

文章编号: 1000-324X(2007)02-0287-06

低温化学气相渗透法制备 C_f/TaC 复合材料的研究

陈招科, 熊翔, 肖鹏, 李国栋, 黄伯云
(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 利用 TaCl₅-Ar-C₃H₆ 反应体系, 用化学气相渗透 (CVI) 的方法, 在炭毡中碳纤维表面沉积 TaC. 研究了温度对涂层的沉积速率、沉积均匀性、物相组成、微晶尺寸和微观生长形貌的影响. 研究表明: 沉积速率随沉积温度升高先增加后减小, 在 950°C 时达到最大值, 在 900°C 时沉积均匀性最好; 在 800~1000°C 范围内能沉积出结晶度较好的 TaC 涂层, 随着温度升高, 微晶尺寸增大; TaC 在碳纤维表面为岛状生长模式; 随温度升高, 岛尺寸先增加后减小, 岛扩散能力增强, 沉积岛之间相互链接融合.

关键词: TaC; 化学气相渗透; 沉积速率; 微观生长形貌

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

Research of C_f/TaC Composites Prepared by Low Temperature Chemical Vapor Infiltration (CVI) Process

CHEN Zhao-Ke, XIONG Xiang, XIAO Peng, LI Guo-Dong, HUANG Bo-Yun
(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: TaC was deposited by a chemical vapor infiltration (CVI) method with TaCl₅-Ar-C₃H₆ system in the carbon fiber felt. The influences of temperature on CVI deposition rate, deposition uniformity, phase composition, crystallization size and surface growth morphology of TaC coating in carbon fiber felt were studied. The experimental results show that, the deposition rate increases firstly with the rising of temperature, reaches its maximum value at 950°C and then decreases; at 900°C, the deposition uniformity is the best; the highly crystalline TaC can be deposited between 800°C and 1000°C and the crystalline size increases at elevated temperature; it is island-like growth model of TaC on the carbon fiber between 800°C and 1000°C; with the rising of deposition temperature, the sizes of the deposition islands increase firstly and then decrease; the diffusion ability of the deposition islands increases, and the deposition islands link and melt each other at elevated temperature.

Key words TaC; chemical vapor infiltration; deposition rate; microstructure growth morphology

1 引言

碳化钽 (TaC) 熔点高达 4143K^[1], 是耐温最高的几种化合物之一. 它具有优异的高温力学性能、抗高速气流 (粒子流) 冲刷性能、抗烧蚀性能, 并与 C/C 复合材料具有良好的化学相容性及物理相容性, 在 C/C 复合材料的高温抗氧化、抗烧蚀性能研究中, 一直受到许多材料工作者的重视^[2-14]. 归

纳其研究方法, 一般分为三类: 一是将 TaC 添加到 C/C 复合材料中的基体改性技术^[2,3]; 二是做为涂层对 C/C 复合材料加以保护^[4-9]; 三是用 CVI 方法在预制体中碳纤维表面沉积 TaC 涂层. 相比之下, 第三种方法从纤维的层次上就对 C/C 复合材料加以保护是一种更加理想的方法, 近年来也已引起很多材料工作者的关注^[10-14].

文献 [4] 采用 TaCl₅-Ar-C₃H₆-H₂ 体系, 用化学气

收稿日期: 2006-04-24, 收到修改稿日期: 2006-06-26

基金项目: 国家 973 基础研究项目 (2006CB600908)

作者简介: 陈招科 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: pallettechen@163.com

相沉积方法, 在 C/C 复合材料表面制备 TaC 涂层, 并且研究了温度对涂层成分及微观形貌的影响. 研究表明, 在 1100~1400°C 范围内, 涂层成分由碳化钽和少量游离炭组成, 通过提高温度和 H₂/C₃H₆ 的流量比, 可减小游离炭; 另外, 提高温度, 会使 TaC 涂层的颗粒尺寸增大, 均匀程度下降. 对于在炭毡中碳纤维表面化学气相渗透法制备 TaC 涂层过程, 通过研究发现在沉积温度高于 1000°C 时, 炭毡预制体不能获得很好的渗透. 因此, 本工作重点研究在温度低于 1000°C 时用 CVI 法制备 C_f/TaC 复合材料过程中温度对沉积速率、沉积均匀性、涂层物相成分、微晶尺寸、涂层生长形貌的影响, 并对碳纤维表面化学气相沉积 TaC 涂层的生长过程进行了简要分析.

