

SiC 涂层化学气相沉积过程的数值模拟

孙国栋, 李贺军, 付前刚, 曹伟, 宋广兴

(西北工业大学碳/碳复合材料工程技术研究中心, 710072, 西安)

摘要: 根据化学气相沉积法的工艺特点, 对 C/C 复合材料 SiC 涂层的制备过程进行了数学建模和有限元模拟, 得出了反应器内以及试样表面反应物浓度的变化规律, 并且获得了反应器内反应物浓度与沉积产物间的关系. 结合实验分析, 验证了 SiC 涂层晶粒尺寸的变化和沉积形貌的演变是由于反应气体浓度分布随位置变化造成的: 沿着反应气体流动的方向, 反应物浓度逐渐降低, 沉积得到的 SiC 晶粒尺寸逐渐减小, 沉积形貌由堆积岛状到颗粒状再到晶须状逐级演变.

关键词: 化学气相沉积; SiC 涂层; 数值模拟; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)09-1070-05

Numerical Simulation of Chemical Vapor Deposition Process for Fabrication of SiC Coating

Sun Guodong, Li Hejun, Fu Qiangang, Cao Wei, Song Guangxing

(C/C Composites Technology Research Center, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A mathematical model for depicting chemical vapor deposition process to fabricate SiC coating on carbon/carbon composites was developed. The concentration field of the reactive gases in reactor and the concentration distribution of reactive gases on the surface of sample were simulated with the finite element analysis. Combined with the experimental results, it is validated that along the flow direction of the reactive gases, the dimension of the as-deposited SiC crystal diminishes gradually with the concentration of the reactive gases decreasing, and the microstructure of the SiC crystal evolves from island to grain, and then to whisker.

Keywords: chemical vapor deposition; SiC coating; numerical simulation; composite

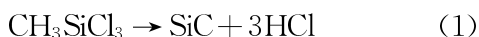
C/C 复合材料在高于 2 000 °C 时仍具有良好的力学性能, 因而被视为高温结构件的首选材料. 但是在高温有氧环境中, C/C 复合材料的氧化会致使其力学性能大大降低, 因此 C/C 复合材料的抗氧化成为其应用的关键^[1-2]. 在 C/C 复合材料表面制备防护涂层是防止氧化的有效方法. 用化学气相沉积法 (CVD) 制备的 SiC 涂层具有优良的高温机械性能、耐腐蚀性能和低膨胀系数, 特别是与 C/C 复合材料之间具有良好的物理和化学相容性, 因此成为 C/C 复合材料的理想的防护涂层. 有研究表明, CVD-SiC 涂层的防护性能受 SiC 晶型、晶粒尺寸及形貌的影响^[3-4]. 然而, CVD 法制备 SiC 涂层的过程非常复

杂, 沉积产物多种多样, 仅通过实验来实现对 CVD 过程的控制和优化相当困难^[5-7].

在已有实验研究的基础上, 建立合理的数学模型并利用数值计算技术对 CVD 过程进行数值模拟, 不但有助于深入理解 CVD 工艺过程和机理, 而且可以缩短工艺参数优化的周期, 对 CVD 工艺过程的研究具有十分重要的指导意义. 本文根据化学气相沉积法的工艺特点, 建立了 CVD-SiC 涂层制备过程的数学模型, 利用有限元方法对反应器内反应气体的浓度场进行了模拟, 得到了反应器内反应物浓度与沉积产物间的关系, 实现了 SiC 涂层 CVD 过程的数值模拟.

1 数学模型的建立

本研究以三氯甲基硅烷(CH_3SiCl_3 , 简称 MTS) 为反应气体, H_2 为载气, H_2 和 Ar 同时为稀释气体, 发生分解反应生成 SiC. MTS 分解的化学反应式为



建模时需作如下基本假设:

- (1) 通过反应器的气体密度为常数;
- (2) 考虑一级反应方程(1)中反应气体的质量守恒;
- (3) 所有气体均视为理想气体, 符合理想气体状态方程;
- (4) 沉积过程中, 忽略化学反应产生的热量, 反应器中的温度保持恒定.

