



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119956319 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 09

(21) 申请号 202510382709.0

(22) 申请日 2025.03.28

(71) 申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路  
122号

(72) 发明人 章嵩 王崇杰 涂溶 张联盟

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

专利代理师 官群

(51) Int. Cl.

C23C 16/32 (2006.01)

C23C 16/52 (2006.01)

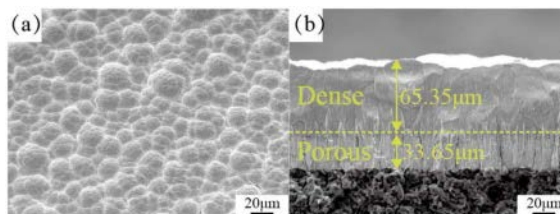
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

### (54) 发明名称

一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法

### (57) 摘要

本发明公开了一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,具体步骤如下:1) 将基板放入激光化学气相沉积设备的沉积腔体中;2) 将沉积腔体真空抽至真空阈值以下,通入 $H_2$ 、碳源和含有钽源的载气Ar,调节沉积压强并稳定1~5分钟;3) 开启激光照射基板,升温至沉积温度进行沉积,沉积结束后依次关闭载气Ar和激光,当基板温度显示150℃时关闭 $H_2$ 和碳源,然后抽真空,等待基板冷却至室温,在基板表面得到碳化钽涂层材料。本发明提供的碳化钽多孔涂层材料与基板接触的底部为多孔结构,能够缓冲热震应力,表面由致密的碳化钽组成,能够对基板形成良好保护,可显著缓解涂层与基底的热膨胀系数不匹配的问题,提高了涂层抗热震性能。



1. 一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,具体步骤如下:

1) 将清洗干净的碳基基板放入激光化学气相沉积设备的沉积腔体中,调整碳基基板位置使其位于激光覆盖范围内;

2) 将沉积腔体真空抽至真空阈值以下,通入 $H_2$ 、碳源和含有钽源的载气Ar,调节沉积压强并稳定1~5分钟;

3) 开启激光照射碳基基板,使碳基基板表面升温至沉积温度进行沉积,沉积结束后依次关闭载气Ar和激光,当碳基基板温度显示150℃时关闭 $H_2$ 和碳源,然后抽真空,等待碳基基板冷却至室温,在碳基基板表面得到碳化钽涂层材料。

2. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤1)所述碳基基板为碳/碳复合材料或石墨基板。

3. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤2)所述碳源为甲烷、丙烷中的一种或两者的混合物,所述钽源为五氯化钽蒸汽。

4. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤2) $H_2$ 纯度为99vol%以上,流量为500~2000sccm,碳源流量为300~500sccm,Ar流量为200~500sccm,钽源流量为0.3~0.5g/min。

5. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤2)沉积压强为1~6KPa。

6. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤3)激光波长为700~1200nm。

7. 根据权利要求1所述的在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,其特征在于,步骤3)沉积工艺条件为:先在1000~1200℃沉积5~10min,然后升温至1300~1400℃沉积10~15min。

8. 一种根据权利要求1-7任一项方法得到的抗热震碳化钽涂层,其特征在于,所述抗热震碳化钽涂层由多孔层与位于多孔层上方的致密层组成,其中多孔层由锥状碳化钽晶体密集垂直于碳基基板生长得到,并且在多孔层底部结构致密,多孔层其余部分在碳化钽晶体之间形成了连通或者不连通的微孔。

9. 根据权利要求8所述的抗热震碳化钽涂层,其特征在于,所述多孔层厚度为30~50μm,致密层厚度为60~80μm。

10. 根据权利要求8或9所述的抗热震碳化钽涂层在飞行器抗烧蚀涂层方面的应用。

## 一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于真空蒸发法、溅射法、离子注入法或化学气相沉积法的一般镀覆技术领域,具体涉及一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法。

### 背景技术

[0002] 碳材料,如石墨、碳纤维和碳/碳复合材料由于具有优异的高温机械性能,如低密度、低热膨胀系数、良好的抗热震性和良好的耐热性,被认为是最有前途的热结构材料之一。然而,碳材料在370℃以上的温度下容易氧化和失效,这极大地限制了它们在先进飞行器等领域的应用。

[0003] 通过化学气相沉积法在碳材料表面制备碳化钽(TaC)涂层是提高碳材料抗烧蚀性能和抗氧化性能的有效途径。碳化钽具有优异的抗氧化性能和力学性能,被广泛认为是用于碳材料热防护涂层合适的候选材料。然而,碳化钽涂层与碳材料之间热膨胀系数(CTE)的不匹配会产生很大的热应力,在严重的热冲击环境下会导致裂纹和涂层与基体的界面脱黏。

