

文章编号: 1000-324X(2006)05-1179-06

# C/SiC 复合材料等温化学气相浸渗过程的数值模拟研究

魏 玺, 成来飞, 张立同, 徐永东

(西北工业大学超高温结构复合材料国防科技重点实验室, 西安 710072)

**摘 要:** 根据 C/SiC 复合材料的结构以及等温化学气相浸渗法的工艺特点, 建立了 ICVI 过程中 C 纤维预制体结构变化的多尺度孔隙模型和 C/SiC 复合材料 ICVI 致密化过程的数学模型. 利用该模型对 ICVI 法制备 C/SiC 复合材料进行了数值计算和分析. 模拟结果与实验结果呈现出相同的规律并且两者之间误差较小, 表明本文所建立的模型可以很好地描述 C/SiC 复合材料的 ICVI 致密化过程. 利用该模型计算出 C/SiC 复合材料孔隙率的分布情况以及总体孔隙率在浸渗过程中的演化规律, 对 ICVI 工艺的优化具有一定的指导意义.

**关键词:** C/SiC 复合材料; 等温化学气相浸渗; 数值模拟; 多尺度孔隙模型

**中图分类号:** TB323 **文献标识码:** A

## 1 引言

C 纤维增韧 SiC 复合材料 (C/SiC 复合材料) 不但具有耐高温、低密度、高比模、高比强、抗氧化和抗烧蚀等 SiC 材料的优异性能, 而且克服了陶瓷材料脆性大和可靠性差的致命弱点, 在航空航天和国防领域有着巨大的应用市场, 受到世界各国的高度重视<sup>[1,2]</sup>. 与其他方法相比, 等温化学气相浸渗法 (ICVI 法) 是目前制备 C/SiC 复合材料得到实用并广泛商业化的方法<sup>[3,4]</sup>. 然而 ICVI 法通常采用较低的工艺温度和压力, 致密化速度低, 并且各工艺参数对致密化过程的影响也非常复杂, 这些都使得仅通过实验方法来优化 ICVI 工艺非常困难. 在已有实验研究的基础上, 建立合理的数学模型并利用数值计算技术对 ICVI 过程进行数值模拟, 不但有助于深理解 ICVI 工艺过程和机理, 而且可以缩短工艺参数优化的周期, 因而对 ICVI 工艺过程的研究具有十分重要的指导意义.

目前, 国外对 C、SiC、TiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等为基体的复合材料的 CVI 过程进行了数值模拟, 国内对 C 基复合材料的 CVI 过程进行了数值模拟. 由于陶瓷基复合材料的预制体结构十分复杂, 如何利用数学语言描述制备过程中预制体的结构演变特征一直是 CVI 模拟的难点, 直接影响着数值模拟的精确性. 各国学者在这方面做了大量的研究和尝试, 提出了一些模型, 包括单孔模型<sup>[5,6]</sup>、平行纤维束模型<sup>[7,8]</sup>、孔隙模型<sup>[9]</sup>、随机重叠孔隙模型<sup>[10,11]</sup>、节点-通道模型<sup>[12]</sup>等. 在上述模型中, 绝大多数是针对单一尺度孔隙的致密化过程进行数值模拟, 未能表征出纤维预制体中孔隙的多尺度特性. 然而对于连续纤维编制的预制体来说, 其典型的结构特征是具有多个尺度的孔隙<sup>[13]</sup>, 如对于 2D 叠层纤维预制体来说, 具有纤维束内部的小孔隙 (几微米) 和纤维束之间及纤维束叠层之间的大孔隙 (几十到几百微

收稿日期: 2005-09-02, 收到修改稿日期: 2005-11-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金 (50425208); 国家自然科学基金 (90405015); 长江学者和创新团队发展计划 (教技函 [2005]33)

作者简介: 魏 玺 (1979-), 男, 博士研究生. E-mail: libra\_wei@163.com

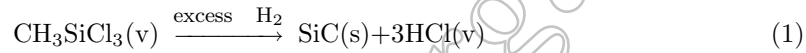
米). 因而, 建立描述上述多个尺度孔隙的模型具有十分现实的重要意义. G.Y.Chung<sup>[14]</sup> 和 V.I.Kulik<sup>[15]</sup> 等人的论文里, 尽管考虑到了两个尺度的孔隙结构, 但是文中的计算结果缺乏实验比较, 因而该模型的预测能力和准确性缺乏验证.

