

## 比表面积与入口气体分压对热解炭微观结构影响的数值模拟研究

许 健<sup>1</sup>, 汤哲鹏<sup>2</sup>, 彭雨晴<sup>2</sup>, 顾传青<sup>1</sup>, Koyo Norinaga<sup>3</sup>, 李爱军<sup>2</sup>

(1. 上海大学 理学院, 数学系, 上海 200444; 2. 上海大学 材料复合及先进分散技术教育部工程中心, 上海 200444; 3. 九州大学 材料化学与工程学院, 日本福冈 816-8580)

**摘 要:** 本研究在炭/炭复合材料热解炭基体结构形成与转化的模型基础上, 基于石墨微晶片层的表面结构特点, 建立了蜂窝结构的热解炭沉积表面几何模型, 并运用 Monte Carlo 方法模拟了在等温等压化学气相渗透(CVI)过程中热解炭基体沉积的动力学过程, 研究了预制体比表面积( $A_S/V_R$ )和入口气体分压对热解炭微观结构的影响。通过数值模拟并结合已公开发表的实验结果发现, 在 CVI 工艺过程中一定的压力条件下, 通过控制  $A_S/V_R$  可以获得不同结构的热解炭, 预制体的  $A_S/V_R$  存在两个临界值, 靠近反应器入口处的临界值为  $1.45 \text{ m}^{-1}$  和  $8.9 \text{ mm}^{-1}$ , 靠近反应器出口处的临界值为  $0.3 \text{ mm}^{-1}$ , 当  $A_S/V_R$  处于这两个临界值之间时, 系统主要沉积高织构热解炭; 在同一  $A_S/V_R$  且压强小于  $30 \text{ kPa}$  的条件下, 通过控制反应气体压强的值也可以得到不同织构的热解炭, 并且压强也存在一个临界值, 当压强大于这个临界值时, 系统主要沉积高织构热解炭。

**关 键 词:** Monte Carlo 模拟; 炭/炭复合材料; 热解炭; 蜂窝结构; 比表面积; 入口气体分压

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Numerical Simulation for Influence of Surface Area/Volume Ratio and Inlet Gas Pressure on Pyrolytic Carbon Texture

XU Jian<sup>1</sup>, TANG Zhe-Peng<sup>2</sup>, PENG Yu-Qing<sup>2</sup>, GU Chuan-Qing<sup>1</sup>, KOYO Norinaga<sup>3</sup>, LI Ai-Jun<sup>2</sup>

(1. Department of Mathematics, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Research Center for Composite Materials, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. Kyushu University, Institute for Materials Chemistry and Engineering, Fukuoka, Fukuoka-ken 816-8580, Japan)

**Abstract:** Based on the model of pyrolytic carbon matrix texture formation and transformation in CVI for densification of carbon/carbon composites, a new model was constructed to describe the surface of pyrolytic carbon deposited in a honeycomb structure pores. This new model is related with structure characteristics of graphite microchip. The Monte Carlo method is applied to simulate the pyrocarbon deposition kinetics and to analyze the influence of surface area/volume ( $A_S/V_R$ ) and gas pressure on the texture of pyrocarbon in the process of isothermal-isobaric chemical vapor infiltration (ICVI). According to the numerical simulation results, under certain conditions of pressure, various textured carbon were obtained by controlling  $A_S/V_R$  in CVI process. Between two critical values ( $1.45 \text{ mm}^{-1}$  and  $8.9 \text{ mm}^{-1}$  near the inlet,  $0.3 \text{ mm}^{-1}$  near the outlet) of  $A_S/V_R$ , the high-textured carbon can be

收稿日期: 2015-10-26; 收到修改稿日期: 2016-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(11371243); 上海市教委重点创新项目(13ZZ068); 上海市科委重点项目(S30104); 教育部博士点基金(201113108120019); 航空基金(2013ZFS6001); 上海市科委项目(13521101202)

National Natural Science Foundation of China (11371243); Innovation Major Project of Shanghai Municipal Education Commission (13ZZ068); Key Disciplines of Shanghai Municipality (S30104); Doctoral Fund of Ministry of Education (201113108120019); ARF(2013ZFS6001); SSTC (13521101202)

作者简介: 许 健(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: sky3273626@163.com

通讯作者: 顾传青, 教授. E-mail: cqgu@mail.shu.edu.cn; 彭雨晴, 博士. E-mail: yuqing14@shu.edu.cn

obtained. Moreover, if  $A_S/V_R$  is certain value and pressure is less than 30 kPa, pyrolytic medium and high textured carbon texture can be obtained as a result of different pressure in CVI process. There is also a critical pressure value and the high-textured carbon can be obtained if the pressure is greater than the critical value.

**Key words:** Monte Carlo simulation; carbon/carbon composites; pyrolytic carbon; honeycomb structure; surface area/volume; inlet gas pressure

炭/炭(C/C)复合材料是碳纤维及其织物增强的炭基体复合材料。具有低密度( $<2.0 \text{ g/cm}^3$ )、高强度、高比模量、高导热性、低膨胀系数、摩擦性能好,以及抗热冲击性能好、尺寸稳定性高等优点,能够经受住  $2000^\circ\text{C}$ 左右的高温,且抗烧灼性能良好,可以承受高于  $3000^\circ\text{C}$ 的高温<sup>[1]</sup>,因此被认为是最有发展前途的高温材料之一。基于 C/C 复合材料优良性能,其在航空航天和核工程等领域有广泛的应用<sup>[2-3]</sup>。根据不同的 CVD 工艺条件可以得到不同织构的热解炭基体,而不同的热解炭织构直接影响到材料宏观力学性能<sup>[4]</sup>。因此,探索 C/C 复合材料制备工艺条件对热解炭织构的影响有助于 C/C 复合材料热解炭微观结构的预测,为最终实现热解炭微观结构的可控制备提供理论支持。