1.1 建立方程

根据反应器的轴对称结构, 可得到如图 1 所示的反应器二维轴对称几何模型, 图中 Ω 表示域, 下标 C/C、sym、wall、out 和 in 分别表示 C/C 复合材料表面、反应器轴线、器壁、出气口和进气口, r 为到反应器轴线的距离, x 为到反应器进气口的距离.

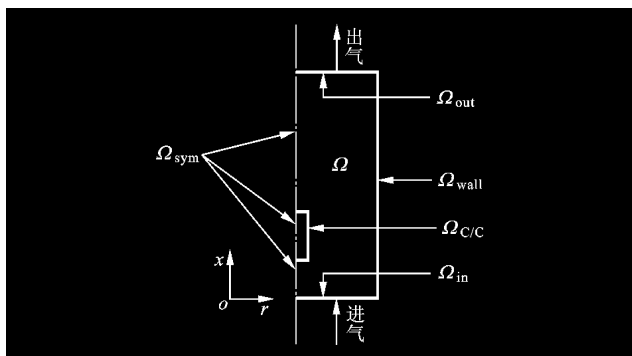


图1 反应器二维轴对称几何模型

由于反应器中温度不变, 因此本模型只考虑气相中的传质和动量守恒. 通过前面的假设, 建立柱坐标下的层流动量平衡和连续方程

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\eta r \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(-\eta r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \rho r u \frac{\partial u}{\partial x} + \rho r v \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad \text{在 } \Omega \text{ 中} \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-\eta r \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(-\eta r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \frac{\eta}{r} v + \rho r u \frac{\partial v}{\partial x} + \rho r v \frac{\partial v}{\partial r} + \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad \text{在 } \Omega \text{ 中} \quad (3)$$

$$r \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial r} \right) + v = 0 \quad \text{在 } \Omega \text{ 中} \quad (4)$$

式中: η 表示黏度 ($\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$); ρ 表示气体密度

(kg/m^3); u 表示 x 方向的流速 (m/s); v 表示 r 方向的流速 (m/s); p 为压力 (Pa).

柱坐标下体系的质量平衡方程为

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-D r \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(-D r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + r u \frac{\partial c}{\partial x} + r v \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad \text{在 } \Omega \text{ 中} \quad (5)$$

式中: D 表示扩散系数 (m^2/s); c 为 MTS 的浓度 (mol/m^3).

1.2 确定边界条件

在层流条件下, 可以得到反应器表面与 C/C 表面的无滑移条件

$$(u, v) = (0, 0) \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{wall}} \text{ 和 } \partial\Omega_{\text{C/C}} \text{ 表面} \quad (6)$$

另外, 在对称轴上

$$v = 0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{sym}} \text{ 表面} \quad (7)$$

对于动量平衡和连续方程的 3 个条件为

$$u = u_0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{in}} \text{ 表面} \quad (8)$$

$$v = 0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{in}} \text{ 表面} \quad (9)$$

$$p = p_0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{out}} \text{ 表面} \quad (10)$$

对于质量平衡方程有

$$\left(-D_x^i \frac{\partial c}{\partial x} - D_r^i \frac{\partial c}{\partial r} \right) \mathbf{n} = 0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{sym}} \text{ 表面} \quad (11)$$

$$\left(-D_x^i \frac{\partial c}{\partial x} - D_r^i \frac{\partial c}{\partial r} \right) \mathbf{n} = kc \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{wall}} \text{ 和 } \partial\Omega_{\text{C/C}} \text{ 表面} \quad (12)$$

式中: D^i 为自由流动中的扩散系数; $\mathbf{n}$ 为单位法向矢量; k 为 MTS 的反应速率常数 (m/s). 方程(11)表明, 在这些边界上没有垂直通量. 在入口处混合气体浓度为

$$c = c_0 \quad \text{在 } \partial\Omega_{\text{in}} \text{ 表面} \quad (13)$$

1.3 沉积速率的确定

CVD-SiC 涂层的沉积速率与 MTS 的反应速率成正比

$$\frac{df}{dt} = -q \frac{M_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}} kc \quad (14)$$

式中: f 为 SiC 涂层的沉积速率 (m/s); t 为沉积时间 (s); q 为 MTS 生成 SiC 的化学反应计量数; M_{SiC} 为 SiC 的摩尔质量 (kg/mol); ρ_{SiC} 为 SiC 的密度 (kg/m^3). 此式即为 CVD 过程中 C/C 复合材料表面 SiC 涂层的厚度随沉积时间的变化方程.