2 实验

2.1 原材料

实验采用炭毡作预制体, 预制体尺寸为 φ70/50×10mm, 原始密度为 0.16g/cm³.

2.2 制备过程

从进入 CVI 炉内保温区 1cm 处开始, 沿反应器轴向依次装载 7 个炭毡样品. 图 1 是 CVI 反应器及样品装载示意图.

为了减少 TaC 涂层对纤维的损伤, 首先在碳纤维上先制备一层热解 C. 然后采用 TaCl₅-Ar-C₃H₆ 体系, 在炭毡中碳纤维表面沉积 TaC 涂层. TaCl₅ 是一种在较低温度下就可获得较高蒸气压的物质, 因此被用做 TaC 的 Ta 源. 固态的 TaCl₅ 粉末在蒸发器中被加热蒸发形成 TaCl₅ 蒸气, 由 Ar 作为载气并与其他气体一起进入 CVI 反应器, 剂量由流量计控制. 在反应器中 TaCl₅ 蒸气与其他气体通过扩散进入炭毡体, 在 H₂ 的作用下被还原成 Ta 并与丙烯分解出来的 C 发生反应形成 TaC. 其总反应如式 (1) 所示, 实验工艺参数如表 1 所示.

2.3 性能检测

利用精确度为 0.01g 的电子天平对样品进行称

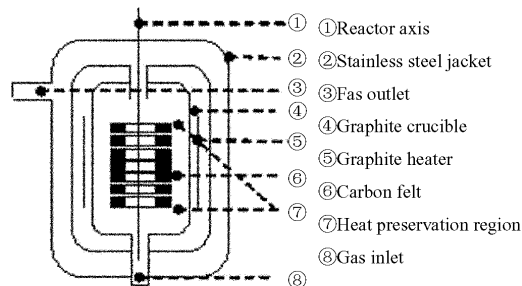


图 1 CVI 反应器示意图

Fig. 1 Schematic drawing of the CVI reactor



重, 利用日本理学 D/max2550VB+18K 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 分析碳纤维表面涂层的物相成分, 并根据 Scherrer 公式对 TaC 的晶粒尺寸进行计算. 用 JEOL-6360LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的表面微观生长形貌.

3 结果和讨论

3.1 温度对沉积速率及沉积均匀性的影响

沉积速率用炭毡样品的平均增重百分比表示, 沉积均匀性则用单个炭毡样品的增重百分比表示, 计算公式如下:

$$\Delta m = \frac{m_f - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中, Δm 为样品增重百分比, m_f 为样品沉积后的质量 (g), m_0 为样品沉积前的质量 (g).

图 2 为沉积温度与 TaC 在炭毡预制体中沉积速率的关系曲线图, 从图 2 可以看出, 沉积速率随着沉积温度的升高先增加后减小, 在 950°C 时达到最大值. 图 3 是炭毡预制体在 950 和 1000°C 时化学气相渗透 / 沉积 TaC 后的横截面图. 从图 3 可以看出, 在 1000°C 时, 预制体的表层堵塞, 并关闭孔隙通道, 使得预制体中间的碳纤维表面得不到很好的沉积; 在 950°C, 则没有出现这种情况.