目前在研究热解炭沉积过程中相关工艺参数(沉积温度、滞留时间、原料气分压、比表面积、沉积表面等)对基体微观结构的影响时,主要通过实验研究,而采用数值模拟研究热解炭微观结构变化的方法则较少。张丹等<sup>[5]</sup>基于热解炭沉积的 Particle-Filler(P-F)概念模型<sup>[6-7]</sup>和 Langmuir-Hinshelwood 机制,采用 Gibbs 系综蒙特卡洛方法(Monte Carlo, MC)模拟了 CVI 工艺中碳纤维表面上热解炭前驱体的吸附/解吸附/脱氢的多步非均相反应动力学过程,发现在化学气相渗透过程中,由于  $\text{H}_2$  在沉积表面的吸附对气相中芳香烃  $\text{C}_6$  在沉积表面的吸附有很强的抑作用,而  $\text{H}_2$  吸附对线性小分子烃  $\text{C}_2$  的吸附抑制作用不明显,导致  $\text{H}_2$  对沉积表面吸附的  $\text{C}_6$  与  $\text{C}_2$  之间的双分子反应产生抑制作用,同时受气相中  $\text{C}_6$  与  $\text{C}_2$  浓度比的影响,热解炭的微观结构会呈现双稳态分布的特征,这是导致 C/C 复合材料中以同轴方式包覆碳纤维不断生长的热解炭基体中两种主要的亚稳相碳,即中织构(MT)热解炭和高织构(HT)热解炭,经常交替出现并在 C/C 复合材料热解炭基体内部形成鲜明织构界面的一种原因。

为了预测 CVI 过程中气相组分的组成,尤其是气相中  $\text{C}_6$  与  $\text{C}_2$  类的组分在反应器中的分布情况,徐伟等<sup>[8]</sup>在总结前人工作的基础上,针对丙烷等小分子前驱体的热解过程,提出了包含 285 种气相组分

和 1074 个基元反应的气相反应机理,在此基础上他们采用零维和一维热解反应器模型,计算得到了组分浓度随温度和滞留时间的分布,并与实验结果吻合较好,但不能详细给出各种分布状态下热解炭的微观织构。张丹等<sup>[5]</sup>在 MC 模拟中为了便于算法实现,将热解炭沉积表面碳原子间的六元环结构简化为正交网格,但计算时不能很好地保持苯环的基本物理特征。

为保持苯环的基本物理特征,本研究采用六边形网格模型,在温度为  $1100^\circ\text{C}$  条件下,通过模拟入口气体分压对热解炭微观织构的影响,修正了非均相反应动力学常数,然后通过比表面积对热解炭微观结构的影响验证了此常数的有效性。

## 1 模型及参数设定

### 1.1 实验反应器模型

本研究的模拟内容基于胡子君等<sup>[9]</sup>的实验结果,沉积反应室为一个圆柱状的氧化铝陶瓷管,高 40 mm,直径 22 mm,由堇青石多孔陶瓷为沉积基底。为测量方便,将堇青石的沉积基底从上到下切割为十层,每层厚度为 4 mm。入口气体为纯度为 99.5% 的甲烷,将靠近进气口的第二层记为 No.2 采样区域,靠近出气口的第八层记为 No.8 采样区域,从这两个采样区域采集热解炭沉积样本作为实验结果进行分析。

### 1.2 非均相表面反应动力学模型

在研究热解炭沉积过程时,基于张丹等<sup>[5]</sup>的研究结果,将热解炭沉积反应机理适当简化,其包含 7 种化学组分和 9 个反应动力学常数,其中小分子芳香烃类  $\text{C}_6$ (记为 P)和线性小分子烃类  $\text{C}_2$ (记为 F)为两种主要的气相热解中间组分。基于 P-F 模型将中织构 MT 和高织构 HT 热解炭作为炭的两种亚稳相,以气相中的两种主要组分作为热解炭沉积的前驱体(线性小分子烃  $\text{C}_2$  和小分子芳香烃  $\text{C}_6$ )。假设基体表面单分子沉积形成 MT 热解炭,而表面双分子反应形成 HT 热解炭。本文提出的热解炭沉积反应原理如图 1 所示。沿 X 轴方向为均相反应,其总趋势是随滞留时间的延长或前驱气体分压的增加,热

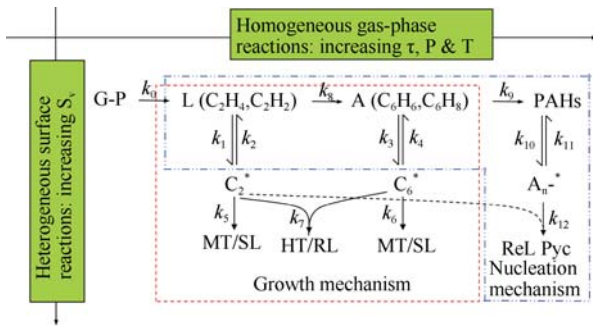
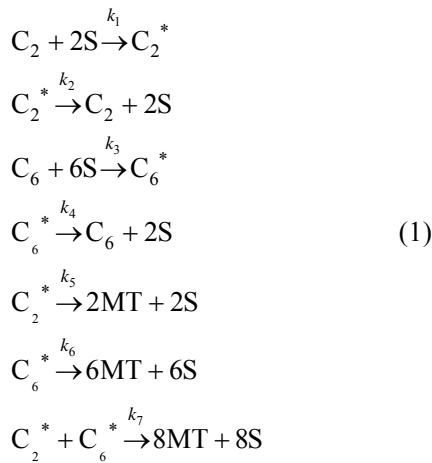


图 1 热解炭沉积反应简图

Fig. 1 Simplified reaction scheme for pyrocarbon deposition. GP: gaseous precursors; L: linear small molecule hydrocarbons; A: small aromatic hydrocarbons; PAHs: polycyclic aromatic hydrocarbons