本文在前人的研究基础上, 根据 C 纤维预制体中孔隙结构的多尺度特征, 建立了 ICVI 过程中预制体的孔隙演变模型, 该模型可称为“多尺度孔隙模型”. 本文建立了 C/SiC 复合材料 ICVI 过程的数学模型, 结合“多尺度孔隙模型”, 利用有限差分方法, 运用 MATLAB 语言编程, 实现了 C/SiC 复合材料 ICVI 过程的数值模拟.

## 2 数学模型的建立

ICVI 过程中, 反应气体向 C 纤维预制体内部进行质量传递, 同时其在纤维表面沉积生成 SiC. 用稳态时的传质连续方程表示每一微小时间间隔内的浓度场, 用孔隙率的变化方程描述预制体内部孔隙率的变化, 两个方程耦合求解可得到 ICVI 过程中 C/SiC 复合材料的致密化规律.

本文以三氯甲基硅烷 ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ , 缩写为 MTS) 为反应气体, 以  $\text{H}_2$  为载气, 以 Ar 为稀释气体, 发生反应生成 SiC. MTS 分解的化学反应式为:



建模时须做如下基本假设:

1. 浸渗前, 纤维预制体内部和外部具有相同的孔隙分布;
2. 沉积过程中, 忽略化学反应产生的热量, 纤维预制体内部不存在温度梯度;
3. MTS 的分解反应认为是一级反应并且忽略产物 HCl 对化学反应速率的影响;
4. 所有气体均视为理想气体, 符合理想气体状态方程.

### 2.1 传质连续方程

由于本文所涉及的纤维预制体构件为圆管形构件, 在建立传质连续方程时使用柱坐标. 根据质量守恒定律<sup>[16]</sup>, 建立轴对称传质连续方程为:

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} - D_{\text{eff}} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) + \left( \nu_r \frac{\partial C}{\partial r} + \nu_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \theta} + \nu_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) = -KCS \quad (2)$$

式中,  $C$  为 MTS 的摩尔浓度 ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $\varepsilon$  为孔隙率,  $D_{\text{eff}}$  为 MTS 在预制体内部的有效扩散系数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\nu_r$ 、 $\nu_\theta$ 、 $\nu_z$  分别为沿着  $r$  轴、 $\theta$  轴和  $z$  轴的 MTS 的气体流速 ( $\text{m}/\text{s}$ ),  $K$  为 MTS 发生非均相反应的反应速率常数 ( $\text{m}/\text{s}$ );  $S$  为单位体积内的有效反应面积 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).

通常 ICVI 过程的时间很长, 相对于孔隙结构变化, 传质的稳态过程很快就会达到<sup>[13]</sup>, 因而传质连续方程可视为稳态, 即  $\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} = 0$ . 由于沿预制体厚度方向 ( $r$  轴) 和长度方向 ( $z$  轴) 的传质距离相差很大, 因而沿  $z$  轴方向的扩散通量可以忽略, 并且考虑到传质的对称性认为沿  $\theta$  轴的扩散通量为 0, 即有  $\frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} = \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ . 考虑到预制体对气流的阻碍作用较大, 预制体的渗透率很小, 主体气流中的强制对流可以忽略; 并且由于  $\text{H}_2$  和 Ar 对反应气体 MTS 的稀释作用很大, 由 MTS 发生反应而引起气体总的摩尔浓度的变化也可以忽略, 即由其引起的自然对流也可以忽略<sup>[17]</sup>. 故式 (2) 变为:

$$D_{\text{eff}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = KCS \quad (3)$$

上式即为在 ICVI 过程中 MTS 的传质连续方程. 式 (3) 的边界条件为:

$$\text{在 } r = r_0 \text{ 及 } r = R_0 \text{ 处, } C = C_0 \quad (4)$$

式中,  $r_0$  为圆管形预制体的内径 (m),  $R_0$  为圆管外径 (m).

