复合材料学报
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA
第17卷 第4期 11月 2000年
Vol 17 No. 4 November 2000

文章编号: 1000-3851(2000)04-0084-04

C/C 复合材料热梯度CVI工艺的数值模拟研究

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

摘 要: TCVI(热梯度CVI)工艺是一种很有潜力的C/C复合材料制备工艺,它可以在较短的时间内制备出密度均匀性较高的C/C复合材料制件。本文根据传热、传质理论及C/C复合材料预制体的结构特点建立了TCVI过程的动力学模型和几何模型,在该模型的基础上利用数值模拟技术对该工艺进行了模拟和分析。模拟结果为TCVI工艺的开发和应用提供了理论依据。

关键词: TCVI; C/C复合材料; 数值模拟
中图分类号: TB332; TP391.77 **文献标识码**: A

NUMERICAL SIMULATION OF THERMAL-GRADIENT CVI PROCESS FOR C/C COMPOSITE

JIANG Kai-yu, LI He-jun, LI Ke-zhi, HOU Xiang-hui
(Institute of C/C Composites, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: TCVI (Thermal-Gradient CVI) process is a very potential process for C/C composite, by which C/C products with well-distributed density can be manufactured in relatively shorter time. In this paper, the dynamic model and geometrical model of the process were established on the basis of theory of heat and mass transfer and structure character of the preform. According to these models, the technology of numerical simulation is applied to simulate and analyze the process. It's indicated by simulation that the preform is densified from interior to exterior during TCVI process so the external pores in the preform will not be sealed too early. The density homogeneity and the speed of deposition can be greatly improved by properly altering the thermal gradient in the preform. The result of simulation can lay the theoretical foundation for the development and application of TCVI process.

Key words: TCVI; C/C composite; numerical simulation

作为一种性能优异的耐高温材料,C/C复合材料在军事、航空航天等领域中有着广阔的应用前景。目前国内外C/C复合材料的制备普遍采用的是等温化学气相渗透(ICVI)工艺。尽管该工艺能避免对纤维和基体的破坏,改善基体的微观组织结构,提高复合材料的性能,但它还存在着很多缺点,如沉积周期过长(沉积一批制件往往需要四、五百个小时[1]),制件密度不均匀,不能用于制备厚壁零件,且沉积过程中制件表面容易结壳,需要不断地采用机械加工手段切削壳层。因而C/C复合材料制件的成本一直居高不下。

热梯度(Thermal-Gradient)CVI(以下简称TCVI)工艺在预制体内外壁造成温度差,改善了前驱体气体在预制体内部的扩散情况,从而大大提高了制件的密度均匀性,缩短了制备周期。利用该工艺还可制备常规ICVI工艺所不能制备的厚壁C/C复合材料件。由于该工艺具有ICVI工艺所无法比拟的优点,它已成为国内外碳基及陶瓷基复合材料工艺研究的热点之一。然而,TCVI工艺对设备的要求较高,各种工艺参数对工艺过程的影响也要比ICVI工艺复杂得多,这都给该工艺的研究和探索带来了很大的困难。数值模拟技术则有助于更好地理解TCVI的工艺过程,预测系统的行为,检验新的设计思想,分析一些由于经济原因或试验条件所限而难

收稿日期: 1999-06-08; **收修改稿日期**: 1999-07-22
基金项目: 国家自然科学基金及国防预研基金项目资助
作者介绍: 姜开宇(1971), 男, 西北工业大学材料科学与工程系博士生, 现研究方向为:C/C复合材料CVI工艺的数值模拟研究。

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

以进行的试验过程。因而数值模拟技术对 CV I 工艺的研究有着重要的意义。国外有很多科学家在从事该项技术的研究, 并能够较好地模拟碳基及陶瓷基复合材料的等温 CV I 工艺过程[1~4]。然而对于很有发展潜力的 TCV I 工艺的数值模拟, 迄今为止尚未见到有关文献报道。本文根据传热传质理论建立了 TCV I 过程的数学模型, 并在该模型的基础上利用数值模拟技术对该工艺进行理论分析。

1 数学模型的建立

1.1 热梯度 CVI 原理

图 1 为 TCV I 原理示意图。为便于研究, 这里选用空心圆柱体形状的纤维预制体为研究对象。该预制体是由 2D 碳布缠绕而成。其内径为 r_1, 外径为 r_2, $r=r_1$ 处温度较高, $r=r_2$ 处温度较低, 从而在预制体内部形成从 r_1 至 r_2 温度由高到低的温度梯度。在 CV I 过程中, 前驱体气体(reaction gas)由 r_2 端向 r_1 端扩散。由于预制体内部温度较高, 因而热解碳在此处纤维表面的沉积速度也较快, 预制体的致密化是由内到外进行的, 这就避免了等温 CV I 中难以解决的外层孔隙过早封闭的问题, 保证了前驱体气体能够充分地向预制体内部扩散, 从而制备出壁厚较大, 密度较高, 密度均匀性较好的 C/C 复合材料制件。

