复合材料学报 第20卷 第2期 4月 2003年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 20 No. 2 April 2003

文章编号: 1000-3851(2003)02-0064-07

热梯度化学气相沉积动力学过程的探讨

闫桂沈[1,3], 李贺军[1], 张守阳[1], 郝志彪[2]
(1. 西北工业大学 材料科学与工程系, 西安 710072; 2. 航天科技集团公司 四院四十三所, 西安 710025;
3. 北京百慕航材高科技股份有限公司)

摘 要: 主要是关于热梯度化学气相过程中预制体致密机理的探讨。通过对沉积试验的结果分析发现: 在热梯度化学气相沉积的大部分阶段, 预制体沉积致密的动力学方程符合低分子填充孔隙的动力学方程, 即指数形式致密方程, 这说明热梯度法致密预制体的过程从本质上来说, 仍是受制于裂解产物在预制体上孔隙填充的这一动力学过程的, 与文献中提到的常规均热法沉积致密模式是一致的。另外, 从机理分析和实验结果的对比中发现: 热梯度化学气相沉积能够较大幅度提高预制体致密速率的原因是存在于沉积过程的温度梯度和浓度梯度可以较大幅度提高沉积分子的定向扩散速率, 所以提高了预制体的致密速率。但这一沉积速率的加快并不改变预制体的致密模式。

关键词: 碳/碳复合材料; 热梯度化学气相沉积; 预制体致密动力学; 指数致密方程
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

DENSIFICATION MECHANISM OF PREFORM WITH THERMAL GRADIENT CVI

YAN Guishen[1,3], LI Hejun[1], ZHANG Shouyang[1], HAO Zhibiao[2]
(1. Department of Material Science and Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;
2. The 43rd Institute of the 4th Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: On the basis of experimental data, a densification rate mode to describe the woven preform deposited in the thermal gradient CVI process was put forward. It was found to be fit to the index densification equation which was usually used to describe the kinetic process that organic molecules filled in pores of substrate as well as in the ICVI process. Simultaneously, it was also found that the thermal gradient field and the directional flow field of input gas within the deposited preform could largely raise the densification rate of the preform, for they can accelerate the diffusion rate of filled molecules and reduce the surface crust formation of the preform in the thermal gradient CVI process.

Key words: carbon/carbon composite; chemical vapor deposition; densification kinetics of preform; index densification equation

化学气相沉积是制备碳/碳复合材料的一项关键技术, 采用这一技术生产的碳/碳复合材料具有一些其它工艺生产的碳/碳材料无法比拟的优点, 如高的抗烧蚀性、高的抗氧化性、高的摩擦系数等, 所以一直是碳/碳复合材料生产的首选工艺。其反应机理就是将多孔的编织体放入高温设备中, 在800 ℃～1000 ℃的高温下, 通入裂解气体, 如丙烯、甲烷等, 这些反应气体在基体的孔隙中发生一系列复杂的物理和化学反应, 最终变成热解炭沉积在预制体的孔隙中。当热解炭完全填充满孔隙之后, 沉积过程也就结束了。一般这是一个相当长的过程, 要几十至几百小时, 一般来说沉积的效率都是比较低的[2～4, 8, 10～11]。

为了提高CVI过程的增密效率, 国际上许多科

收稿日期: 2001-06-08; 收修改稿日期: 2002-06-24
作者介绍: 闫桂沈(1963-), 男, 高级工程师, 在读博士生, 研究方向为炭/炭复合材料化学气相沉积技术。
通讯作者: 闫桂沈, E-mail: gsyan1@bylink.com.cn

研机构和大公司都开展了大量的新工艺的研究, 包括对热梯度、强制热梯度的研究, 取得了较为显著的提高致密速率的效果[10~11]。

在化学气相沉积机理的研究中, 预制体的致密动力学过程的研究是一个重要的内容[1~2]。许多的分析表明: 多孔的预制体的致密速率并不等同于通入的反应气体的热解炭的生成速率。事实上, 如果不考虑反应气体扩散的瓶径效果时, 热解炭的生成速率是由高温下化学反应的速率来控制的, 而这种化学反应的速率与预制体的致密速率是不一致的, 在给定反应气体的浓度和温度的情况下, 变化不大。在大多数情况下, 热解炭的生成速率远比预制体的致密速率要高得多, 表现出来就是在沉积后期易产生大量的表面结壳效应。而对化学气相沉积过程来讲, 真正想提高的是预制体的致密速率, 并不是仅提高热解炭的生成速率。

