第 16 卷 第 2 期 复 合 材 料 学 报 Vol 16 No. 2
1999 年 5 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA May 1999

单向碳/碳复合材料 CVI 致密化模拟研究

侯向辉 李贺军 李克智 姜开宇 康沫狂
(西北工业大学碳/碳复合材料研究所, 710072 西安)

摘 要 采用有限差分模型对单向碳/碳复合材料的化学气相渗透(CVI)过程进行模拟, 并设计了对照实验对模型进行了验证。模型所预测的预制体密度随渗透时间变化关系曲线与对照实验结果较为吻合, 反映了模型的准确性和实用性。此外通过模型还可得到致密化过程中气体在预制体内的分布情况, 对复合材料致密化均匀性进行表征, 并可获得材料孔隙率变化特点等一系列重要信息, 为 CVI 机理的深入研究打下了良好的基础, 对 CVI 工艺的改进和优化有较强的指导意义。

关键词 碳/碳复合材料, 化学气相渗透, 有限差分法, 模拟
中图分类号 TB332

符 号 说 明

A_0——Arrhenius 方程系数
C——气体浓度(mol/cm^3)
C_0——预制体外表面的气体浓度(mol/cm^3)
D_{eff}——有效扩散系数(cm^2/s)
E_a——反应活化能(J)
K_s——丙烯在单位固体表面积上热解反应的一级速率常数(cm/s)
N——划分单元的总数
N_i——i 向流入流出的摩尔通量(i= z, θ, r) [mol/(s•cm^2)]
R——气体常数(8.314 J/K)
R_p——丙烯的热解反应速率[mol/(S•cm^3)]
$S_{surface}$——单元的外表面单位长度的面积(cm^2)
S_v——单位体积内的孔隙表面积(cm^{-1})
T——温度(K)
V_d——单元内热解碳沉积的体积(cm^3)
V_{unit}——单位长度单元的体积
Δr——单元的径向厚度(cm)
R_0——预制体半径(cm)

碳/碳复合材料是以碳纤维增强碳基体的新型复合材料, 具有高的比强度和比模量、良好的韧性以及高温下优良的强度保持率、耐蠕变和抗热震能力, 是目前所知的惰性气氛下最为理想的高温结构材料[1]。化学气相渗透技术(CVI)是目前制备碳/碳复合材料的主要方法之一, 但由于 CVI 法存在致密化周期长, 成本高等缺点, 限制了材料的应用范围, 且在材料内部易形成一定的密度梯度, 影响到材料的使用性能。通过建立适当的模型对 CVI 工艺过程进行有效模拟, 深化对 CVI 工艺及其关键参数的理解和辩识, 实现优化 CVI 工艺、提高材料性能的目的, 是一条极为可行的途径。CVI 模拟研究在避免大量尝试性实验和资源浪费等方面都有重要意义, 有助于将 CVI 技术扩展到大型、复杂制件的制备。

国外近年来对 CVI 工艺模拟开展了一些研究, 涉及范围从最为常见的单孔沉积模型到最新的三维有限元模型[2~5], 但大部分都是针对 SiC 沉积的, 热解碳沉积制备碳/碳复合材料的

收修改稿、初稿日期: 1998-03-21, 1998-01-13。国防预研基金和航空基金资助项目

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

模拟报道很少,国内至今尚无任何公开报道。就已有的国外报道的SiC沉积过程模拟来看,模型建立和描述往往十分复杂,与实际致密化条件结合不紧密,所得到的结果常常用无量纲数值表达,对模型的预测能力和准确性的缺乏相应的实验验证,对CVI工艺的指导意义有限[6]。本文中采用有限差分模型,对单向碳/碳复合材料的等温CVI致密化过程进行模拟,可以预测致密化时间、各致密化阶段的密度以及材料致密化的均匀性等,并通过设计对照实验验证了模型的准确性。

1 模型建立与原理

模型应该能够对复杂的纤维结构做出准确描述,对传质、传热过程及同时发生的化学反应进行准确表达。目前对单向纤维预制体的模拟都采用单毛细孔或平行孔模型,即以计算沿纤维轴向的结构与传质特性为出发点预测CVI过程,忽略了沿纤维横向的传质[7]。但实际上单向纤维束在沉积过程中气体沿纤维横向的传质占了很大比例,特别是当单向预制体的长径比较大时,横向传质更占主导地位。从目前单向碳/碳的使用来看,常用到的恰恰是长条样或通过缠绕形成的圆形壳体,在长条样中占绝大部分的中间段的致密化,主要是横向传质在起作用,而圆形壳体由于其轴对称性,理论上不存在沿纤维轴向的传质;另一方面对于等温CVI工艺,最适用的是薄壁件,沿厚度方向上进行的横向传质更为突出。因此本文的模型主要考虑以横向传质为主的致密化过程,建立了相应的有限差分模型。

