

文章编号: 1000-324X(2005)05-1201-07

耦合物理场 CVI 制备炭 / 炭复合材料及其机理

谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 张福勤, 黄伯云

(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 用液化石油气作碳源、炭毡作增强体, 在坯体中埋置导电层诱导产生温度场和电磁场梯度, 在自行设计的多元耦合物理场 CVI 炉中制备 C/C 复合材料, 用偏光显微镜观察热解炭的显微结构, 用 XRD 表征了材料的石墨化度和微晶尺寸等结构参数, 所有样品均为一次性沉积所得, 其增密曲线是采用把坯体密度与在线电阻进行拟合所得. 研究了沉积温度、碳源气体分压对增密速度和材料结构的影响; 并对物理场的耦合机理和热解炭的沉积机理作了探讨. 研究表明, 多元耦合物理场 CVI 工艺增密速度快, 沉积 20h, 试样的密度达到 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$; 除了能获得中等织构的光滑层 (SL) 和带状结构的热解炭, 还可获得高织构的粗糙层结构 (RL) 热解炭, 在 2300°C 、2h 热处理后, 其石墨化度达到 77% 以上.

关键词: 耦合物理场 CVI; C/C 复合材料; 微观结构; 快速增密; 机理

中图分类号: TB 331 **文献标识码:** A

1 引言

化学气相渗透 (CVI) 制备炭 / 炭 (C/C) 复合材料的工艺自 20 世纪 70 年代出现以来, 由于其沉积周期长达数百小时以上, 且需多次循环沉积, 以至于成本居高不下、应用受限制, 以及其在国防和国民经济方面的重要需求^[1], 发达国家从没停止过对快速 CVI 工艺的研究开发, 包括热梯度 CVI、压差 CVI、液相气化渗透工艺 CLVI、强迫流动 CVI、脉冲 CVI、镍催化 CVI、等离子体 CVI 等^[2], 近来, 德国对传统的等温 CVI 又作了根本性的改进^[3]. 由于在一个多孔体系同时存在气体均相反应和气固界面的异相反应, 使得 CVI 反应机理非常复杂; 到目前为止, 人们对结构的形成机理还没有完全认识清楚.

本文设计了专门的实验装置和方案^[4], 利用多元物理场 (如电磁场、温度场、浓度场等) 的相互耦合, 发挥各动力学协同作用, 大幅提高 CVI 增密速度, 力求一次性完成 CVI 增密工艺; 并研究了在多元物理场耦合作用下, 工艺条件对 C/C 复合材料增密速度、微观结构和晶体有序度的影响; 最后, 对多元物理场的耦合机理和热解炭的沉积机理进行了讨论.

2 实验

用炭毡作增强体, 坯体的初始密度为 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$, 尺寸为 $260\text{mm}\times 60\text{mm}\times 20\text{mm}$, 在纤维内部或表面等设定部位埋置特定形状的导电层, 自制多元耦合物理场 CVI 炉 (图 1), 以市售石

收稿日期: 2004-09-06, 收到修改稿日期: 2004-11-05

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 -973 计划 (2006CB600901); 中南大学研究生创新工程项目 (博士论题创新 [2003]30614)

作者简介: 谢志勇 (1970-), 男, 博士研究生. E-mail: xiezhiyong310@tom.com

油液化气作为碳源气体, 以 N_2 作载气, 沉积温度 $850\sim 1050^\circ\text{C}$, 碳源分压 $0.1\sim 15.0\text{kPa}$. 本实验采用保持其他条件不变, 只变一个条件的办法来逐步优化 CVI 工艺参数. 所有的样品均为一次性沉积 20h 所得. 沉积后的样品经 2300°C 、2h 石墨化热处理. 由于样品的密度与电阻成反比, 因此本试验中样品的增密曲线采用由电流表和电压表的表显值得出样品电阻值, 电阻与密度简单拟合, 就可在线得出样品密度的变化情况; 在 MEF3A 金相显微镜下观察热解炭的偏光显微结构, 以单晶硅作内标, 用电钻取粉末样品, 用 Rigaku-D/max-3C 型 X 射线衍射仪扫描 C/C 复合材料的 d_{002} 峰, 按 XRD 谱线的峰顶位、重心位和半高宽的中心位所对应的位置得到三个 2θ 角, 根据 Franklin 模型以及 Mering 和 Maire 公式计算 d_{002} 对应的三个石墨化度值 (g), 取三者的平均值作为该材料的石墨化度; 同时获得微晶尺寸 (L_c) 等其他的 XRD 结构参数.

