复合材料学报 第25卷 第6期 12月 2008年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0152-04

丙烯化学气相沉积热解碳的原位动力学

卢翠英，成来飞*，张立同，徐永东，赵春年
（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： 以丙烯为气源，在800℃～1200℃进行化学气相沉积热解碳。研究了温度、压力和滞留时间对沉积速率和气相产物的影响。采用磁悬浮天平原位实时称量反应过程中的固相产物进行动力学研究；采用气相色谱和质谱联用半定量分析了反应过程中的气体产物。动力学研究结果表明，800℃～1000℃内活化能为137 kJ/mol±25 kJ/mol，沉积过程为化学动力学控制；高于1000℃时，沉积行为由气相分子的传质和气相成核控制。压力和滞留时间对沉积速率的影响说明，热解碳是经过一系列气相反应和固体表面反应后获得。气相产物分析说明，不同控制机制时形成热解碳的主要物质不同。在此基础上提出了丙烯分解形成热解碳的机制。

关键词： 原位动力学；丙烯；热解碳；化学气相沉积
中图分类号： TQ323　　**文献标志码：** A

In-situ kinetics on chemical vapor deposition of pyrocarbon from propylene

LU Cuiying, CHENG Laifei*, ZHANG Litong, XU Yongdong, ZHAO Chunnian
(National Key Laboratory of Thermostructural Composite Materials,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The CVD kinetics of pyrocarbon was investigated via the in-situ magnetic suspending balance, and the gaseous products were analyzed via the out-line gas chromatography coupled with the mass spectrometry (GC/MS) during the pyrolysis of a propylene/argon mixture in the range of 800～1200℃. The kinetic results indicate that pyrocarbon is formed with an apparent activation energy of 137 kJ/mol±25 kJ/mol controlled by chemical kinetic reaction from 800℃ to 1000℃, Whereas, above 1000℃, the deposition behavior is representative of the mass transformation and gas phased nucleation. The dependences of pressure and residence time on deposition rate show that pyrocarbon is obtained after a series of gas phase reactions and solid surface reactions. The key carbon-formed species controled by each mechanism of the deposition process are different. A simplified reaction model describing the kinetic deposition process of pyrocarbon CVD is derived on the basis of the above considerations.

Keywords: in-situ kinetics; propylene; pyrocarbon; chemical vapor deposition

C/C和C/SiC复合材料是目前所知的惰性气氛下最为理想的高温结构材料，其制备和性能研究受到人们高度重视[1-4]。热解碳主要用于制备C/C复合材料的基体和C/SiC复合材料的界面。目前，化学气相沉积(CVD)是制备C/C复合材料和纤维增强陶瓷基复合材料界面最合适的技术[5-6]，但其制备过程极其复杂，受碳氢化合物的气相热分解、气相反应动力学、气固表面化学反应动力学等因素的影响，沉积过程原位信息的获得有利于对这种复杂性的理解。

碳氢化合物热解生成热解碳在国外得到广泛研究，并取得一些实验和理论成果[7-11]，但对于丙烯化学气相沉积热解碳的实验和理论研究较少[12]。目前，国内只局限于材料的制备、结构和性能表征，通过对冷凝物离线分析和沉积样品实时称量进行热解碳机制研究未见报道。本文中以丙烯为气源，采用原位称量研究了温度、压力和滞留时间对沉积速率的影响，离线气相色谱和质谱联用分析了冷凝物，探讨了热解碳的形成机制，为建立丙烯化学气沉积热解碳模型提供有用的动力学信息。

收稿日期： 2007-12-12；**收修改稿日期：** 2008-04-02
基金项目： 国家自然科学基金项目(90405015)
通讯作者： 成来飞，教授，博士生导师，主要从事陶瓷基复合材料的研究　E-mail：chenglf@nwpu.edu.cn

