

# C/C 复合材料 CVD 过程中气相反应分析

王坤杰<sup>1,2</sup> 王 洲<sup>1</sup> 崔 红<sup>1,2</sup> 李爱军<sup>3</sup>

(1 西安航天复合材料研究所,西安 710025)

(2 高性能碳纤维制造及应用国家地方联合工程研究中心,西安 710089)

(3 上海大学,上海 200041)

**文 摘** 以整体毡为预制体,丙烷为碳源,以沉积温度和气体滞留时间为考察变量,采用 CVD 法制备了 C/C 复合材料,并用偏光显微镜分析了热解碳结构,用气相色谱仪分析了尾气成分,并采用商用 COMSOL 软件分析了 1 250 K 以上成碳过程的中间气相产物和气相反应路径。结果表明:试样上下表面热解碳均为光滑层结构,高温下主要中间产物有  $H_2$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $CH_4$ ,其中大分子结构、 $H_2$ 、 $C_2H_2$  浓度,随着温度的升高而增大, $C_2H_4$  浓度随着温度的升高迅速减小, $CH_4$  浓度略有减小;具有较低 C—H 结合能而容易形成稳定的自由基的大分子浓度随滞留时间延长而先增加后下降,具有高不饱和结构的大分子随滞留时间的延长浓度变化不大;热解碳形成的复杂过程中  $C_2H_4$  具有重要的作用。

**关键词** C/C 复合材料,CVD,气相反应

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.03.014

## Analysis on Gaseous Reaction of CVD Process During Preparation of C/C Composites

WANG Kunjie<sup>1,2</sup> WANG Zhou<sup>1</sup> CUI Hong<sup>1,2</sup> LI Aijun<sup>3</sup>

(1 Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025)

(2 National and Local Union Engineering Research Center of High-Performance Carbon Fiber Manufacture and Application, Xi'an 710089)

(3 Shanghai University, Shanghai 200041)

**Abstract** C/C composites were prepared by chemical vapor deposition. During the process integral felt and propane were used as perform and carbon source separately. Emphases were focused on temperature and residual time. The microstructure was observed by polarizing microscope, and the exhausts were detected by gas chromatograph. A commercial software COMSOL was used to study the intermediate gases and reaction path. Results indicated that the as-prepared pyrocarbon was characterized by smooth laminar structure.  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$  were majority of the intermediate gases during deposition. Macro-molecule and  $H_2$  are increased by increasing of the temperature.  $C_2H_4$  is quickly decreased by increasing of the temperature. Macro-molecules with low C—H bended energy are easy to form free radicals and the contents would first increase then decrease with increase of residual time. Contents of macro-molecules with unsaturated structures changed slowly.  $C_2H_4$  played an important role during the whole deposition process.

**Key words** C/C composites, CVD, Gaseous reaction

### 0 引言

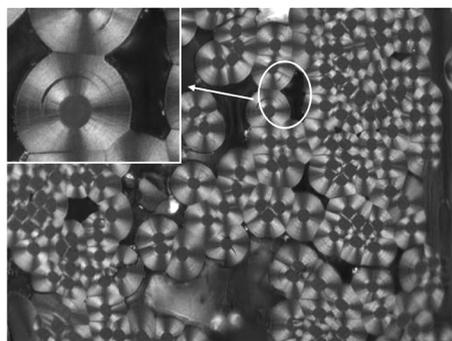
C/C 复合材料具有许多优异的性能,被广泛用作航天飞行器的高温结构和功能部件<sup>[1-2]</sup>,该材料的基础与应用研究一直是碳材料研究的一个重要方

向<sup>[3]</sup>。C/C 复合材料的致密化方法主要有浸渍碳化/石墨化和 CVD 法。CVD 主要通过气相小分子发生气相和表面反应生成热解碳,对预制体无损伤<sup>[4]</sup>,通常需先用 CVD 法将预制体致密至一定密度,然后

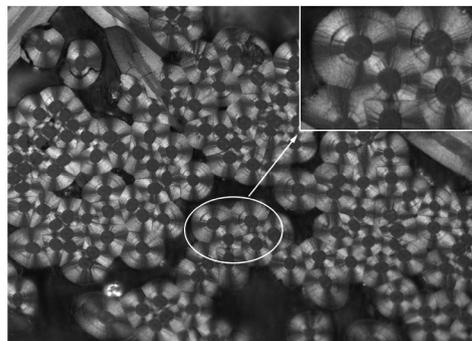
再采用液相浸渍法实现快速致密化,所以 CVD 法是 C/C 复合材料制备的一种重要方法<sup>[5]</sup>。