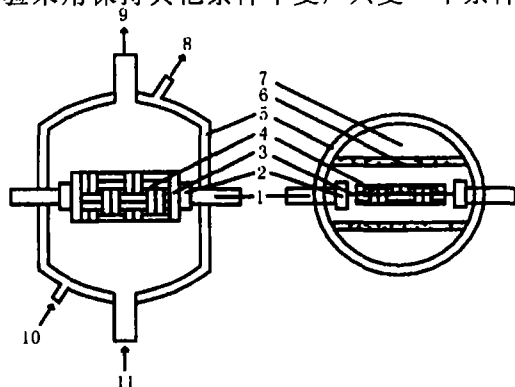


图 1 化学气相渗透炉示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the CVI furnace

1. Electrode; 2. Graphit susceptor; 3. Heating element; 4. Felt; 5. Furnace shell; 6. Mobile board for adjusting residence time of gas; 7. Heat preservation layer; 8. Water outlet; 9. Gas outlet; 10. Water inlet; 11. Gas inlet

3 实验结果

3.1 增密

图 2 所示为坯体在碳源分压为 4kPa 、沉积温度为 860 、 920 、 980 、 1040°C 的增密曲线. 可以看出, 各温度在 8h 之前, 密度增加较快, 几乎呈直线上升, 各曲线上升的坡度也非

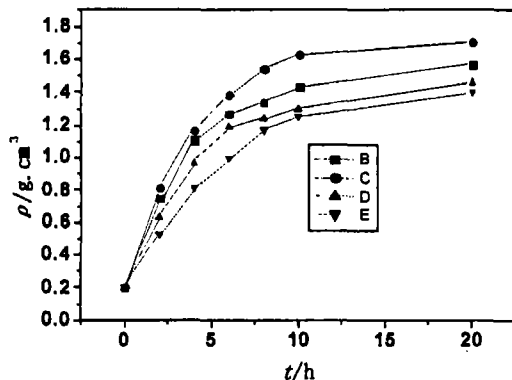


图 2 不同温度下样品的增密曲线

Fig. 2 Densities as a function of time at different temperatures

B: 860 ; C: 920 ; D: 980 ; E: 1040°C

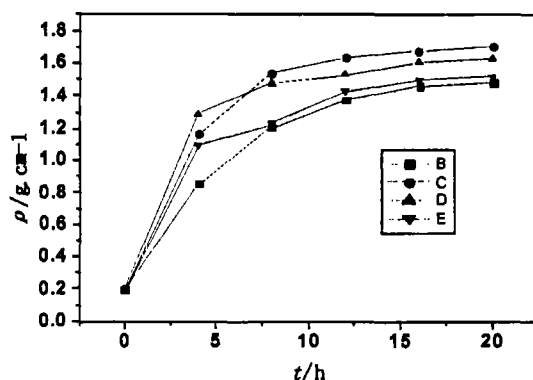


图 3 不同碳源分压下样品的增密曲线

Fig. 3 Densities as a function of time at different partial pressures

B: 0.1 ; C: 4.0 ; D: 8.0 ; E: 12.0kPa

常接近, 但在 10h 以后, 增幅变小, 相比而言, C 增密速度在全程均高于其他温度, 且在 20h

左右密度达到 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$, 而温度最高的 E, 增密速度最慢, 而且最终达到的密度也最低, 这说明 CVI 增密速度和化学反应速度是不一致的, 增密主要受动力学因素的控制。