[0004] 为了提高涂层整体的抗热震性能,当前主要有两种方法:一是在基底与TaC涂层间沉积一层SiC涂层作为缓冲层;二是同时沉积TaC和SiC得到TaC-SiC多相涂层。上述方法可以有效减轻涂层与基底的CTE错配,但需要引入第二相,沉积工艺更为复杂,极大提高了生产成本,并且涂层不同组分之间相容性差,使产品长期服役稳定性下降。因此,开发一种原位制备抗热震性能优良的TaC涂层的方法具有重要意义和实用价值。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术中存在的上述不足,提供一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,采用激光化学气相沉积的方法在碳基基底表面原位生长具有良好抗热震性的碳化钽涂层,并且不需要额外对碳基基底进行处理,仅调整沉积温度即可得到下层多孔上层致密的抗热震性能优良的碳化钽涂层,工艺简单。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供的技术方案是:

[0007] 提供一种在碳基基底原位生长抗热震碳化钽涂层的方法,具体步骤如下:

[0008] 1) 将清洗干净的碳基基板放入激光化学气相沉积设备的沉积腔体中,调整碳基基板位置使其位于激光覆盖范围内;

[0009] 2) 将沉积腔体真空抽至真空阈值以下,通入H<sub>2</sub>、碳源和含有钽源的载气Ar,调节沉积压强并稳定1~5分钟;

[0010] 3) 开启激光照射碳基基板,使碳基基板表面升温至沉积温度进行沉积,沉积结束后依次关闭TaCl<sub>5</sub>,载气Ar和激光,当碳基基板温度显示150℃时关闭H<sub>2</sub>,然后抽真空,等待碳基基板冷却至室温,在碳基基板表面得到碳化钽涂层材料。

[0011] 按上述方案,步骤1)所述碳基基板为碳/碳复合材料或石墨基板。

[0012] 按上述方案,步骤2)所述碳源为甲烷、丙烷中的一种或两者的混合物,所述钽源为

五氯化钽蒸汽(五氯化钽加热蒸发得到)。

[0013] 按上述方案,步骤2)  $H_2$ 纯度为99vol %以上,流量为500~2000sccm,碳源流量为300~500sccm,Ar流量为200~500sccm,钽源流量为0.3~0.5g/min。

[0014] 按上述方案,步骤2) 沉积压强为1~6KPa。

[0015] 按上述方案,步骤3) 激光波长为700~1200nm。

[0016] 按上述方案,步骤3) 沉积工艺条件为:先在1000~1200℃沉积5~10min,然后升温至1300~1400℃沉积10~15min。

[0017] 本发明还包括采用上述方法得到的抗热震性良好的碳化钽涂层,所述抗热震碳化钽涂层由多孔层与位于多孔层上方的致密层组成,其中多孔层由锥状碳化钽晶体密集垂直于碳基基板生长得到,并且在多孔层底部结构致密,多孔层其余部分在碳化钽晶体之间形成了连通或者不连通的微孔。

[0018] 按上述方案,所述多孔层厚度为30~50 $\mu m$ ,致密层厚度为60~80 $\mu m$ 。

[0019] 本发明还包括上述碳化钽涂层在飞行器抗烧蚀涂层方面的应用。

[0020] 本发明采用激光化学气相沉积法制备抗热震良好的碳化钽多孔涂层材料,通过调整沉积工艺参数控制碳化钽晶粒的形核及生长过程,在生长初期,基板表面生长有大量无择优取向的碳化钽纳米颗粒组成致密结构,通过控制工艺条件使<111>取向晶粒快速生长,在基板表面形成凹凸结构,随着生长的继续,由于阴影效应,较高的<111>取向碳化钽晶粒阻止了前驱体到达凹区,因此凹区生长停止并产生<111>取向侧分支,从而形成多孔碳化钽涂层,多孔涂层能够缓解热应力,提高热震性,再调整工艺条件在多孔碳化钽涂层表面沉积一层致密层,致密的碳化钽能够对基板形成有效防护。

[0021] 本发明的有益效果在于:1、本发明提供的碳化钽多孔涂层材料与基板接触的底部为多孔结构,能够缓冲热震应力,表面由致密的碳化钽组成,能够对基板形成良好保护,可显著缓解涂层与基底的热膨胀系数不匹配的问题,提高了涂层抗热震性能。2、本发明制备方法工艺步骤简单,仅通过调节沉积过程温度即可得到抗热震良好的碳化钽涂层,易于实现。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1所制备的具有碳化钽涂层的样品的场发射扫描电子显微镜成像图;

