复 合 材 料 学 报 第24卷 第5期 10月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 5 October 2007

文章编号: 1000-3851(2007)05-0103-06

CVD 法制备B-C 体系材料

杨文彬, 张立同*, 成来飞, 刘永胜, 徐永东
(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: 以BCl_3-C_3H_6-H_2为反应体系, 采用化学气相沉积法(CVD)在炭纤维束上制备了B-C 体系材料, 研究了沉积温度的影响。利用SEM 和XPS 对BC_x 层的微结构、元素含量和化学结构进行表征, 并结合化学反应过程, 探讨了导致沉积产物形貌、成分和键结合状态的差异原因。结果表明, 沉积温度对B-C 层生长速率和断面形貌均有较大影响: 900 ℃沉积时, 沉积较慢, 断面平整; 1000 ℃时, 沉积速度加快, 断面呈显著片层状结构; B-C 层内B 元素原子含量随沉积温度升高而降低; 沉积产物内B 元素键结合状态有: B_4C、B 替代C、BC_2O、BCO_2 和B_2O_3。沉积温度不仅影响B 元素键结合状态, 而且还影响各结合状态的含量。B_4C 在900 ℃时含量为0, 在1000 ℃时达到最大值32.5 at %; B 替代C 在900 ℃时含量最高, 然后随温度升高而下降, 在1050 ℃时其含量又有所升高。

关键词: CVD; 沉积温度; B-C 体系材料; 微结构; XPS
中图分类号: TB332; TQ174.758.2 **文献标识码**: A

Preparation of B-C system materials by CVD

YANG Wenbin, ZHANG Litong*, CHENG Laifei, LIU Yongsheng, XU Yongdong
(National Key Laboratory of Thermostructure Composite Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The B-C coating was prepared by CVD from BCl_3-C_3H_6-H_2 precursor mixtures on the carbon fiber. The effect of the depositing temperature on the coating's character was analyzed. The microstructure of the deposit was analyzed by SEM. The element content and the type of the chemical structure of the deposited coating were studied by X-ray photoelectron spectroscopy. The inducements of the microstructure, component and various types of the chemical structure were discussed with the consideration of the chemical reaction processes. SEM results show that with the depositing temperature rising from 900 ℃ to 1100 ℃, the growth rate increases and the cross section microstructure turns from amorphous into laminated structure. XPS results show that with the increasing of temperature, the content of boron increases. The boron accommodates five different chemical structures in the BC_x coatings. The content of boron within these different chemical structures is also influenced by the depositing temperature.

Keywords: CVD; deposition temperature; B-C materials; microstructure; XPS

碳化硅陶瓷基复合材料(CMC-SiC)具有耐高温和低密度等特性, 作为热结构材料在航空航天领域具有广泛用途。由于CMC-SiC 基体存在裂纹和孔隙, 成为氧化介质扩散的通道。氧化介质腐蚀损伤热解碳(PyC)界面层和C 纤维, 会造成复合材料灾难性损毁, 难以满足高温长时(上千小时)氧化环境的使用需求[1-6]。

美国和法国在CMC-SiC 基础上发展了自愈合陶瓷基复合材料, 即在CMC-SiC 的界面、基体和表面涂层中引入可以与氧、水等环境介质反应生成高温玻璃相的组元, 从而具有自愈合功能。如B-C 体系材料[4,7-9](包括掺硼热解碳(Boron bearing PyC)以及B_4C)氧化后可生成B_2O_3及其复合氧化物玻璃, 而具有自愈合功能。用B-C 对CMC-SiC 自愈合改性的材料, 已成功应用于航空发动机尾喷管调节片等构件上。

化学气相沉(渗)积(CVD/CVI)是目前制备B-C 体系材料研究最多和应用最广的 法, 可在CMC-

收稿日期: 2006-12-22; 收修改稿日期: 2007-04-16
基金项目: 国家自然科学基金(重点基金90405015); 国家杰出青年基金(50425208); 长江学者和创新团队发展计划
通讯作者: 张立同, 教授, 中国工程院院士, 博士生导师, 主要从事新型陶瓷基复合材料设计制备与应用研究
E-mail: Zhanglt@nwpu.edu.cn