解产物的分子量逐渐增大; 沿  $Y$  轴方向为非均相沉积反应, 非均相反应主要受预制体比表面积( $A_S/V_R$ )的影响。为了便于研究, 我们假设: (1)前驱体一进入反应室就完全转化为小分子, 即  $k_0=0$ ; (2)专注于研究  $C_6$  和  $C_2$  的比对热解炭沉积的影响, 不考虑  $C_2$  和  $C_6$  之间的转化, 即  $k_8=0$ ; (3)不考虑  $C_2$  在  $C_6$  的加成; (4)不考虑 PAH 对热解炭沉积的影响, 即  $k_{>9}=0$ 。其中非均相表面反应动力学模型中包含 7 个反应:



其中  $S$ 、 $C_2^*$ 、 $C_6^*$  分别表示基体表面活性位、 $C_2$  和  $C_6$  在表面的吸附后形成的表面组分,  $k_1 \sim k_7$  为相关的反应速率常数。式(1)中各反应均为基元反应, 本文假设每个  $C_2$  占有 2 个表面活性位,  $C_6$  占 6 个表面活性位。

### 1.3 表面反应动力学模型的 MC 求解及参数设定

由化学反应随机动力学的演化规律, 化学反应体系随时间演化化学反应主导方程定义为:

$$\frac{dp_\alpha}{dt} = \sum_\beta [W_{\alpha\beta}P_\beta - W_{\beta\alpha}P_\alpha] \quad (2)$$

其中  $P_\alpha$ 、 $P_\beta$  为系统状态保持为  $\alpha$ 、 $\beta$  状态的总概率;  $W_{\alpha\beta}$ 、 $W_{\beta\alpha}$  分别为单位时间内系统由状态  $\beta$  转变为  $\alpha$  的转变概率和  $\alpha$  转变为  $\beta$  的概率。主导方程提供了化学反应动力学 MC 算法的理论基础。

主导方程提供了化学反应动力学 MC 算法的理论基础。因此由式(2), 建立表面各吸附物数量随时间变化的动力学方程如下:

$$k_1[C_2][S]^2 - k_2[C_2^*] - k_5[C_2^*] - k_7[C_2^*][C_6^*] = \partial_t[C_2^*] \quad (3)$$

$$k_3[C_6][S]^6 - k_4[C_6^*] - k_6[C_6^*] - k_7[C_2^*][C_6^*] = \partial_t[C_6^*] \quad (4)$$

$$[S]_0 = 6[C_6^*] + 2[C_2^*] + [S] \quad (5)$$

其中  $[C_2]$  和  $[C_6]$  为气相中  $C_2$  和  $C_6$  的数量,  $[S]_0$  为吸附表面初始活性位数量,  $[C_2^*]$ 、 $[C_6^*]$  和  $[S]$  分别为达到稳态后表面吸附的  $C_2$ 、 $C_6$  和剩余活性位数量。

引入组分表面覆盖率  $\theta$ , 系统达到稳态时  $C_2$  和  $C_6$  两种组分浓度将不再随时间变化, 由此可得:

$$\begin{aligned}
 &a\alpha_1\theta_s^2 - \beta_1\theta_{C_2^*} - \theta_{C_2^*}\theta_{C_6^*} = 0 \\
 &b\alpha_2\theta_s^6 - \beta_2\theta_{C_6^*} - \theta_{C_2^*}\theta_{C_6^*} = 0 \\
 &\varepsilon_s + 2\theta_{C_2^*} + 6\theta_{C_6^*} = 1
 \end{aligned} \quad (6)$$

其中:

$$\begin{aligned}
 &\alpha_1 = k_1k_7^{-1}[C_2^*]_0, \alpha_2 = k_3k_7^{-1}[C_6^*]_0 \\
 &\beta_1 = (k_2 + k_5)k_7^{-1}[S]_0^{-1}, \beta_2 = (k_4 + k_6)k_7^{-1}[S]_0^{-5} \\
 &a = [C_2], b = [C_6]
 \end{aligned} \quad (7)$$

由此得到各相关化学反应速率:

$$\begin{aligned}
 &r_1 = k_1(a\rho)(E_0\theta_s)^2, r_2 = k_2(E_0\theta_{C_2^*}) \\
 &r_3 = k_3(b\rho)(E_0\theta_s)^6, r_4 = k_4(E_0\theta_{C_6^*}) \\
 &r_5 = k_5(E_0\theta_{C_2^*}), r_6 = k_6(E_0\theta_{C_6^*}) \\
 &r_7 = k_7(E_0\theta_{C_2^*})(E_0\theta_{C_6^*})
 \end{aligned} \quad (8)$$

其中  $r_1$  为  $C_2$  吸附速率;  $r_2$  为  $C_2^*$  解吸附速率;  $r_3$  为  $C_6$  吸附速率;  $r_4$  为  $C_6^*$  解吸附速率;  $r_5$  为  $C_2^*$  单分子沉积速率;  $r_6$  为  $C_6^*$  单分子沉积速率;  $r_7$  为  $C_2^*$  与  $C_6^*$  在基体表面发生双分子反应的速率。 $a$ 、 $b$  分别为  $C_2$  与  $C_6$  的初始单位体积数量(在实际计算中采用归一化数据, 模拟结果只与  $a$ 、 $b$  相对大小有关);  $\theta_s$ 、 $\theta_{C_2^*}$  和  $\theta_{C_6^*}$  为基体表面空位、 $[C_2^*]$  和  $[C_6^*]$  的表面覆盖率,  $e_0$  为基体表面的活性位占总表面位的百分比。

为简化计算, 本研究假设每个反应发生的概率与其反应速率成正比, 所以其相关的反应概率为:

$$p_i = \frac{r_i}{r_1 + r_2 + r_3 + r_4 + r_5 + r_6 + r_7}, (i=1, 2, 3, \dots, 7) \quad (9)$$

其中  $P_1$  为  $C_2$  吸附概率;  $P_2$  为  $C_2^*$  解吸附概率;  $P_3$  为  $C_6$  吸附概率;  $P_4$  为  $C_6^*$  解吸附概率;  $P_5$  为  $C_2^*$  单分子沉积概率;  $P_6$  为  $C_6^*$  单分子沉积概率;  $P_7$  为  $C_2^*$  与  $C_6^*$  在基体表面发生双分子反应的概率。

