

化学液相热梯度致密 C/C 技术探索

张晓虎 马伯信 霍肖旭

(陕西非金属材料工艺研究所 西安 710025)

文 摘 简要分析了化学液相热梯度致密 C/C 的沉积过程及机理,该工艺用一种液态碳源作基体前驱体,采用梯度加热法,可实现快速致密。结果表明,与传统化学气相致密法相比,该技术能在很短时间(2.5 h)内能迅速提高基质材料的密度。

关键词 化学液相热梯度,液态碳源,快速致密

Chemical Liquid Thermal Gradient Densification for the Preparation of Carbon-carbon Composites

Zhang Xiaohu Ma Boxin Huo Xiaoxu

(Shaanxi Research Institute of Nonmetal Material Technology Xi'an 710025)

Abstract Deposition process and principle of chemical liquid thermal gradient densification is analyzed briefly for the preparation of carbon-carbon composites. A kind of liquid carbon source is used as precursor in this new densification process and gradient heating is employed for a rapid densification. Experimental results show that chemical liquid thermal gradient densification process can increase the density of carbon matrix very quickly(2.5h) compared with conventional chemical vapor densification process.

Key words Chemical liquid thermal gradient, Liquid carbon source, Rapid densification

1 引言

化学液相热梯度沉积技术是一种快速制备 C/C 复合材料的新型工艺,美国 Textron 公司称其为 RDT 技术,其一经出现便倍受 C/C 材料界的关注,这不仅是因为该工艺富于创新,采用液态碳源代替气相碳源作基体前驱体^[1],而且具有高效快速致密 C/C 的显著优势,将传统 C/C 致密化过程的工艺时间由上千小时缩短为几小时,大为降低了 C/C 成本。在一定程度上,该技术的出现是向长周期高成本的传统致密化工艺的挑战,也是制造低成本短周期 C/C

技术的发展方向之一。

传统的化学气相沉积工艺 CVI 及 CVD 是制备 C/C 材料的关键技术,但这两种工艺过程中都存在沉积反应和气体产物扩散之间的竞争,竞争的结果是碳基质材料外表面密度高而内表面密度低,易在织物外表面堵塞,致使进一步渗透沉积困难,过程需反复沉积,因而工艺周期长、成本高。尽管用 CVD 放大得到的 C/C 复合材料有沉积物密度大,强度高,碳纤维增强体的形态、组成可在宽范围内变化的优点,但其缺点也很明显:工艺周期长达 500 h~

收稿日期:2000-03-30

张晓虎,1969 年出生,硕士,主要从事 C/C 复合材料的研究工作

1 200 h,零件尺寸受炉子尺寸控制。由 CVI 工艺派生的热梯度 CVI、脉冲 CVI、强制流 CVI^[2],虽然也能缩短工艺周期,但要获得高密度 C/C,其工艺过程仍然过长。化学液相热梯度致密化工艺应用液相碳源(液相基体先驱体)代替化学气相沉积工艺中的气体碳源,克服了 CVD 工艺的外表面结壳现象,使得致密化工艺可连续进行,一次完成。

目前,美国已将该新型工艺成功应用于工业化生产,沉积时间 8 h 的 300 mm C/C 刹车片密度达 1.85 g/cm³ 且密度均匀。而该工艺技术的研究在国内还处于探索阶段,其快速致密化机理也未见报道。为此,以现有技术条件为基础借鉴国外专利技术,对化学液相热梯度致密化技术进行了探索研究。

2 实验

2.1 材料

环形碳毡预制件,密度 0.12 g/cm³;液体碳源(MYT),密度 0.8 g/cm³;保温材料(Al₂O₃),纯度 99.8%,洛阳耐火材料研究所;氮气,纯度 99.8%;电热体,电阻 1.2 Ω。