SiC 复杂形状构件的界面、基体和表面引入B-C 组元，实现成分与厚度的控制[10-19]。CVD/CVI 法常用BCl_3作为硼源，碳源主要是CH_4[16-19]，也有的采用C_2H_4[13]、C_2H_6[14]、C_3H_8[12]、C_6H_6[8,9,11]。

本文中以BCl_3-C_3H_6-H_2为反应体系，采用CVD/CVI 法探索B-C 体系材料在炭纤维束丝上的沉积效果。由于沉积温度是该工艺的主要影响因素，故着重讨论沉积温度对B-C 体系材料元素含量、化学结构和微结构的影响，并初步探讨影响机理，为发展CVD/CVI 法制备B-C 体系自愈合改性材料奠定基础。

1　实　验

1.1　实验过程

采用竖式热壁化学气相沉积炉进行B-C 材料的制备，工作腔尺寸为 Φ200 mm×700 mm。采用C_3H_6作为碳源，纯度为99.95%；BCl_3作为硼源，纯度为99.9%（大连科利德化工科技开发有限公司）；H_2用作载气和反应气，纯度为99.999%；Ar 气用作稀释气体，纯度为99.999%；悬挂于沉积室中部的T300 炭纤维束丝（日本东立公司，支数为3K，单丝直径约为7 μm）作CVD 基底。反应气体和稀释气体经预先混合后通入炉体。实验的工艺参数如表1 所示。

1.2　分析测试方法

采用扫描电子显微镜（SEM，JSM-6700）观察沉积产物的微结构；采用AXIS ULTRA 型X 射线光电子能谱仪（XPS 射线源为单色Al Kα 靶，1486.7 eV，工作功率150 W，10 mA，15 kV）分析沉积产物的元素含量和键合状态，测定谱线的结合能，采用C_{1s} C—H 污染峰（284.8 eV）进行荷电矫正。为了减少吸附物对结果的影响，在分析腔内用Ar 对试样表面进行100 s 剥蚀处理后，再开始采集数据。

2　结果与讨论

2.1　微结构

图1 为不同沉积温度下炭纤维单丝表面B-C

表1　CVD B-C 涂层的工艺参数

Table 1　Process parameters of CVD B-C coating on the carbon fibre

BCl_3/(mL·min^{-1})	C_3H_6/(mL·min^{-1})	H_2/(mL·min^{-1})	Ar/(mL·min^{-1})	Temperature/℃	Time/h	Pressure/Pa
150	50	100	100	900～1050	10	500