至今为止, 许多对化学气相沉积时预制体致密的动力学过程研究发现: 在一般的化学气相沉积过程中, 预制体的致密动力学方程符合低分子填充孔隙的动力学过程[1~3], 即预制体的沉积致密的速率满足以下方程[1]

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = -kt \quad 或 \quad \frac{M_t}{M_0} = 1 - e^{-kt}$$

这一公式表明: 预制体的致密速率与其上的孔隙率的变化是相关的。当基体的孔隙较大时, 沉积速率较高; 而随着致密过程的不断深入, 孔隙率不断变小, 则致密速率不断下降, 愈来愈小。

在文献中, 他们用实验的结果证明: 采用均热法时, 预制体的沉积致密过程是基本符合这一方程的[1]。这实际上就表明: 如果仅从预制体致密的角度来看, 可以把预制体的化学气相沉积这样一个复杂的过程简化成为一个低分子填充预制体孔隙的过程。

本研究的主要内容是研究热梯度法沉积炭/炭复合材料的机理, 包括各种工艺参数对沉积效率的影响等。其中, 研究的重点之一就是对于象热梯度这种具有温度梯度和流动梯度的预制体致密的动力学的规律, 以及这一工艺方法可以较大幅度提高预制体的致密速度的机理。

1 实验过程

本研究采用热梯度化学气相沉积工艺。作为对比, 实验中采用了两种不同的热梯度 CVI 工艺。同时, 采用了两种不同密度和结构的预制编织体。在用于沉积实验之前先对所采用的炭纤维预制体进行了一次高温处理。

工艺 1 采用径向热梯度化学气相沉积工艺(RCVI)。预制体采用 PAN 炭纤维针刺碳毡。预制体密度 0.21 g/cm^3, 试件规格 Φ120 mm×Φ50 mm×12 mm, 几片叠在一起, 放入沉积炉中。沉积温度 860 ℃～950 ℃, 沉积气体采用丙烯, 氮气用作稀释气体, 丙烯∶氮气= 1∶1。采用负压沉积, 炉内真空为 3500 Pa～4000 Pa。试样的沉积致密曲线见图 1。

工艺 2 采用定向流动热梯度化学气相沉积工艺(DCVI)。预制体采用 PAN 碳布叠层, 预制体密度 0.81 g/cm^3, 试件规格 Φ100 mm×10 mm。沉积温度 900 ℃～1000 ℃。沉积气体同样采用丙烯, 氮气用作稀释气体, 丙烯∶氮气= 1.1∶1。在沉积的过程中。增加了炉内沉积气体的定向流动措施, 使反应气体由低温端向高温端定向流动。沉积时, 采用负压沉积工艺, 炉内真空为 3000 Pa～4000 Pa。试样的

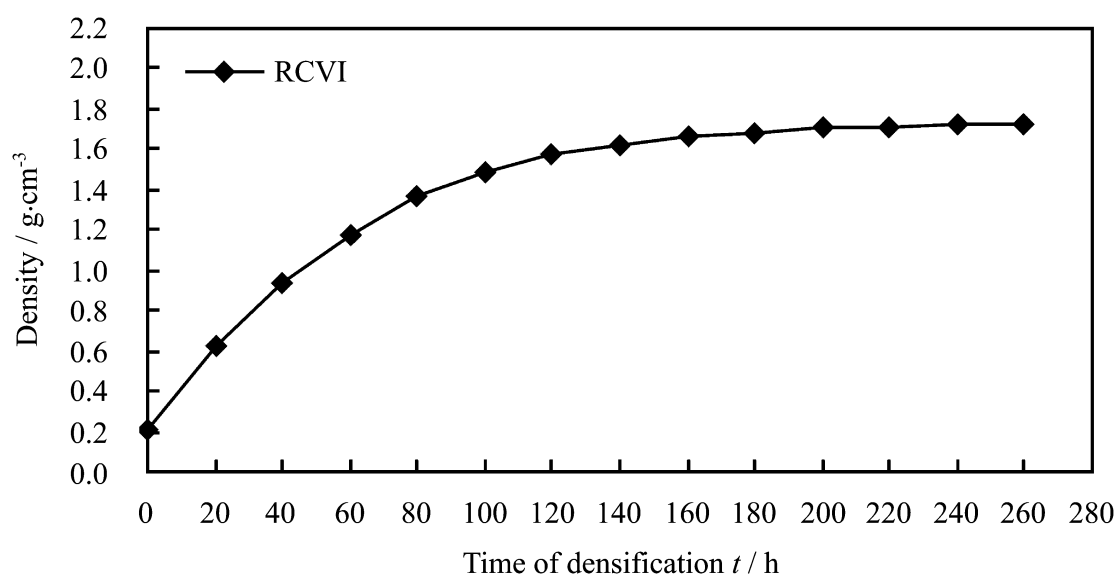

图 1 径向热梯度(RCVI)预制体致密曲线

Fig. 1 The plot of density of preform versus deposition time t within RCVI process