表 1 CVI 法制备 TaC 实验工艺参数

Table 1 Process parameters for TaC prepared by CVI method

Deposition temperature/°C	Deposition pressure/Pa	Deposition time/h	Volume flow rate/mL·min ⁻¹		
			Carrier gas Ar	Dilute gas Ar	C ₃ H ₆
800~1000	600	4	400	200	30~40

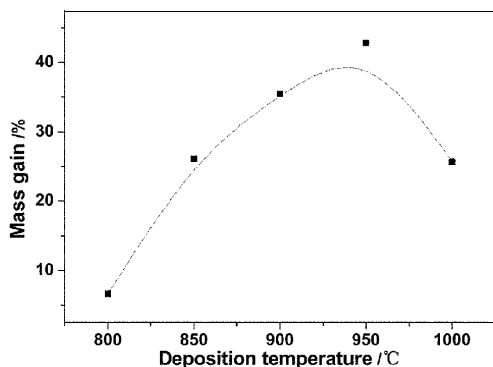


图 2 温度对 CVI-TaC 沉积速率的影响

Fig. 2 Effect of the deposition temperature on deposition rate in the CVI-TaC process

由图 2 可知, TaC 在炭毡中的化学气相沉积速率与沉积温度之间的关系不符合 Arrhenius 方程. 综合温度对沉积过程的影响, 可用公式 3 表示温度对沉积速率的影响^[15]:

$$r = P_A^0 / \left[1/ae^{-\Delta E_a/RT} + \frac{1}{bT^{1/2}} \left(1 + \frac{1}{ce^{-\Delta H/RT}} \right) \right] \quad (3)$$

式中, P_A^0 为反应剂初始分压, ΔH 为过程的焓变, a 、 b 、 c 为常数. 由此公式可以看出, 温度对表面过程的影响比较复杂, 方程式中既有动力学项 ($1/ae^{-\Delta H/RT}$), 也有热力学项 ($1/ce^{-\Delta H/RT}$). 在

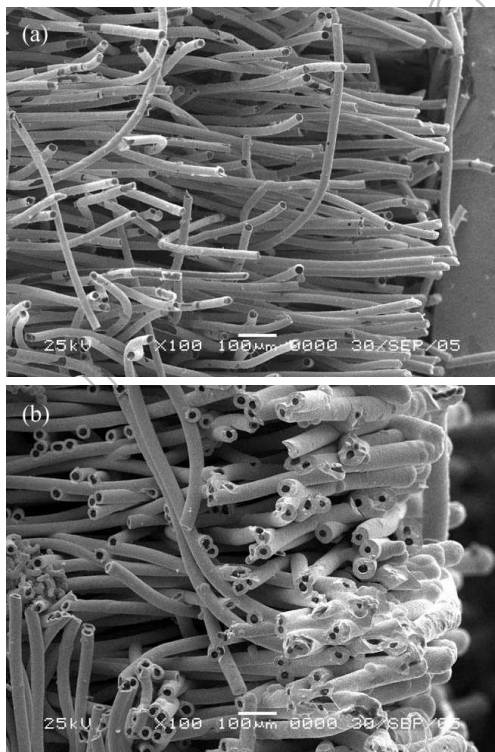
图 3 不同沉积温度下 C_f/TaC 复合材料的微观结构

Fig. 3 SEM micrographs of C_f/TaC deposited at different temperatures

(a) 950°C; (b) 1000°C

800~950°C 的温度区间内, TaC 在预制体中的渗透 / 沉积过程并不是单一步骤起控制作用, 而是动力学和热力学过程共同作用的结果.

TaC 在炭毡中的沉积速率在 950°C 时达到最大值. 由图 3 可知, 在 1000°C 时, 沉积速率反而下降的主要原因在于沉积过程已由孔隙扩散所控制. 当沉积过程被孔隙扩散所限制时, 大多数反应气体在到达预制体中心孔隙前已经发生了反应, 表层孔隙迅速被 TaC 堵塞, 并关闭孔隙通道, 阻止反应气体进入内部孔隙沉积, 使位于预制体中间的孔隙得不到填充, 预制体不能获得均匀的沉积. 最终导致样品的增重减少, 据此而计算出来的沉积速率较小.