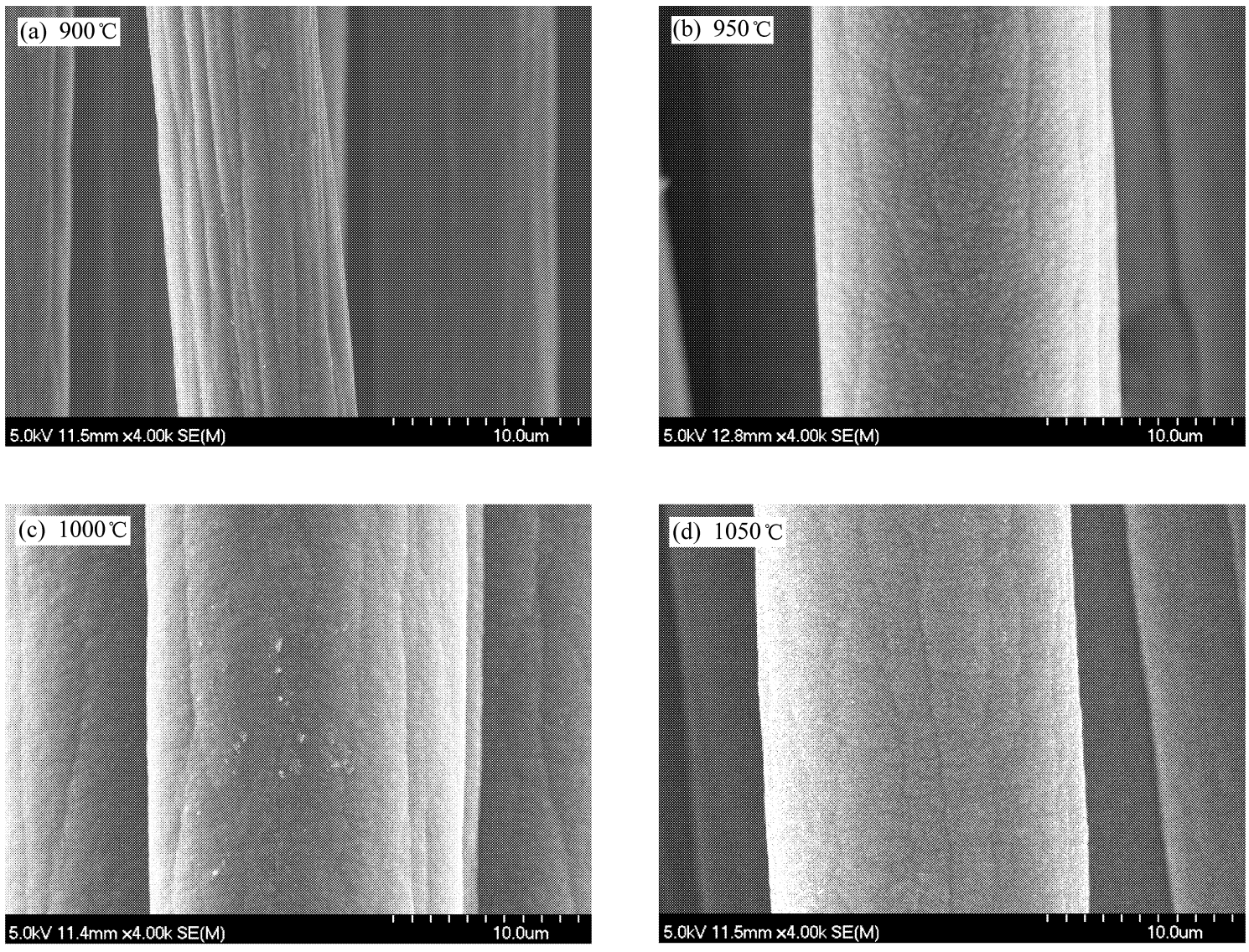

图1　不同沉积温度在炭单丝纤维上制备的B-C 层的表面形貌

Fig.1　Surface morphologies of B-C coating deposited on carbon filament at different temperatures