[0023] 图2为实施例1所制备的样品热震测试结束后的场发射扫描电子显微镜成像图;

[0024] 图3为对比例1制备的碳化钽多孔涂层材料的场发射扫描成像图;

[0025] 图4为对比例2制备的碳化钽涂层材料的场发射电子扫描成像图;

[0026] 图5为对比例2制备的样品热震测试之后的场发射电子扫描显微镜成像图;

[0027] 图6为对比例2制备的碳化钽涂层材料的透射电子显微镜成像图;

[0028] 图7为对比例3的碳化钽涂层样品的场发射扫描显微镜成像图;

[0029] 图8为对比例3的样品热震测试后的场发射扫描显微镜成像图;

[0030] 图9为实施例1及对比例1-3所制备的涂层的XRD图。

## 具体实施方式

[0031] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图对本发明作进一步详细描述。

### [0032] 实施例1

[0033] 一种抗热震碳化钽涂层材料,其制备方法具体步骤如下:

[0034] 1) 将石墨片(2H石墨,直径15mm,厚度1mm)采用超声清洗干净,以此石墨片为基板,将基板放入激光化学气相沉积设备的沉积腔体中,调整基板位置使其位于激光覆盖范围内;

[0035] 2) 将沉积腔体抽真空至20Pa以下,通入稀释气体 $H_2$ (99.999%)、 $CH_4$ (99.999%)和含有 $TaCl_5$ 蒸汽( $TaCl_5$ 加热至180℃得到)的载气Ar(99.999%), $H_2$ 流量为500sccm, $CH_4$ 的流量为300sccm,Ar流量为400sccm, $TaCl_5$ 蒸汽的流量为0.4g/min,调节沉积压强为2KPa并稳定5分钟;

[0036] 3) 开启激光照射基板,激光照射输出波长为1000nm,使基板表面升温至1100℃进行沉积,沉积7min,随后将沉积温度升至1300℃,沉积10min;

[0037] 4) 沉积结束后先后关闭载气Ar和激光,当基板温度显示150℃时关闭 $H_2$ 和 $CH_4$ ,抽真空,基片冷却至室温,在基片表面得到下层多孔上层致密的碳化钽涂层材料。

[0038] 本实施例制备的具有碳化钽涂层的样品的场发射扫描电子显微镜成像图如图1所示,图1(a)为涂层表面形貌图,图1(b)为样品断面形貌图,可以看出基板表面沉积的涂层具有双层结构,下层为锥状碳化钽晶体垂直于基板密集生长得到的碳化钽多孔层,多孔层与基板接触的地方结构致密,继续向上生长的方向晶体间具有孔隙,上层为致密的碳化钽表面层,下层和上层厚度分别为33.65 $\mu m$ 和65.35 $\mu m$ ,其中多孔层的沉积速率为288.4 $\mu m/h$ ,致密层的沉积速率为653.5 $\mu m/h$ 。

[0039] 将本实施例样品进行热震测试,具体测试方法如下:将样品放入激光化学气相沉积设备的沉积腔体中,向沉积腔体中通入氩气和氢气,氩气流速为400sccm,氢气流速为500sccm,用激光将样品快速加热至1400℃并保持5s,然后关闭激光,样品在氩气和氢气吹扫下迅速冷却至室温,以此为一个周期,一次热震测试包括10个周期,测试完成后通过扫描电子显微镜观察涂层的裂纹及与基底的结合情况,并结合裂纹数量、长度等指标来评估涂层的抗热震性能。

[0040] 本实施例样品热震测试结束后的场发射扫描电子显微镜成像图如图2所示,图2(a)为涂层表面形貌图,图2(b)为样品断面形貌图,在涂层表面可以观察到微裂纹,从断面上可以观察到穿透裂纹,但裂纹数量相对较少,从图2(b)可观察到裂纹在上层的致密碳化钽涂层处产生并向下蔓延,但裂纹在到达多孔缓冲层时停止蔓延。这是由于多孔碳化钽涂层作为缓冲层有效地缓解了致密碳化钽涂层与基底之间的热应力,并且多孔碳化钽涂层内部存在的大量空隙阻止了裂纹的蔓延,有效地提高了涂层的整体抗热震性。