温度对 CVI-TaC 沉积均匀性的影响如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 在 800、850°C 时沉积速率随反应器轴向位置的增加而增加, 沉积反应不剧烈. 900°C 时沉积速率比较均匀, 沉积速率沿反应器位置先增加后减少, 但其变化幅度不大. 在 950、1000°C 时, 沉积速率沿反应器位置的增加急剧下降, 其原因在于损耗效应与表层孔隙堵塞效应.

3.2 TaC 涂层的物相组成及微晶尺寸

图 5 是不同温度下碳纤维表面涂层的 X 射线衍射谱. 由图 5 可以看出, 在 800~1000°C 的温度范围内, 都可以沉积出 TaC 涂层, 且其峰形都很尖锐, 结晶度较好. 另外, 在 800 和 850°C 时除了 TaC 峰外, 还存在 C 峰, 随着沉积温度升高, C 峰减弱, 到 900°C 时, C 峰消失. 这主要是在沉积温度相对较低时, 由于式 (1) 中 $TaCl_5$ 还原不充分, 导致碳纤维表面存在多余的热解炭之故.

根据 Scherrer 公式, 由 X 衍射半高宽可计算微晶尺寸. Scherrer 公式如式 (4) 所示:

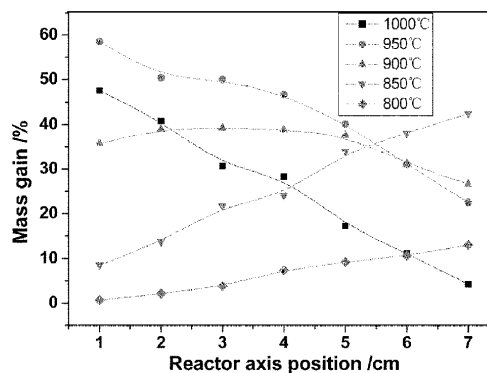


图 4 温度对 CVI-TaC 轴向沉积速率的影响

Fig. 4 Effects of temperature on deposition rate of TaC along the reactor axis

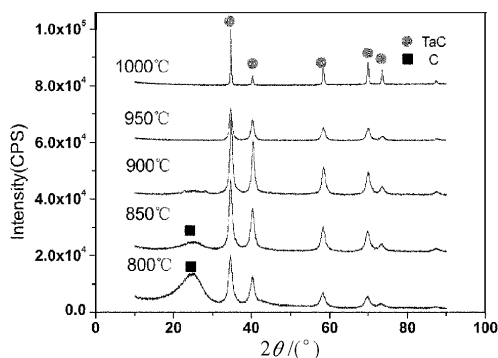


图5 碳纤维表面 TaC 涂层的 X 射线衍射谱
Fig. 5 XRD patterns of TaC coatings on the carbon fiber

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cdot \cos\theta} \quad (4)$$

式中, D_{hkl} 为 $[hkl]$ 晶向微晶尺寸; β 为衍射峰的半高宽, 或者为积分宽度 IW(当为积分宽度表达式时); K 为形态常数; λ 为 X 射线波长; θ 为布拉格衍射角.

衍射峰的半高宽 β 是晶体大小 (D_{hkl}) 的函数, 随着晶体大小 (D_{hkl}) 的增大, 衍射峰的半高宽 β 变小, 反之则变大.

图 6 是根据 Scherrer 公式, 由 X 射线衍射峰半高宽计算出来的 TaC 微晶尺寸与沉积温度的关系图. 由图 6 可以看出, 随着温度的升高, 晶粒尺寸单调增大. 在 800 ~ 950°C 晶粒尺寸增加比较平缓, 而当温度达到 1000°C 时, 晶粒尺寸则迅速增加.