## 2.2 孔隙率的变化方程

孔隙率的变化率和 MTS 的反应速率成正比:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -q \frac{M_{\text{SiC}}}{\rho_{\text{SiC}}} KCS \quad (5)$$

式中,  $q$  为 MTS 生成 SiC 的化学反应计量数;  $M_{\text{SiC}}$  为 SiC 的摩尔质量 (kg/mol);  $\rho_{\text{SiC}}$  为 SiC 的密度 (kg/m<sup>3</sup>). 上式即为 ICVI 过程中 C/SiC 复合材料局部孔隙率随着浸渗时间的变化方程. 式 (5) 的初始条件为:

$$\text{在 } t = 0 \text{ 时, } \varepsilon = \varepsilon_0 \quad (6)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为浸渗 SiC 基体前预制体具有的初始孔隙率.

## 3 参数的确定

上述方程组中, 参数  $K$  仅为温度的函数, 符合 Arrhenius 关系,  $D_{\text{eff}}$  包括 Fick 扩散系数和 Knudsen 扩散系数, 随着浸渗过程而发生变化. 本文着重说明有效反应面积的确定.

图 1 为 C 纤维预制体的多尺度孔隙结构示意图. 图中纤维束和单丝纤维均为随机分布. 抽象后的模型称为“多尺度孔隙模型”, 该模型将预制体的孔隙视为两个尺度孔隙的组合. 在 ICVI 过程中, 任一微小区域内的有效反应面积为大孔的面积和小孔的面积之和. 由于大孔的面积远小于小孔的面积, 在浸渗初期, 小孔内的浸渗控制着 ICVI 过程. 当单丝纤维间沉积的 SiC 基体的厚度等于小孔隙的特征半径时, 小孔内的浸渗结束, 此时, 尽管纤维束内部依然有孔隙存在, 但是由于气体扩散的通道被堵塞, 该孔隙不再为浸渗提供有效反应面积. 此后, 浸渗仅发生在大孔隙内, 有效反应面积应等于大孔的反应面积.

Sheldon et al<sup>[17]</sup> 将纤维束截面方向上的纤维视为随机分布并利用 Avrami 模型, 得出在 CVI 初始阶段 (即纤维束内沉积的阶段),  $S$  随孔隙率的变化规律:

$$S = 2 \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1 - \varepsilon_0}{r_f}} \left[ 1 - \left( \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \right) \ln \left( \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right) \right]^{1/2} \quad (7)$$

式中,  $r_f$  是纤维的半径 (m).

Starr et al<sup>[12]</sup> 将纤维束间的孔隙视为节点与通道组成的网络结构, 纤维束间孔隙的反应面积通过浸渗网络模型估算. 本文利用 Sheldon 等人提出的模型计算小孔的反应面积, 利用 Starr 等人提出的节点 - 通道模型计算大孔的反应面积, 并设复合材料外层的孔隙率为 4% 时, 浸渗结束.

## 4 结果和讨论

本文中的方程通过有限差分法耦合求解, 计算程序用 MATLAB 软件编写. 在计算过程中, 首先计算某一时刻 MTS 的浓度, 然后计算孔隙的尺寸并更新方程中的计算参数, 接着计算下一时刻的浓度, 如此叠代直到浸渗过程的结束, 最后计算出复合材料的孔隙率. 计算

模型中的相关参数如表 1 所示.