根据 Vignoles 等<sup>[10]</sup>的实验结果中沉积物沉积速率规律,对热解炭沉积动力学数据进行拟合,然后通过胡子君等<sup>[9]</sup>实验中  $A_S/V_R$  对热解炭微观结构影响的实验结果对动力学数据进行修正,得出本文中的非均相化学反应动力学参数(表 1),然后通过模拟文献<sup>[9]</sup>中入口气体分压对热解炭微观结构影响的结果来验证本研究非均相化学反应动力学模型的有效性。

#### 1.4 热解炭微观结构的六边形几何模型及表面反应的 MC 算法

本研究在张丹等<sup>[5]</sup>的四边形模型的基础上,根据 Bouchard 等<sup>[11]</sup>对热解炭微观结构的研究成果,建立了更符合实际情况的六边形网格模型用于 MC 模拟,如图 2 所示。

本文采用的正六边形网格结构的基本参数设置如下:

- (1) 红色代表小分子芳香烃  $C_6$ , 绿色代表线性小分子  $C_2$ , 空白圆圈代表空位;
- (2) 模型为  $100 \times 50$  的六边形网格;
- (3) 模型采用周期性边界。

本文采用矩阵结构代表每个网格节点的状态,其中用 0 代表空位,负整数代表该位置吸附了线性小分子  $C_2$ , 正整数代表该位置吸附了小分子芳香烃  $C_6$  的位置。MC 模拟的算法流程如下:

- (1) 初始化基体表面,认为初始表面全为活性位覆盖,即设定反应矩阵为 0 矩阵;
- (2) 计算表面空位、 $C_2$  和  $C_6$  的表面覆盖率(初始空位覆盖率为 1,  $C_2$  和  $C_6$  覆盖率都为 0),根据方程(8)和(9)分别计算每一事件  $i(i=1,2,\dots,7)$  对应的发生概率;
- (3) 生成一个(0, 1)间的均匀分布随机数  $r$ ; 判

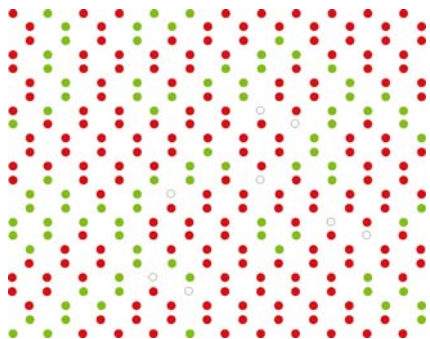


图 2 热解炭微观结构的蜂窝结构几何模型点阵图

Fig. 2 Hexagon geometry model diagrammatic sketch for the microstructure of pyrocarbon

断,如果  $\sum_{i=1}^{k-1} P_i < r < \sum_{i=1}^k P_i$ , 那么发生第  $k(k=1,2,\dots,7)$  个反应;

(4) 根据步骤(3)确定的反应,模拟表面反应过程:

a) 如果为  $C_2$  的吸附反应,随机选取两个相邻的空位作为吸附位,将这两个位置标记为  $C_2$  吸附位,同时  $C_2$  的吸附反应数加 1;

b) 如果为  $C_2^*$  的解吸附,随机选取两个标记相同的  $C_2$  的表面吸附位,然后从表面吸附位上移除反应物,解吸附反应数加 1;

c) 如果为  $C_2^*$  的沉积,随机选取两个标记相同  $C_2$  的表面吸附位,然后从表面吸附位上移除反应物,MT 热解炭的沉积数加 1;

d) 如果为  $C_6$  的吸附,随机选取六个相邻且成环的空位,将这六个位置标记为  $C_6$  吸附位,同时  $C_6$  的吸附反应数加 1;

e) 如果为  $C_6$  的解吸附反应,随机选取六个标记相同的  $C_6$  吸附位,然后从表面吸附位上移除反应物,同时解吸附反应数加 1;

f) 如果为  $C_6$  的沉积反应,随机选取六个标记相同的  $C_6$  吸附位,然后从表面吸附位上移除反应物,同时 MT 热解炭的沉积数加 6;

g) 如果为  $C_6^*$  与  $C_2^*$  组分之间的双分子脱氢反应,随机选取两个标记相同的  $C_2$  吸附位,然后对其周围四个位置进行搜索,如果有  $C_6^*$  吸附位,从表面吸附位上移除反应物,同时 HT 热解炭的沉积数加 8;

(5) 更新表面,根据不同的反应,记录相应的空位和表面反应物  $C_2$  和  $C_6$  的数量变化;

(6) 对步骤(2)~(5)进行循环运算直到需要的模拟步长。

在以上 MC 模拟计算中,本研究以 MC 时间(MCS)来表征反应时间,其中  $1\text{MCS}=100 \times 50$  次循环(步骤 2~6),MCS 与真实的反应时间成正比关系,根据大量实验观察本研究设定的计算步长为 3000 MCS。MC 模拟过程的源程序用 MATLAB 语言编写,在 Lenovo-6G 个人计算机上运行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $A_S/V_R$ 对热解炭沉积的影响

张丹等<sup>[5]</sup>报道热解炭沉积中其微观结构随气相中小分子芳香烃  $C_6$  与线性小分子烃  $C_2$  的浓度比  $R$

表 1 热解炭沉积和织构形成非均相表面反应动力学模型参数设定

$k_1/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$k_2/\text{s}^{-1}$	$k_3/(\text{mol}^{-6} \cdot \text{m}^{18} \cdot \text{s}^{-6})$	$k_4/\text{s}^{-1}$	$k_5/\text{s}^{-1}$	$k_6/\text{s}^{-1}$	$k_7/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$
$1 \times 10$	$5 \times 10^{-2}$	$4.81 \times 10^4$	$2 \times 10^{-1}$	$3.86 \times 10^{-2}$	$6.57 \times 10^{-2}$	$8.96 \times 10$