图 3 所示为坯体在 920°C 、碳源气体分压为 0.1、4.0、8.0、12.0kPa 的增密曲线。可以看出, 和上述情况相似, 在 8h 之前, 各分压下坯体均增密迅速, 之后则增幅明显减小; 但相比之下, 分压最低的 B, 其增密速度最低, 最终的密度也最小; 但也并非分压越大越好, C 的增密效果最好, 其增密较均匀, 最终达到的密度也最高; 分压大的 D 和 E 尽管在沉积的初期增密速度较快, 后期却逐渐慢了下来, 最终达到的密度较低。这说明虽然增加碳源分压从动力学方面有利于气体扩散, 但形成较大分子量的中间产物又对扩散不利, 影响了增密速度 [5]。

3.2 结构

图 4 所示为在 4kPa 的碳源分压下, 不同沉积温度 (860、920、980、 1040°C) 下获得的样品, 经过 2300°C 、2h 热处理后的偏光显微结构, 分别用 (a)、(b)、(c)、(d) 表示。

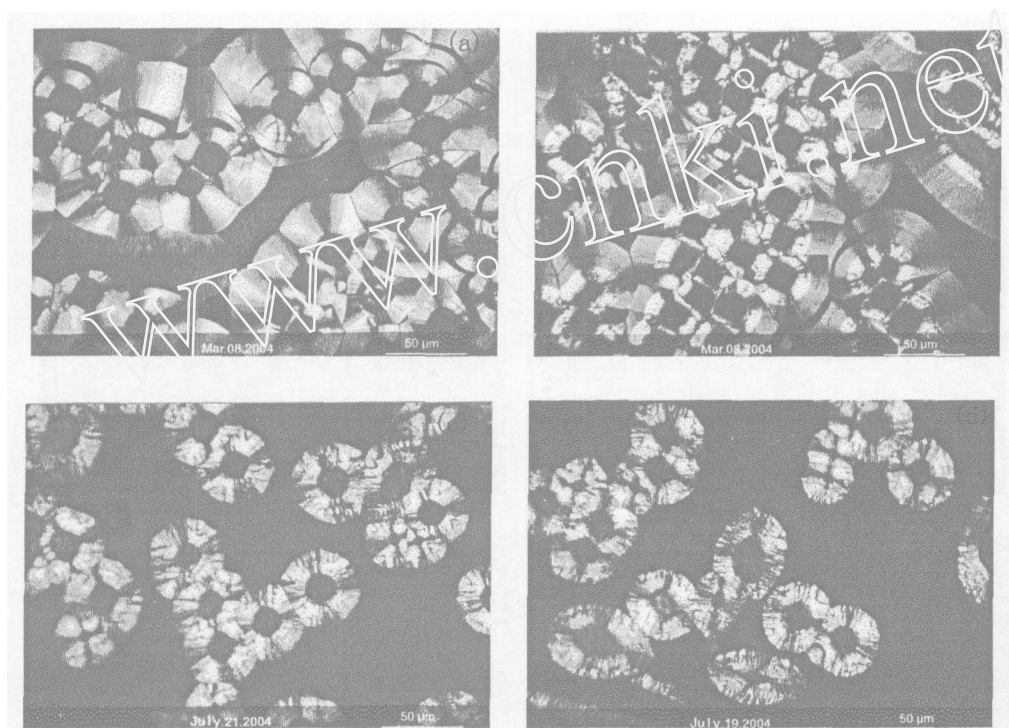


图 4 沉积温度为 860(a)、920(b)、980(c)、 1040°C (d) C/C 复合材料偏光显微结构照片

Fig. 4 Polarization microscope photos of C/C composites deposited at 860(a), 920(b), 980(c), 1040°C (d)