### [0041] 对比例1

[0042] 一种碳化钽涂层材料,其制备方法与实施例1相似,不同之处在于步骤3)沉积温度为1000℃,沉积时间为10min。

[0043] 本对比例制备的碳化钽多孔涂层材料的场发射扫描成像图如图3所示,图3(a)为涂层的表面形貌图,图3(b)为涂层的断面形貌图。可知本对比例制备的涂层材料表面为金

字塔状,断面可看出锥状碳化钽晶体垂直于基板密集生长,涂层底部形成了致密层,而在涂层上部分,在碳化钽晶体主干上生长出许多羽毛状分支,各晶体之间形成纳米多孔结构。涂层总厚度约为70 $\mu\text{m}$ ,沉积速率为700 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

[0044] 对比例2

[0045] 一种碳化钽涂层材料,其制备方法与实施例1相似,不同之处在于步骤3) 沉积温度为1100 $^{\circ}\text{C}$ ,沉积时间为30min。

[0046] 本对比例制备的碳化钽涂层材料的场发射电子扫描成像图如图4所示,涂层与基底之间结合紧密,表面呈金字塔状,截面呈树枝状,并且表面和截面均可观察到明显的孔隙,表明该条件下制备的碳化钽涂层为多孔结构。涂层厚度约为96 $\mu\text{m}$ 左右,沉积速率为576 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。

[0047] 将本对比例制备的碳化钽涂层材料样品采用实施例1的方法进行热震测试。热震测试之后样品的场发射电子扫描显微镜成像图如图5所示,测试结果表明,该涂层材料在热震试验后表面与断面均未观察到裂纹,表现出优异的抗热震性能。在热震过程中,底部由细小的碳化钽纳米颗粒组成致密结构确保了涂层与基底结合牢固,而涂层内部的纳米多孔结构则有利于缓解热应力。

[0048] 本对比例制备的碳化钽涂层材料的透射电子显微镜成像图如图6所示,图6(a) - (c) 为涂层材料SEM和HRTEM图,可观察到,碳化钽晶体结构由主干和枝干组成,不仅在主干之间存在大量大小不等的间隙,枝干之间也存在大量大小不等的间隙。图6(d) 为主干区域的高分辨透射电子显微图和衍射花样,结果表明,碳化钽晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长。

[0049] 对比例3

[0050] 一种碳化钽涂层材料,其制备方法与实施例1相似,不同之处在于步骤3) 沉积温度为1300 $^{\circ}\text{C}$ ,沉积时间为10min。

[0051] 本对比例制备的碳化钽涂层样品的场发射扫描显微镜成像图如图7所示,图7(a) 是涂层的表面形貌,图7(b) 是涂层的断面形貌图,涂层厚度为100 $\mu\text{m}$ 左右,沉积速率为1000 $\mu\text{m}/\text{h}$ 。结果表明,本对比例中得到的涂层为致密结构。将本对比例样品采用实施例1的方法进行热震测试,热震测试后样品的场发射扫描显微镜成像图如图8所示。测试结果表明,在涂层表面可以观察到微裂纹,从断面可以观察到纵向裂纹,并且涂层与基底之前产生了明显的间隙,表明涂层有脱落的趋势。微裂纹的形成是由于在热冲击试验期间碳化钽涂层和石墨基底之间的热膨胀系数不匹配引起的热应力导致的。

[0052] 图9为实施例1及对比例1-3所制备的涂层的XRD图,从图中可以看出,实施例1和对比例3涂层表面碳化钽晶体为随机取向,对比例1和2涂层中碳化钽晶体为 $\langle 111 \rangle$ 择优取向。

[0053] 以上所述的具体实施例,对本发明的目的,技术方案,有益效果进行了进一步的详细说明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种修改和变化,凡在本发明的精神和原则内所做的任何修改,等同替换,改进等,均应在本发明的保护范围之内。