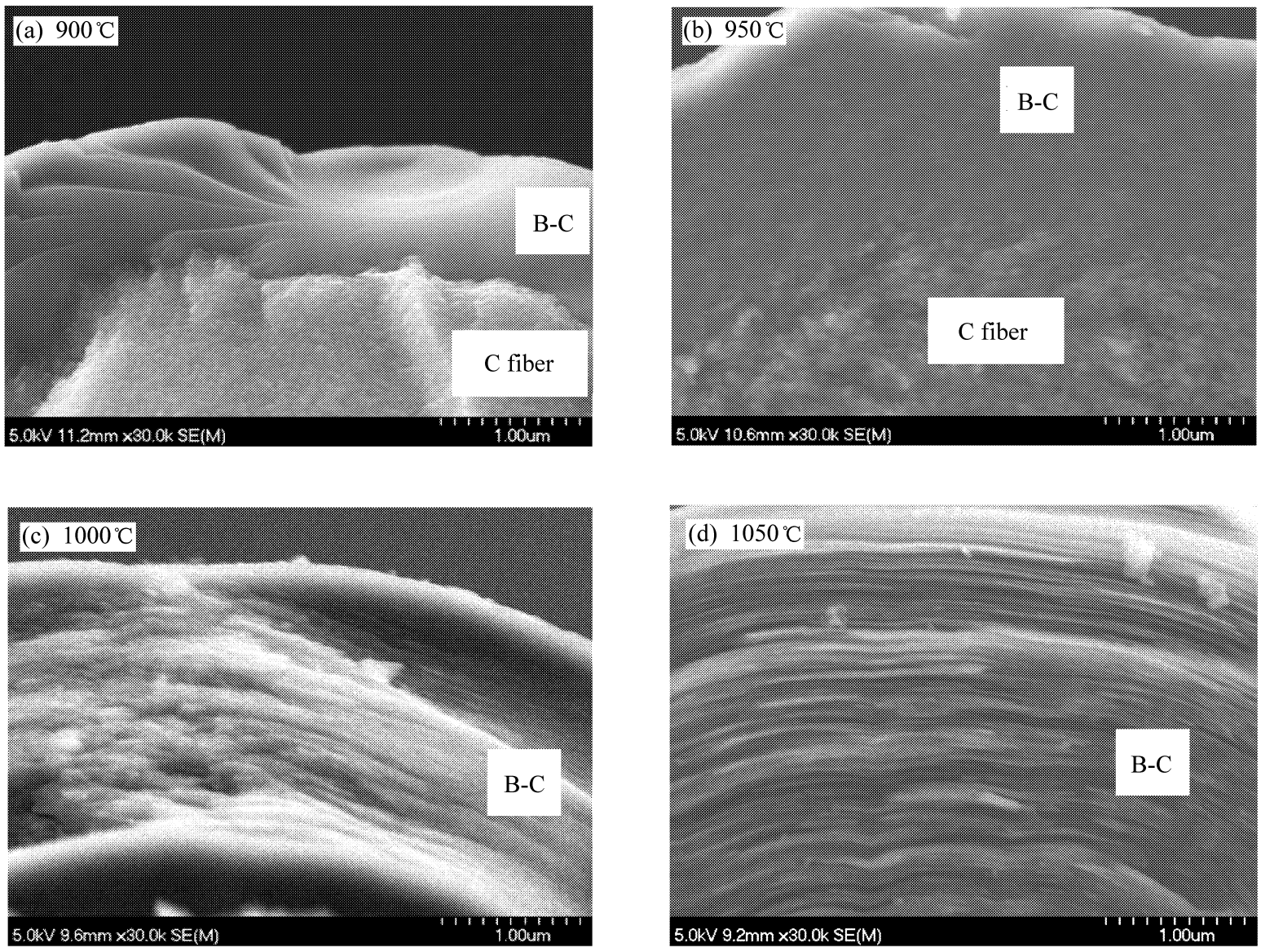

图2 不同沉积温度在炭单丝纤维上制备的B- C 层的断面形貌

Fig.2 Cross section of B- C coating deposited on carbon filament at different temperatures

沉积层的表面形貌。可以看出: 在900 ℃沉积的B- C层表面仍可见到炭纤维表面固有的轴向沟槽; 随温度升高(950 ℃、1000 ℃和1050 ℃), B- C 层形貌逐步呈现出典型CVD 产物的菜花状形貌。

图2 是不同沉积温度下炭纤维表面B- C 沉积层的断面形貌。经测算可得如下结果(如表2 所示), 沉积温度对B- C 层的生长速率有较大影响, 沉积速率随温度增加呈上升趋势。还可见不同温度下B- C 层的断面形貌也有明显差异: 900 ℃时断面为玻璃态断口, 具有贝壳状光滑凹痕; 950 ℃时断面均匀平整; 1000 ℃和1050 ℃时断面变得粗糙, 出现片层状结构, 且1050 ℃时断面片层结构最显著, 片层规则细密, 厚度为纳米级, 平行于炭纤维表面呈同心圆环状分布。

表2 CVD B- C 涂层平均沉积速率

Table 2 Average depositing rate of CVD B- C coating on the carbon fibre

Depositing temperature/℃	900	950	1000	1050
Depositing rate/($nm \cdot h^{-1}$)	70	140	230	280

2.2 成分与化学结构

图3 是XPS 分析得到的B- C 沉积层中各元素含量与沉积温度的关系。显然, B 含量随沉积温度升高而降低, 即沉积温度从900 ℃到1050 ℃, 相应的B 含量由35.0 at % 降到7.8 at %。值得注意的是从900 ℃到950 ℃, B 含量下降幅度较大, 950 ℃以上下降趋势平缓。产物中C 含量随温度升高而升高, 并且C 含量的上升幅度也是在900 ℃到950 ℃范围内比较明显, 950 ℃以上上升趋于平缓。O 最高含量不超过6.9 at %, 并随沉积温度升高而降低。B- C 层中O 元素的存在可能是由反应气体和载气中含O 杂质造成的。