各图中圆面中心的暗色圆面是碳纤维, 周围是热解炭。根据文献的描述 [6], a 中热解炭表面视觉光滑, 呈银灰色, 消光十字清晰, 裂纹显著, 属典型的光滑层结构; (b) 中靠近纤维的内圆环面光学活性较高, 呈亮白色, 无环形裂纹, 外围则与 (a) 类似, 为粗糙层 (内环) 和光滑层 (外环) 复合的带状结构; (c) 中的圆环面为亮白色, 具有很高的光学活性和择优取向性, 表面视觉有较强的褶皱感, 无裂纹, 消光十字形不规则, 出现开叉, 在圆面的周围存在许多较小的生长锥, 是典型的粗糙层结构; (d) 与 (c) 具有相似的结构特征, 但前者的光学活性稍差。结果表明, 通过调节沉积温度, 除了能获得中等织构的光滑层 (SL) 和带状结构

的热解炭, 还可获得高织构的粗糙层结构 (RL) 热解炭. 沉积温度对热解炭组织结构有着重要的影响.

表 1 所示为图 4 样品的 XRD 结构参数. 可以看出, 样品的石墨化度, 在低于 920°C 时变化不大, 而在 980°C 左右急剧增大到 77.4%, 然后随温度的升高又出现下降的趋势. 各样品本身的石墨化度 (g) 和微晶尺寸 (L_c) 有着较好的对应, 较大的 L_c 一般对应较大的 g , 但变化并非呈线性关系. 可见, 沉积温度对 C/C 复合材料 XRD 结构参数具有决定意义的影响. 此结果与上述偏光显微结构的观察结果存在很好的对应关系.

表 1 沉积温度对热处理后 C/C 复合材料 XRD 结构参数的影响

Table 1 Influence of deposition temperatures on crystallite parameters of C/C composites

Run no.	$T/^{\circ}\text{C}$	$2\theta/^{\circ}$	d_{002}/nm	$g/\%$	L_c/nm
a	860	25.777	0.34253	17.1	6.9
b	920	25.900	0.34212	21.8	8.3
c	980	26.231	0.33734	88.4	18.6
d	1040	26.176	0.33756	70.2	14.1