3.3 TaC 涂层生长形貌分析

图 7 为 800、900、1000°C 时碳纤维表面 TaC

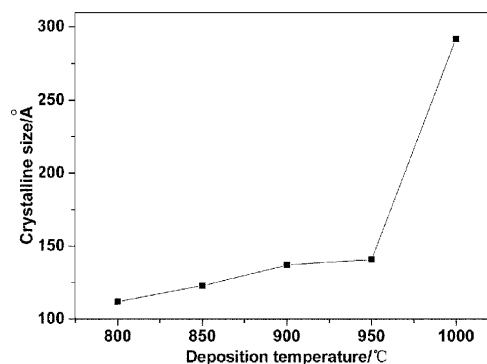


图 6 TaC 涂层晶粒尺寸随沉积温度变化曲线
Fig. 6 Variation of crystalline sizes of TaC coating with temperatures

的沉积形貌图. 由图 7 可看出, TaC 在碳纤维表面的沉积生长为岛状生长模式. 在 800°C 时, TaC 沉积岛比较细小, TaC 在碳纤维表面均匀沉积, 沉积岛与沉积岛之间没有融合, 岛之间孔隙较小, 在 900°C 时, TaC 沉积岛尺寸比 800°C 明显增大, 沉积岛与沉积岛之间出现相互链接融合, 岛与岛之间的孔隙增大; 在 1000°C 时, 沉积岛尺寸比 900°C 时稍有减小, 沉积岛与沉积岛之间融合加剧, 沉积岛之间无明显孔隙, 碳纤维表面 TaC 涂层比较致密.

从热力学角度来说, 一般认为新相形成的过程是先形成小分子串, 随后分子串长大变成小液滴或微晶, 再长大生成新相. 在化学气相沉积过程中, 最初的成核过程对沉积物的形态和大小起决定性作用, 影响成核过程的因素主要有温度、气相过饱和度、基体特性等^[16]. 对于 TaC 在碳纤维表面形

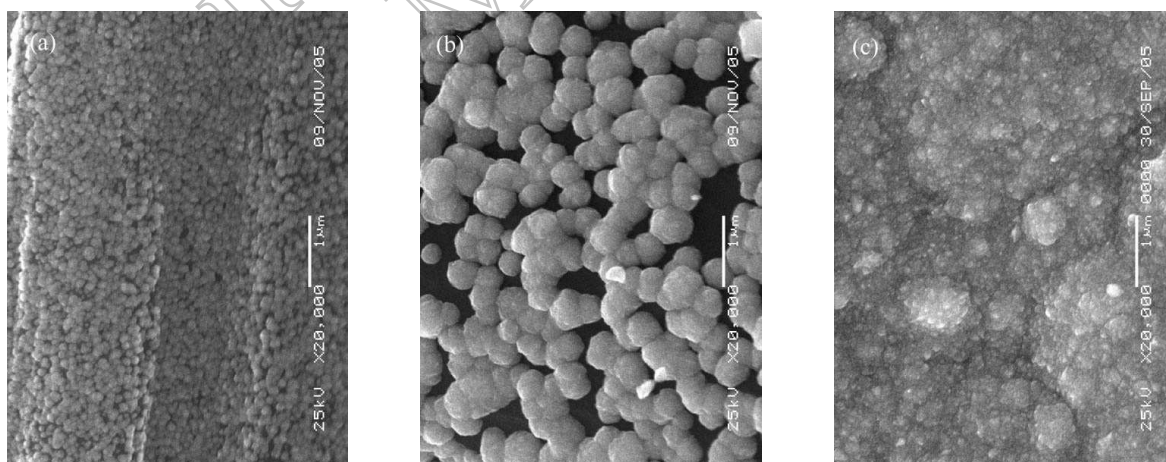


图 7 不同温度下 CVI-TaC 涂层微观组织形貌

Fig. 7 SEM micrographs of CVI TaC coatings deposited at different temperatures

(a) 800°C; (b) 900°C; (c) 1000°C

核这种浸润性较差的情况, 可认为形核是一个自发形核的过程. 其自由能的变化为:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} RT \ln S + 4\pi r^2 \sigma \quad (5)$$

式中: r 为晶核半径, ρ 为液体密度, M 为摩尔质量, R 为气体常数, T 为绝对温度, S 为过饱和度, σ 为晶核表面自由能. 右面第一项是相变体积自由能变化, 这是气相形核的推动力, 第二项为相变增加的表面能, 这是形核过程的阻力.

