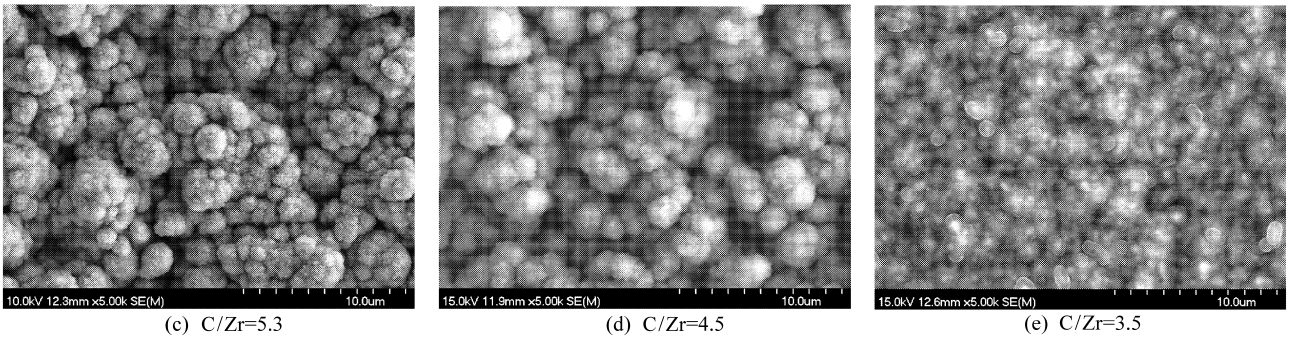
Fig. 6 EDS patterns of ZrC coatings at different deposition temperatures (C/Zr=6.5)

2.3 C/Zr 比对涂层形貌和组分的影响

ZrC 沉积时，Zr 和 C 分开独立沉积，C 的沉积过程是控制过程，因此 C/Zr 比的改变必将导致涂层形貌和组分的变化。沉积温度为 1200 ℃时，当 C/Zr=8.5 时，由于含碳先驱体过饱和度过高，碳的沉积速度远大于 Zr 的沉积速度，因此得到疏松多孔的 ZrC 涂层(图 7(a))。当 C/Zr=6.0 时，含碳先驱体过饱和度的降低导致较致密粗大柱状晶粒 ZrC 涂层的生成(图 7(b))。CH_4 分解生成的黏性液滴在 1200 ℃时虽较难融合在一起[19]，但是当黏性液滴的数量很少时，这种融合也是能够实现的。因此，当 C/Zr=5.3 和 4.5 时，ZrC 涂层呈菜花状形貌(图 7(c)和 7(d))。而当 C/Zr 比低至 3.5 时，黏性液滴的数量更少，黏性液滴的融合也越容易，则可得到液态特征愈加明显的玻璃态涂层(图 7(e))。由于 C 的沉积速度快于 Zr 的沉积速度，因此涂层中的 C 含量随先驱体中 C/Zr 比的增大而增加(图 8)。由此可见，先驱体中 C/Zr 比对涂层的形貌和组分有着很重要的影响。



(a) C/Zr=8.5 (b) C/Zr=6.0



(c) C/Zr=5.3 (d) C/Zr=4.5 (e) C/Zr=3.5

图 7 1200 ℃，先驱体中不同 C/Zr 比时 ZrC 涂层表面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of ZrC coatings at different input C/Zr at 1200 ℃