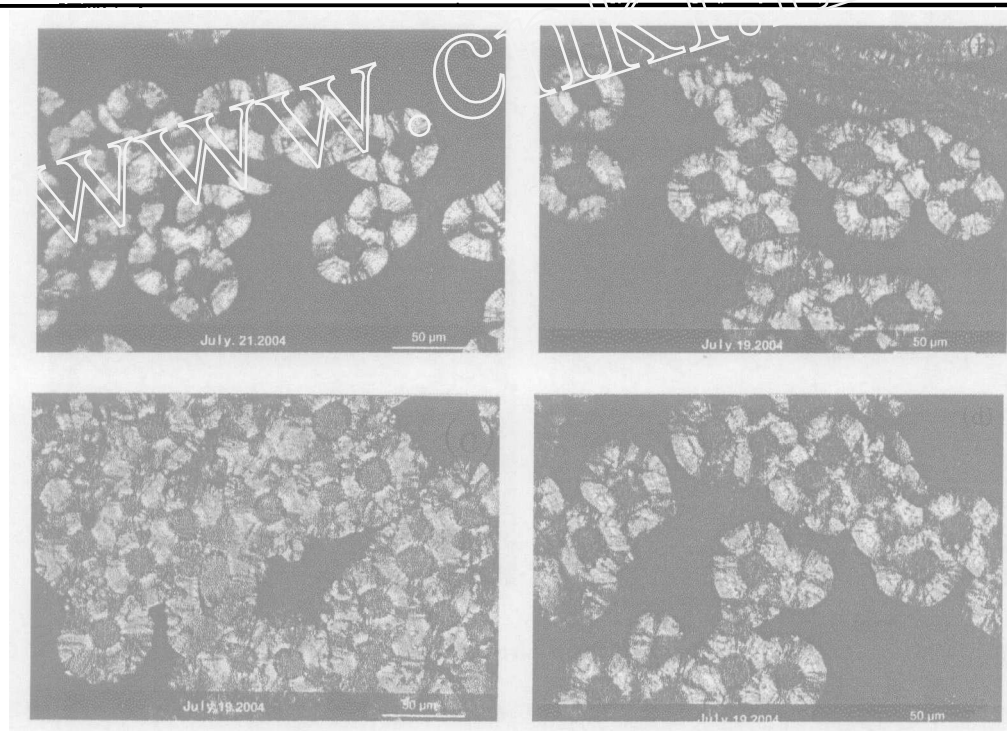


图 5 碳源分压为 0.1(a), 4.0(b), 8.0(c), 12.0kPa(d) C/C 复合材料偏光显微结构照片

Fig. 5 Polarization microscope photos of C/C composites deposited at the hydrocarbon gas pressures of 0.1(a), 4.0(b), 8.0(c), 12.0kPa(d)

图 5 所示是沉积温度为 980°C, 碳源分压分别为 0.1(a), 4.0(b), 8.0(c), 12.0kPa(d) 下沉积的样品, 经过 2300°C、2h 热处理后的偏光显微结构. 总的来看, 四者都是属于粗糙层为主的结构; 但有差别, (a) 的光学活性最高, 属于高织构, 然后随分压的升高呈现下降趋势,

其次是生长锥呈增加、增大的趋势, 而且圆面的周围变得不清晰, 有小颗粒状或树状结构形成, (c) 中尤为突出. 可见, 压力对 CVI 热解炭的结构也产生较大的影响, 由于压力高, 均相反应形成了各向同性炭, 在热解炭的表面形成了一些微树结构, 在一定程度上降低了材料的织构 [7].

表 2 所示为图 5 样品的 XRD 结构参数, 其石墨化度和微晶尺寸随碳源分压的变化情况进一步说明分压对热解炭织构的影响. 石墨化度先是随分压的增大而减少, 在 12.0kPa 时又出现增大的势头. 通过对比表 2 和图 5 的结果, 在相同的沉积温度下, 光学活性的高低是判断热解炭织构高低的有效手段; 而生长锥的多少与炭层的沉积速度正相关 (如图 5).

表 2 碳源分压对 C/C 复合材料 XRD 结构参数的影响

Table 2 Influence of partial pressures on crystallite parameters of C/C composites

Run no.	P/kPa	$2\theta/(\circ)$	d_{002}/nm	$g/\%$	L_c/nm
a	0.1	26.238	0.33755	75.0	17.4
b	4.0	26.118	0.33819	67.6	13.6
c	8.0	26.082	0.33937	53.8	11.0
d	12.0	26.202	0.33817	67.8	14.5

4 机理讨论

4.1 物理场耦合机理

图 6 所示 A、B 分别表示均温式 CVI 和耦合物理场 CVI 工艺中, 温度场、气体浓度场、电磁场在坯体中的分布. 可以看出: 均温式 CVI 坯体中的温度场和电磁场分布是均匀的, 但由于化学反应使碳源在传质过程中发生“消耗”, 气体的浓度从外向里呈降低趋势, 这也是造成坯体表面过早结壳的主要原因; 本工艺在坯体内部安装导电发热层, 坯体相当于保温层, 缩短了传热路径, 热量直接通过坯体向外散发的同时, 冷的气体则从外向里扩散, 在坯体内部形成一定的热梯度; 导电发热层一般采用石墨纸或钨丝等, 其电阻小于碳纤维和热解炭, 随着热解炭的沉积从中心高温区向表层的低温区推进, 电阻从中心向表层呈增加趋势, 电流密度则呈梯度减少; 相应形成电磁场梯度; 较大电磁场一方面使纤维或沉积炭的表面产生活化, 增加活性位, 加快沉积速度, 另一方面电磁场对成炭前的中间产物中的极性分子或基团产生有力的物理吸附, 使之在靠近中心部位的强电磁场区富集; 而导电发热层的阻隔作用又强化了这一富集效应; 再通过活动调气板, 减少气体在炉内的滞留时间, 加快气体对坯体表面的冲刷速度, 降低中间产物在坯体表面的浓度, 也使得成炭前中间产物从外向里呈增加的浓度梯度. 从以上的分析中可以看出, 本工艺使坯体中温度场、