对照不同沉积温度B- C 层的B 元素含量与其微结构特征可以发现, 1050 ℃时B 含量最少, 为7.8 at %, 此时产物具有最显著的各向异性的片层结构。随着B 含量升高, 断口片层结构逐渐减弱。950 ℃时B 含量为16.3 at %, 此时片层结构基本消失。900 ℃时B 含量上升到35.0 at %, 产物断口类似玻璃态断口, 该现象与 Cermignani[11] 和 Jacques[12] 等人采用 C_3H_8 碳源的研究结果相吻合。Jacques 等人的进一步研究表明, B- C 层的片层结构与其中碳组分石墨化程度有关, 片层结构越显著, 碳组分的石墨化程度越高。

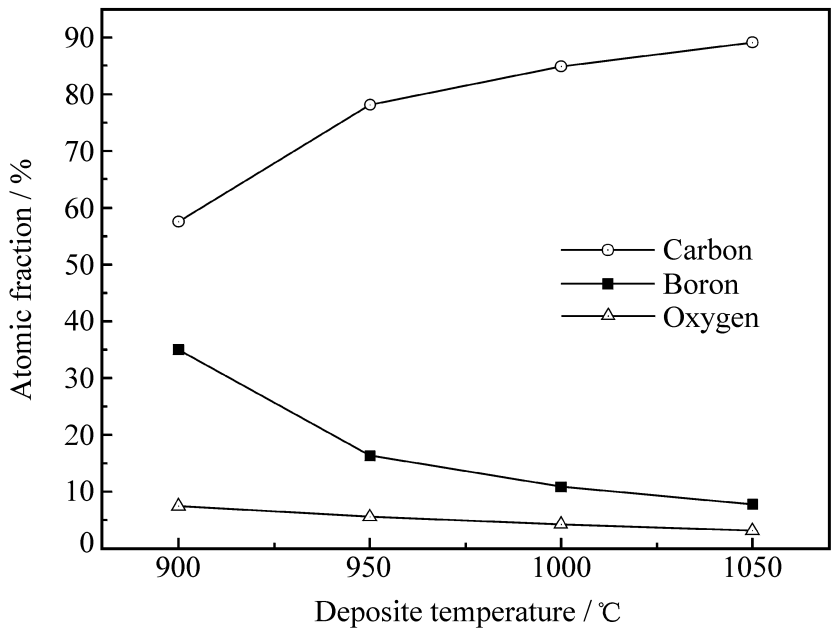

图3　B-C 层中B、C 和O 元素含量与沉积温度的关系

Fig.3　The atomic fraction of boron, carbon and oxygen in B-C coatings deposited at different temperatures

图4 是不同温度沉积产物的XPS 分析B_{1s}峰的解析谱，反映了B 元素键合状态信息。对比分析可知，不同温度沉积产物中B 元素的键合状态及其含量不同。以1050 ℃沉积产物为例，根据Cermignani[11]、Jacques[12]和Mlia[14]等人的研究，结合能为187.6 eV 处的a 峰为B_4C的特征峰。硼原子的键合状态为B—B 键与B—C 键的混合，其中B—B 键数量占主要，B—C 键数量较少，即硼原子被多个硼原子与少量碳原子包围。结合能为188.9 eV 处的b 峰对应替代固溶在碳组分(硼替代碳)[5,6,11]中的硼原子，这种类型的硼原子主要为B—C 键。结合能最高的192.9 eV 处的e 峰对应B_2O_3中的硼原子为B—O 键。其余189.9 eV(c 峰)、191.9 eV(d 峰)两个峰对应硼的碳氧化物中的硼原子，其键结合状态为B—O 键与B—C 键的混合态，通常表示为BC_2O和BCO_2，如图5 所示。

将900 ℃、950 ℃和1000 ℃制备的B-C 沉积层的B_{1s}峰的解析谱分析结果归纳于表3。由表3 可知，不同沉积温度制备的B-C 层中硼元素键合状态及其含量。B 元素的键合方式均有B_4C、硼替代碳、BC_2O、BCO_2和B_2O_3五种。但不同键合状态的B 元素含量随沉积温度变化较大。