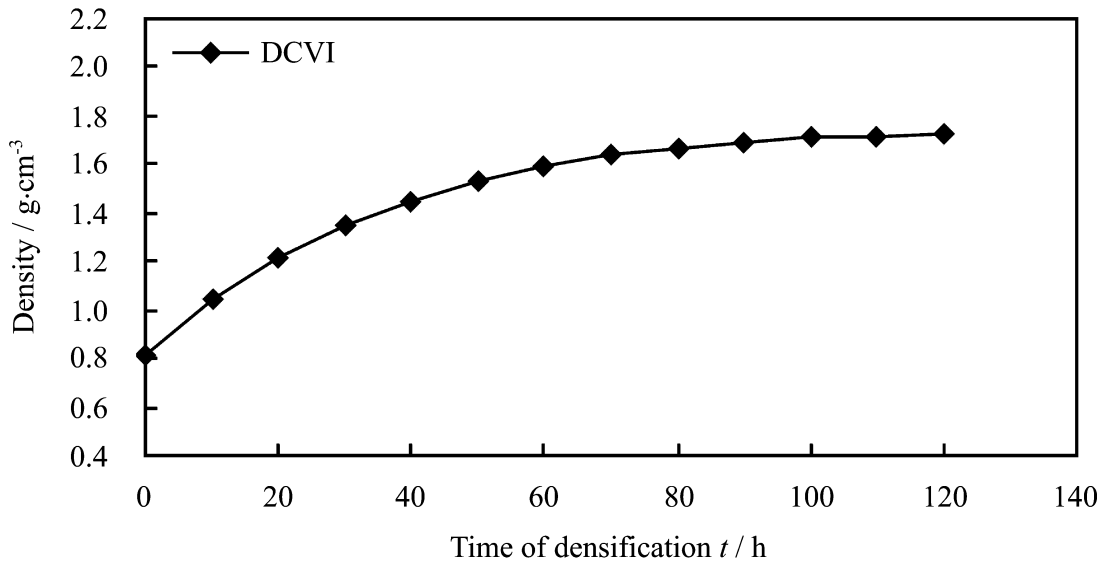

图 2　定向流动热梯度(DCVI)预制体致密曲线

Fig. 2　The plot of density of preform versus deposition time t within DCVI process