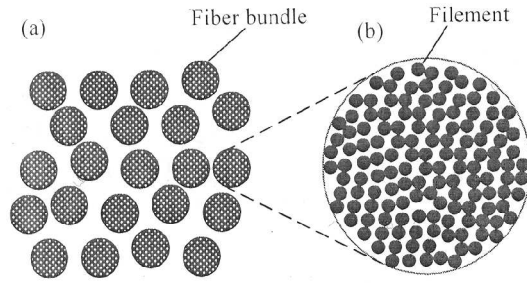


图 1 碳纤维预制体多尺度孔隙模型示意图  
Fig. 1 Sketch diagram of multi-scale porosity model for carbon fiber preform

(a) Randomly positioned bundles; (b) Randomly positioned carbon fiber filament in a fiber bundle

表 1 计算模型的相关参数

Table 1 Parameter values used to illustrate the model

Parameter	Value
$R_0$ , External radius/mm	32
$r_0$ , Inner radius/mm	26
$\varepsilon_0$ , Initial porosity/%	55.6
$P$ , Total pressure/Pa	5000
$F_{H_2}$ , Flow rate of $H_2$ /mL·min <sup>-1</sup>	350
$F_{Ar}$ , Flow rate of Ar/mL·min <sup>-1</sup>	350
$F_{MTS}$ , Flow rate of $H_2$ /mL·min <sup>-1</sup>	35
$T$ , Infiltration temperature/°C	800~1200

#### 4.1 计算结果

图 2 为 1000°C 时孔隙率随浸渗时间的变化图. 从图中可以看出, 在 ICVI 过程中, 沿着预制体的厚度方向, 浸渗的不均匀性始终存在. 在浸渗的初始阶段, 预制体中的孔隙率梯度较小; 随着浸渗时间的延长, 孔隙率梯度略有增大, 在浸渗后期孔隙率梯度基本保持不变. 另外还可以看出, 在浸渗的初期, 孔隙率随浸渗时间变化的很快, 浸渗效率较高, 而在浸渗一定时间以后, 浸渗效率明显降低.

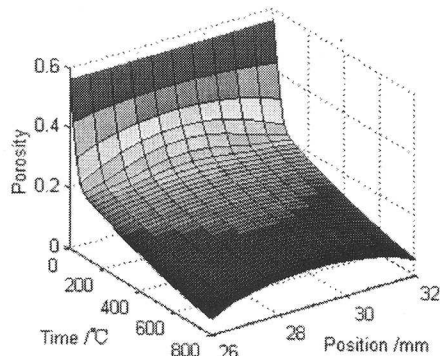


图 2 孔隙率随浸渗时间的变化关系图 (1000°C)  
Fig. 2 Relationships of local porosity with infiltration time at different position (1000°C)

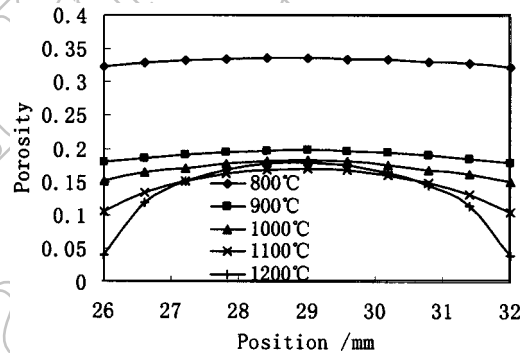


图 3 不同温度下沿厚度方向上的孔隙率分布图 (264h)

Fig. 3 Porosity profiles along the thickness direction at different temperatures for 264h infiltration

图 3 是浸渗 264h 后孔隙率的分布情况. 在 1200°C 时浸渗 264h, 复合材料最外层的孔隙率降为 4%, 在计算模型中, 认为 ICVI 过程结束. 从图 3 可以看出, 随着浸渗温度的升高, 孔隙率梯度越来越大, 材料的不均匀性越来越明显. 在较高的温度下 (如 1200°C), 尽管在复合材料的外层已经达到了临界孔隙率, 但其内部的残留孔隙率还很高; 而在较低温度下 (如 800°C), 复合材料内外部的孔隙率相差较小, 致密度均匀性较好. 从图 4 中可以看出, 随着温度的降低, 浸渗相同时间下, 材料制备的效率越来越低. 综合图 3、4 可知, 在低温下, 可以得到较为致密, 残留气孔较小的复合材料, 但是所用的浸渗时间较长; 而在高温下, 浸渗结束时间较短, 材料内部存在较大的残留孔隙率, 复合材料致密度不高.