CVD 过程可分为两大步骤,首先是碳源气体的气相裂解与反应,然后是裂解的官能团或大分子在预制体或毛坯表面发生表面吸脱附反应<sup>[6-7]</sup>。表面反应直接决定了热解碳的结构和性能,然而气体的裂解与反应是产生官能团和大分子的前提,决定着表面反应的进行。对于大尺寸异型 C/C 复合材料,构件曲率变化较大的部位结构强度要求往往较高,但在沉积过程中气相碳源易形成涡流,使气体的滞留时间过长、碳源气体过度裂解,造成气相活性基团浓度增大,气相碰撞和反应剧烈,产生大量炭黑,可大幅降低热解碳的质量。

本文分析了热解碳结构和尾气成分,研究了 1 250 K 以上丙烷裂解过程的中间气相产物,探索了气相反应路径。



(a) 试样下部



(b) 试样上部

图 1 C/C 复合材料试样的偏光照片

Fig. 1 PLM photos of carbon/carbon composites

由图 1 可见,试样下部和上部均为典型的光滑层结构,且随着高度的增加消光角由  $14^\circ$  增加到  $16^\circ$ 。根据 Lieberman 等人的成碳理论<sup>[8]</sup>,热解碳的结构与 R 值( $R = C_2H_2/C_6H_6$ ) 相关,当  $R < 5$  时,得到光滑层热解碳。可以推测,丙烷热解产生的中间产物中以  $C_2H_2$  为代表的小分子和小自由基较少,且随着高度的增加以  $C_6H_6$  为代表的大分子结构含量逐渐增加。为进一步分析热解碳结构的形成和变化原因,采用 COMSOL 软件模拟了不同温度下尾气的成分,并用气相色谱分析结果进行了验证。

## 2.2 丙烷气相热解主要产物分析与实验

图 2 为前驱体丙烷热解反应的模拟和实验结果,主要热解产物为氢气、甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、丙烯、苯和五个碳原子以上的大分子。从图 2(a) 可看出,计算结果与实验结果的吻合度较高,说明此反应机理能够预测出丙烷在热解时主要产物的形成过程,但由于化学反应过程复杂,图 2(b) 仅预测了产物浓度的变化趋势。产物中  $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$  和  $C_3H_6$  的浓度随温度的升高都先急剧升高达到峰值随后急剧下降,这些

## 1 实验

分析 1 000 ~ 1 283 K 多个温度点的 CVD 反应,沉积过程中丙烷分压为 800 Pa,  $N_2$  为稀释气体,入口气体流量为 150 L/h(室温和标准压力),预制体高度为 300 mm。