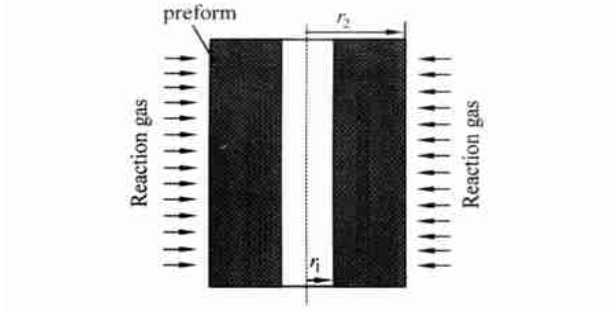

图 1 TCV I 原理示意图

Fig. 1 The schematic diagram of TCV I

由 TCV I 的原理可知, TCV I 过程主要由传质、传热及预制体的致密化三个过程组成。随 TCV I 的进行, 上述三个过程也在同时进行, 并且相互作用, 相互影响。因此根据三个过程的特点, 可建立描述传热传质过程的动力学模型及描述预制体致密化过程的几何模型。

1.2 动力学模型的建立

1.2.1 传质连续方程

在 TCV I 过程中, 气体的流动可忽略不计, 传质的主要方式为前驱体气体的自由扩散。另外在沉积过程中, 沉积炉内的前驱体气体浓度维持不变, 因而传质过程为稳态轴对称扩散过程。根据传质理论[5]及本研究对象的传质特点, 建立连续方程如下:

$$\left(\frac{1}{r}D_{\mathrm{eff}}+\frac{\partial D_{\mathrm{eff}}}{\partial r}\right)\frac{\partial C_{\mathrm{i}}}{\partial r}+D_{\mathrm{eff}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{i}}}{\partial r^2}-K_{\mathrm{s}}\cdot S\cdot C_{\mathrm{i}}=0 \tag{1}$$

边界条件:

$r=r_1$ 时, $\frac{\partial C_{\mathrm{i}}}{\partial r}=0$; $r=r_2$ 时, $C_{\mathrm{i}}=C_0$

式中 D_{eff} 为前驱体气体在预制体内部的有效扩散系数, K_{s} 为热解碳的沉积速率。它们分别由式(2)、(3)确定(本文中各参数及变量含义见附录):

$$D_{\mathrm{eff}}=\frac{\epsilon^2}{K_0\varepsilon_0}\cdot\frac{D_{\mathrm{m}}+D_{\mathrm{k}}}{D_{\mathrm{m}}D_{\mathrm{k}}} \tag{2}$$

$$K_{\mathrm{s}}=A_0\exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \tag{3}$$

1.2.2 传热连续方程

由于气体的流动可忽略不计, 因而热量在预制体内部的传递主要靠热传导方式进行。由传热学理论[6]可知, 图 1 所示研究对象的传热过程为无内热源的轴对称稳态导热过程, 其传热连续方程如下:

$$\left(\frac{1}{r}\lambda+\frac{\partial\lambda}{\partial r}\right)\frac{\partial t}{\partial r}+\lambda\frac{\partial^2 t}{\partial r^2}=0 \tag{4}$$

边界条件:

当 $r=r_1$ 时, $t=t_1$; 当 $r=r_2$ 时, $t=t_2$

对于多孔介质, 导热系数 λ 一般与介质的温度及孔隙率分布有关[7]。对碳纤维及基体碳而言, 其导热系数随温度变化的幅度较小。因此当温度梯度不是很大时, 可以认为导热系数仅与预制体内部的孔隙率 ϵ 有关, 即:

$$\lambda=\epsilon\cdot\lambda_{\mathrm{s}} \tag{5}$$

1.3 几何模型的建立

由于纤维预制体的结构极其复杂, 如何建立一个既能够较好地描述预制体内部孔隙结构的变化, 又符合实际情况的几何模型, 是模拟成功与否的关键。建模时应尽量使几何模型能够与预制体的实际结构相一致。然而过于追求这种一致性, 将导致几何模型的过分复杂化, 给以后的模拟计算带来很大的不便。而且由于变量的增加, 将使迭代过程中产生的累积误差增加, 影响计算精度, 甚至无法得到收敛解。