2 实验过程

为了验证模型的准确性, 设计了相应的比较实验. 采用化学气相沉积法在尺寸为 $\varnothing 6 \text{ mm} \times 130 \text{ mm}$ C/C 复合材料基片上制备 SiC 涂层, 反应器

内尺寸为 $\varnothing 40\text{ mm} \times 600\text{ mm}$, 试样底端距反应器进气口 60 mm, 以 MTS 为源气体, H_2 为载气, 通过鼓泡的方式将反应气体带入反应器内, 选用 H_2 和 Ar 为稀释气体, 设备如图 2 所示. 沉积条件^[8]: 温度为 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$, 气氛压力为常压 (101.3 kPa), 稀释气体流量 H_2 为 350 mL/min、Ar 为 450 mL/min, 载气 (H_2) 流量为 150 mL/min, 稀释气体和载气的流量控制精度为 $\pm 5\text{ mL/min}$, 沉积时间为 3 h. 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察产物的沉积结构和形貌.

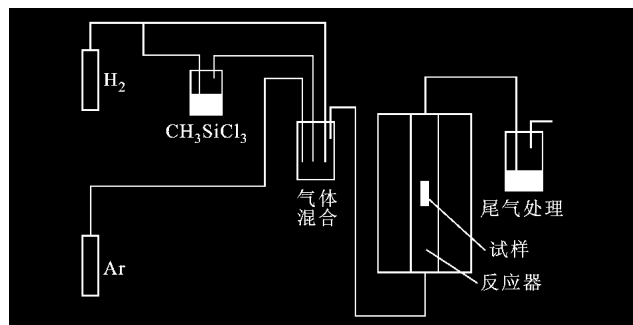


图2 化学气相沉积制备原理图

3 结果与讨论

3.1 计算结果

图 3 为 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应器内反应物浓度场的模拟计算结果. 可以看出, 进气口处反应物浓度最高, 可达到 $0.036\ 4\text{ mol/m}^3$, 沿着气流方向反应物浓度逐渐降低, 在出气口处反应物浓度达到最小值 $0.036\ 2\text{ mol/m}^3$. 这是由于反应气体在流过反应器的过程中, 伴随着沉积反应的发生, 在反应器内表面和试样表面均反应生成沉积产物 SiC, 致使反应物产生损耗, 反应物浓度沿气流方向逐渐降低.

由式(5)可推知, 试样表面沿长度方向的反应物浓度 c_x 的变化规律符合以内关系

$$D \frac{\partial^2 c_x}{\partial x^2} - u \frac{\partial c_x}{\partial x} - k S_a c_x = 0 \quad (15)$$

因此有

$$c_x = C_1 e^{-0.263x} + C_2 e^{2.272.99x} \quad (16)$$

式中: C_1 、 C_2 为常数. 图 4 给出了 c_x 的计算结果. 在试样底端反应物浓度最高, 为 $0.036\ 38\text{ mol/m}^3$, 而在试样顶端, 反应物浓度降为 $0.036\ 33\text{ mol/m}^3$.

3.2 实验结果

采用 SEM 对试样表面沿气流方向的 A、B、C、D 4 处不同位置的沉积形貌进行了观察, 试样 A 处距炉口 65 mm, A、B、C、D 之间相隔 40 mm, 具体位置及相应的扫描电镜照片如图 5 所示. 由图可以看出: A 处 SiC 颗粒尺寸最大, 大约为 $4\text{ }\mu\text{m}$, 颗粒先团聚