模型的原理如图1所示:预制体为一细长的单向纤维圆柱体,图示为横剖面。根据纤维的体积分数,以预制体的中心轴为中心,用一系列等间距的圆环网格将预制体划分为N个单元,每个网格可包含一层或多层纤维,用各节点的参量代表对应单元的参量,这样就可以用有限差分法来代替偏微分方程模拟CVI过程。为简化分析,进行以下假设:

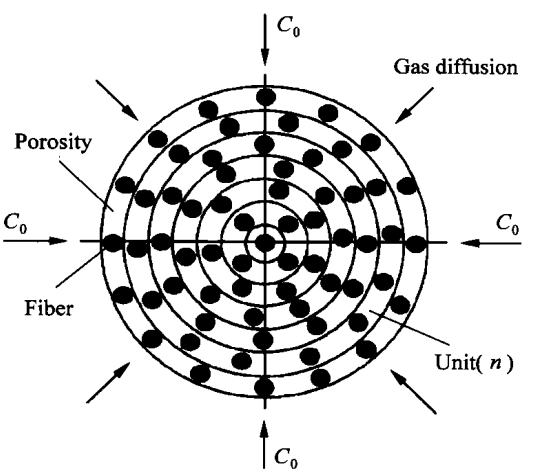

图1 有限差分模型原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of finite difference model for CVI simulation

(1) 纤维在预制体内各个单元内的纤维体积分数均相同,即$V_f(1)=V_f(2)=\cdots=V_f(n)\cdots=V_f(N)_n$

(2) 气体在预制体内的主要传质方式是扩散,主要传热方式是热传导;

(3) 预制体无限长,忽略气体的轴向传质;由于轴对称性,气体在同一圆环薄层单元内沿预制体半径切线方向无传质现象,气体的扩散只发生在预制体的半径方向。

(4) 在致密化的任一阶段,同一单元内的温度、气体浓度、孔隙结构、沉积情况等参量均相同,在同一单元内不发生传热、传质等现象。

(5) 在一个微小的时间增量内,CVI致密化过程中的扩散传质可处理为稳态过程。

对图1中圆柱形预制体采用圆柱坐标,则有

$$\frac{\partial C}{\partial t}r\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}z=(N_\theta-N_{\theta+\mathrm{d}\theta})\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}z+(N_r-N_{r+\mathrm{d}r})\,r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}z+(N_z-N_{z+\mathrm{d}z})\,r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}r-K_sS_vCr\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}z$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

式中: z ——轴线方向, θ——切线方向, r——半径方向。

根据假设条件, 中心段气体在轴向与切线方向无传质发生, 上式简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r}\frac{\partial N_r}{\partial r} - K_s S_v C$$

摩尔通量N_r可表示为　　$N_r = -D_{eff}\dfrac{\partial C}{\partial r}$

D_{eff}为气态前驱体在预制体内的有效扩散系数, 在致密化之前可取为常数, 不随预制体内位置的不同而改变。则　$\dfrac{\partial C}{\partial t} = -\dfrac{D_{eff}}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(r\dfrac{\partial C}{\partial r}\right) - K_s S_v C$

致密化之前, 较短时间内前驱体在预制体内的分布可达到稳态, 稳态时气体浓度不随时间的变化而变化, 有$\dfrac{\partial C}{\partial t} = 0$, 则上式化为

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{K_s S_v}{D_{eff}} C = 0$$

边界条件为
$$\begin{cases} r = R_0 \text{ 时}, & C = C_0 \\ r = 0 \text{ 时}, & \dfrac{\partial C}{\partial r} = 0 \end{cases}$$

R_0为预制体半径, C_0为预制体外表面气态前驱体的浓度, 假设C_0在致密化过程中为一恒值, 求解上式的偏微分方程即可得到前驱体浓度对半径r的分布函数$C(r)$。