2.2 设备

该沉积系统主要由沉积炉、送料系统、真空系统、控制系统(包括测温系统)、冷却系统、收集系统、供气系统组成。

2.3 实验步骤

将干燥预制件按序放入沉积室,装炉后依次开启冷却系统、真空系统、供氮气系统,过一段时间开启控制,调节功率使温度上升至碳源沸腾温度,在该温度下保持一段时间,加大功率迅速使温度升至反应沉积温度,同时监控炉内热源至冷壁之间温度梯度的变化,调节真空系统使反应系统压力维持在常压;观察液位及时补给炉内损失原料;反应完之后保温一段时间,最后冷却沉积炉,关闭所有系统,拆炉取件测试性能。

3 分析与讨论

3.1 沉积过程的一般描述

化学液相热梯度致密过程本质上是一种液、气、固表面多相化学反应过程。对于该实验沉积炉系统,可以用如图 1 所示模型描述整个过程。由图 1 可以将化学液相热梯度沉积过程分为 6 个步骤:

(1) 参加反应的液态碳源由源区向沉积区迁移、渗透;

(2) 反应的液态碳源在沉积区预制件内外表面渗透、浸润并被表面吸附;

(3) 反应物分子在预制件与热源界面 2 处沸腾气化蒸发并开始沉积在预制件孔隙内反应;

(4) 反应吸附物之间,吸附物与气态物、液体反应物之间,液体反应物与气态物在预制件微孔内及界面 2(高温区域)附近深度反应形成沉积碳(晶粒)和气态产物(H₂ 等),碳晶粒不断长大,逐步填充孔隙;

(5) 副产物分子或未反应分子从预制件内表面解吸,脱离沉积区域,逃逸出系统;其中部分未反应物被冷却后又回到液态源区;

(6) 部分未反应的分子、副产物及 H₂ 离开沉积区从系统中排出。

这六个步骤是依次连续进行的,最慢的一步决定着总的沉积过程的速率,即速率控制步骤。(1)、(6) 步骤是液态碳源及其气态产物在源区与沉积区表面或界面间的物质迁移,是通过扩散、渗透、浸润、对流等物理过程进行的,其余四个步骤是化学过程。

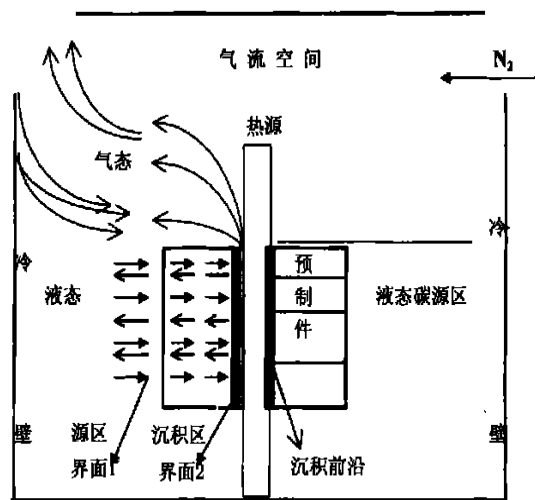


图 1 沉积过程模型

Fig. 1 CLD process model

沉积的最终目的是获得质量好、晶体完善的碳沉积层,因此与固体预制件表面发生的沉积反应有关的吸附表面反应和解吸附反应控制着过程的速率,即化学动力学控制(表面控制)是整个沉积过程的关键。

如果源区和沉积区的质量转移和表面过程都很

快,与碳源扩散进入沉积区的速率相当时,液态碳源及其气态物种在制件表面边缘附近有足够的停留时间,足以跟沉积表面达到平衡,则此时体系呈现出按热力学规律变化的特征,沉积过程受热力学控制。需要注意的是,沉积条件或沉积参数的变化可能会引起沉积反应控制机制的改变,而控制类型的改变,

$$D = [0.00217 - 0.005 \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right)^{1/2} T^{3/2} \left(\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right) / P^2]_{AB}^2 \quad (1)$$

其中, D 为二元扩散系数; M_A 、 M_B 为A气体、B气体摩尔质量; P 为气体总压; λ_{AB} 为分子碰撞直径; σ_{AB} 为碰撞积分; T 为气体温度。