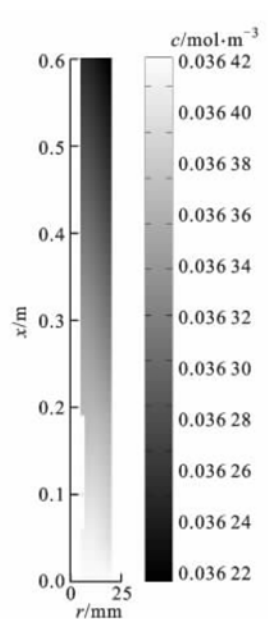


图3 反应器内的浓度场云图

成岛状, 再以岛状堆积形成致密的涂层; B 处 SiC 颗粒尺寸次之, 约为 $3.67\text{ }\mu\text{m}$, 以简单的颗粒团聚沉积形成涂层; C、D 处 SiC 颗粒尺寸由 $2.33\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐减小到 $1.33\text{ }\mu\text{m}$, 均以晶须状沉积形成涂层. 也就是说, 沿着反应气体流动的方向, SiC 沉积晶粒的尺寸逐渐减小, 沉积形貌由大的堆积岛状到颗粒状再到晶须状逐级演变.

在化学气相沉积过程中, 沉积物的形成

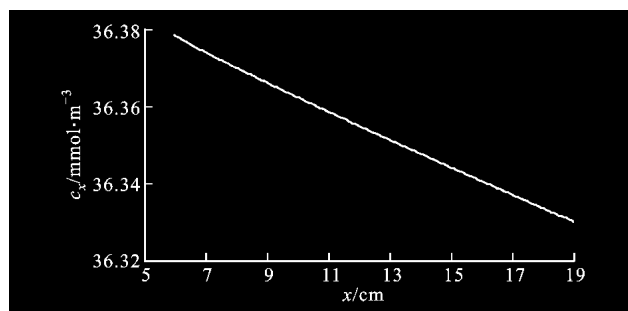


图4 试样表面的反应物浓度分布

由形核和晶核长大 2 个过程组成, 其驱动力为反应体系中的温度和 MTS 的过饱和度^[9]. 在本研究中, 反应器内温度、压强和气体流量是一定的, 由晶核尺寸 b 与过饱和度 Δu 之间的关系^[10]

$$b \propto 1/\ln(1/\Delta u) \quad (17)$$

可知, 随着过饱和度的下降, 晶核尺寸急剧减小.

设反应物 MTS 在本实验条件下达到饱和时的浓度为 c_s , 试样表面距试样底端 x 处 MTS 的过饱和度和 Δu_x 可表示为

$$\Delta u_x = \frac{c_x - c_s}{c_s} \quad (18)$$

将式(17)代入式(16), 可得

$$b_x \propto 1/[\ln c_s - \ln(c_x - c_s)] \quad (19)$$

由此可知, 反应物浓度越低, 晶核尺寸也越小. 在本实验中, 沿着反应气体流动的方向, SiC 涂层的晶粒尺寸逐渐减小, 即试样表面的 MTS 浓度是逐渐降低的.

