

# 化学气相沉积炭对石墨材料氧化性能的影响

## Influence of Chemical Vapor Deposited Carbon on Oxidation Property of Graphite Materials

张保法, 姜海, 李东生

(北京百慕航材高科技股份有限公司, 北京 100095)

ZHANG Bao-fa, JIANG Hai, LI Dong-sheng

(Beijing BAIMTEC Co., Ltd., Beijing 100095, China)

**摘要:** 研究了化学气相沉积炭对石墨材料氧化性能的影响。结果表明: 化学气相沉积炭, 尤其是在高温沉积情况下, 可明显提高细颗粒石墨材料的氧化性能, 但对于粗颗粒石墨氧化性能的影响较小。细颗粒石墨氧化时由表层氧化开始, 逐渐向内部扩展。而粗颗粒石墨则优先氧化颗粒边缘, 虽然氧化质量损失小, 但可氧化至较深的材料内部。

**关键词:** 石墨; 化学气相沉积; 氧化

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)09-0034-03

**Abstract:** The influence of chemical vapor deposited carbon on the oxidation property of graphite was investigated. The results show that the chemical vapor deposited carbon can apparently improve the oxidation property of fine grain graphite, especially for high temperature deposition. But the chemical vapor deposition has little influence on the oxidation property for the coarse grain graphite. The fine grain graphite is oxidized from the surface and propagates gradually to the inner. For the coarse grain graphite, oxidization occurs in the boundary zones. Although the mass loss during oxidation is very small, the deep inner boundary can be oxidized easily.

**Key words:** graphite; chemical vapor deposition; oxidation

石墨材料密度低、耐腐蚀、导电、高温强度高, 在冶金、化工、能源等众多领域广泛应用, 但 400℃以上耐氧化性能差。许多文献对多晶石墨的氧化进行了比较详细的探讨<sup>[1-4]</sup>。通常高浓度的无机杂质如 Na, V, Fe, Cu 等加速石墨材料的氧化。氧化不仅发生在材料的使用过程中, 而且也发生在石墨化高温热处理过程中。但含 B, P 等的添加物可以减缓石墨的氧化。石墨材料的低温氧化性能可通过浸渍磷酸或硼酸等方法得到提高<sup>[5-7]</sup>。高温下的抗氧化性常采用 SiC 涂层工艺<sup>[8,9]</sup>。

化学气相沉积炭工艺主要用于制备炭/炭复合材料。本工作用化学气相沉积的方法处理石墨材料, 研究了不同温度下化学气相沉积炭的形态特征及化学气相沉积后多晶石墨材料在 700℃空气中的氧化性能。

### 1 实验

本工作选择了两种石墨材料, 它们的颗粒度有明显的差异, 其中细颗粒石墨材料的颗粒直径平均为 1μm, 密度为 1.80g/cm<sup>3</sup>, 粗颗粒石墨材料的颗粒直径

平均为 2mm, 密度为 1.74g/cm<sup>3</sup>。这两种石墨材料的样品尺寸为 15mm × 15mm × 20mm。

两种石墨材料分别在 800, 900, 1000℃化学气相沉积 50h, 沉积气体为丙烯, 载气为氮气, 丙烯与氮气的比例为 1:1, 炉内压力为 1.5kPa。

化学气相沉积处理后的石墨材料在 700℃空气中分别氧化 1, 2, 4h。用扫描电子显微镜观察石墨材料化学气相沉积后的表面形貌及氧化后的形貌特征。

### 2 实验结果与讨论

细颗粒石墨材料化学气相沉积 50h 后, 表面热解炭在扫描电子显微镜下的形貌特征见图 1。

沉积温度显著影响沉积速度, 对于三种不同的沉积温度, 1000℃下的沉积炭涂层最厚, 800℃下的沉积炭涂层最薄。沉积温度不仅影响沉积速度, 而且影响热解炭的形态。从图 1 可以看出, 900℃热解炭呈球形, 直径约 1.5μm, 彻底覆盖在多晶石墨的表面。沉积温度比较低时(800℃), 球形热解炭较小, 在多晶石墨表面没有形成完整致密的沉积炭涂层(图1a)。当