将式的两边对晶核半径 r 求导, 并令导数为 0 时, 可求得临界晶核半径 r_c :

$$r_c = \frac{2\sigma M}{RT\rho \ln S} \quad (6)$$

综合可得最大形核自由能变化:

$$\Delta G_{\max} = \frac{16\pi\sigma^3 M^2}{2(\rho RT \ln S)^2} \quad (7)$$

显然, 形核所需的最大能量越小, 越容易形核. 从晶核临界半径的角度来看, r_c 越小, 越易形成稳定的晶核.

温度对化学气相沉积 TaC 过程的影响比较复杂. 从上式可知, ΔG_{\max} 与 $1/T^2$ 成正比; 另外, 温度还通过表面自由能 σ 与过饱和度 S 来影响 ΔG_{\max} . 拉姆齐和克来贝龙等人提出的温度与表面能及蒸汽过饱和度的关系如式 (8)、(9) 所示:

$$\sigma = KV^{3/2}(T_c - T - d) \quad (8)$$

$$\ln S = \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9)$$

式中 V 为摩尔分子体积, T_c 为临界温度, K 、 d 为常数, ΔH_V 为蒸发热, T_0 为液相沸点.

对于临界晶核的形成速率, 别克 (Becker) 和道林 (Doring) 提出了如下关系式:

$$I = z \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\max}}{kT}\right) \quad (10)$$

其中 z 为常数.

综合 (5)、(7)、(8)、(9) 式可知, 随着沉积温度的升高, 形核所需最大能量降低, 越容易形核, 同时临界晶核半径 r_c 减小, 形成的晶核越稳定. 根据式 (10) 可知, 形核速率随沉积温度的提高呈指数增长.

从图 7(a)~7(c) 看, 温度与形核速率以及临界晶核半径 r_c 之间的热力学关系并不能很好的符合不同温度下碳纤维表面 TaC 涂层的沉积形貌. 要区

分 TaC 涂层沉积形貌形成的原因, 还须从 TaC 涂层的生长过程进行分析.

在 TaC 涂层形成的最初阶段, 一些气态的原子或分子如 $TaCl_5$ 、H、C 开始连续随机地凝聚到碳纤维表面上并发生反应, 形成吸附态的 TaC 分子. TaC 分子在碳纤维表面先是形成了一些均匀、细小而且可以运动的分子团, 我们可以形象地将这些分子团称为“岛”. 这些像液珠一样的小岛不断地接受新的沉积分子, 并与其他的小岛合并而逐渐长大, 而岛的数目则很快达到饱和. 在小岛合并过程进行的同时, 空出来的碳纤维表面上又会形成新的小岛. 这一小岛形成与合并的过程不断进行, 直到孤立的小岛之间相互连接成片, 最后只留下一些孤立的孔洞, 孤立的孔洞不断被后沉积来的分子所填充 [17].