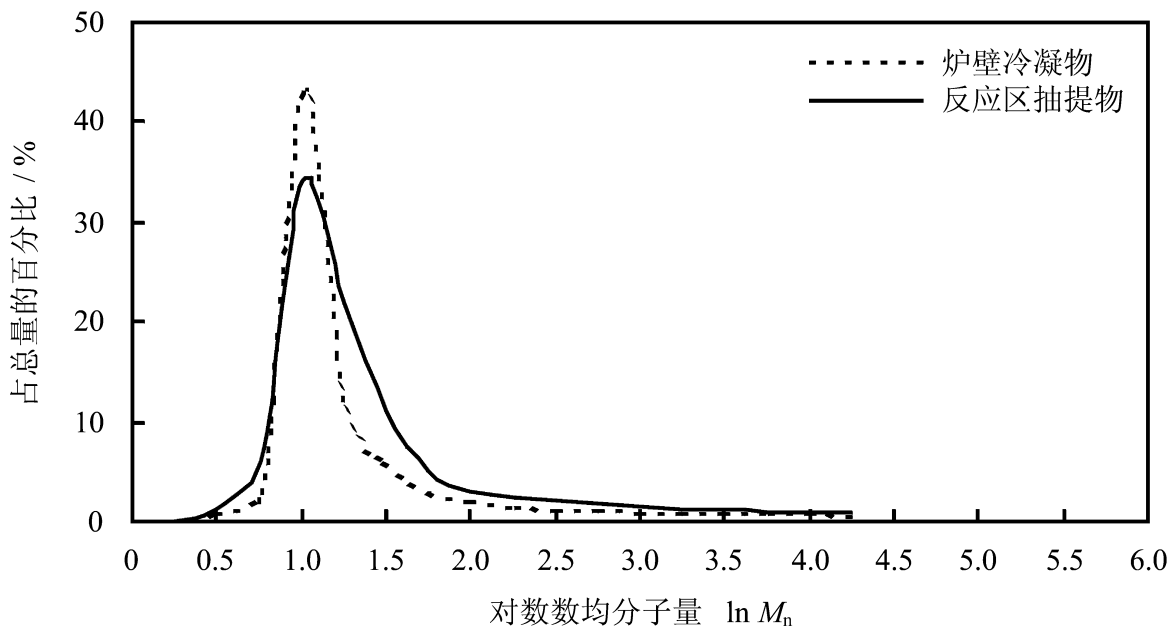

图 3　沉积区抽提物和炉壁上有机物的分子量分布曲线

Fig. 3　The distribution curve of molecular weight of the polymer drawn out from furnace

沉积致密曲线见图 2。

在沉积试验中,为了分析热裂解聚合的产物,也为了确定沉积时向预制体孔隙填充的气体组成,特对炉内反应区的反应物进行了抽提。利用 WATERS-105C 凝胶渗透色谱仪对抽提出的、在常温常压下为液体聚合物的组份进行了分子量分布的分析。同时,为了相对比,另对冷凝在炉壁上的焦油组份也进行了聚合物分子量分布的分析。图 3 给出了分析的结果,两者的组份分布相差不多。其中,由沉积区直接抽提出的聚合物的数均分子量 M_n = 119,重均分子量 M_w = 534。

实际上,从以上分析中可以看出:抽提物中占绝大部分的是分子量为 120 的萘。但是也有分子量较高的,最高可达到 2 万多,如生成热解炭可以形成较大的炭晶体。此外,从图 3 中也可以看出沉积聚合物的复杂性。从这一结果中可以看出:实际上,在这一化学气相沉积过程中,大量向预制体孔隙填充的聚合物分子就是这种高温下为气体的萘分子(在常温和常压下,它为固体,由它聚合成稠环芳烃十分容易,而一般认为热解炭就是由稠环芳烃炭化得到的。),它进入孔隙之后再生成热解炭。当然,在这一过程中,还有大量的其它小分子产生,例如乙烯、氢气等,但都马上被排出炉外了。

2　实验结果的分析

2.1　热梯度化学气相沉积时预制体沉积所符合的动力学模型

从抽提出的有机物分析中可以看出:化学气相沉积的过程首先是自由基反应生成有机分子和聚合物的过程,然后这种有机聚合物在纤维上和预制体孔隙中又结晶生成更大的晶体,再进一步碳化成热解碳[4, 5, 7, 9]。实际的沉积过程这些步骤是同时进行

的, 但是对多孔隙预制体的致密速率起主导作用的应是这些过程中速率最慢的一步。在本实验中实际上生成的低分子量的有机分子向孔隙扩散的过程就是控制预制体致密速率的关键步骤。

按照文献的介绍[1], 热解炭不断在预制体沉积的过程可以看成是有机分子不断向预制体孔隙内扩散、沉积, 并且预制体上孔隙不断变小的过程。这时, 可以认为预制体的致密速率正比于其上的开孔率的减少, 即制品的致密速率可写成[1]

$$-\frac{dP}{dt} = k'P$$

其中: $\frac{dP}{dt}$为预制体的致密速率; t 为沉积时间; P 为 t 时刻预制体的孔隙率; k'为填充速率常数。

由此方程可以导出

$$\ln\frac{P_t}{P_0} = -k't \qquad (1)$$

如果, 当认为沉积速率$\frac{dP}{dt}$正比于预制体内热解炭的质量增加时, 则可以得到[1,3]

$$\ln\frac{M_0 - M_t}{M_0} = -kt \qquad (2)$$

或

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - e^{-kt} \qquad (3)$$

其中: M_t 为 t 时刻沉积在预制体孔隙内的热解炭的质量; M_0 为假定沉积时间为无限长、孔隙完全被热解炭填充满时, 沉积在预制体内的热解炭的质量; k 为沉积速率常数, 它与沉积的条件, 与沉积的温度等相关。

在文献中[1], 用实验的结果证明: 采用均热法沉积时, 预制体的沉积致密过程是符合方程(2)的。

当把方程(2)用来确定本研究的热梯度沉积条件下的预制体的致密速率规律时, 需对原方程做一定的变化。

按照方程(2), 当设 $y = \ln\frac{M_0 - M_t}{M_0}$和 $x = t$, 则原方程可以化为

$$y = -kx \qquad (4)$$

所以, 这时由方程(4)可以看出: x 与 y 呈线性的直线关系。本研究就是希望利用这一关系式来判定热梯度沉积过程中预制体的致密速率是否符合低分子的孔隙填充方程, 即是否符合方程(2)。