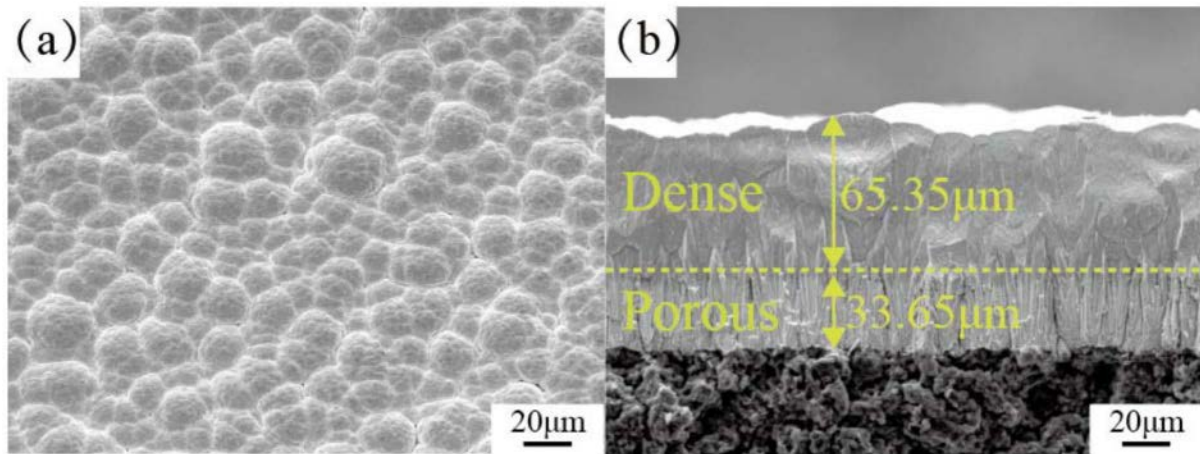


图1

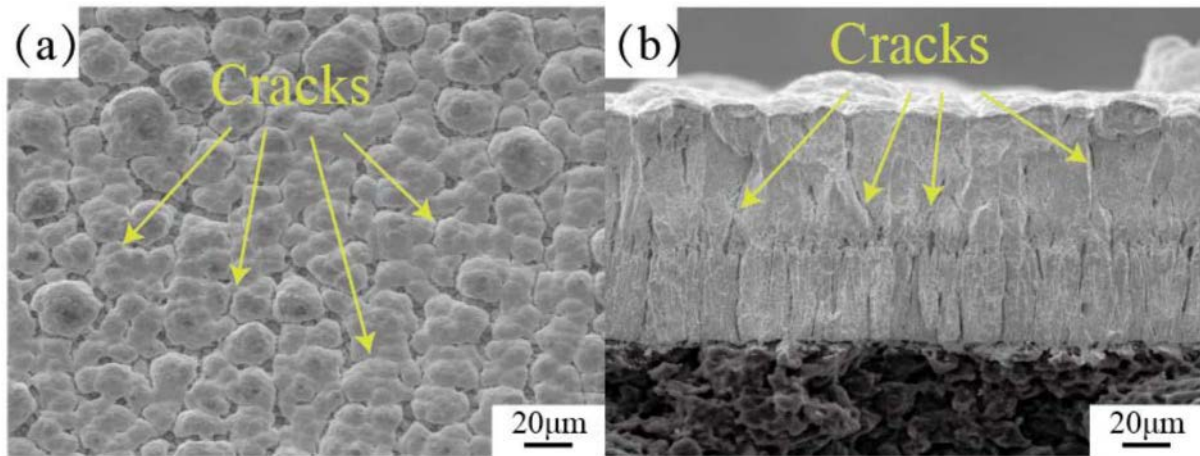


图2