1 实 验

1.1 原材料及实验设备

以丙烯(C_3H_6，99.99%)为气源；99.999%的氩气为稀释气和载气。

化学气相沉积系统如图1所示。沉积炉为长1000 mm，内径28 mm的氧化铝管；铂铑热电偶(DIN IEC 584，Class 1)监测和调控炉内温度，等温区大约80 mm长；电子质量流量计测量和控制丙烯和氩气进入反应炉的流量(D07-19F，北京七星华创电子股份有限公司)；系统压力由可调电容传感器(GSR AU606176)和调节阀(S. N. M 6207381A，0～1 atm)控制；反应产物气通过冷阱后由泵抽出。

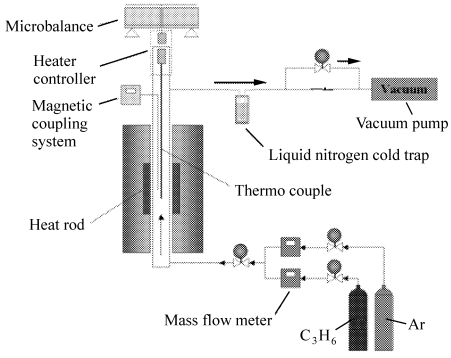

图1 CVD设备简图

Fig. 1 Schematic of the CVD equipment with a reactor connected to instruments

磁悬浮天平：精度±0.03 mg，称量范围0～60 g(德国RUBOTHERM公司生产的MSB NL-CHN-2006-00348)。

气相色谱和质谱联用(GC-MS)仪：美国Agilent公司生产的6890N-5975C型(色谱柱innowax 19091N-133)

1.2 实验方法

沉积速率的测定：用0.1 mm粗的钼丝将石墨基体悬挂于磁悬浮天平的耦合系统上，系统抽到高真空后加热，当炉内温度达到设定值后通入丙烯和氩气进行热解反应，系统压力由压力传感器控制。磁悬浮天平称量沉积在基体上的热解碳，隔20 s测量一次，每2 min清零校对零点飘移，根据单位时间单位面积质量的变化量计算出沉积速率($mg \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$)。

尾气收集：被真空泵抽出的沉积炉尾气，流经液氮冷阱时冷凝(收集30 min)，然后用丙酮(分析纯)溶解进行离线定性定量分析。

1.3 滞留时间

滞留时间的大小反映了丙烯在沉积批炉内化学反应进行的程度。当体系的温度和压力不变时，可调整丙烯和氩气的流量来改变滞留时间。滞留时间的定义如下[13]：

$$t_r = \frac{V_r}{Q}\frac{T^0}{T}\frac{P}{P^0} \tag{1}$$

式中：Q为标准状态下丙烯和氩气的总流量($T^0=298$ K，$P^0=100$ kPa)；T和P分别为沉积炉内的温度和压力；V_r为等温区的体积，$V_r=\pi r^2 l=49.2\ cm^3$，r为沉积炉管内径；l为等温区长。实验过程中压力恒定，温度的变化范围小，如果热解时产生的气体不考虑在内的话，那么滞留时间几乎与流量成反比。

2 结果与讨论

2.1 温度对沉积速率和气相产物的影响

沉积温度是影响热解最重要的因素，决定了碳氢化合物生成热解碳的热力学和动力学。沉积温度的高低决定了碳氢化合物分解产物的存在形式。一般来说，温度较高时碳氢化合物分解产物以较小的基团存在，温度较低时以较大的基团存在[14]；反应速度常数与温度之间符合阿仑尼乌斯关系[15]，当沉积温度升高时可显著加快反应速度，但伴随反应的其它过程的变化速率是非指数的，也就是说沉积温度的变化改变了化学反应与其它过程速度的相对大小，使整个沉积过程可能处于不同的控制机制中。温度较低时，整个过程常由反应动力学控制，温度较高时由扩散传质控制。另外温度的高低也直接影响到基体表面的过饱和度[15]。