根据本研究对象的结构特点, 可将其几何抽象

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

成图 2 所示的结构模型。如图 2 所示, 预制体由一层层的圆柱体单元组成, 各单元的厚度相等, 单元上均匀分布着直径相等的圆柱状孔隙。孔隙半径 r_0 取碳布纤维束间的平均距离的 1/2。根据预制体的孔隙

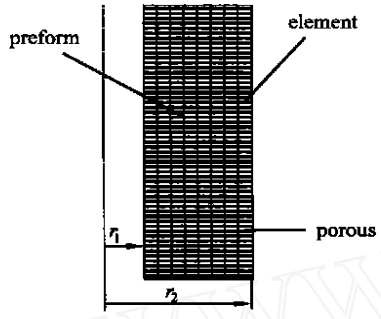

图 2　几何模型示意图

Fig. 2　The sketch map of geometry model

率 ϵ, 由下式可确定单位面积上孔隙的数量 n_0

$$n_0 = \frac{\epsilon}{\pi \cdot r_0^2} \tag{6}$$

随着 CVI 过程的进行, 热解碳不断在各孔隙表面沉积, 孔隙半径不断减小, 从而预制体逐步致密化。假设经过时间 δ 后, 预制体单元中的孔隙半径由 r 变为 r^*, 则根据沉积速率可得出孔隙半径与反应气浓度的关系式

$$r^* = \sqrt{r^2 - \frac{K_s \cdot C_i \cdot S \cdot M_i \cdot \delta}{\pi \cdot n_0 \rho_i}} \tag{7}$$

2　模拟结果分析

传质连续方程与传热连续方程联立, 即可求出预制体内温度场的分布及前驱体气体的浓度分布。由此, 代入所建立的几何模型即可描述预制体的孔隙率变化情况以及预制体增重过程。我们以 Visual Basic 及 Matlab 为编程工具编制了 TCVI 工艺的模拟程序。利用该程序可以模拟预制体的致密化过程, 分析温度梯度等工艺参数对 TCVI 过程的影响。本文中模拟对象的相关参数参见表 1。

表 1　TCVI 模拟所需相关参数

Table 1　Parameters of TCVI

r_1/cm	r_2/cm	r_0/cm	ϵ_0/%	$C_0/10^{-6}$ mol·cm^{-3}
5	15	0.01	55	6.0

2.1　TCVI 的致密化过程

图 3 为不同沉积时间预制体内部孔隙率分布曲线。图中 r 为预制体内某一点到预制体轴心线的垂直距离。曲线表明, 在 TCVI 过程中, 预制体内部(热端)孔隙率减小得较快, 致密化是由内到外逐步进行的, 最终预制体内的所有孔隙均被填充。而 ICVI 过程中, 如图 4 所示, 预制体外层孔隙减小得较快, 致密化是由外到内进行的, 当沉积到一定程度后, 外层孔隙首先封闭, 使得气体无法向预制体内部扩散, 预制体内部的孔隙无法被充分填充, 最终导致制件密度的不均匀。因此采用 TCVI 工艺可制备出密度均匀性较高的 C/C 复合材料制件。

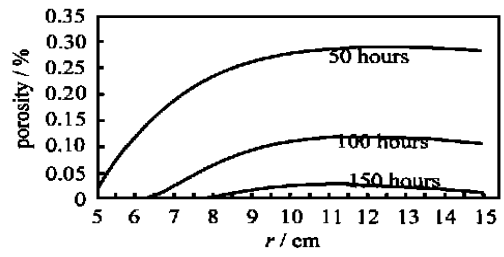

图 3　TCVI 预制体内部孔隙率分布曲线

Fig. 3　Diagram of porosity distribution of TCVI

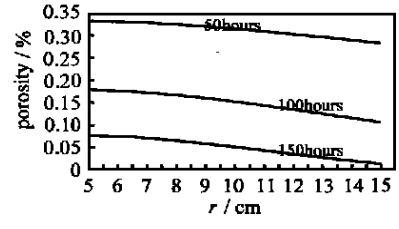

图 4　ICVI 预制体内部孔隙率分布曲线

Fig. 4　Diagram of porosity distribution of ICVI

2.2　热梯度对 CVI 过程的影响

采用 CVI 工艺制备 C/C 复合材料有一个原则, 即"尽量在最短的时间内制备出密度均匀性最好的复合材料制件"。CVI 的工艺参数都是根据这一原则来确定的。在预制体热端温度一定的情况下, 冷端温度的高低对致密化速度起决定性的作用。图 5 为不同温度梯度下预制体的增重曲线。曲线表明, 适当提高冷端的温度, 可加快预制体的致密化过程。然而, 若冷端温度过高, 预制体外层孔隙容易过早封闭, 造成密度不均匀, 也难以制备出密度较高的 C/C 复合材料制件。