在实际模拟程序中, 由于致密化过程中D_{eff}在预制体内不是常量, 也是r的函数。对质量守恒方程的求解是采用数值算法, 列出每个单元的质量守恒方程, 利用有限差分法和相应的边界条件, 求解方程组得到预制体内的$C(r)$关系。按图1所示的有限差分模型, 单位时间内质量守恒方程对于不同的单元n有以下三种具体形式:

$$\begin{cases} D_{eff}(1)[C(2) - C(1)]S_{surface}(1)/\Delta r - K_s(1)S_v(1)V_{unit}(1)C(1) = 0, & \text{当 } n = 1 \\ D_{eff}(n)[C(n+1) - C(n)]S_{surface}(n)/\Delta r - D_{eff}(n)[C(n) - C(n-1)]S_{surface}(n-1)/\Delta r - \\ K_s(n)S_v(n)V_{unit}(n)C(n) = 0 & \text{当 } 1 < n < N \\ D_{eff}(N)[C_0 - C(N)]S_{surface}(N)/\Delta r - D_{eff}[C(N) - C(N-1)]S_{surface}(N)/\Delta r - \\ K_s(N)S_v(N)V_{unit}(N)C(N) = 0 & \text{当 } n = N \end{cases}$$

模型中若以丙烯为前驱体, 其热解反应可视为发生于固体表面的表面反应, 此反应可假设为关于丙烯浓度的一级反应[8], 因此预制体内不同位置丙烯的分解反应可用下式表示:

$$R_P(r) = K_s S_v C(r)$$

K_s符合Arrhenius方程, $K_s = A_0\exp(-E_a/RT)$

对于等温CVI模型, 可以不考虑温度分布对致密化过程的影响, 而对热梯度CVI, 则需计算出渗透过程中的温度分布。在热梯度CVI中, 虽然气体通过扩散传质传递一部分热量, 传热的最主要机理是热传导。如果能够通过实验得到导热率与碳/碳复合材料密度的关系, 则在致密化过程中的温度分布可由定常传热计算求出。所以此模型从理论上也可以处理热梯度CVI工艺, 但目前还没有关于导热率与碳/碳密度关系的详细报道, 特别是缺乏在沉积温度范围内导热率的相应数据, 现在此模型只实际应用于等温CVI工艺的模拟。

2　CVI模型预测结果与分析

2.1　气态前驱体在预制体内的浓度分布C(r, t)

图2为致密化过程中丙烯气体在预制体内的浓度分布情况, 图中的470小时是由模型计算得到的致密化渗透终止时间。可以看出, 随着致密化的进行, 气体分布的浓度梯度逐渐变大。从气体扩散传质的稳态过程考虑: 预制体内各单元孔隙率的不断减小, 使气体向预制体内部的扩散变得更为困难, 进入预制体的气体总量的减少, 从而使影响渗透过程的控制方式进一步转向

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

扩散传质控制, 加大了气体分布的浓度梯度。这一变化的结果使复合材料密度不均匀性在致密化后期不易得到明显改善。

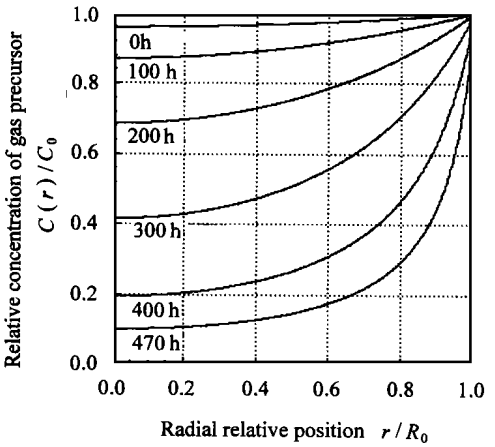

图2 不同渗透时间气体的浓度分布

Fig. 2 Concentration distribution of gas precursor at different infiltration time