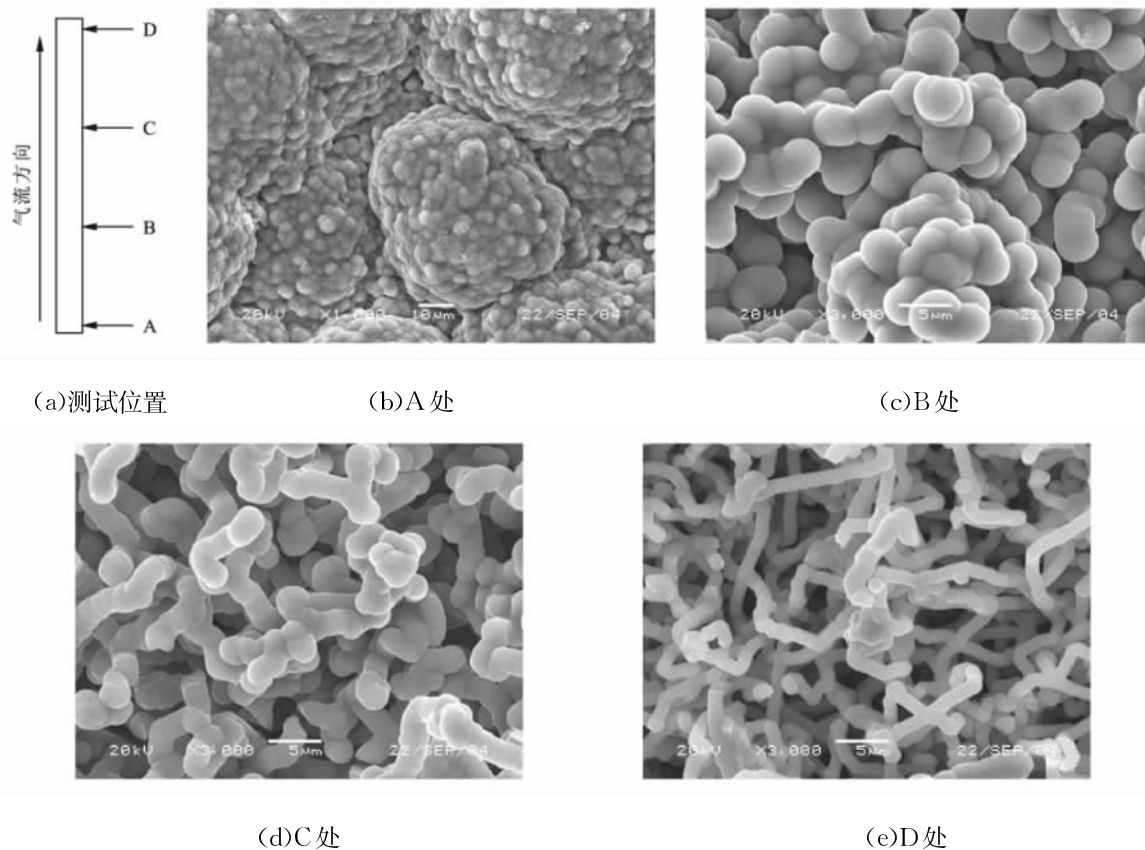


图5 试样表面测试位置及相应的 SEM 照片

3.3 模型验证

图6为C/C复合材料试样表面SiC涂层沉积速率 f 的计算结果,可以看出SiC涂层的沉积速率不是一个定值,而是沿着气流方向呈现递减的规律.根据此计算结果可以得出,沉积3h后沿气流方向试样表面SiC涂层的厚度应为 $12.45 \sim 12.43 \mu\text{m}$,而实验得到的SiC涂层厚度约为 $11.6 \mu\text{m}$,计算结果的相对误差不大于7.5%,说明本研究所建数学模型具有可靠性,从而为后续研究工作中继续使用本模型对CVD-SiC涂层沉积过程进行工艺优化奠定了基础.

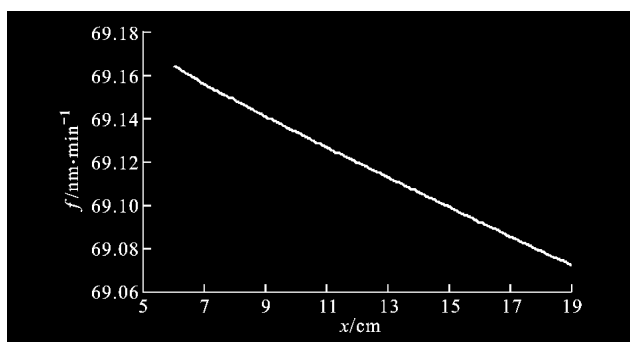


图6 试样表面SiC涂层的沉积速率

4 结 论

本文建立了CVD-SiC涂层沉积过程的数学模型,运用有限元方法得出了反应器内反应物浓度的变化规律,推导出了试样表面反应物浓度的变化规律,并结合实验分析验证了:沿着反应气体流动的方向,反应物浓度逐渐降低,SiC晶粒尺寸逐渐减小,沉积形貌由大的堆积岛状到颗粒状再到晶须状逐级演变.计算结果与实验结果相一致,验证了本模型的正确性和可靠性.

参考文献:

- [1] Fu Qiangang, Li Hejun, Li Kezhi, et al. SiC whisker-toughened MoSi₂-SiC-Si coating to protect carbon/carbon composites against oxidation [J]. Carbon, 2006, 44(9):1866-1869.
- [2] 李贺军,曾燮榕,李克智,等.我国炭/炭复合材料研究进展[J].炭素,2001(4): 8-13.
Li Hejun, Zeng Xierong, Li Kezhi, et al. Research and application of carbon-carbon composites in China [J]. Carbon, 2001(4): 8-13.
- [3] Kingetsu T, Takehara M, Yarii T, et al. Correlation between the oxidation behavior and the microstructure