沉积温度为900 ℃时产物中无B_4C，950 ℃以上产物中开始出现B_4C，在1000 ℃时B_4C含量达到最高值，为32.5 at %。随温度继续升高B_4C含量开始下降。在各温度沉积产物中都存在较多的硼替代碳，900 ℃时的硼含量最高；随温度升高，B 原子分数逐步降低；在1050 ℃时又升高。各温度下沉

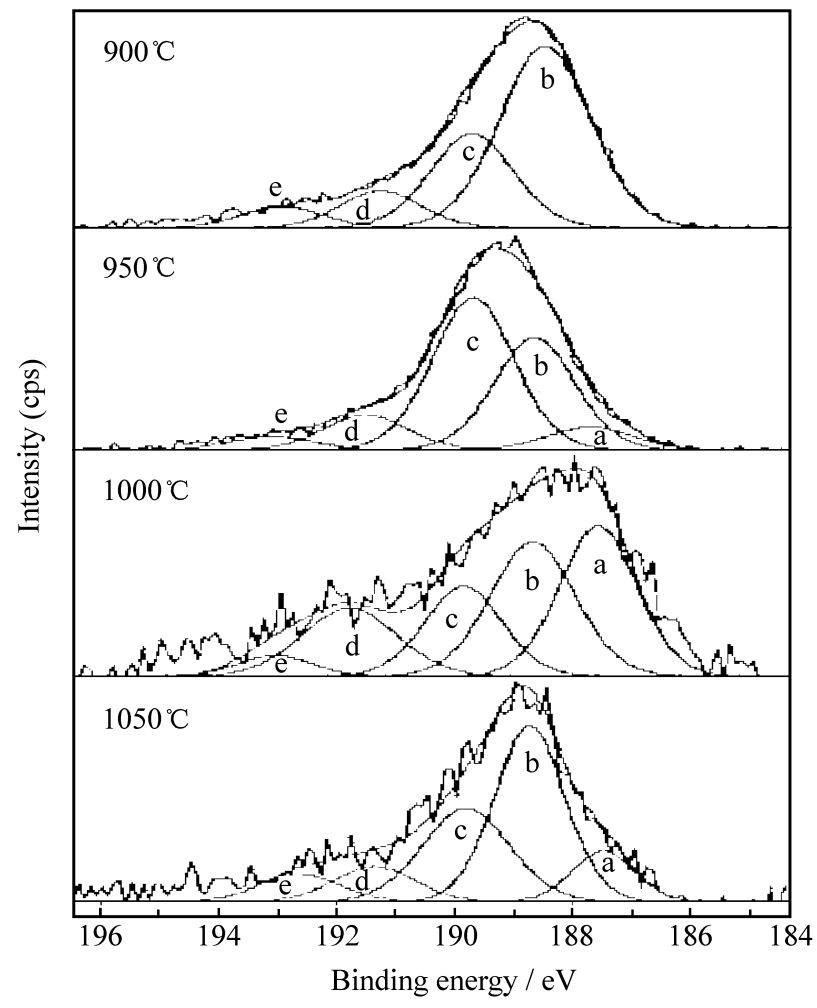

图4　不同沉积温度制得B-C 层的B_{1s}峰解析图谱

Fig.4　The deconvoluted B_{1s} peak for B-C coatings deposited at different temperatures

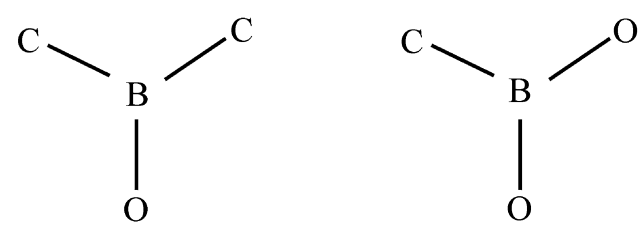

图5　BC_2O和BCO_2结构示意图

Fig.5　The sketch map of BC_2O and BCO_2

积产物中的BC_2O和B_2O_3可能是B-C 表层硼替代碳和B_4C被吸附氧化所致。随氧含量增加，键合状态由BC_2O到BCO_2最后到B_2O_3，其含量不超过7 at %。