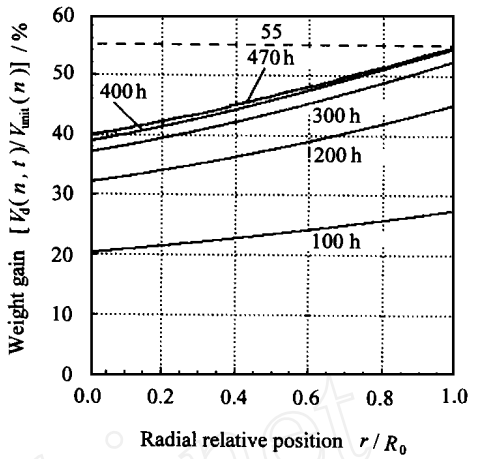

图3 不同渗透时间材料的增重率分布

Fig. 3 Weight gain at different infiltration time and different position

2.2 CVI过程致密化均匀性的表征

在前一节的基础上, 可以得到预制体内不同渗透时间不同位置下的增重率, 如图3所示(预制体V_f= 45%)。图中55%处的虚线表示每个单元在纤维体积分数为45%下的增重率极值。由

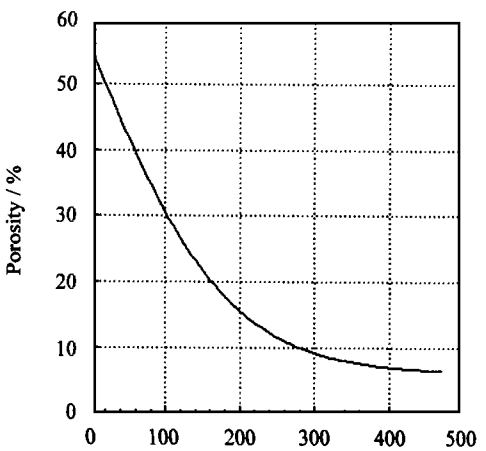

图4 孔隙率随渗透时间的变化关系

Fig. 4 Porosity *vs* infiltration time

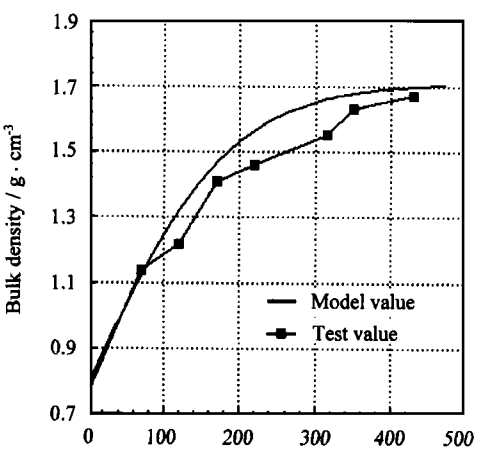

图5 预测及实验密度随渗透时间的变化关系

Fig. 5 Density *vs* infiltration time of modeling and experimental results

图4可知预制体内各单元增重率的不均匀性始终贯穿在整个CVI致密化过程之中。图中曲线斜率的大小可以反映材料在致密化不同阶段密度梯度的相对大小。在渗透的初始阶段, 密度梯度较小, 随渗透时间的延长密度梯度略有增大, 在渗透后期基本保持不变, 保持到工艺结束。这一计算结果与Gupte[4]等人的对CVI制备SiC基复合材料的研究结果十分类似。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2.3 复合材料孔隙率及密度的预测

图4为CVI致密化过程中材料孔隙率随渗透时间的变化关系, 当致密化超过一定时间后, 材料的孔隙率也趋于一定值, 与实际的渗透情况相符。为检验模型的准确性, 设计了专门的对照实验[9], 预制体尺寸为 Φ8 mm ×120 mm, 截取中间段 Φ8 mm ×80 mm 试样进行测试。图5为模型预测密度及实验结果比较曲线, 由图可知, 材料密度随沉积时间的变化曲线与实验曲线表现出较好的一致性: 在致密化初期, 两条曲线十分吻合; 当渗透时间超过80小时后, 材料的预测密度开始高于实际密度, 当沉积时间为430小时后, 实际致密化密度为1.67 g/cm^3, 而对应的预测密度为1.70 g/cm^3, 较为接近。

在预制体致密化的中后期, 实际密度略低于模型预测密度的主要原因可能有以下几点: (1) 实际上在预制体表面附近多多少少存在一部分气体流动传质方式; (2) 沉积反应在模型中处理为对丙烯浓度的一级反应, 而实际的反应情况极为复杂, 反应还受到其它因素的影响, 如副产物的类型、浓度等。(3) 模型中对预制体内孔隙在致密化过程中的封闭效应缺乏有效处理手段。尽管如此, 其预测结果与实验结果的吻合还是可以证明模型的准确性和实用性。