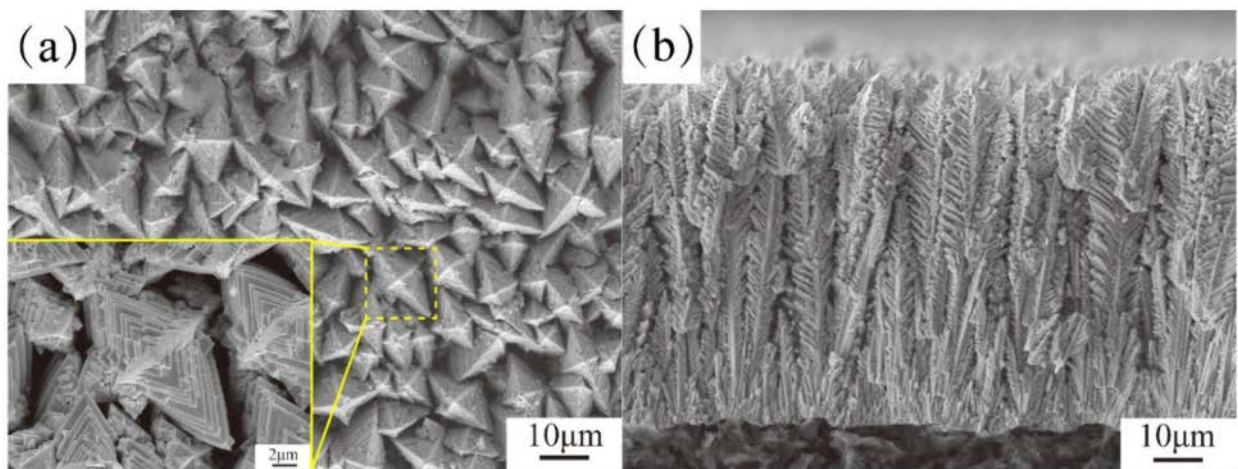


图3

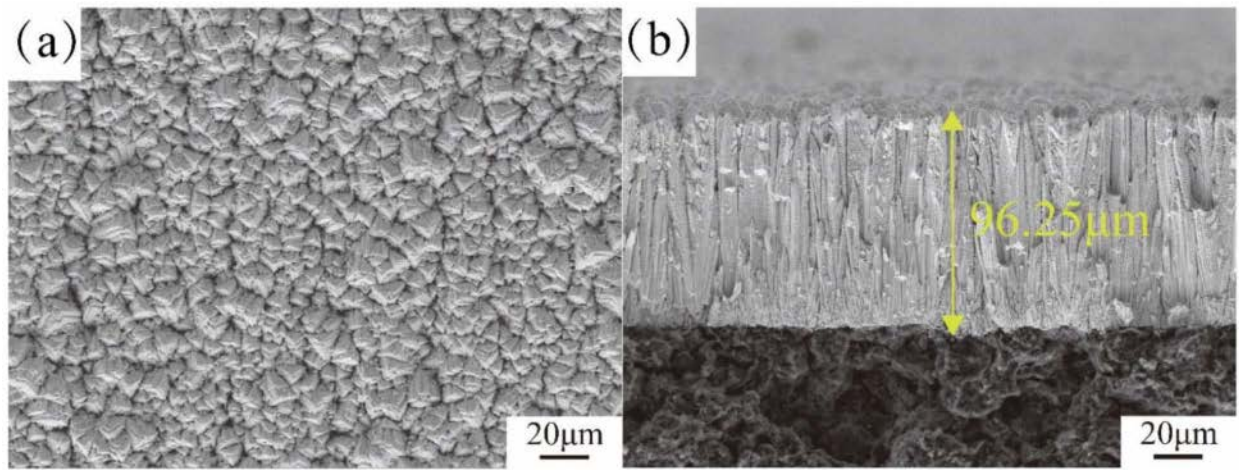


图4

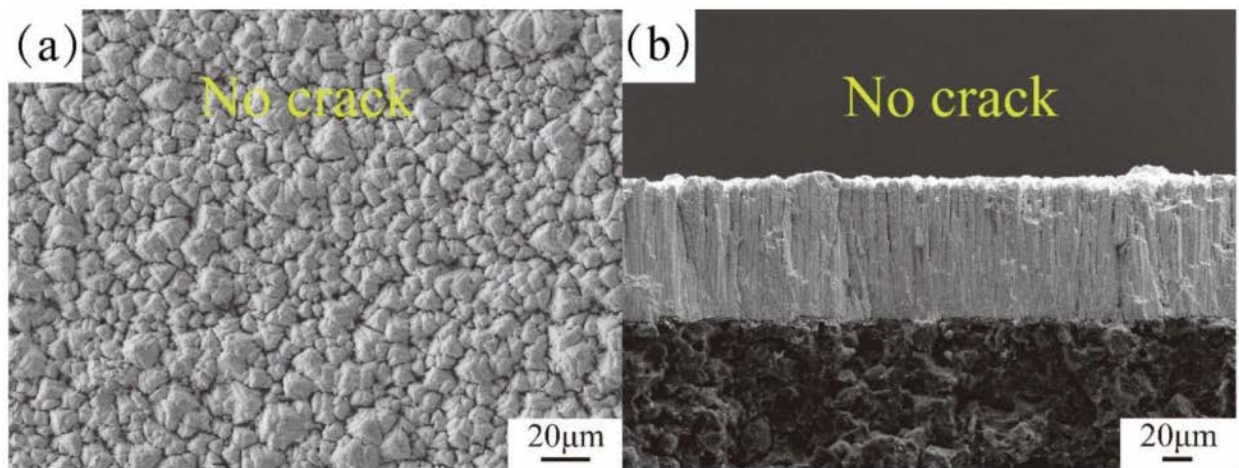