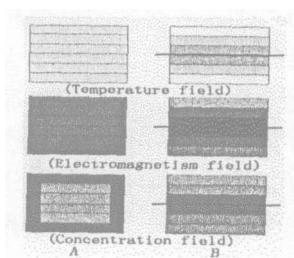


图 6 坯体中物理场的分布

Fig. 6 Distributions of physical fields in the matrix

浓度场、电磁场等物理场实现了耦合,一定程度上克服了各动力学因素的相互竞争,力促快速沉积.

4.2 热解炭沉积机理

CVI 制备 C/C 复合材料,包含数百种化学反应^[9],且同时存在气相和气固反应,沉积机理非常复杂,到目前为止仍未完全弄清楚.以往对热解炭沉积机理的研究,一般都集中在坯体内部的沉积温度、压力、滞留时间、 $[C_2/C_6]$ 值、 $[A_s/V_r]$ 值等对沉积的影响^[10,11].本文认为,除了上述因素以外,坯体孔径和孔隙率的大小、坯体周围温度场和碳源分压对增密速度和热解炭的结构有非常重要的作用.

在坯体孔径和孔隙率的大小对增密的影响方面.随增密的进行,热解炭的不断沉积使纤维坯体的孔隙不断变小,比表面积是先由小变大、后减少,而比表面积的大小意味着活性位的多少,即化学反应速度的大小^[13];但在本实验中,沉积初期的增密速度明显快于中后期,增密曲线也未出现和比表面积变化趋势相同的明显台阶;由此说明坯体增密速度主要受孔径和孔隙率的大小控制,即属于扩散控制机制.

在坯体外部温度场和碳源分压对增密的影响方面.根据阿累尼乌斯公式,化学反应速率常数随反应温度呈指数递增的关系.在较低温度或分压下,气体的过饱和度小,坯体外部生成的中间产物主要是小分子占主体的基元,扩散速度快,增密速度主要受较慢的化学反应控制;在较高温度下碳源气体的气相反应速度很快,只需很短的滞留时间,而且随温度和碳源分压的升高,聚合生成的中间产物的分子量逐渐提高,由线状小分子向单环分子、多环大分子过度^[12];进入坯体的环化分子逐渐增加,导致增密速度加快,但随温度或分压的进一步增加,生成过大的多环分子不但使扩散速率降低,而且纤维本身也会对其产生有效的阻挡.严重时还会导致表面结壳,所以增密速度反而会下降.

在对结构的影响方面.较低的温度下形成较大的环化分子的比例太小,小分子的相互堆积使热解炭结构一般表现为中等织构的光滑层^[14,15].随着温度或分压的增加,进入坯体的环化大分子逐渐增加,当适当的温度和分压使坯体内部气相中大小分子达到一个合适的比例时^[16],即适量的小分子刚好把大量大分子连接起来,或者是少量的小分子刚好连接到少量大分子周边的活性位,促使热解炭尽可能在二维平面内有序生长,就可以获得高织构的粗糙层结构热解炭.所以,本实验在较高的温度和较低的分压下获得了高织构的热解炭.随着坯体孔径的变化,外围不同大小分子选择性进入坯体会在一定程度上影响热解炭的结构,这在本文作者另一篇关于喇曼光谱微区结构分析的文章中已有所讨论.

5 结论

1. 采用多元耦合物理场 CVI 工艺制备了 C/C 复合材料,可以实现快速增密,经过工艺优化,在 920°C、4kPa 条件下沉积 20h 可以使坯体密度达到 1.70 g/cm³ 以上.