在本研究中, 直接得到的是图 1 和图 2 中的预制体的密度-时间曲线。要想判断它的动力学方程的规律, 必须首先对图 1 和图 2 中的曲线上数据进行一定的数学处理, 将其转变为预制体内热解炭的生成速率与沉积时间的关系, 才能发现预制体的致密速率与沉积时间的关系。

首先, 在沉积的任意时刻 t, 沉积在预制体内的热解炭的质量可以表示为

$$M_t = (d_t - d_{CF})V$$

而预制体的孔隙完全被沉积时, 生成的热解炭的总质量可以表示为

$$M_0 = (d_e - d_{CF})V$$

其中: V 是预制体的体积; d_e 是假定沉积时间无限长时, 由沉积密度-时间曲线外推出的预制体可达的最高沉积密度。在本研究中, 利用图 1 和图 2 的曲线, 外推出 RCVI 工艺的值是 1.75 g/cm^3, DCVI 工艺的值是 1.77 g/cm^3; d_{CF}是预制体的密度; M_t 是 t 时刻已沉积在预制体上的热解碳的质量; d_t 是 t 时刻试样的密度。

由于可以由图 1 和图 2 的曲线上直接确定出 d_t 和 t 的值, 所以, 很容易就算出 M_t 的值。

这时, 由以上 M_0, M_t 与 d_t 等的关系, 可以将方程(2)转变成以下的形式

$$\ln\frac{M_0 - M_t}{M_0} = \ln\frac{d_e - d_t}{d_e - d_{CF}} = -kt \qquad (5)$$

这时, 由方程(5)再对热梯度沉积过程预制体的致密过程的规律进行判定就十分容易了。

图 4 和图 5 中给出了按照方程(5)计算出的 RC

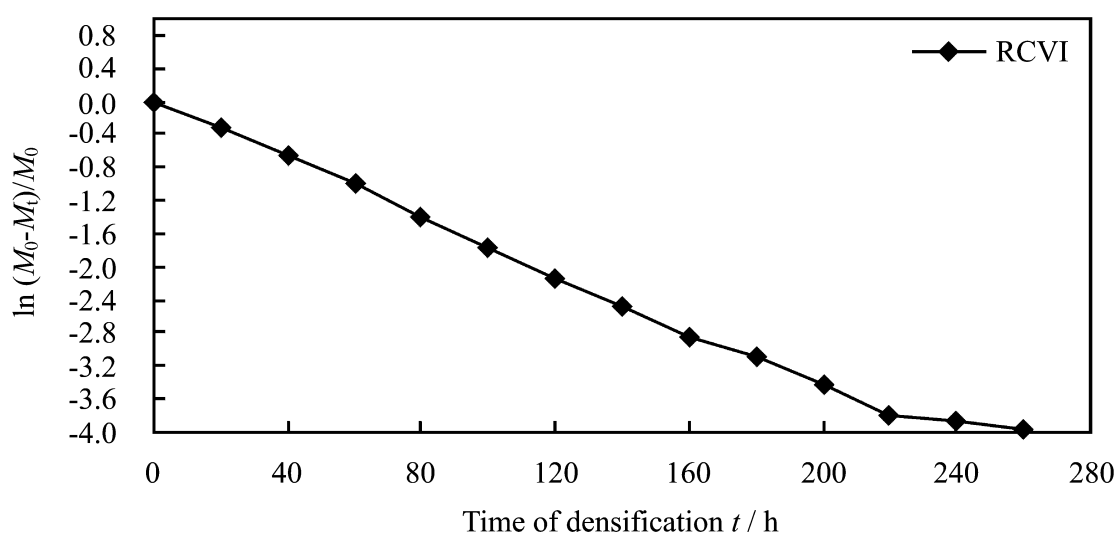

图 4 径向热梯度(RCVI)沉积过程 $\ln((M_0-M_t)/M_0)$ 对 t 的直线, 斜率 $k_1 \approx 0.02027$

Fig. 4 The plot of $\ln((M_0-M_t)/M_0)$ versus t within RCVI process, $k_1 \approx 0.02027$