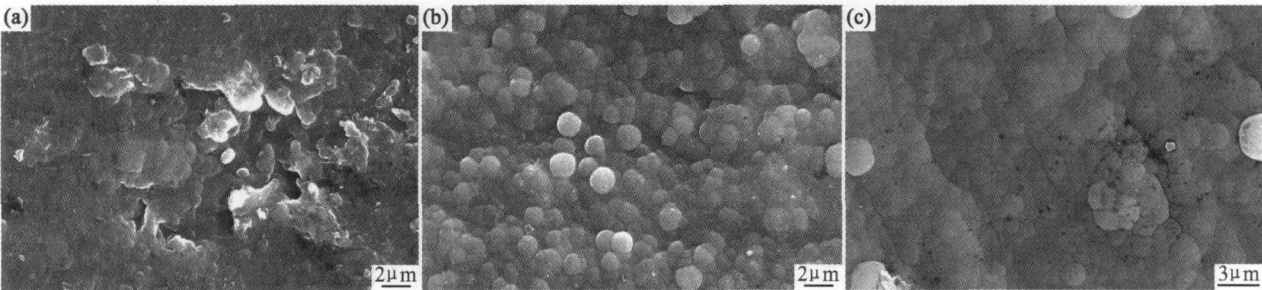


图 1 不同沉积温度的热解炭在扫描电子显微镜下的形貌特征 (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C

Fig 1 SEM micrographs of pyrolytic carbon deposited at different temperatures (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C

沉积温度较高时(1000 °C),球形热解炭具有一定的流动性,相邻的热解炭球熔融结合,形成非常致密的沉积炭涂层(图 1c)。

不同温度下化学气相沉积对石墨材料氧化性能的影响见图 2。

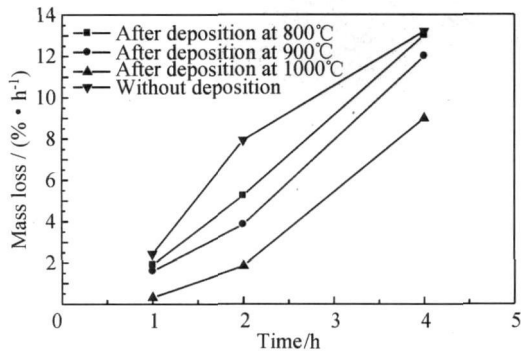


图 2 热解炭对细颗粒石墨氧化质量损失的影响

Fig 2 The influence of pyrolytic carbon on the oxidation of fine grain graphite

从图 2 可以看出,化学气相沉积明显提高了细颗粒石墨的氧化性能,化学气相沉积温度越高保护效果越好。1000 °C化学气相沉积 50h 后,细颗粒石墨氧化质量损失速度减少 4 倍。氧化时间较长时,由于表面化学气相沉积炭薄膜的逐渐氧化,防护效果逐渐减弱。

细颗粒石墨化学气相沉积后于 700 °C 空气中氧化 2h 后的形貌特征见图 3。

从图 3 可以看出,沉积温度不同的样品表面氧化形貌有明显的差异。低温(800 °C)化学气相沉积后的样品表面氧化侵蚀坑多、大而且深。高温(1000 °C)化学气相沉积后的样品表面氧化侵蚀坑少、小而且比较浅。900 °C化学气相沉积后的情况处于两者之间。

细颗粒石墨颗粒之间的间隙很小,沉积炭很容易覆盖这些细小的间隙,从而在石墨材料表面形成非常致密的沉积炭薄膜。致密的沉积炭薄膜对氧气的扩散有很好的阻挡作用,样品在空气中氧化时首先氧化致