从图 7(a)~7(c) 可以发现, 在 900°C 时, 岛的尺寸最大, 但密度最小. 也就是说, 当温度 $<900^\circ\text{C}$ 时, 岛尺寸随温度的升高而增大, 岛密度随温度的升高而降低; 而当温度 $>900^\circ\text{C}$ 时, 岛尺寸随温度的升高而减小, 岛密度随温度的升高而增大. 这是因为当温度很低时, 沉积分子在基底表面的扩散速度很慢, 它们的运动范围也有限, 只可能加入最近的形核中心, 形成很多小的岛; 图 7(a) 是 TaC 分子扩散能力有限, 大量晶核竞争生长的结果, 分子在到达碳纤维表面之后, 未经过表面扩散过程就被后沉积来的掩埋了, 其沉积的位置就是其吸附到纤维表面的位置. 当温度渐渐升高时, 沉积分子在纤维表面上的扩散能力变强, 这些沉积分子可以在纤维表面上任意行走, 可以“粘”到那些远离初始位置的那些核或岛边缘, 而较大的岛由于有大的边界面积, 俘获这些沉积分子的几率更大, 随着温度的升高, 沉积分子“粘”到大岛上的几率也增加, 使得大岛生长速度更快, 岛尺寸增大, 岛密度减小, 图 7(b) 中岛尺寸最大, 而岛密度最小, 其形成原因正是由于在 900°C 时沉积在碳纤维表面的 TaC 分子已具有较强的扩散能力, 因而更易出现大岛迁并小岛的现象. 当生长温度高于 900°C 时, 每个形核中心最后都能够成为一个稳定的岛, 因此随着温度的增加, 分子形核的交换能力提高, 岛尺寸减小, 岛密度增加.

4 结论

1. TaC 在炭毡中的化学气相渗透沉积速率随着沉积温度的升高先增加后减小, 在 950°C 时达到最

大值;而在 900°C 沉积最均匀.

2. 在 800~1000°C 的温度范围内都能沉积出结晶度较好的 TaC 涂层. 并且随着温度的升高, 晶粒尺寸单调增大.

3. 在 800~1000°C 时, TaC 在碳纤维表面的化学气相沉积生长都是岛状生长模式. 随温度升高, 沉积岛扩散能力增强, 岛之间相互链接融合.

参考文献

- [1] 马福康, 邱向东, 贾厚生, 等译. 铌与钽, 第 1 版. 长沙: 中南工业大学出版社, 1997. 19.
- [2] 闫志巧, 熊翔, 肖鹏, 等 (YAN Zhi-Qiao, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2005, **20** (5): 1195-1200.
- [3] 崔红, 苏君明, 李瑞珍, 等. 西北工业大学学报, 2000, **18** (4): 669-673.
- [4] 李国栋, 熊翔, 黄伯云. 中国有色金属学报, 2005, **15** (4): 565-571.
- [5] 何捍卫, 周科朝, 熊翔. 稀有金属材料与工程, 2004, **33** (5): 490-493.
- [6] Sinani I L, Chuzhko R K, Chernikov Yu P. *Inorganic Materials*, 1998, **34** (4): 342-344.
- [7] Sinani I L, Chuzhko R K, Chernikov Yu P. *Neorg. Mater.*, 1995, **31** (5): 663-667.
- [8] Chuzhko R K, Repnikov N N, Sinani I L. *Zh. Fiz. Khim.*, 1993, **67** (5): 1024-1027.
- [9] David W. Graham, Stinton David P. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994, **77** (9): 2298.
- [10] SAYIR A. *Journal of Materials Science.*, 2004, **39**: 5995-6003.
- [11] Kim C, Grummon D S, Gottstein G. *Scripta Metallurgica et Materialia*. 1991, **25** (10): 2351-2356.
- [12] Courtright E L, Prater J T, Holcomb G R, *et al*. *Oxidation of Metals (Historical Archive)*, 1991, **36** (5-6): 423-437.
- [13] Patterson M C L a, He S. *Materials and Manufacturing Processes*, 1996, **11** (3): 367-379.
- [14] Kim C, Grummon D S. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1991, **25** (10): 2351-2356.
- [15] 孟广耀. 化学气相沉积与无机新材料. 北京: 科学出版社, 1984.
- [16] 肖鹏, 徐永东, 黄伯云 (XIAO Peng, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17** (4): 877-881.
- [17] 王恩哥. 物理学进展, 2003, **23** (1): 1-60.

Journal of Inorganic Materials