值的变化呈现双稳态特征, 且存在一个突变点  $r_0$ , 当  $R < r_0$  时, 主要沉积 MT 热解炭; 当  $R > r_0$  时, 主要沉积 HT 热解炭。同时, 突变点  $r_0$  会随着线性小分子烃浓度的增大而增大。图 3 给出了在小分子烃初始浓度  $a=0.404$ , 本研究中沉积系统在突变点前后各反应物的反应速率。当气相中  $R=0.045$  时(图 3(a)), 沉积系统稳定后获得中织构 MT 热解炭; 当  $R$  增加到 0.046 时(图 3(b)), 后续沉积的物质由 MT 热解炭转变为 HT 热解炭。可以认为当  $a=0.404$  时, 突变点  $R$  在  $r_0=0.045$  和 0.046 之间。在模拟计算时, 就认为在此条件下发生沉积结构突变的  $R$  为 0.046。

胡子君等<sup>[9]</sup>在 1100℃、甲烷分压 25 kPa, 滞留时间为 1 s 的条件下, 以 OA 值作为热解炭织构表征指标<sup>[12-13]</sup>。实验发现, 在较低或者较高的  $A_S/V_R$  值下, 都不会得到 HT 热解炭, 只有在中等  $A_S/V_R$  值下才会得到 HT 热解炭。在  $A_S/V_R$  较低时, 在靠近进气口的 No.2 和出气口的 No.8 采样区域得到的热解炭 OA 值差异较大, 随着  $A_S/V_R$  值的增大, 这种差异逐渐减小。靠近进气口的 No.2 采样区域的样本显示, 随着  $A_S/V_R$  值的增大, 先沉积 MT 热解炭, 达到临界值 ( $A_S/V_R$  值接近  $1 \text{ mm}^{-1}$ ) 后开始沉积 HT 热解炭。靠近出气口的 No.8 采样区域也存在临界点, 且 No.8 采样区域的临界值比 No.2 采样区域的临界值小。

本研究采用的气相反应机理包含 1074 个气相反应<sup>[6]</sup>, 采用的表面反应机理包含 285 个基元反应<sup>[14]</sup>。通过改变压强和比表面积  $A_S/V_R$ , 计算出不同情况下气相组分的变化情况, 计算结果见表 2(靠近进气口的 No.2 采样区域)和表 3(靠近出气口的 No.8 采样区域)。获得了  $A_S/V_R$  在  $0.16$  到  $7.2 \text{ mm}^{-1}$  之间时气相组分的变化, 气相中的  $C_2$  和  $C_6$  的组分摩尔分数的变化 ( $C_2$  的值为该  $A_S/V_R$  下气相中  $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$  浓度之和,  $C_6$  的浓度为  $C_6H_6$ 、 $C_6H_8$  浓度之和)。本研究将  $C_2$  浓度做归一化处理, 浓度  $a=[C_2]/[C_2]_{\max}$ , 等价变换不影响最终模拟结果。以  $R=[C_6]/[C_2]$  的值作为表征气相组分成熟的主要变量。靠近进气口的 No.2 采样区域和靠近出气口的 No.8 采样区域的  $a$  和  $R$  随  $A_S/V_R$  值变化曲线如图 4 所示。

将不同  $A_S/V_R$  对应的  $R$  和  $C_2$  的归一化浓度  $a$  作为 MC 模拟的输入值, 计算出在不同的  $A_S/V_R$  结果见图 4。可以看出在反应器不同位置处的  $C_2$  浓度和  $R$  不同, 在靠近进气口的 No.2 采样区域,  $C_2$  浓度较低且  $R$  值较小。随着  $A_S/V_R$  的增加, No.2 采样区域 No.2 和 No.8 采样区域的  $R$  值都呈现出先增加再减小的趋势。基于本研究的 MC 模型和实验条件, 计算出 No.2 采样区域和 No.8 采样区域的  $C_2$  归一化之后的浓度值对应的突变点  $r_0$ , 具体数值见表 4 和表 5。

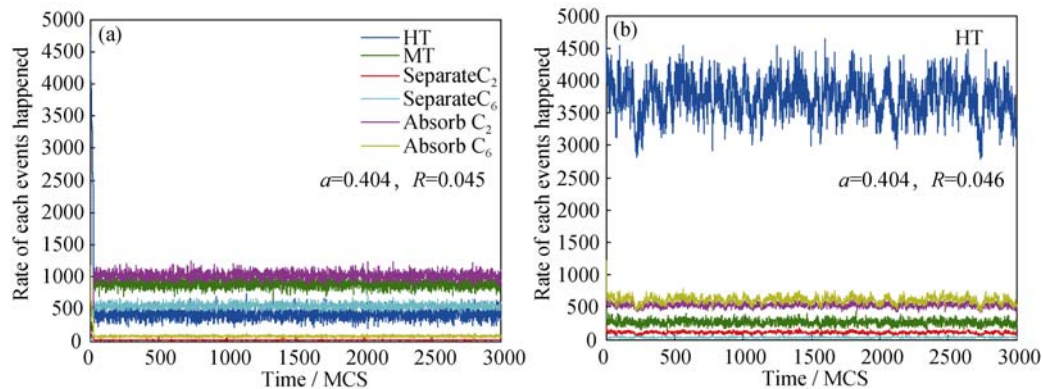


图 3 基体表面主要反应物在单位 MCS 时间内的发生速率 (次/MCS)  
Fig. 3 Rates of events happened per MCS on the surface of carbon matrix (times/MCS)

表 2 靠近进气口 (No.2) 不同  $A_S/V_R$  值下反应器中  $C_2$  和  $C_6$  的摩尔分数

Table 2 Mole fraction profiles of $C_2$ and $C_6$ in the reactor near the inlet (No.2) with variation of $A_S/V_R$									
$A_S/V_R$	0.31	0.79	1.6	2	3.2	4	5	6	7.4
$C_2$	0.094	0.065	0.033	0.034	0.031	0.025	0.022	0.015	0.015
$C_6 \times 100$	0.28	0.32	0.41	0.45	0.51	0.50	0.43	0.37	0.31