## 4.2 实验验证

为了验证模型的准确性, 设计了相应的比较实验. 实验所用纤维为 T300 碳纤维, 由南京玻璃纤维研究设计院编织成二维碳布叠层预制体. 预制体构件的内外径参见表 1, 长度为 180mm. 在沉积完热解碳界面层后, C 纤维预制体的孔隙率为 55.6%, 以此作为浸渗 SiC 基体的初始孔隙率. ICVI 法的工艺条件参见表 1, 其中制备温度为 1000°C. 浸渗过程共进行四次, 每次浸渗时间为 120h.

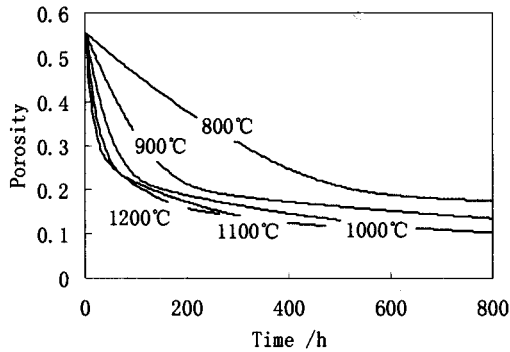


图 4 不同制备温度下孔隙率随浸渗时间的变化关系图

Fig. 4 Evolution of global porosity with infiltration time at different temperatures

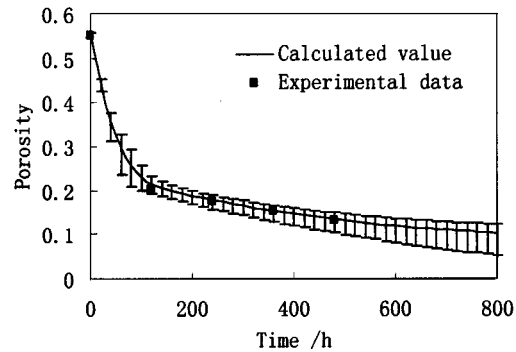


图 5 计算结果与实验结果比较图 (1000°C)

Fig. 5 Comparison of calculated value and experimental data at 1000°C

图 5 为孔隙率的计算值和实验值的比较结果, 其中误差棒的上端和下端分别表示中心和表层孔隙率的计算结果. 图 5 所示, 计算值略小于实验值, 两者之间呈现出相同的变化规律, 说明本文所建立的数学模型很好地描述了 C/SiC 复合材料的 ICVI 过程. 从图中可以看出, 在该制备条件下, 前 60h 孔隙率下降速率较快, 主要是因为 ICVI 初期小孔隙的浸渗占主导地位. 在此后的过程中, 纤维束外部出现结壳现象, 阻止反应气体向小孔内部的扩散, 小孔内的浸渗过程结束并且在纤维束内部形成封闭的残留气孔. 此后, 大孔的浸渗控制这 ICVI 过程, 浸渗效率显著下降, 孔隙率的变化速率大幅降低. 这也可以很好地解释为什么实验结果中第一次浸渗的效率要明显高于后续浸渗的效率, 因为第一次浸渗结束时, 小孔隙已经浸渗完毕, 后续的制备过程只是对大孔隙进行进一步的浸渗.

通过以上分析可知, 利用 ICVI 法制备 C/SiC 复合材料时, 须综合考虑浸渗均匀性和浸渗效率之间的关系, 使得复合材料在满足一定孔隙率分布和致密度的条件下, 尽可能缩短制备时间. 从模拟结果看, 较合理的制备温度为 900~1100°C 之间, 并且可以尝试在不同的制备阶段选择不同的浸渗温度. 如在浸渗初期, 可选择适当较低的浸渗温度, 优化小孔间的浸渗质量, 以提高浸渗均匀性; 在浸渗的后期, 可选择适当较高的浸渗温度, 以提高浸渗效率.