显然,温度升高,内外热梯度增大,扩散更有能力。而对此时处于液态的分子:

$$D = 7.4 \times 10^{-8} (M)^{1/2} T / \mu V^{0.6} \quad (2)$$

式中, D 为液体分子扩散系数, T 为液体温度, V 为液体体积, μ 为与液体性质有关的常数, M 为液体的摩尔质量。同样,扩散过程的速率明显地随温度增加而增加,液体扩散系数随温度的变化情况见图2。

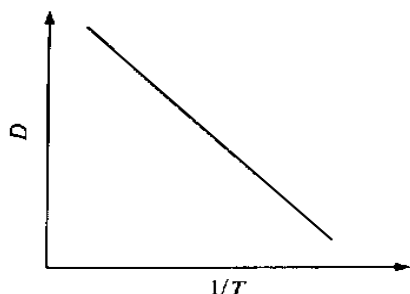


图2 液体扩散系数随温度的变化情况
Fig.2 Variation of liquid diffusion coefficient with deposition temperature

综合两种情况,温度升高扩散作用显著,此时扩散过程在沉积过程中占主导地位。这里还应该考虑温度的具体范围,如果在较低的温度区域(< 600),温度升高,一般由表面控制转为质量转移控制,主要是单一的控制机制;但如果在高温区域(> 600),沉积过程不仅仅是一种控制机制,可能是多种机制并存控制反应过程,原因是温度高时活化能高的反应对温度很敏感,温度的变化将显示表面反应速率,此时动力学方面的因素作用便十分显著,沉积过程可能会受热解成碳反应控制。

不仅使沉积碳的生成速率不同,而且使热解碳晶体的生长结构也将不同,导致沉积微观结构的很大差异。在液相致密过程中,沿制件径向存在浓度梯度,这是碳源由源区向沉积区扩散迁移运输的基本动力。当温度升高时,分子运动加剧,分子碰撞频繁,液态碳源部分气化,此时可按气体扩散处理:

3.2 沉积过程中的吸附作用

在液相碳源由源区向沉积区制件内部扩散渗透运送时,随温度的升高、液态碳源气化,气态分子在孔隙内与其内表面频繁碰撞,便产生物理及化学吸附作用。由于吸附是一个自发的过程,只要两相一接触便发生,加之制件内部拥有相当多的表面积,孔隙密而多,温度和压力的作用都为吸附提供了有利条件。

物理吸附是靠范德华力吸附在固体表面上,而化学吸附是吸附的分子通过化学键与表面原子相结合,其仅限于与固体表面接触的单分子层。在沉积过程中由于表面反应的存在,化学吸附起到很重要的作用,化学吸附的多少不仅取决于温度、压力、表面积的大小,而且与表面微观结构有很大关系。吸附是一自发过程将伴随自由能降低,故 $G < 0$ 。同时吸附又伴随分子自由度的降低,因此熵降低,即 $S < 0$ 。由 $G = H - TS$ 可知 H 必负,故而吸附是吸热过程。

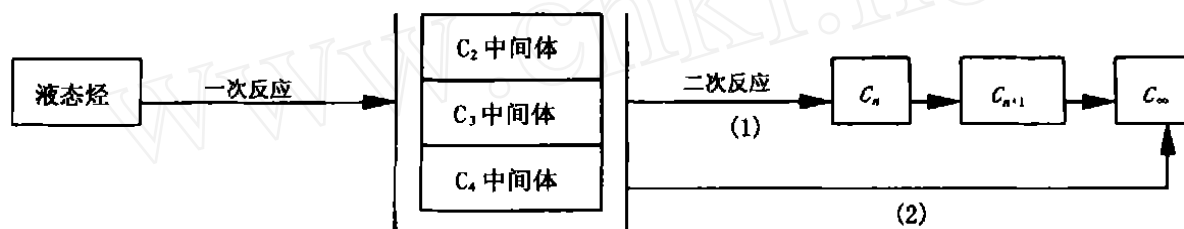
物理吸附主要靠色散力不需要活化能,一般吸附速度快,在低温下碳原子首先经物理吸附和制件表面及内表面紧密接触,加之制件内部空隙的虹吸作用,碳原子向孔隙内部扩散渗透的同时就完成了物理吸附,当温度达到碳源的沸点时已十分显著;而化学吸附则在更高温度下越过一定势垒才能以明显的速度进行,即需要活化能。