在预制体上下分别取样,试样经粗磨、细磨、抛光后进行结构观察。

试样在 Leica DM2500P 偏光上进行结构观察。实验尾气收集后在 Agilent 789A 型气相色谱仪上进行分析。

## 2 结果与讨论

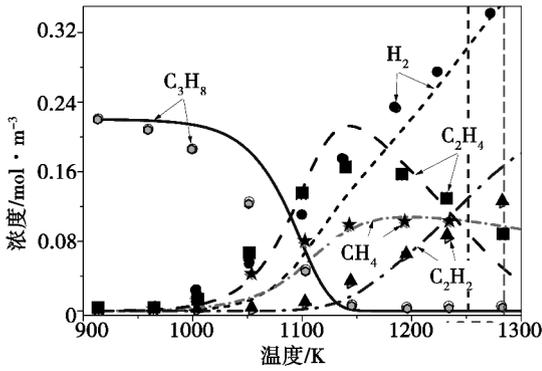
### 2.1 丙烷热解产物形貌分析

由于热解碳结构缺陷少、光学特性敏感,可用偏光显微镜对 C/C 复合材料进行结构分析。丙烷的初级热解反应是自由基历程,生成的热解碳产物如图 1 所示。

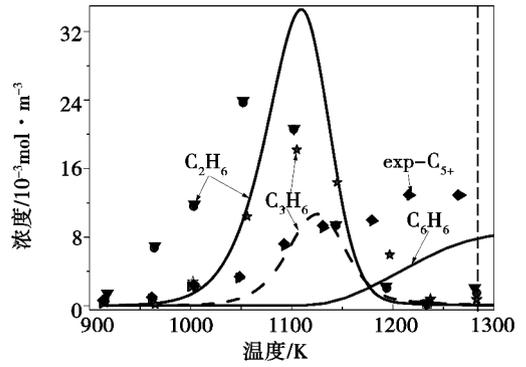
峰值基本出现在丙烷完全裂解的温度  $880^\circ\text{C}$  左右,甲烷的浓度也在此处温度过后停止增长而趋于稳定,而乙炔在所选择温度范围持续增加。丙烷裂解分为两个阶段,第一阶段发生单分子分解和异构反应快速生成  $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $CH_4$  和  $C_3H_6$ ,第二阶段是第一阶段生成的产物继续发生裂解。所以随着温度的升高  $C_3H_8$  持续分解直至完全分解, $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$  和  $C_3H_6$  的浓度快速累积升高到峰值,随后由于缺少来源同时自身加快裂解而导致其浓度快速减小; $CH_4$  由于在此温度范围内较为稳定,所以其浓度在丙烷完全分解完后趋于稳定; $C_2H_2$  是生成热解碳大分子的中间产物,在热解碳大分子的生成速率较低情况下,烯烃持续热解生成  $C_2H_2$ ,所以  $C_2H_2$  浓度持续上升。随着温度升高  $C_3H_8$  持续裂解脱氢,出口处  $H_2$  浓度会持续增加。

从图 2 还可以看出,气体产物除大分子结构外,最主要的中间产物有  $H_2$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $CH_4$ ,其中大分子结构、 $H_2$ 、 $C_2H_2$  浓度随着温度的升高而增大, $C_2H_4$  浓度随着温度的升高迅速减小, $CH_4$  浓度略有减小。在 1 250 K 以上反应区间, $C_2H_2$  是烃类产物中浓度

最大的组分,是热解反应路径的决定性因素。



(a) 模拟



(b) 实验

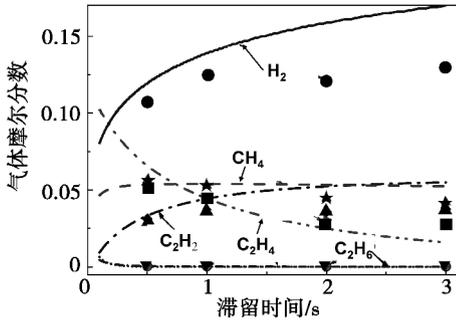
图2 尾气成分和浓度随沉积温度的变化(曲线为预测值,散点为实测值。)

Fig.2 Changes of exhaust composition and content with increasing of temperature

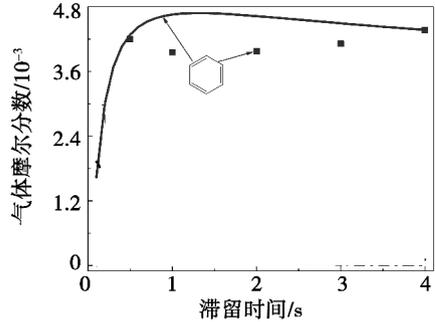
### 2.3 滞留时间对热解过程的影响

为进一步分析  $C_2H_2$  对丙烷 1 250 K 以上热解反应的影响,探索了丙烷在不同滞留时间下气相组分浓度的变化趋势,结果如图 3 所示。理论上延长气体滞留时间有利于气相中大分子的生成,但是气相中间产物对滞留时间的敏感性不同,造成热解碳的形成过程中进行的主要反应不同,最终使热解碳结构发生变化。依据大分子的反应活性,其气相浓度随滞留时间

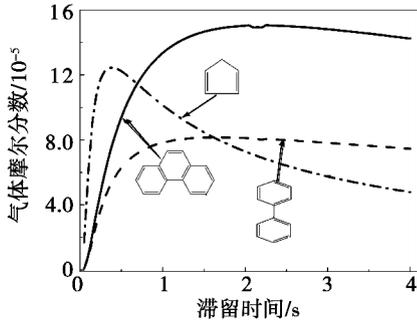
的变化分成两种情况:环戊二烯( $C_5H_6$ )、甲苯( $C_7H_8$ )、苯乙烯( $C_8H_8$ )和茚( $C_9H_8$ )等一类大分子具有较低 C—H 结合能而容易形成稳定的自由基,因而浓度随滞留时间延长而先增加后下降;另一类大组分如苯( $C_6H_6$ )、苯乙炔( $C_8H_6$ )、萘( $C_{10}H_8$ )、联苯( $C_6H_5C_6H_5$ )、萘( $C_{12}H_{10}$ )、菲( $C_{14}H_{10}$ )、蒽( $C_{14}H_{10}$ )和芘( $C_{16}H_{10}$ )等是高不饱和分子反应活性较低,浓度随滞留时间延长的浓度变化不大。