图5

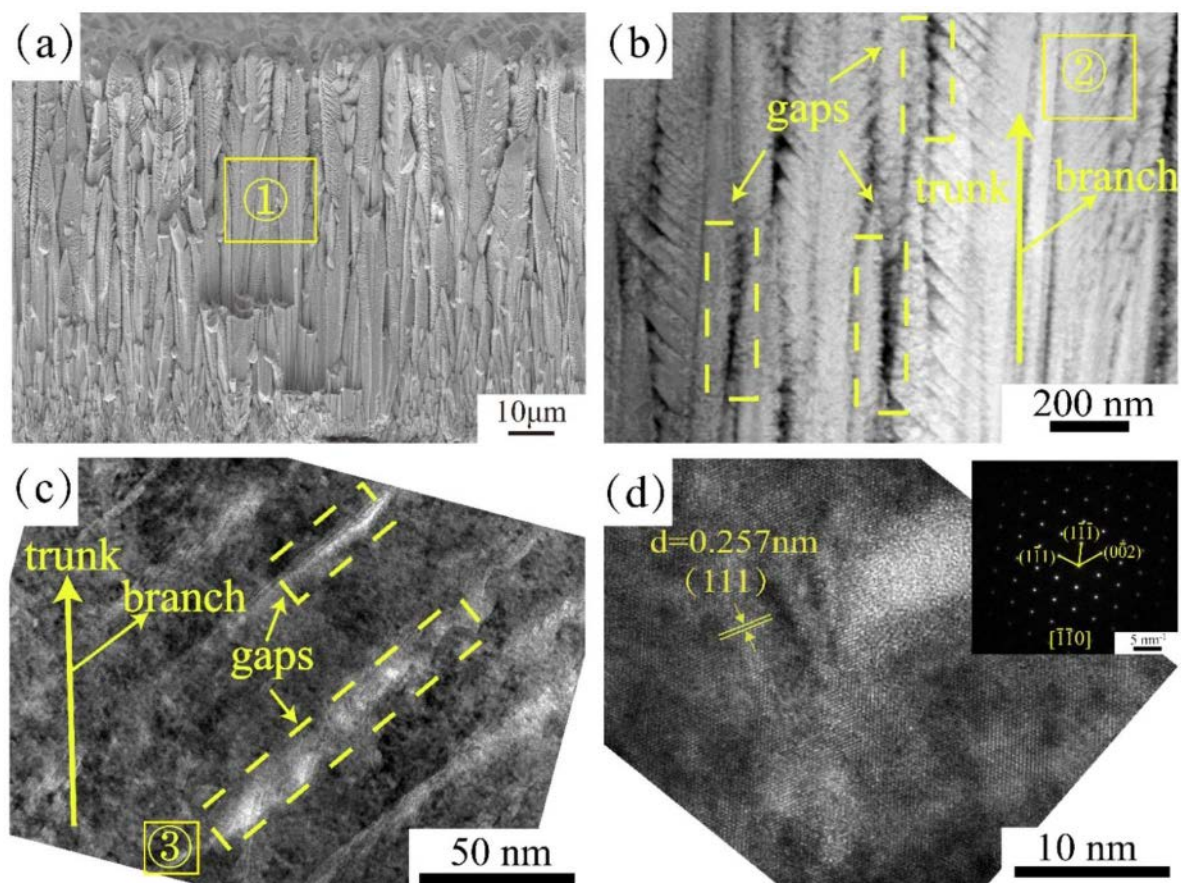


图6

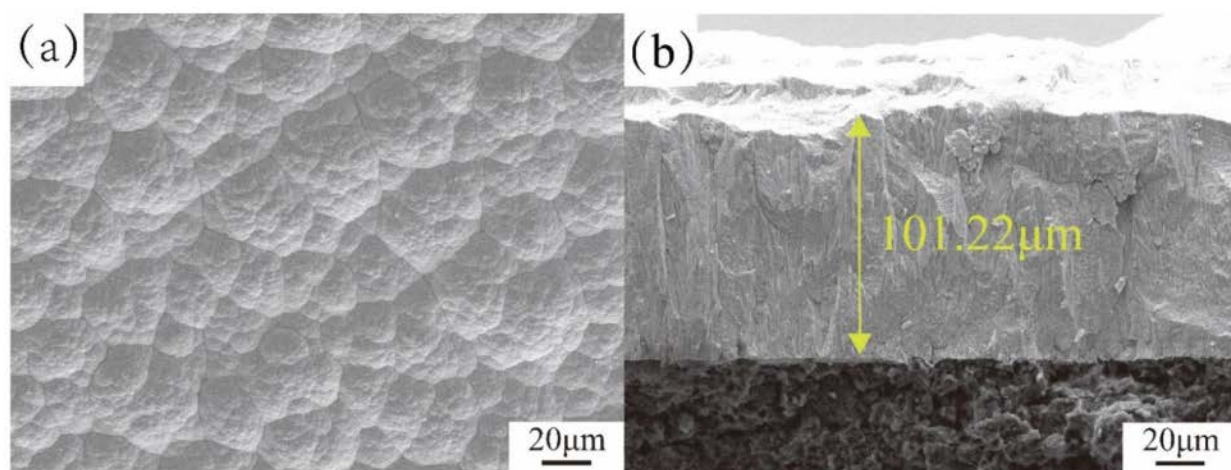