3 结　论

(1) 建立了有限差分模型, 对单向碳/碳复合材料CVI致密化过程进行了模拟。

(2) 模型预测值与对照实验结果吻合较好, 验证了模型的可行性, 反映了模型较好的实用性。

(3) 通过模型可计算得到致密化过程中前驱体在预制体内的分布情况、复合材料致密化均匀性、孔隙率与密度变化等一系列重要信息。

参 考 文 献

1 Buckley J D, Edie D D. Carbon-Carbon Materials and Composites. New Jersey: Noyes Publication, 1993. 1～17

2 Lackey W J, Starr T L. Fiber Reinforced Ceramic Composites. New Jersey: Noyes Publication, 1991. 397～450

3 Starr T L, Vinyard G F. Modeling of chemical vapor infiltration for ceramic composite fabrication. In: Proceedings of the American Society for Composites-Fifth Technical Conference. Pennsylvania: Technomic Publishing Company, 1990. 789～796

4 Gupte S M, Tsamopoulos J A. An effective medium approach for modeling chemical vapor infiltration of porous ceramic materials. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(5): 1626～1638

5 Sheldon B W, Besmann T M. Reaction and diffusion kinetics during the initial stages of isothermal chemical vapor infiltration. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(12): 3046～3053

6 Vaidyaraman S, Lackey W J, Agrawal P K, *et al*. 1-D model for forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon/carbon composites. *Carbon*, 1996, 34(9): 1123～1133

7 Nyan-Hwa Tai, Tsu-Wei Chou. Analytical modeling of chemical vapor infiltration in fabrication of ceramic composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(3): 414～420

8 Vaidyaman S, Lackey W J, Agrawal P K, *et al*. Carbon/carbon processing by forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration using propylene. *Carbon*, 1996, 34(9): 347～362

9 陈铁希, 李贺军, 侯向辉, 等. 单向碳/碳复合材料化学气相渗透特征. 机械科学与技术, 1998, 17(5): 823～825

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

MODELING OF CVI PROCESSING FOR FABRICATION OF UNIDIRECTIONAL CARBON-CARBON COMPOSITES

Hou Xianghui Li Hejun Li Kezhi Jiang Kaiyu Kang Mokuang
(Institute of Carbon/Carbon Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A finite difference equation model was proposed for fabrication of unidirectional carbon-carbon composites by Chemical Vapor Infiltration (CVI) process. The check experiment was designed to verify the accuracy of this model. The model results of density versus infiltration time showed good agreement with experiment data, which indicated that the model had good practicability. Moreover, much of the important information of CVI mechanism would be provided by the modeling results, such as the distribution of precursor concentration in preforms, uniformity of densification and evolving of porosity during infiltration.

Key words carbon-carbon composites, Chemical Vapor Infiltration, finite difference equation, modeling

新书介绍

纺织结构复合材料的力学性能

本刊讯: 编辑部最近得到该书样本, 国防科技大学出版社1998年12月出版, 32开精装(软皮贴膜) 264页。

封页上有二位作者的介绍:

吴德隆 北京宇航系统工程研究所研究员, 博士生导师。中国国家宇航局(航天工业总公司) 学位委员会副秘书长; 中国力学学会和复合材料学会专业委员。1982年为希腊Athens国家技术大学访问研究员, 1997年获美国World Open大学博士学位。获国家、部委级科技进步奖多项, 发表学术论文80余篇。1991年被授予航空航天部有突出贡献的专家和留学回国人员, 1992年获政府特殊津贴。长期致力于宇航结构研究与设计、断裂力学、复合材料力学、结构力学、多体系统动力学等领域的研究。

沈怀荣 总装备部指挥技术学院教授。中国力学学会和宇航学会会员。1985年获国防科技大学固体力学博士学位。获部委级科技进步奖和国家专利多项, 发表学术论文50余篇。长期从事于宇航材料力学行为、结构强度、航天可靠性、建模与仿真等领域的科研和教学工作。

该书"内容简介"如下:

本书为研究纺织结构复合材料的第一本中文专著, 是作者在总结近十年有关项目研究成果和参加国内外学术交流心得的基础上著成的。内容丰富, 通俗易懂, 论述系统, 深入浅出, 富于启发性, 具有理论分析与实验相结合的特点。本书反映了当前国内外的最新研究进展和工程应用现状。对于推动我国纺织复合材料的研究与发展具有重要意义。

(下转第146页)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net