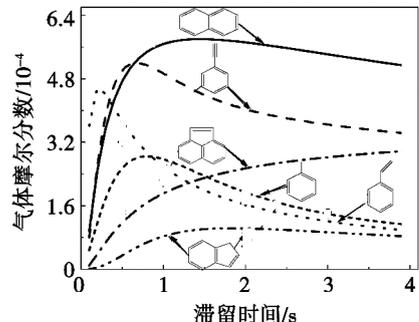
(a)



(b)



(c)



(d)

图3 组分随滞留时间的变化趋势

Fig.3 Changes of exhaust composition with increasing of residual time

( $p=2.7$  kPa,  $T=1\ 273$  K, 曲线为预测值,散点为实测值。)

### 2.4 丙烷热解过程主要反应路径分析

获得  $C_2H_2$  在 1 250 K 以上高温下参与的主要反应对于获得热解碳气相反应历程具有重要意义。利用经典全混反应器模型分析了乙炔能够参与的主要

反应,并根据反应速率和反应平衡确定了  $C_2H_2$  参与的主要反应,约束条件如下:

$$\text{气相组分: } \frac{dn_k}{dt} = V\dot{\omega}_k \quad (1)$$

$$\text{表面组分: } \frac{dn_k}{dt} = \alpha A s_k \quad (2)$$

$$\text{理想气体状态方程: } pV = nRT \quad (3)$$

以上方程中  $n_k$ 、 $t$ 、 $\dot{\omega}_k$ 、 $V$ 、 $s_k$ 、 $A$  分别为组分摩尔数、反应时间、气相反应速率、反应器体积、表面反应速率、面积。对于特定的反应容器,  $\alpha$  为表面反应常数。由于反应器压力较低, 内部气体可近似为理想气体, 气体状态采用理想气体状态方程描述。恒温下反应器温度随时间变化的函数关系为:

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad (4)$$

对丙烷在 1 250 K, 滞留时间为 1 s 内的气相均相热解进行了反应速率分析, 主要热解途径见图 4, 箭头代表组分的消耗, 箭头宽度代表组分消耗的百分率。因此丙烷初期热解产物主要是乙烯、丙烯、甲烷以及大量的甲基和氢气等小分子。

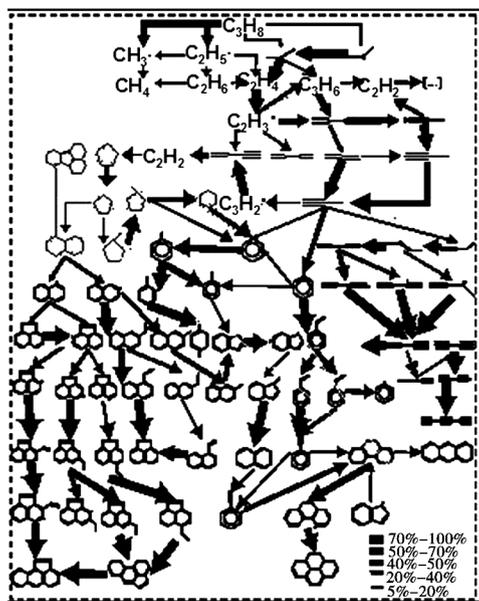


图 4 丙烷热解反应速率与路径分析 ( $T=1\ 248\ \text{K}$ ,  $\tau=1\ \text{s}$ )