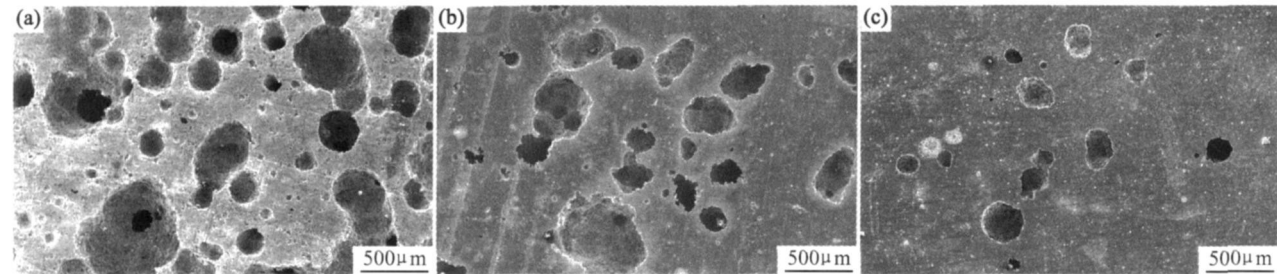


图 3 不同沉积温度的细颗粒石墨氧化后在扫描电子显微镜下的表面形貌特征 (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C

Fig 3 SEM micrographs of oxidized surface for fine grain graphite specimens deposited at different temperatures (a) 800 °C; (b) 900 °C; (c) 1000 °C

密的表面沉积炭。高温沉积后沉积炭薄膜较厚,而且融球融合后致密性好,对减缓氧化的效果非常明显,而低温沉积炭厚度较薄,而且沉积炭呈球形,对石墨材料表面的保护效果较差。

粗颗粒石墨材料由于石墨颗粒大,颗粒边界的尺寸也较大,化学气相沉积炭很难充分填充石墨颗粒间

的边界,因而化学气相沉积炭对粗颗粒石墨的保护效果远不如对细颗粒石墨那样明显。化学气相沉积后粗颗粒石墨 700 °C 空气中氧化质量损失的结果见图 4。

从图 4 可以看出,粗颗粒石墨的氧化质量损失率很低,700 °C 空气中氧化 4h 后的氧化质量损失仅为 0.6%,而细颗粒石墨的氧化质量损失高达 13%。化

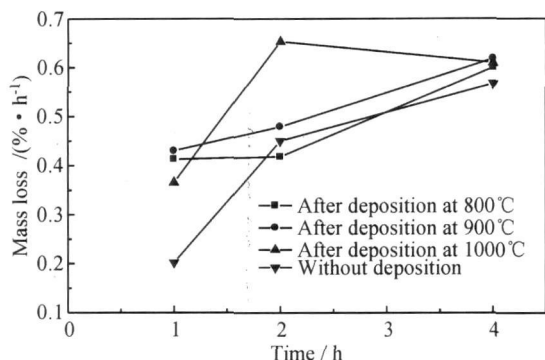


图4 热解炭对粗颗粒石墨氧化质量损失的影响

Fig 4 The influence of pyrolytic carbon on the oxidation of coarse grain graphite

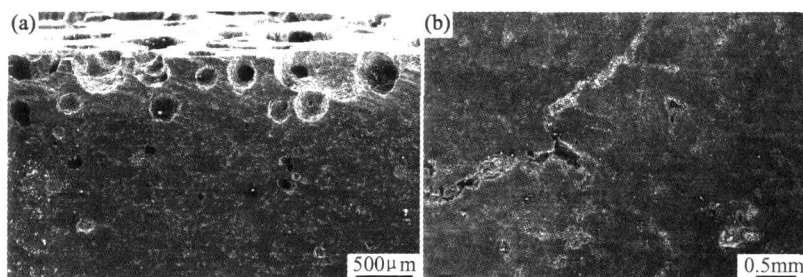


图5 石墨材料氧化后的横截面 (a) 细颗粒石墨; (b) 粗颗粒石墨

Fig 5 The cross-sections of oxidized graphite specimens with fine grain (a) and coarse grain (b)