根据吸附理论: $E_D - E_A = Q$, $Q > 0$,因此 $E_D > E_A$,其中 E_A 为吸附活化能, E_D 为脱附活化能, Q 为吸附热,显然,脱附需要比吸附更大的活化能,即使 E_A 等于零,即化学吸附很快时 ($E_D > 0$) 脱附仍需要活化能,因此化学吸附层比物理吸附层难热脱附得多。当温度超过碳源沸点后,物理吸附的作用逐渐减弱,因为物理吸附是可逆的,在高温下分子运动加快,脱附占主导作用;但化学吸附因形成时的化学键

很强,使之成为不可逆吸附,即便在 1 000 高温下也不能完全脱附^[3];另外,制件孔隙的毛细凝聚作用也使化学吸附分子难以脱附,这是液态碳源能在制件内表面空隙内热解成碳的必要条件之一。

3.3 沉积过程的化学反应机理

由于所采用的液态碳源的特殊性及复杂性,在沉积过程中温度等条件下发生了复杂的热解反应,这种复杂性主要表现在:每种烃可以发生多种反应,每种反应可按不同的机理进行;一次反应的产物可以发生二次反应;在反应后期,原料与热解产物共同发生热解反应;各种烃之间的反应;不同烃的热解产最终目的的反应可以归结为:



其中, C_n 及 C_{n+1} 是二次反应后的多碳中间体, C 为最终的热解碳。一次反应后的中间体含有大量饱和烃,由途径(1)通过加成反应生成大分子中间体 C_n 及 C_{n+1} ,吸附在制件表面缩聚脱氢最后生成碳;由途径(2)小分子中间体可能直接热解成碳,但这种情况大多发生在气相中。实验发现,尤其在沉积系统内乙炔分压过大时,可能产生大量炭黑。由于热解成碳过程很复杂,形成基体碳的机理目前还不十分清楚。

3.4 温度对沉积过程的影响

沉积温度是控制沉积碳生长的关键参数之一,了解温度对沉积碳生长过程的影响,有利于判断过程的控制机制,进而搞清沉积机理,下面分两种情况讨论。

(1) 在动力学控制过程中,化学吸附、解析、表面反应等均限制着沉积速率,而这些过程的进行均需要一定的活化能,即必须通过一定的势垒才能进行,故而这些过程便成为活化过程,温度对活化过程的影响很大,其影响可由阿累尼乌斯公式表示:

$$r_k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

r_k 为活化过程速率,即沉积过程速率; A 为频率因子; E_a 为过程活化能; R 为气体常数; T 为沉积的

物之间,不同烃与其热解产物之间的反应。

实际上当液体碳源发生一次反应之后的反应就是混合热解。混合热解中,某些组分能加快其他组分的热解,也能抑制某些组分的热解,在高温下烃的热解有一般化的机理,Bradacy 认为高温下烃的热解有如下基元反应^[4]:

- (1) 由碳碳键断裂引起的单分子解离;
- (2) 由 位的碳碳键断裂引起的自由基的解离;
- (3) H 被氢自由基、甲基、链烯基夺取;
- (4) 不饱和分子链上氢、甲基和链烯基的加成。