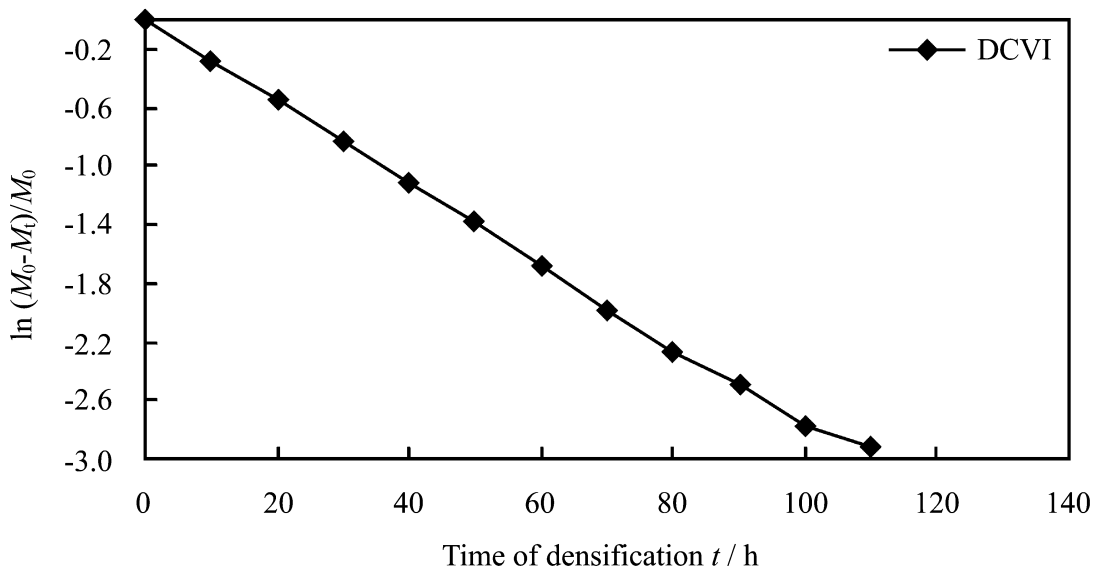

图 5　定向热梯度(DCVI)沉积过程 $\ln((M_0-M_t)/M_0)$ 对 t 的直线, 斜率 $k_2 \approx 0.0256$

Fig. 5　The plot of $\ln((M_0-M_t)/M_0)$ versus t within DCVI process, $k_2 \approx 0.0256$

VI 和 DCVI 工艺过程的 $\ln\frac{M_0-M_t}{M_0}$ 对 t 的对应关系图。由图中可以看出: 两图均呈良好的直线关系。其中, 图中直线的斜率就是 k。所以, 以上两图的结果证实: 在热梯度沉积的条件下, 预制体的致密速率方程仍然是符合低分子的孔隙填充方程的, 与均热法的规律相同。这说明在改变沉积条件下, 虽然改变了预制体的致密速率, 但并不改变其致密的模式。

所以, 这时热梯度沉积的预制体致密速率方程可以写为

$$\frac{M_t}{M_0} = 1 - e^{-kt} \qquad (6)$$

当不考虑预制体外表面上沉积的热解炭的质量时, 这一结果与文献中给出的多孔隙基体的致密方程是一致的[3]。

方程(6)表明: 预制体的致密速率是与沉积时间相关的, 越是沉积的后期, 致密的速率越低。另外, 致密速率是与速率常数 k 的大小相关的, k 愈大, 致密速率愈大。不同的工艺过程, k 值的大小是不一样的。

本实验的结果证实了以上致密速率方程(6)的两个特点。对 RCVI 和 DCVI 都是在最初的阶段, 致密速率较高, 而在后期致密速率较低。另外, 在这两个不同的热梯度沉积工艺过程, 致密速率方程的系数 k 的值并不相同。由图 1 的曲线中计算出 $k_1 \approx 0.02027$; 而由图 2 的曲线中计算出 $k_2 \approx 0.0256$, 即 $k_2 \approx k_1$。所以, 两者的致密速率是不相同的, DCVI 工艺远比 RCVI 工艺要快得多。

在此, 需要指出的是: 在外推预制体的最高沉积密度 d_e 时, 没有把热解炭的密度取成理想的热解炭密度 $d_c = 2.07\ g/cm^3$, 而是仅考虑预制体可能达到的最高沉积密度。因为, 一般情况下, 沉积出的热解炭可以有三种形态, 即粗糙层炭、光滑层炭和各向同性炭, 它们的物理密度相差极大, 如各向同性炭的密度只有 $d_c = 1.8\ g/cm^3$ 左右。由于在本沉积工艺中尚无法控制只产生一种结构热解炭, 所以, 这时由预制体密度-沉积时间曲线外推出的预制体最高密度比由预制体的孔隙率乘以热解炭的理论密度得出的预制体最高密度更加合理。而且, 在文献中, 也是这样由曲线的外推法得出 M_0 的[1, 3]。