表3　不同沉积温度制备B-C 层中B_{1s}峰键结合状态的含量

Table 3　Proportions of B_{1s} components for B-C coatings deposited at different temperatures by XPS

Bond type	Atomic fraction of components/ %			
	900 ℃	950 ℃	1000 ℃	1050 ℃
B_4C	0.0	10.1	32.5	11.0
B substituted C	56.6	37.0	28.0	42.8
BC_2O	27.0	38.3	19.4	29.3
BCO_2	10.4	10.6	16.0	10.0
B_2O_3	6.0	4.0	4.1	6.9

由上述分析可知，BCl_3-C_3H_6-H_2体系的CVD/CVI 过程比较复杂，并可推测体系的主要反应方程

式如下:

$$BCl_3 + H_2 \rightarrow B + HCl \quad (1)$$

$$C_3H_6 \rightarrow C + H_2 \quad (2)$$

$$C_3H_6 + BCl_3 \rightarrow B_4C + HCl \quad (3)$$

在各温度下制备的 B- C 层中均无单质硼而有较大比例的 B 原子替代固溶在 B- C 层中碳组分的石墨结构中, 因此可以推断反应(1) 分解出的 B 原子更倾向于替代固溶在石墨结构中而不是形成单质硼。这是由于 B 原子最外层的 3 个电子经 sp2 杂化形成的 3 条共价键共平面且互成 120°夹角, 这与石墨中六方碳网平面内碳原子的键合方式相同。因此, B 原子(反应(1)) 与碳原子或短碳链(反应(2)) 发生共沉积时, B 原子倾向于取代 C—H 键中的 H 原子后固溶到 B- C 层中石墨组分的六方片层结构中, 形成 B 替代 C。

900 ℃时, 产物中无 B_4C, 可以推断 900 ℃未能满足反应(3) 的热力学需求。从 950 ℃到 1000 ℃, B_4C 生成量增多, 可以推断在此温度范围内, 反应(3) 逐渐加剧。B_4C 生成量增多, 使得 B 替代 C 的相对量下降。当温度达到 1050 ℃时, B_4C 生成量降低, 而 B 替代 C 的相对量回升, 该结果还有待进一步研究解释。

由于反应(3) 从 950 ℃开始随温度升高而加剧。受反应(3) 的影响, B 元素沉积速率应随温度升高而增加, 而 B- C 沉积层中 B 元素相对含量随温度升高却降低, 与产物中 B 元素相对含量变化趋势不一致, 这与 C 元素沉积速率的提高有关。由图 3 得知, 900 ℃产物中 C 元素相对含量最少, 可以推断此时反应(2) 进行缓慢。碳含量在 900 ℃到 950 ℃时显著增加, 表明反应(2) 的速率随温度升高而增加。950 ℃时尽管 B_4C 的沉积速率加快, 但大量增加的 PyC 又降低了产物中 B 元素相对含量。

在所研究的沉积温度范围内得到的 B- C 层中 B 含量最高值为 35.0 at %, 这种 B 含量偏低的产物不适合作为 CMC- SiC 基体的自愈合改性材料。但 1050 ℃产物 B 含量虽然仅为 7.8 at %, 但具有优异的片层结构, 有可能部分或完全取代 CMC- SiC 的 PyC 界面层, 以改善界面层抗氧化性[4,5,9]。

3 结 论

(1) 化学气相沉积温度在 900 ℃到 1050 ℃范围内对 B- C 沉积层表面形貌无显著影响, 而对其断面形貌有较大影响: 温度低时, 断口平整; 温度高时, 断口呈显著片层状结构。

(2) B 含量为 7.8 at % 时对应的 B- C 沉积层具有显著的片层结构。随着 B 含量升高, 断口片层结构逐渐减弱。B 含量为 16.3 at % 时, 片层结构基本消失。B 含量为 35.0 at % 时, 产物断口为类似玻璃态断口。

(3) 沉积温度对产物的 B 含量有较大影响, 当沉积温度由 900 ℃上升到 1050 ℃时, B- C 沉积层内 B 原子含量从 35.0 at % 下降到 7.8 at %, 在 900 ~ 950 ℃范围内显著下降, 在 950 ~1050 ℃范围内下降平缓。