Fig. 4 Reaction rate and reaction path of propane

$\text{C}_2\text{H}_3\cdot$  主要和  $\text{CH}_3\cdot$  结合生成  $\text{C}_3\text{H}_6$  和烯丙基, 其次分别与  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$  反应生成乙烯基乙炔 ( $\text{C}_4\text{H}_4$ ) 和 1,3-丁二烯 ( $\text{C}_4\text{H}_6$ )。烯丙基脱氢或异构化分别生成丙二烯和丙烯基, 丙烯基或脱氢生成丙炔或分解生成  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{CH}_3\cdot$ 。 $\text{C}_3\text{H}_6$  主要来源于  $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$  和  $\text{CH}_3\cdot$  的结合, 其次是  $\text{N}-\text{C}_3\text{H}_7\cdot$  的分解, 其消耗主要是脱氢生成烯丙基, 其次是分解成  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{CH}_4$ 。丙炔和丙二烯都通过脱氢反应生成炔丙基  $\text{C}_3\text{H}_3\cdot$ 。

$\text{C}_3\text{H}_3\cdot$  主要发生双分子反应生成苯或苯基, 其次是结合  $\text{CH}_3\cdot$  生成  $\text{C}_4$  组分, 再次是与  $\text{C}_2\text{H}_2$  结合生成环戊二烯基 ( $\text{C}_5\text{H}_6\cdot$ )。 $\text{C}_4$  组分会持续脱氢形成更不饱和的形式。 $\text{C}_2\text{H}_2$  主要来自于  $\text{C}_4\text{H}_4$  的分解, 其次来自于丙烯基的分解。烯丙基与  $\text{C}_2\text{H}_2$  反应会生成环戊二烯 ( $\text{C}_5\text{H}_6$ )。 $\text{C}_5\text{H}_5\cdot$  或是和 H 离子结合生成稳定

的  $\text{C}_5\text{H}_6$  或是和  $\text{CH}_3\cdot$  结合生成甲基环戊二烯基 ( $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\cdot$ ), 再反应生成苯, 这也是生成苯的一条非常重要的路径。 $\text{C}_5\text{H}_5\cdot$  的双结合是萘的一条重要的生成路径, 另两条生成路径分别是甲基茛基异构化和苯乙炔脱氢加成成乙烯。菲主要有两条生成路径: 茛基与  $\text{C}_5\text{H}_5\cdot$  的结合, 苯乙炔与苯的结合。因此三元环及其以下的芳香烃有两种方式形成: 一种是脱氢乙炔加成 (HACA) 机理生成; 另一种是通过五元环异构化来生成。而更大的热解碳大分子则是通过 HACA 机理形成。由反应路径可知甲基、乙烯基、炔丙基、环戊二烯基、茛基和苯基是热解碳大分子形成过程中非常重要的中间自由基, 但在热解碳形成的复杂过程中  $\text{C}_2\text{H}_4$  具有重要的作用。

### 3 结论

(1) 丙烷高温热解过程中的气体产物除大分子结构外, 最主要的中间产物有  $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{CH}_4$ , 其中大分子结构、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  浓度随着温度的升高而增大,  $\text{C}_2\text{H}_4$  浓度随着温度的升高迅速减小,  $\text{CH}_4$  浓度略有减小。

(2) 丙烷高温热解过程中具有较低 C—H 结合能而容易形成稳定的自由基的大分子浓度随滞留时间延长而先增加后下降, 具有高不饱和结构的大分子, 随滞留时间延长的浓度变化不大。

(3) 丙烷热解沉积成碳的复杂过程中中间产物  $\text{C}_2\text{H}_4$  具有重要的作用。

### 参考文献

- [1] Lomov S V, Belov E B, Bischoff T, et al. Carbon composites based on multiaxial multiply stitched performs [J]. Composites: Part A, 2002, 33: 1171-1183
- [2] Savage G. Carbon/carbon composites [M]. Campman & Hall, London, 1993: 179
- [3] 李克智, 和永岗, 李贺军. CVD 低温热解炭的微观组织结构与沉积模型 [J]. 新型炭材料, 2012, 27: 81-86
- [4] Becker A, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon-V influence of reactor volume/deposition surface area ratio [J]. Carbon, 1998, 36: 225-232
- [5] Delhaes P. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials [J]. Carbon, 2002, 40: 641-657
- [6] Brüggert M, Hu Z, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon VI influence of temperature using methane as a carbon source [J]. Carbon, 1999, 37: 2012-2030
- [7] Hu Zijun, Hüttinger K J. Chemistry and kinetics of chemical vapor deposition of pyrocarbon VIII: carbon deposition from methane at low pressures [J]. Carbon, 2001, 39: 433-441
- [8] Pierson H O, Lieberman M L. Chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers [J]. Carbon, 1975, 13: 159-166

(编辑 吴坚)