## 5 结论

根据 C 纤维预制体的结构特征, 建立了 ICVI 过程中预制体孔隙演变的“多尺度孔隙模型”, 并根据化学反应动力学和传质学的基本理论, 建立了用于 C/SiC 复合材料 ICVI 过程的数学模型. 实验结果与计算结果呈现出相似的规律, 并且两者的误差较小, 表明本文建

立的数学模型可以很好地描述 C/SiC 复合材料的 ICVI 过程. 模拟结果揭示出 C/SiC 复合材料 ICVI 过程的两个阶段: 初期主要为纤维束内部小孔的浸渗, 由于有效反应面积很大, 沉积效率很高; 后期主要是大孔间的浸渗, 有效反应面积显著下降, 浸渗效率明显降低. 计算结果显示, 在较高温度下, C/SiC 复合材料制备的均匀性较差, 在较低温度下, 复合材料的浸渗效率较低, 较合理的制备温度为 900~1100°C 之间, 可同时满足浸渗均匀性和浸渗效率两者的要求.

## 参考文献

- [1] 张立同, 成来飞, 徐永东. 航空制造工艺, 2003, **1**: 24-32.
- [2] 李成功, 傅恒志, 于 翹, 等. 航空航天材料. 国防工业出版社, 2002. 226-235.
- [3] Naslain R. In: R. Warren, editor. Ceramic Matrix Composites. Glasgow: Blackie, 1992. 199-244.
- [4] Naslain R. *Comp. Sci. & Tech.*, 2004, **64** (2): 155-170.
- [5] Fitzer R, Gadow R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1986, **65** (2): 326-335.
- [6] Middleman S, Heble B, Cheng H C T. *J. Mater. Res.*, 1990, **5** (7): 1544-1548.
- [7] Tai N H, Chou T H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (6): 1489-1498.
- [8] Tai N H, Chou T H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72** (3): 414-420.
- [9] 姜开宇, 李贺军, 李克智. 宇航学报, 1999, **20** (4): 104-107.
- [10] Currier R P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (8): 2274-2280.
- [11] Mcallister P, Wolf E E. *Carbon*, 1991, **29** (3): 387-396.
- [12] Starr T L. *J. Mater. Res.*, 1995, **10** (9): 2360-2366.
- [13] Besmann T M, Sheldon B W, Lowden R A, et al. *Science*, 1991, **253** (6): 1104-1109.
- [14] Chung G Y, McCoy B J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (12): 746-751.
- [15] Kulik V I, Kulik A V, Ramm M S, et al. *J. Cryst. Growth.*, 2004, **266**: 333-339.
- [16] Bird R B, Stewart W E, Lightfoot E N. Transport Phenomena. John Wiley & Sons, 1960.
- [17] Sheldon B W, Besmann T M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (12): 326-332.
- [18] Currier R P, Devlin D J, Morzinski J. *J. Adv. Mater.*, 1996, **27** (4): 13-24.

## Numerical Simulation of Isothermal Chemical Vapor Infiltration Process for Fabrication of C/SiC Composites

WEI Xi, CHENG Lai-Fei, ZHANG Li-Tong, XU Yong-Dong

(National Key Laboratory of Thermostructural Composite Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The multi-scale porosity model depicting infiltration induced changes of carbon fiber preform and the mathematical model depicting ICVI process for fabrication of C/SiC composites were developed. The integrated model was proposed to simulate densification behavior of C/SiC composites. The correspondences of calculation results and the experimental data indicate that the model is reasonable and feasible to characterize ICVI process of C/SiC composites. The calculated results, such as distribution of local porosity, uniformity of densification and evolution of global porosity during infiltration process, lay foundation of further research and optimization of ICVI process for fabrication of C/SiC composites.

**Key words** C/SiC composites; isothermal chemical vapor infiltration; numerical simulation; multi-scale porosity model