表 3 靠近出气口处 (No.8) 不同  $A_S/V_R$  值下反应器中  $C_2$  和  $C_6$  的摩尔分数

Table 3 Mole fraction profiles of $C_2$ and $C_6$ in the reactor near the outlet (No.8) with variation of $A_S/V_R$									
$A_S/V_R$	0.31	0.79	1.6	2	3.2	4	5	6	7.4
$C_2$	0.12	0.083	0.065	0.062	0.062	0.061	0.061	0.06	0.059
$C_6 \times 100$	1.12	0.85	0.79	0.78	0.78	0.78	0.77	0.76	0.71

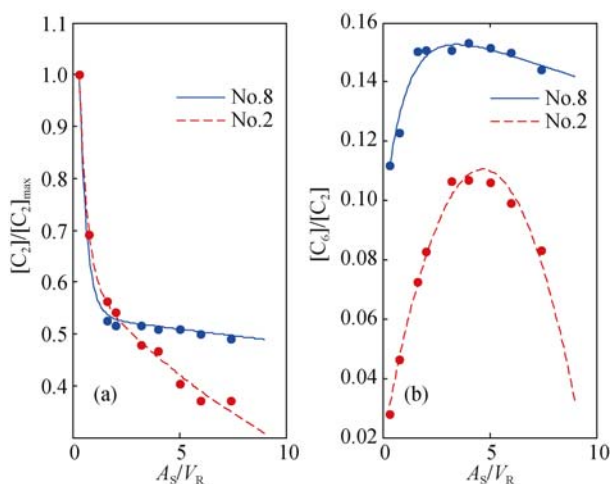


图 4 靠近进气口处(No.2)和靠近进气口处(No.8)采样区域归一化  $C_2$  浓度随  $A_S/V_R$  变化曲线(a)和这两处  $R$  值随  $A_S/V_R$  变化曲线  
Fig. 4  $C_2$  normalized concentration profiles (a) and  $R$  (b) as a function of  $[A_S/V_R]$  ratio at the No.2 sampling area (near the inlet) and the No.8 sampling area (near the outlet)

根据靠近进气口的 No.2 采样区域得到不同的  $A_S/V_R$  对应的  $C_2$  浓度值  $a$  模拟计算得到织构发生转变的突变点  $r_0$ , 如图 5 中黄色曲线所示, 黄色曲线将区域分为两个部分, 气相组成  $R$  大于  $r_0$  的集合为区域 1, 气相组成  $R$  小于  $r_0$  的集合为区域 2。当  $R > r_0$  时, 系统主要沉积中织构; 当  $R < r_0$  时, 系统主要沉积高织构。由图 5(a)可知, 当  $[A_S/V_R] < 1.45 \text{ mm}^{-1}$  时,

表 4 靠近进气口的 No.2 采样区域  $C_2$  归一化浓度  $a$  和对应的实验模拟突变点  $r_0$

Table 4 Values of  $C_2$  normalized and the relative simulated catastrophe points at No.2 sampling area (near the inlet)

$a$	1	0.691	0.564	0.543	0.479	0.468	0.404	0.372	0.372
$r_0$	0.156	0.086	0.062	0.058	0.049	0.047	0.046	0.041	0.041

表 5 靠近出气口的 No.8 采样区域  $C_2$  归一化浓度  $a$  和对应的实验模拟突变点  $r_0$

Table 5 Values of  $C_2$  normalized and the relative simulated catastrophe points at No.8 sampling area (near the outlet)

$a$	1	0.692	0.525	0.517	0.517	0.508	0.508	0.500	0.492
$r_0$	0.156	0.086	0.057	0.056	0.056	0.055	0.055	0.054	0.053

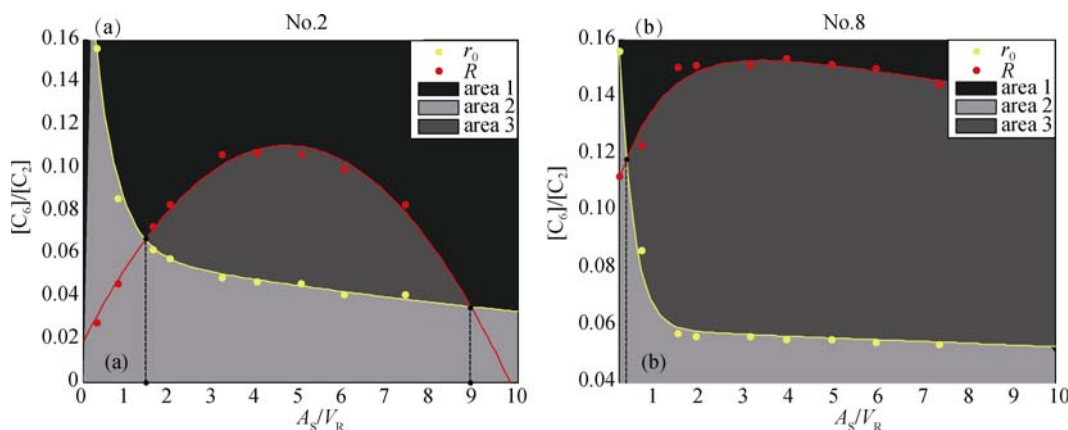


图 5 靠近进气口的 No.2 采样区域和靠近出气口的 No.8 采样区域  $R$  和  $r_0$  随  $A_S/V_R$  值的变化

Fig. 5  $R$  and  $r_0$  profiles as a function of  $[A_S/V_R]$  ratio  
(a) No.2 sampling area (inlet); (b) No.8 sampling area (outlet)