绝对温度。

如果反应过程的活化能较高,温度升高过程加快,即过程速率对温度的变化很敏感;若反应的活化能较低,则过程速率对温度的变化不敏感。

(2) 在扩散控制的过程中,温度对质量转移系数 $h(T)$ 也有影响,即:

$$h(T) = MT^n \quad (4)$$

M 为液体分子量; T 为绝对温度; n 取值范围为 0.3 ~ 0.5。

显然,扩散控制的质量转移过程对温度的变化不十分敏感。

4 性能测试

沿发热体轴向取四批试样,标记上中下位置,测定体积密度及孔隙率,测试结果见表 1、表 2。将本实验样品与同等实验室规模下的美国专利采用该化学液相致密技术制备 C/C 制品作一比较,见表 3;与传统的化学气相致密技术的比较见表 4。由表 3 看出,在实验室规模下本所采用的化学液相热梯度致密技术获得的毡基 C/C 制件的密度已达到同等规模下美国专利报道的制品密度。表 4 表明,与传统的化学气相致密化技术相比,采用该化学液相热梯度致密技术制备 C/C 材料可显著缩短致密化时

间,降低 C/C 材料生产成本。

表 1 采用相同基材处于沉积系统不同位置材料的体积密度

Tab.1 Bulk densities of C/C composites with same substrate at different locations in the deposition system

相对位置	沉积温度 /	温度梯度 /	沉积时间 / min	体积密度 / g cm ⁻³
上	940	830	24	0.94
中	940	830	24	1.07
下	940	830	24	1.15

表 2 相同沉积温度和时间,不同材料及位置的制件性能对比

Tab.2 Performance comparison of C/C composites with different substrates and locations at same deposition temperature and time

基材(碳毡)	相对位置	沉积温度 /	沉积时间 / h	体积密度 / g cm ⁻³	孔隙率 / %
平板	上	900~950	2.5	1.67	13.5
整体	中上	900~950	2.5	1.69	11.56
平板	中下	900~950	2.5	1.74	10.00
平板	下	900~950	2.5	1.70	11.32

表 3 化学液相热梯度沉积技术与美国专利技术的对比

Tab.3 Comparison between CLD technique and U.S patent technique

国别	基材(碳毡)	发热方式	沉积温度 /	沉积时间 / min	碳源	基材密度 / g cm ⁻³	体积密度 / g cm ⁻³
美国	碳毡	感应	1 000~1 300	60	环己烷	0.10	1.55
中国	碳毡	电阻	900~950	60	MYT	0.12	1.60

表 4 化学液相热梯度沉积技术与传统的化学气相致密技术的比较

Tab.4 Comparison between CLD process and traditional chemical vapor densification process

工艺技术	基材	碳源	加热方式	沉积温度/	沉积时间/h	体积密度/g cm ⁻³
CVD	碳毡	C ₃ H ₆	均热法	1 000~1 300	600~1 200	1.8
CVI	碳毡	C ₃ H ₆	均热法	900~1 200	>600	1.8
CLD*	碳毡	MYT	热梯度	900~1 000	2.5	1.7

*CLD 为化学液相热梯度沉积技术。

5 结论

化学液相热梯度沉积技术的阶段性研究结果表明:

(1) 采用液相碳源,利用化学液相热梯度沉积技术,能实现快速致密 C/C 材料;

(2) 本技术采用电阻加热方式,在该沉积系统可以建立起反应要求的温度梯度,以保证致密过程由内向外逐步推进,但要实现更理想的梯度加热,还需建立感应式沉积炉;

(3) 与传统的化学气相法致密工艺相比,化学液相热梯度致密 C/C 的快速高效优势极为显著,技术

新颖独特,应用前景看好。

参考文献

- 1 Houder M, Spitz J, Tran D. U. S. Patentd, 4472454, 984
- 2 Sundar Vaidyaraman, Lackey W J. C/C processing by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration using propylene. Carbon, 1997; 34(5): 609~617
- 3 程传焯. 表面物理化学. 科学技术文献出版社, 1995: 232
- 4 周鲁, 刘钟海. 复杂反应动力学基础. 成都科技大学出版社, 1994: 75

(编辑 李洪泉)