大, 氧化质量损失的速度很快, 但仍然是由表层向中心逐步推进。粗颗粒石墨边界粗大, 氧化时可轻易深入到中心地带, 虽然粗颗粒石墨的氧化质量损失率很低, 但较深部位颗粒边界的氧化使石墨材料的强度明显降低。

### 3 结论

(1) 化学气相沉积炭可显著提高细颗粒石墨的氧化性能, 对粗颗粒石墨的影响较小。由于沉积炭厚度及致密性的不同, 对氧的阻挡作用有明显的差异, 细颗粒石墨高温化学气相沉积的效果比低温好。

(2) 细颗粒石墨氧化首先集中于表层, 然后逐步向内部扩展。粗颗粒石墨的氧化集中于大颗粒石墨的界面缝隙处, 氧化质量损失率虽低, 但氧化深度较深。

#### 参考文献

- [1] BABOUT L, MUMMERY P, MARROW T, et al. The effect of thermal oxidation on polycrystalline graphite studied by X-ray tomography[J]. Carbon, 2005, 43: 765– 774.
- [2] HAHN J. Kinetic study of graphite oxidation along two lattice directions[J]. Carbon, 2005, 43: 1506– 1511.

学气相沉积对粗颗粒石墨的氧化性能几乎没有影响。图5为两种石墨材料经1000℃化学气相沉积50h, 在700℃空气中氧化4h后的截面形貌对比。

细颗粒石墨氧化时从表面开始, 逐渐向内推进, 而粗颗粒石墨氧化时优先在石墨颗粒边界处氧化。虽然粗颗粒石墨氧化质量损失率不大, 但氧化深度很深。粗颗粒石墨边界有时有较大的空隙, 化学气相沉积炭很难覆盖边界, 因而沉积炭对粗颗粒石墨氧化性能的影响不大。而细颗粒石墨由于颗粒非常细小, 颗粒边界也非常窄, 化学气相沉积可以较好地保护细颗粒石墨的边界, 但当沉积炭氧化后, 由于边界所占比例较

- [3] BREVAL E, KLIMKIEWICZ M, AGRAWAL D, et al. Pinhole formation and weight loss during oxidation of industrial graphite and carbon[J]. Carbon, 2002, 40: 1017– 1027.
- [4] KURUMADA A, OKU T, HARADA K, et al. Effects of burn-off on thermal shock resistances of nuclear carbon materials[J]. Carbon, 1997, 35(8): 1157– 1165.
- [5] SOGABE T, OKADA O, KURODA K, et al. Improvement in properties and air oxidation resistance of carbon materials by boron oxide impregnation[J]. Carbon, 1997, 35(1): 67– 72.
- [6] LU W M, CHUNG D. Oxidation protection of carbon materials by acid phosphate impregnation[J]. Carbon, 2002, 40: 1249 – 1254.
- [7] WANG Q, MA X L, CHEN L Q, et al. Effect of boron on graphite oxidation—a theoretical study[J]. Carbon, 1997, 35(2): 307– 313.
- [8] FERGUS J, WORRELL W. Silicon-carbide/boron-containing coatings for the oxidation protection of graphite[J]. Carbon, 1995, 33(4): 537– 543.
- [9] ZHU Q SH, QIU X L, MA CH W. Oxidation resistant SiC coating for graphite materials[J]. Carbon, 1999, 37: 1475– 1484.

收稿日期: 2006-12-05; 修订日期: 2007-07-09

作者简介: 张保法(1966–), 男, 高级工程师, 从事 C/C 复合材料及 C/SiC 复合材料的研究。联系地址: 北京市 81 信箱 26 分箱(100095)。