图7

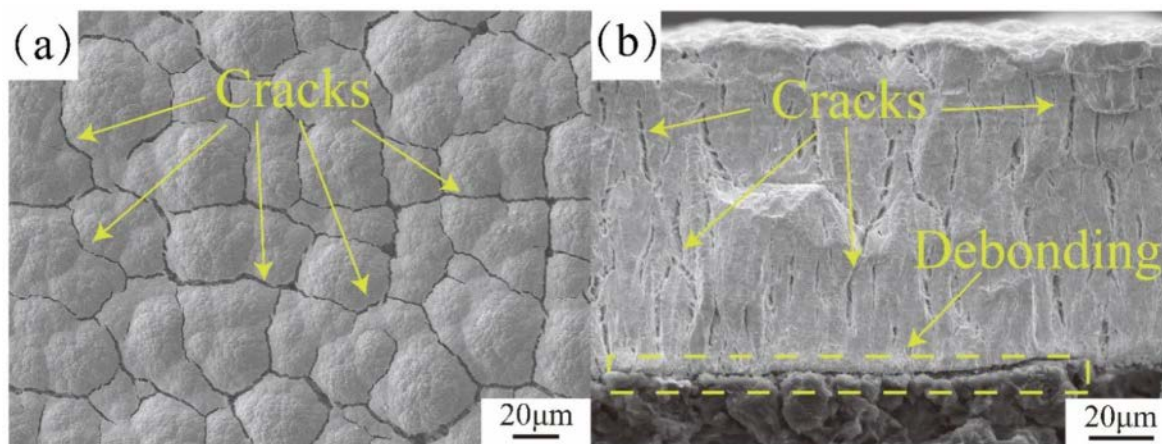


图8

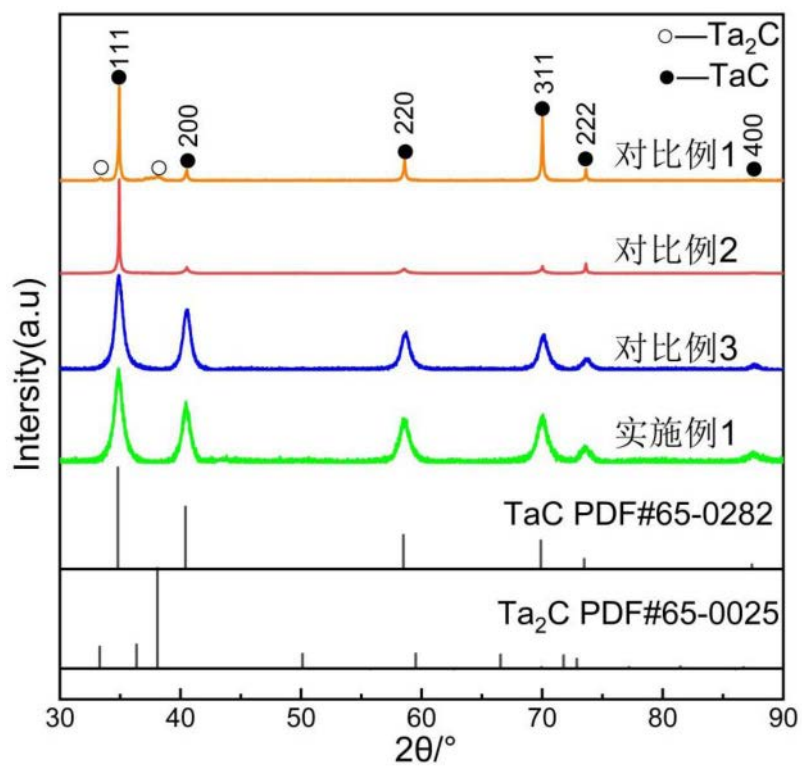


图9