2.2　温度梯度和定向流动的浓度梯度对预制体致密速率的影响

事实上, 方程(2)给出的预制体致密速率方程从模型的本身来讲, 是一个低分子向多孔基体的填充速率模型。所以, 这一速率模型无论对均热法沉积, 还是对热梯度法沉积都是适用的。只是, 当采用不同的沉积工艺时, 其速率常数 k 是随着沉积条件的不同而变化的。

在本研究的沉积过程中, 沉积分子填充孔隙的过程实际上是一种低分子向盲孔的扩散过程。由于总的反应气体浓度很稀, 所以在某种程度上可以认为它近似为一种理想气体。

这时, 按照 Fick 扩散方程, 反应物分子在预制体沉积区的孔隙内的扩散过程可表示为[6]

$$\frac{dn}{dt} = -D\frac{dd}{dx}\cdot ds$$

其中: $\frac{dn}{dt}$ 表示单位时间内通过孔隙截面积 ds 的反应物的质量; $D = \frac{1}{3}V\wedge$ 为扩散系数; dd/dx 表示扩散方向上反应气体的浓度梯度; ds 表示孔隙的截面积。

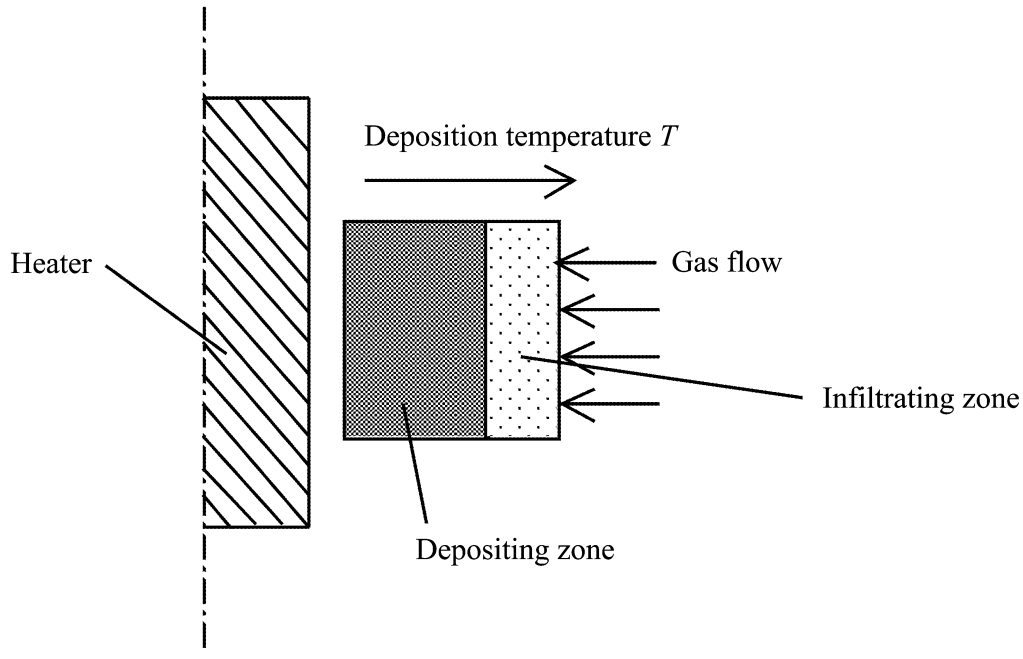

图 6 定向热梯度(DCVI)沉积工艺预制体过程示意图

Fig. 6 The scheme of directional gas flow and gradient thermal CVI process

从这个公式来说, 分子向孔隙沉积的速率受制于两个因素。一个是扩散系数 D; 一般来说, 扩散系数 D 与扩散气体所处的温度场有关, 与 $\overline{T}$ 成正比, 与气体压力成反比。所以, 提高温度对加速沉积是有好处的。另一个是反应气体的浓度梯度 dd/ dx, 浓度梯度愈大, 沉积速率愈大。