2. 采用本工艺通过优化技术参数可以获得粗糙层 (RL)、光滑层 (SL)、带状结构 (banded structure) 等多种热解炭结构,其中在 980°C、0.1kPa 条件下可获得较高织构的粗糙层结构,该材料经过 2300°C 石墨化热处理,其石墨化度 (g) 可达 77% 以上.

3. 通过对多元物理场耦合原理的初步探讨得知,实现温度场、气体浓度场、电场和磁场等多元物理场的有机耦合是实现 CVI 快速增密 C/C 复合材料的有效途径之一.

4. 坯体外部物理场以及坯体内部孔隙率和孔径大小,影响扩散进入坯体内部的气体

分子的大小或组成, 分子或基团选择性地进入坯体将会影响坯体的增密速度和热解炭的结构。

参考文献

- [1] Buckley J D, Edie D D. *Park Ridge, NJ: Noyes Publication*, 1993. 12-14.
- [2] Delhaes P. *Carbon*, 2002, **40**: 641-657.
- [3] Zhang W G, Hu Z J, Hüttinger K J. *Carbon*, 2002, **40**: 2529-2545.
- [4] 谢志勇, 黄启忠, 苏哲安, 等. 中国专利, 200410029034.X.2004.
- [5] Hu Z J, Hüttinger K J. *Carbon*, 2003, **41**: 1501-1508.
- [6] Granoff B, Pierson H O, Schuster D M. *Carbon*, 1973, **11**: 177-187.
- [7] Jung Yung Joon, Wei Bingqing, Nugent John, *et al.* *Carbon*, 2001, **39**: 2195-2201.
- [8] Hu Z J, Hüttinger K J. *Carbon*, 2002, **40** (4): 624-632.
- [9] Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K, *et al.* *Combustion Sci Tech*, 1996. 116-123.
- [10] Guellali M, Oberacker R, Hoffmann M J, *et al.* *Carbon*, 2003, **41**: 97-104.
- [11] Hu Z J, Zhang W G, Hüttinger K J, *et al.* *Carbon*, 2003, **41**: 749-758.
- [12] Hu Z J, Hüttinger K J. *Carbon*, 2003, **39**: 1023-1032.
- [13] Hu Z J, Klaus, Hüttinger K J. *Carbon*, 2001, **41**: 749-758.
- [14] Lavenac J, Langlais F, Feron O, *et al.* *Compos Sci Tech*, 2001, **67** (3): 333-345.
- [15] Descamps C, Vignoles G L, Feron O. *J Electrochem Soc*, 2001, **148**: 695-703.
- [16] Dong G L, Hüttinger K J. *Carbon*, 2002, **40**: 2515-2525.

Preparation of C/C Composites by CVI with Multi-factor Coupling Physical Fields and Deposition Mechanism

XIE Zhi-Yong, HUANG Qi-Zhong, SHU Zhe-An, ZHANG Fu-Qin, HUANG Bo-Yun

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The carbon felt as porous matrix, liquefied petroleum gas (LPG) as carbon source, by installing electric layers in the felt forming the grads of temperature and electromagnetism, C/C composites were fabricated by chemical vapor infiltration (CVI) with multi-factor coupling physical fields. The textures of pyrolytic carbon were observed by a polarization microscope(PLM), and the graphitization degree and minicrystal size of the C/C composites were analyzed by XRD. All samples were fabricated at one cycle. The densities of the matrix were measured by on-line coupling with resistance. At last, the mechanism of multi-factor coupling physical fields and deposition of carbon was discussed. The results show that, with multi-factor coupling physical fields, the rate of deposition of pyrolytic carbon can be improved greatly, and when deposited for 20h, C/C composites with densities of more than 1.7g/cm^3 will be obtained. Through optimizing the infiltration conditions, some microstructures of pyrolytic carbon can be obtained, range from rough laminar, smooth laminar, and banded structure. The graphitization degree of the rough laminar can be over 77% after heat treatment at 2300°C for 2h.

Key words multi-factor coupling physical fields CVI; carbob/carbon composites; rapid densification; microstructure; deposition mechanism