由图2(a)可见，当温度低于1000℃时，沉积速率的对数与温度的倒数呈线性关系，符合阿累尼乌斯关系，说明热解碳的形成由表面反应动力学控制，活化能约为137 kJ/mol±25 kJ/mol，与文献报道值相近[16]。当温度高于1000℃时，沉积速率对温度的依赖关系减弱，甚至稍有下降。主要由于高的沉积温度活化了化学反应速率，使反应分子从气相主体通过边界层向基体表面的扩散成为限制步骤，甚至发生气相成核。实验完毕后发现炉内壁附有大量炭黑，说明沉积过程确实发生了气相成核。这时沉积过程由表面反应控制机制过渡为传质过程和气相成核控制。

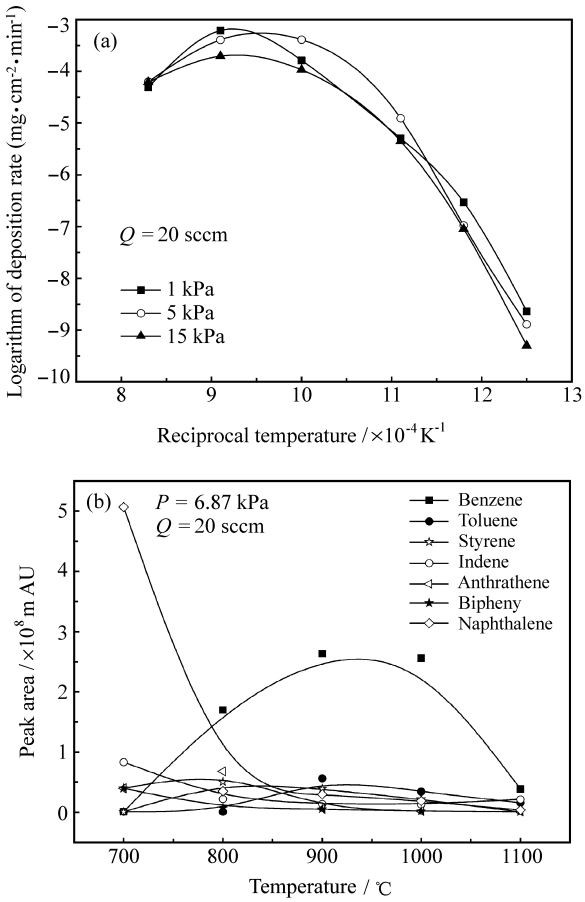

图 2　温度对沉积速率和碳氢化合物浓度的影响

Fig. 2　Influence of temperature on deposition rate and concentration of hydrocarbons