对于本研究采用的定向流动热梯度沉积的工艺过程来说, 其工艺过程可由图 6 来表示。这时, 预制体可以分为两个区域, 即外层的气体扩散区和内部的沉积区。沉积时外层由于温度较低, 而沉积速率极低, 所以没有一般均热法沉积产生的表面结壳效应, 这时反应气体可以直达内部的沉积区, 而避免了大量在预制体表面的沉积反应, 利于外部的反应气体向沉积区的扩散。同时, 这一工艺在预制体的沉积区建立了一个逆向温度场的反应气体定向扩散场, 在孔隙的内部维持着一个较强的反应物浓度场, 使这种分子扩散带有一定强迫的性质, 所以使裂解产生的有机分子向基体的孔隙填充的速率加快, 实际上也就是使致密速率方程的 k 提高。所以, 这种反应气体的定向的流动有利于预制体致密速率的提高。此外, 由于这种热梯度的沉积带是由内向外逐渐推移的, 愈向内部区域的温度愈高, 按照以上 Fick 扩散方程的理论也有利于反应气体向预制体内部的孔隙扩散、提高沉积速率。所以, 从这两个方面来看: 这种定向热梯度沉积工艺十分有利于预制体致密速率的提高。

本实验结果证实了以上的分析。在 DCVI 的沉积条件下, 温度和浓度梯度都比 RCVI 的条件要高, DCVI 沉积过程的热解炭填充预制体孔隙的速率远比 RCVI 过程的速率要快。虽然这时实际上 RCVI 的预制体的孔隙率要比 DCVI 的高得多, 但是, 由于这时沉积区大部分是盲孔, 所以大的孔隙率并不占有致密速率的优势, 而实际上较高的温度梯度场和浓度梯度场更具有优势。当然, 从化学反应的角度来说, 提高温度也可以使热解炭生成速率加快, DCVI 致密速率的提高与此也是有关的。

因此, 采用热梯度和定向流动沉积技术大幅度提高预制体致密速率的机理就在于这一工艺大幅度提高了有机物气体分子在预制体孔隙的浓度梯度和扩散速率。但是, 即使采用了这一工艺, 它也不可能改变有机物分子对预制体的孔隙进行致密的填充模式。所以, 它也就不可能改变预制体致密的曲线的规律。

3 结 论

本研究的实验结果证实: 在热梯度沉积过程中, 预制体的致密化方程符合常规指数形式的分子填充孔隙的致密方程。研究的结果表明: 在大多数的热梯度化学气相沉积过程中, 由于可以较大幅度地提高反应气体在沉积基体上的温度梯度和浓度梯度, 使生成的有机物分子可以向沉积区定向扩散, 实现了填充预制体孔隙的有机物分子扩散速率的较大幅度提高, 所以, 可以较大幅度提高预制体孔隙的致密速率。同时, 这种热梯度的存在减少了表面过早的结壳效应, 更易于反应气体向预制体内部孔隙的扩散, 所以也利于其提高致密速率。另外, 实验的结果表明:

这种梯度沉积工艺并不能改变反应气体对预制体孔隙的填充模式,从本质上来说,它仍是符合分子填充孔隙的致密规律的,即热梯度工艺只是改变了致密方程的速率系数 k 的值,使其得到较大幅度的提高,从而使预制体致密速率得到较大的提高,它也就不可能改变预制体致密曲线所符合的规律。

参考文献:

[1] Marinkovic S, Dimttrlievic S. Carbon/carbon composites prepared by chemical vapor deposition [J]. Carbon, 1985, 23(6): 691- 699.

[2] Fitzer E, Mznoche L M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites [M]. Berlin Herdelberg: Spring-verlag, 1998. 156- 160.

[3] Benzinger W, Huttinger K J. Chemical vapor infiltration of pyrocarbon——Ⅱ [J]. Carbon, 1999, 36(7～8): 1033- 1042.

[4] Kaae J L. The mechanism of the deposition of pyrolytic carbon [J]. Carbon, 1985, 23(6): 665- 673.

[5] 马德柱. 高聚物的结构与性能(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 119.

[6] 姚允斌, 朱志昂. 物理化学教程 [M]. 长沙: 湖南教育出版社, 1988. 321- 324.

[7] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1982. 48- 55.

[8] 德勒 W, 科依兹利克 K, 尼克尔 H 著, 史小罗译. 热解炭 [M]. 兰州: 兰州炭素厂, 1983. 35.

[9] 闫桂沈, 李贺军, 郝志彪. 热解炭生长过程中的多重定态和非平衡相变 [J]. 物理学报, 2002, 51(2): 325- 332.

[10] Gupte S M. Tsamopoulos J A. Forced-flow chemical vapor infiltration of porous ceramic materials [J]. J Electrochem Soc, 1990, 137(11): 664- 672.

[11] Golecki I, Morris R C, Marosimham D, et al. Rapid densification of carbon-carbon by thermal gradient chemical vapor infiltration [J]. Ceram Eng Sci Proc, 1995, 16(4): 315- 322.