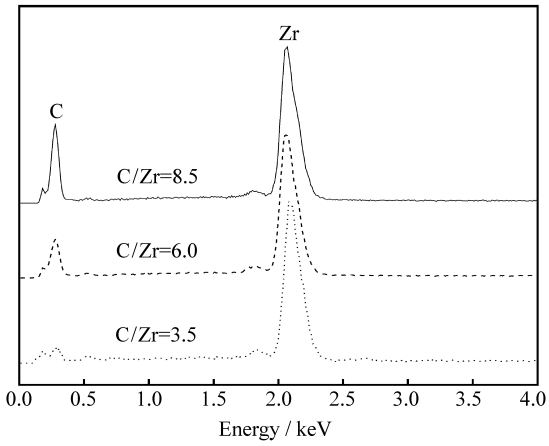


图 8　1200 ℃，先驱体中不同 C/Zr 比时 ZrC 涂层的 EDS 图谱

Fig. 8　EDS patterns of ZrC coatings at different input C/Zr at 1200 ℃

3　结　论

利用 $ZrCl_4$ - Ar - CH_4 - H_2 体系，采用 CVD 方法在较宽工艺范围内制备了 ZrC 涂层。研究了不同沉积基底、沉积温度和先驱体中 C/Zr 比对涂层形貌、物相和组分的影响，并研究了沉积温度和先驱体中 C/Zr 比对 ZrC 涂层形貌、物相、组分的影响机制。主要结论如下：

（1）基底种类对该体系 ZrC 涂层形貌没有显著影响。

（2）温度对 ZrC 涂层形貌影响较大，涂层中的碳含量随着温度的升高而增加。

（3）先驱体中的 C/Zr 比对涂层形貌影响也较大，涂层中的碳含量随着 C/Zr 比的增大而增加。通过降低先驱体中的 C/Zr 比可以在较低温度得到菜花状形貌涂层。

参考文献：

[1] Upadhya K, Yang J M, Hoffmann W P. Materials for ultrahigh temperature structural applications [J]. Am Ceram Soc Bull, 1997, 76(12): 51-56.

[2] Pierson H O. Handbook of refractory carbides and nitrides: Properties, characteristics, processing, and applications [M]. New York: Noyes Publications, 1996: 243-258.

[3] Toth L E. Transition metal carbides and nitrides [M]. New York and London: Academic Press, 1971: 141-182.

[4] Samsonov Г B. Handbook of refractory compounds [M]. Beijing: China Industry Press, 1965: 104-112.

[5] Medri V, Monteverde F, Balbo A, et al. Comparison of ZrB_2 - ZrC - SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot-pressing [J]. Adv Eng Mater, 2005, 7(3): 159-163.

[6] Mackie W A, Xie T, Matthews M R, et al. Field emission from ZrC and ZrC films on Mo field emitters [J]. J Vac Sci Technol B, 1998, 16(4): 2057-2062.

[7] Xie T, Mackie W A, Davis P R. Field emission from ZrC films on Si and Mo single emitters and emitter arrays [J]. J Vac Sci Technol B, 1996, 14(3): 2090-2092.

[8] Zhang Q, He J, Liu W, et al. Microstructure characteristics of ZrC-reinforced composite coating produced by laser cladding [J]. Surf Coat Tech, 2003, 162(2/3): 140-146.

[9] Craciun V, Craciun D, Howard J M, et al. Pulsed laser deposition of crystalline ZrC thin films [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(11): 4636-4639.

[10] Alessio L D, Santagata A, Teghil R, et al. Zirconium carbide thin films deposited by pulsed laser ablation [J]. Appl Surf Sci, 2000, 168(1/4): 284-287.

[11] Chen C S, Liu C P, Tsao C Y. Influence of growth temperature on microstructure and mechanical properties of nanocrystalline zirconium carbide films [J]. Thin Solid Films, 2005, 479(1/2): 130-136.

[12] Won Y S, Kim Y S, Varanasi V G, et al. Growth of ZrC thin films by aerosol-assisted MOCVD [J]. J Cryst Growth, 2007, 304(2): 324-332.

[13] Healy M D, Smith D C, Springer R W, et al. The organometallic chemical vapor deposition of transition metal carbides: The use of homoleptic alkyls, SAND - 93 - 4079C; CONF - 931108 - 49 [R]. Albuquerque: Sandia National Lab, 1993.