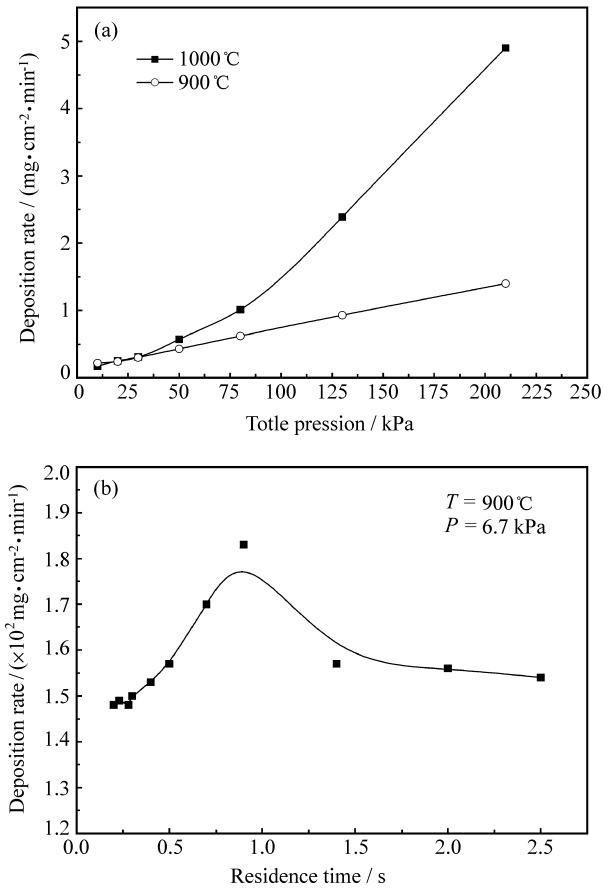

图 3　压力及滞留时间对沉积速率的影响

ig. 3　Influence of pressure and residence time on deposition rate

从图 2(a)可见，不同压力下曲线高低温斜率变化不大，且转变温度也相近。说明压力对热解碳的沉积速率有影响，但没有改变沉积控制机制。

冷凝物的分析结果表明(图 2(b))，随着温度的升高，主要物质由萘转变为苯，转变温度是 780℃，当温度高于 1000℃时，苯的浓度开始减小，1100℃以上时所有冷凝物的总含量很小，这时沉积速率随温度升高而增大的幅度也减小。说明低温时苯和萘很可能就是形成热解碳的主要物质[7-9]，而高温时主要是其它物质(乙炔、乙烯等)形成热解碳，与热力学计算结果一致[14]。

2.2　压力及滞留时间对沉积速率的影响

压力是影响沉积过程的一个重要因素。从图 3(a)可以看出，900℃沉积速率与压力呈良好线性关系，而 1000℃沉积速率随压力指数性变化，最小二乘法回归方程式为 $r=mP+nP^2$。可见，热解碳的形成中包含一级和二级反应，低温时丙烯热活化分解率低，产生的中间物质量较少，这时中间物质的进一步反应主要是单分子反应，如 $CH_3+CH_4=C_2H_6+H$，因此体现为一级反应；高温时丙烯分解产生大量的中间物质，它们的进一步反应主要是双分子反应，如 $2CH_3=C_2H_6$，转变为二级反应，也就是说这时压力对沉积速率的影响更为显著。其它一些碳氢化合物沉积热解碳时同样具有此现象[7]。

滞留时间对沉积速率的影响见图 3(b)。随着滞留时间的变化，沉积速率先增大后减小，在大约 1 s 处沉积速率达最大值。最大沉积速率对应的滞留时间受温度和压力的影响，一般来说，温度和压力越高，极点滞留时间向左移动。采用外推法使滞留时间到零点，这时沉积速率并不等于零，也就是说丙烯没有时间发生分解反应形成其它中间物质，而此时样品有增重现象，说明丙烯本身可以直接形成热解碳。当滞留时间较小时($t<1$ s)，沉积速率随滞留时间的延长而增大，说明丙烯发生气相化学

反应生成中间物质，且这些中间物质比它自身更易形成热解碳。当滞留时间大于 1 s 后，沉积速率开始减小，这是由于丙烯的流量减小和后续生成的中间物质活性较小导致。甲烷、乙烯、乙炔和丁烯作为气源热解碳时均具有这种现象[7-8]，而苯热解碳的沉积速率随滞留时间一直减小[17]。因此认为滞留时间小于 1 s 时，主要由小的碳氢化合物形成热解碳，大于 1 s 时主要是苯及其衍生物。

从上面的分析可以看出，不同工艺参数下，气相反应的程度不同，从而形成热解碳的关键物质不同，由此影响到沉积速率，最终导致形成热解碳的结构和形貌相差甚远。

2.3 化学气相沉积模型

Becker[7-8]在线气相色谱分析了滞留时间对气相组成的影响。结果表明，丙烯分解的主要产物有乙烯、乙炔、甲烷和苯，它们的生成次序为甲烷—乙烯—乙炔—苯，芳香化合物的含量极少。结合上面的实验结果，提出丙烯热解碳的简化沉积模型如图 4 所示。丙烯形成热解碳的同时，在气相发生化学反应生成 C_2H_x，然后形成苯及芳香化合物（C_∞ 为热解碳）。

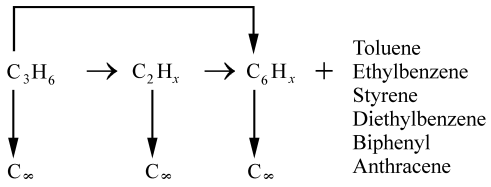

图 4 丙烯热解碳的简化化学气相沉积模型

Fig. 4 Simplified reaction scheme for PyC deposition from propylene

3 结 论

（1）800～1000℃内活化能为 137 kJ/mol±25 kJ/mol，沉积过程由化学动力学控制；高于 1000℃时，沉积行为由气相分子的传质和气相成核控制，化学气相渗透热解碳的温度应不高于 1000℃。