如果红色曲线位于区域 2, 即  $R < r_0$ , 此时气相组成  $R$  没有达到突变值, 则当  $[A_S/V_R] < 1.45 \text{ mm}^{-1}$  时, No.2 采样区域主要沉积 MT 热解炭; 如果红色曲线位于区域 1, 即  $[A_S/V_R] > 1.45 \text{ mm}^{-1}$ 、 $R > r_0$ , 此时达到织构突变所需的气相组成  $R$  的条件, No.2 采样区域主要沉积 HT 热解炭。随着  $A_S/V_R$  的继续增大,  $R$  值有先增大后减小的趋势, 直到  $[A_S/V_R] > 8.9 \text{ mm}^{-1}$  时, 红色曲线再次位于区域 1, 此时 No.2 采样区域主要沉积 MT 热解炭。靠近出气口的 No.8 采样区域随着  $A_S/V_R$  的增大, 热解炭织构也会发生突变, 如图 5(b)所示, No.8 采样区域相较于 No.2 采样区域, 首次发生突变的  $A_S/V_R$  更小, 大约在  $0.3 \text{ mm}^{-1}$  左右, 随着  $A_S/V_R$  的增大, No.8 采样区域的热解炭织构有再次发生突变的趋势。

胡子君等<sup>[9]</sup>的实验研究也发现, 随着  $A_S/V_R$  的增大, 热解炭微观结构会发生突变。较小  $A_S/V_R$  有利于沉积 MT 热解炭, 当  $A_S/V_R$  达到某个临界值(No.2 采样区域为  $1 \text{ mm}^{-1}$  左右, No.8 采样区域为  $0.3 \text{ mm}^{-1}$  左右), 主要沉积 HT 热解炭。然而, 随着  $A_S/V_R$  的持续增大, 两处采样区域又开始主要沉积 MT 热解炭或低织构热解炭。较低或较高的  $A_S/V_R$  均不利于 HT 热解炭的形成。实验研究与本研究的 MC 模拟结论一致, 初步表明 MC 方法可以有效模拟  $A_S/V_R$  对热解炭基体在生长过程中 MT 相和 HT 相之间突变的影响。

## 2.2 入口气体分压对热解炭沉积的影响

胡子君等<sup>[9]</sup>在实验中探究了压强对热解炭沉积织构的影响, 发现在较低的  $A_S/V_R$ , 即  $0.79 \text{ mm}^{-1}$  时, 随着压强的增大, OA 会逐渐减小, 热解炭微观结构从 MT 热解炭突变为 HT 热解炭, 但是随着压强的继续增大, OA 又会增大, 并且这种现象在靠近进气口的 No.2 采样区域更为明显, 实验结果发现, 相对于  $0.79 \text{ mm}^{-1}$ , 当  $A_S/V_R$  为  $3.2 \text{ mm}^{-1}$  时, No.2 采样区域和 No.8 采样区域的差异更加明显。

本研究选择压强范围为 5~30 kPa 的入口气体分压范围对实验中的前半部分进行计算模拟。计算出不同压强对应的  $C_2$  浓度值  $a$ , 基于本研究的模型, 模拟计算得到对应于  $a$  值的热解炭织构发生转变的突变点  $r_0$ 。当  $A_S/V_R$  值为  $0.79 \text{ mm}^{-1}$  时, 如图 6 所示, 发现靠近进气口的 No.2 采样区域和靠近出气口的 No.8 采样区域都会有一个突变点。由图 6(a)可以看出, No.2 采样区域的突变位置在 17 kPa, 当压强小于 17 kPa 时, 红色曲线位于区域 2, 气相组成  $R < r_0$ , 系统主要沉积中织构热解炭; 当压强大于 17 kPa 时, 红色曲线位于区域 1, 此时气相组成  $R > r_0$ , 系统主

要沉积高织构热解炭; No.8 采样区域的突变位置在 11 kPa, 由图 6(b)可以看出, 当压强小于 11 kPa 时, 基体表面主要生成中织构热解炭, 大于 11 kPa 时, 主要生成高织构热解炭。

当  $A_S/V_R$  值为  $3.2 \text{ mm}^{-1}$  时, 模拟结果如图 7 所示。增大  $A_S/V_R$  值、压强对靠近进气口的 No.2 和靠近出气口的 No.8 两处采样区域热解炭沉积反应的影响明显。随着压强的增大, 红色曲线始终位于区域 2(图 7(a)), No.2 采样区域主要沉积 MT 热解炭。No.8 采样区域则有一个突变位置, 当压强大于 20 kPa 时, No.8 采样区域热解炭微观结构从 MT 热解炭突变为 HT 热解炭(图 7(b))。

## 3 结论

基于 L-H 理论与 P-F 模型, 构建了热解炭微观结构 MC 模拟的正六边形网格模型。利用 MC 方法研究了  $A_S/V_R$  和入口气体分压对热解炭微观结构的影响。模拟结果表明:  $A_S/V_R$  和入口气体分压的变化都会导致热解炭微观结构的双稳态特征的变化, HT

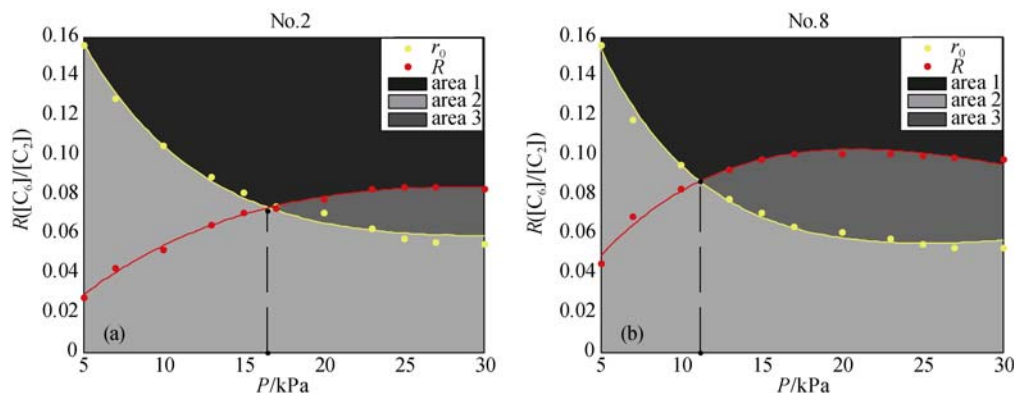


图 6  $A_S/V_R$  为  $0.79 \text{ mm}^{-1}$  时, No.2 和 No.8 采样区  $R$  和  $r_0$  随压强的变化