图 6 为模拟值与实验值的增重曲线对比图。实验所采用的预制体尺寸同表 1, 预制体热端温度在 900～1100℃之间, 温度梯度为 150℃左右。曲线表明, 模拟结果与实验结果是比较吻合的。这说明利用本文中所建立的数学模型来描述该类预制体的 TCVI 工艺过程是可行的。

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

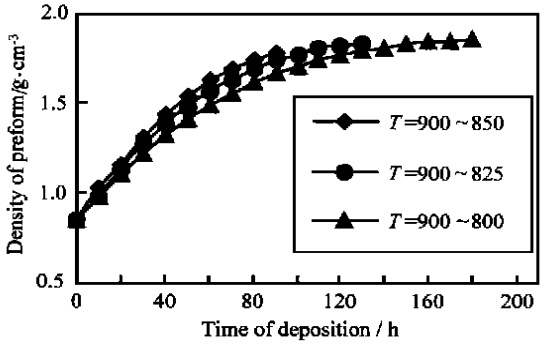

图 5 不同温度梯度下预制体的增重曲线

Fig. 5 Diagram of weight increasing in preform

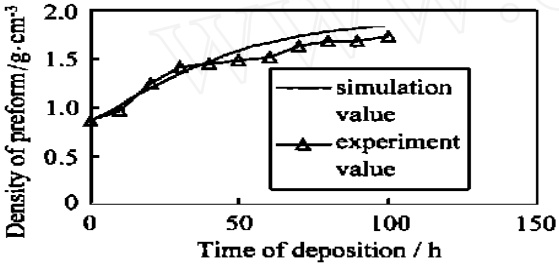

图 6 实验值与模拟值对比曲线

Fig. 6 Comparison diagram of experiment value and simulation value

利用本模拟程序还可以分析前驱体气体浓度、沉积炉内压力、预制体尺寸等参数对 TCV I 过程的影响, 由于篇幅所限, 就不一一加以说明了。

3 结 论

(1) 本文建立的动力学模型和几何模型可以较好地描述 TCV I 工艺过程, 以该模型为基础的数值模拟技术为 TCV I 工艺具体实现打下了理论基础。

(2) 模拟结果表明, 在 TCV I 工艺条件下, 预制体的致密化是由内向外进行的, 从而可以避免 TCV I 工艺中外层孔隙过早封闭的现象, 提高 C/C 复合材料制件的密度均匀性。

(3) 预制体内的温度梯度不但影响制件的密度均匀性, 而且也决定着致密化速度。适当调整预制体的温度梯度, 可以在较短时间内制备出密度均匀性较好的制件。

附录: 符号说明

A_0—Arrhenius 方程系数

C_0—沉积炉内反应气平均浓度(mol/cm^3)

C_i—反应气摩尔浓度(mol/cm^3)

D_{eff}—有效扩散系数(cm^2/s)

D_m—Fick 扩散系数(cm^2/s)

D_k—Knudsen 扩散系数(cm^2/s)

K_s—热解碳沉积速率常数(ml/mol/s)

M_i—热解碳摩尔质量(g/mol)

R—理想气体常数(8.314 J/mol/K)

r—预制体半径

r_0—预制体初始半径孔隙

r_1—预制体内径

r_2—预制体外径

S—单位体积固态沉积表面积(cm^2)

t—预制体温度(℃)

T—沉积温度(K)

ϵ—预制体孔隙率

ϵ_0—预制体初始孔隙率

λ—预制体导热系数

λ_s—热解碳的导热系数

κ_0—孔隙形状参数

ΔE—反应活化能(J)

ρ_i—热解碳密度(g/cm^3)

参考文献:

[1] McAllister P, Wolf E E. Modeling of chemical vapor infiltration of carbon in porous carbon substrates[J]. *Carbon*, 1991, 29(3): 387—396.

[2] Tai Nyan Hwa, Chou Tsu Wei. Modeling of an improved chemical vapor infiltration process for ceramic composites fabrication[J]. *J AM Ceram Soc*, 1990, 73(6): 1489—1498.

[3] Chung Gui Yung, Mc Coy B J. Modeling of chemical vapor infiltration for ceramic composites reinforced with layered, woven fabrics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(4): 746—51.

[4] Lackey W J, Vaidyaraman S. Technique for monitoring densification during chemical vapor infiltration[J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1131—33.

[5] Sher Wood T K. 时钧译. 传质学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 135—146.

[6] 俞佐平. 传热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995. 10—53.

[7] 林瑞泰. 多孔介质传热传质引论[M]. 北京: 科学出版社, 1995. 109—152.

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