（2）低温时沉积速率与压力主要体现为一级反应，高温时转变为二级反应。

（3）热解碳是丙烯经过了一系列的气相反应和表面化学反应后获得。

参考文献：

[1] Savage G. Carbon-carbon composites [M]. London: Chapman and Hall, 1993: 85.

[2] 苏君明. 高效高冲质比 C/C 喷管的应用与进展 [J]. 新型碳材料，1996，11(3)：18-23.
Su Junming. Application and development of C/C nozzle with high specific trust [J]. New Carbon Materials, 1996, 11(3): 18-23.

[3] 李崇俊，马伯信，金志浩. 碳复合材料的新发展 [J]. 材料科学与工程，2000，18(3)：135-140.
Li Chongjun, Ma Boxin, Jin Zhihao. Recent developments of carbon - carbon composites [J]. Materials Science and Engineering, 2000, 18(3): 135-140.

[4] 沈祖洪，郑国斌，陈新国，等. CVD 与碳素 [J]. 新型碳材料，1992(2)：1-6.
Shen Zuhong, Zheng Guobin, Chen Xinguo, et al. CVD and carbon [J]. New Carbon Materials, 1992(2): 1-6.

[5] Somiya S, Inomata Y. Silicon carbide ceramics [M]. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1991: 15.

[6] Allister P M, Hendricks J F. Modeling of chemical vapour mfiltration of carbon in porous carbon substrates [J]. Carbon, 1991, 29: 387-396.

[7] Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon Ⅱ: Pyrocarbon deposition from ethylene, acetylene and 1, 3-butadiene in the low temperature regime [J]. Carbon, 1998, 36(3): 177-199.

[8] Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon Ⅲ: Pyrocarbon deposition from propylene and benzene in the low temperature regime [J]. Carbon, 1998, 36(3): 201-211.

[9] Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon Ⅳ: Pyrocarbon deposition from methane in the low temperature regime [J]. Carbon, 1998, 36(3): 213-224.

[10] Feron O, Langlais F, Naslain R. In-situ analysis of gas phase decomposition and kinetic study during carbon deposition from mixtures of carbon tetrachloride and methane [J]. Carbon, 1999, 37: 1355-1361.

[11] Feron O, Langlais F, Naslain R. Analysis of the gas phase by in situ FTIR spectrometry and mass spectrometry during the CVD of pyrocarbon from propane [J]. Chem Vap Deposition, 1999, 5(1): 37-47.

[12] Yao Xaoping, Su Kehe, Deng Juanli, et al. Gas - phase reaction thermodynamics in preparation of pyrocarbon by propylene pyrolysis [J]. Comp Mater Sci, 2007, 40(4): 504-524.

[13] Ferona O, Langlaisa F, Naslaina R. On kinetic and microstructural transitions in the CVD of pyrocarbon from propane [J]. Carbon, 1999, 37: 1343-1353.

[14] 尹洪峰，徐永东，张立同. 热解条件对热解碳沉积模式和形貌的影响 [J]. 无机材料学报，1999，14(5)：769-774.
Yin Hongfeng, Xu Yongdong, Zhang Litong. Effect of deposition condition on deposition mode and morphology of pyrolytic carbon [J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(5): 769-774.

[15] Pierson H O. Hand book of chemical vapor deposition: Priciples, technology and application [M]. NJ, USA: Noyes Publications, 1992: 25-28.

[16] Benzinger W, Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor peposition of PyC Ⅰ: Fundermetals of kinetics and chemical engineering [J]. Carbon, 1996, 34(8): 957-966.

[17] Benzinger W, Hüttinger K J. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon Ⅰ: Some kinetic considerations [J]. Carbon, 1996, 34(12): 1465-1471.