Fig. 6  $R$  and  $r_0$  profiles as a function of pressure

(a) No.2 sampling area (inlet); (b) No.8 sampling area (outlet);  $[A_S/V_R]=0.79 \text{ mm}^{-1}$

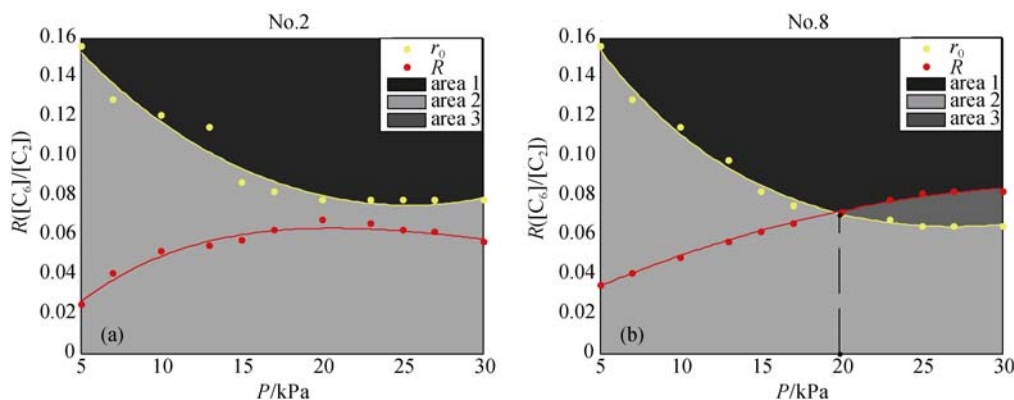


图 7  $A_S/V_R$  为  $3.2 \text{ mm}^{-1}$  时, No.2 和 No.8 采样区域  $R$  和  $r_0$  随压强的变化

Fig. 7  $R$  and  $r_0$  profiles as a function of pressure

(a) No.2 sampling area (inlet); (b) No.8 sampling area (outlet).  $[A_S/V_R]=3.2 \text{ mm}^{-1}$

热解炭既不会在较低的压强和  $A_S/V_R$  值下生成, 也不会较高的压强和  $A_S/V_R$  值下生成。

随着  $A_S/V_R$  的增大, MC 模拟显示热解炭微观结构会发生突变, 较小  $A_S/V_R$  有利于沉积 MT 热解炭, 当  $A_S/V_R$  达到某个临界值(与反应器内的具体位置有关), 主要沉积 HT 热解炭。随着  $A_S/V_R$  的持续增大, 后续沉积的热解炭为 MT 热解炭。太低或太高的  $A_S/V_R$  均不利于 HT 热解炭的形成。 $A_S/V_R$  相同时, MC 模拟发现在较低的  $A_S/V_R$ , 随着压强的增大, 热解炭微观结构从 MT 热解炭突变为 HT 热解炭, 但是随着压强的继续增大, 热解炭的组织变差, 并且这种现象在靠近进气口区域更明显。当  $A_S/V_R$  较大时, 进气口和出气口热解炭微观结构变化的差异更加明显。

本研究模拟结果较好地、定量解释了热解炭微观结构与  $A_S/V_R$ 、入口气体分压的关系。但是模型还有一定具象性, 比如只考虑 MT 和 HT 两种热解炭形态, 尚不能给出低织构 LT 热解炭的沉积机理的参数范围, 压强范围定为 5~30 kPa, 没有给出较高压力环境下的热解炭沉积过程分析。这些方面还有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] LI H J. Carbon/Carbon composites. *New Carbon Materials*, 2004, **16**(2): 79–80.
- [2] LUO R Y, LIU T, LI J S, *et al.* Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity. *Carbon*, 2004, **42**(14): 2887–2895.
- [3] CHAND S. Review carbon fibers for composites. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(6): 460–463.
- [4] GUELLALI M, OBERACKER R, HOFFMANN M J. Influence of the matrix micro-structure on the mechanical properties of CVI-infiltrated carbon fiber felts. *Carbon*, 2005, **43**: 1954–1960.
- [5] ZHANG DAN, HUANG QING-BO, LI AI-JUN, *et al.* MC simulations of texture interface formation within pyrocarbon matrix of carbon/carbon composites. *Acta Materiae Composite Sinica*, 2014(4): 859–865.
- [6] REZNIK B, HÜTTINGER K J. On the terminology for pyrolytic carbon. *Carbon*, 2002, **40**: 621–624.
- [7] REZNIK B, GERTHSEN D. Microscopic study of failure mechanisms in infiltrated carbon fiber felts. *Carbon*, 2003, **41**: 57–69.
- [8] XU WEI, ZHANG ZHONG-WEI, BAI RUI-CHENG, *et al.* Kinetic modeling of gas-phase reactions for CVD from propane. *New Carbon Materials*, 2014, **29**: 67–77.
- [9] HU Z J, ZHANG W G, HÜTTINGER K J, *et al.* Influence of pressure, temperature and surface area/volume ratio on the texture of pyrolytic carbon deposited from methane. *Carbon*, 2003(41): 749–758.
- [10] GÉRARD L V. Interaction between gas diffusion and multistable heterogeneous chemical kinetics in C/C composite processing. *The Electrochemical Society*, 2001(13): 237–244.
- [11] BOUCHARD E, LAVENAC J, ROUX J C. Pyrocarbon deposits on a graphite surface observed by STM. *Adv. Mater.-CVD*, 2001, **7**(3): 125–130.
- [12] REZNIK B, HÜTTINGER K J. On the terminology for pyrolytic carbon. *Carbon*, 2002, **40**: 621–624.
- [13] DONG G L, HÜTTINGER K J. Consideration of reaction mechanisms leading to pyrolytic carbon of different textures. *Carbon*, 2002, **40**: 2515–2528.
- [14] TANG Z P, LI A J, ZHANG Z, *et al.* Chemistry and kinetics of heterogeneous reaction mechanism for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon from propane. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2014, **53**(45): 17537–17546.