[14] Ogawa T, Ikawa K, Iwamoto K. Chemical vapor deposition of ZrC within a spouted bed by bromide process [J]. J Nucl Mater, 1981, 97(1/2): 104-112.

[15] Ikawa K, Iwamoto K. Coating microspheres with zirconium carbide - carbon alloy by iodide process [J]. J Nucl Sci Technol, 1974, 11(6): 263-267.

[16] Ikawa K. Co - deposition of zirconium with carbon by the bromide process [J]. J Less-Common Met, 1976, 44: 207-213.

[17] Wang Y G, Liu Q M, Liu J L, et al. Deposition mechanism for chemical vapor deposition of zirconium carbide coatings [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(4): 1249-1252.

[18] Ogawa T, Ikawa K, Iwamoto K. Effect of gas composition on the deposition of ZrC - C mixtures: The bromide process [J]. J Mater Sci, 1979, 14(1): 125-132.

[19] Liu Q M, Zhang L T, Cheng L F, et al. Morphologies and growth mechanisms of zirconium carbide films by chemical vapor deposition [J]. J Coat Technol Res, 2009, 6(2): 269-273.

[20] Ikawa K. Vapor deposition of zirconium carbide-carbon composites by the chloride process [J]. J Less - Common Met, 1972, 29(3): 233-239.

[21] Ikawa K. Vapor deposition of zirconium carbide - carbon composites by the iodide process [J]. J Less - Common Met, 1972, 27(3): 325-332.

[22] Imprescirt R J, Levimson L S, Reiszuig R D, et al. Carbide coated fibers in graphite - aluminum composites, LA - 5567 - PR [R]. Los Alamos: Los Alamos Scientific Laboratory, 1974.

[23] Ducarroir M, Salles P, Bernard C. Thermodynamics of ZrC——Equilibrium condition calculated for deposition from a CH_4 - $ZrCl_4$ - H_2 gaseous mixture [J]. J Electrochem Soc, 1985, 132(3): 704-706.

[24] Liu J L, Xu Y D, Cheng L F, et al. Chemical vapor deposition phase diagrams for zirconium carbide [C]// Yan S T, Jiang C Y, Eynard B. Advanced Design and Manufacture to Gain a Competitive Edge. London: Springer, 2008: 209-214.

[25] 朱钧国，杜春飙，张秉忠，等. 碳化锆镀层的化学气相沉积 [J]. 清华大学学报：自然科学版，2000，40(12)：59-62.
Zhu Junguo, Du Chunbiao, Zhang Bingzhong, et al. Chemical vapor deposition of zirconium carbide coating [J]. Journal of Tsinghua University: Science and Technology, 2000, 40(12): 59-62.

[26] 付志强，唐春和，梁彤祥，等. 化学气相沉积法制备 ZrC 涂层的热力学分析 [J]. 原子能科学技术，2007，41(3)：297-300.
Fu Zhiqiang, Tang Chunhe, Liang Tongxiang, et al. Thermodynamic analysis of chemical vapor deposition process for ZrC coating [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2007, 41(3): 297-300.

[27] Grisdale R. The formation of black carbon [J]. J Appl Phys, 1953, 24(9): 1082-1091.

[28] Bryant W A. The fundamentals of chemical vapour deposition [J]. J Mater Sci, 1977, 12(7): 1285-1306.

[29] Fortini A J, Ferla R L, Tuffias R H, et al. Chemical vapor deposition for high temperature materials [C]// Ravi V A, Srivatsan T S. Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications - Ⅱ. Chicago, Illinois, USA, 1993: 387-403.

[30] Kim Y, Choi J T, Choi J K, et al. Effect of source gas composition on the synthesis of SiC/C functionally gradient materials by CVD [J]. Mater Lett, 1996, 26(4/5): 249-257.

[31] Hanna V, Ian J. Critical cluster size and droplet nucleation rate from growth and decay simulations of lennard - jones clusters [J]. J Chem Phys, 2000, 112(9): 4193-4202.