(4) B- C 沉积层内 B 元素键结合状态有: B_4C、B 替代 C、BC_2O、BCO_2 和 B_2O_3。沉积温度不仅影响 B 元素键结合状态, 而且还影响其含量。B_4C 在 900 ℃时含量为 0, 在 1000 ℃时达到最大值 32.5 at %; B 替代 C 在 900 ℃时含量最高, 然后随温度升高而下降, 在 1050 ℃时其含量又有所升高。

参考文献:

[1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术, 2003(1): 23-32.
Zhang Litong, Cheng Laifei, Xu Yongdong. Progress in research work of new CMC- SiC [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2003(1): 23-32.

[2] James E S. Oxidation protection for carbon fiber composites [J]. Carbon, 1989, 27(5): 709-715.

[3] Smeacetto F, Savo M, Ferraris M. Oxidation protective multi-layer coatings for carbon- carbon composites [J]. Carbon, 2002, 40(3): 583-587.

[4] Naslain R, Guette A, Rebillat F, et al. Boron- bearing species in ceramic matrix composites for long- term aerospace applications [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(2): 449-456.

[5] Naslain R. Design, preparation and properties of non- oxide CMCs for application in engines and nuclear reactors: An overview [J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(2): 155-170.

[6] Naslain R, Pailler R, Bourrat X, et al. Synthesis of highly tailored ceramic matrix composites by pressure- pulsed CVI [J]. Solid State Ionics, 2001, 141: 541-548.

[7] 马国佳, 张华芳, 武洪晨, 等. 硼离子注入对 SiC- C/SiC 复合材料抗氧化性影响[J]. 复合材料学报, 2005, 22(3): 60-63.
Ma Guojia, Zhang Huafang, Wu Hongchen, et al. Influence of boron ion implantation on the oxidation behavior of SiC- C/SiC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3): 60-63.

[8] Jacques S, Guette A, Langlais F, et al. C(B) materials as

interphase in SiC/SiC model microcomposites [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32: 983-988.

[9] Fecko D L, Jones L E, Thrower P A. The formation and oxidation of BC_3, a new graphite-like material [J]. Carbon, 1993, 31(4): 637-644.

[10] ezer A O, Brand J I. Chemical vapor deposition of boron carbide [J]. Materials Science and Engineering B, 2001, 70: 191-202.

[11] er mignani W, Paulson T E, Onneby C, et al. Synthesis and characterization of boron-doped carbons [J]. Carbon, 1995, 33(4): 367-374.

[12] acques S, Guette A, Bodrrat X, et al. LPCVD and characterization of boron-containing pyrocarbon materials [J]. Carbon, 1996, 34(9): 1135-1143.

[13] harles T H, Linda E J, Carl C, et al. An investigation of vapor deposited boron rich carbon——A novel graphite-like material Ⅰ: The structure of BC_x (C_6B) thin films [J]. Carbon, 1999, 37(2): 221-230.

[14] oh M, Nakajima T. Synthesis of well crystallized boron-carbon filament by chemical vapor deposition using a nickel catalyst [J]. Carbon, 1998, 36(7): 913-920.

[15] ouvetakis J, Kaner R B, Sattler M L, et al. A novel graphite-like materials of composition BC_3 and nitrogen-carbon graphites [J]. Journal of Chemistry Society, Chemistry Communication, 1986: 1758-1759.

[16] lsson M, S derberg S, Stridh B, et al. Chemical vapour deposition of boron carbides Ⅱ: Morphology and microstructure [J]. Thin Solid Films, 1989, 172(1): 95-109.

[17] onde O, Slivestre A J, Oliveria J C. Influence of carbon content on the crystallographic structure of boron carbide films [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1/3): 141-146.

[18] omas S M, Lackey W J, More K L. Chemical vapor deposition of $B_{13}C_2$ from BCl_3-CH_4-H_2-argon mixtures [J]. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81(12): 3077-3086.

[19] incent H, Vincent C, Berthet M P. Boron carbide formation from BCl_3-CH_4-H_2 mixtures on carbon substrates and in a carbon-fibre reinforced Al composite [J]. Carbon, 1996, 34(9): 1041-1055.