

# LTCVI 工艺中的致密化效率研究

## An Investigation on the Densification Efficiency of LTCVI

张守阳<sup>1,2</sup>, 李贺军<sup>2</sup>, 孙 军<sup>1</sup> (1 西安交通大学材料科学与工程学院, 西安 710049;  
2 西北工业大学炭/炭复合材料研究所, 西安 710072)

ZHANG Shou-yang<sup>1</sup>, LI He-jun<sup>2</sup>, SUN Jun<sup>1</sup>

(1 Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2 Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 强制流动热梯度 CVI (FCVI) 技术综合了热梯度 CVI 与等温压力梯度 CVI 的优点, 它的最主要特点是致密化迅速, 周期短, 根据 FCVI 的原理特点, 经进一步改进工艺方法, 提出了限域变温强制流动 CVI (LTCVI) 工艺并申请专利, 本文主要从预制体结构方面研究了 LTCVI 工艺中致密化效率评价方法, 提出了提高致密化效率的基本原则, 并从理论和实验两方面进行解释说明。

**关键词:** 炭/炭复合材料; 化学气相渗透; 致密化效率

**中图分类号:** TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2001) 09-0044-03

**Abstract:** On the basis of isothermal CVI and thermal gradient CVI, Forced Flow Thermal Gradient CVI (FCVI), with the main advantage of rapid densification, was brought forth. In this dissertation, a systematic study on FCVI for the fabrication of carbon/carbon composites has been made via theoretical analysis and experiments. Moreover, an advanced CVI process—Limited thermal gradient CVI (LTCVI) was put forward. In this paper, based on the analysis of preform structure, the evaluating method for densification efficiency of LTCVI was introduced and was investigated, moreover, a principle was concluded to improve the efficiency of LTCVI, this principle also can be applied in other CVI process.

**Key words:** carbon/carbon composites; chemical vapor infiltration; efficiency of densification

综合分析了 ICVI、热梯度 CVI、FCVI 致密化过程的工艺特点与实质, 我们首次提出了一种新的 C/C 复合材料快速致密化技术—LTCVI (limited temperature forced-flow chemical vapor infiltration) 工艺<sup>[1]</sup>。该工艺是以 FCVI 工艺为基础, 加入了致密化进程控制手段。一般要求预制体内自上而下逐层沉积, 气体首先在预制体上表面沉积, 使上表面附近首先致密化, 再调节工艺参数, 使沉积表面逐渐向下移动, 实现预制体自上而下的逐层致密化, 最终制得的 C/C 复合材料具有比较均匀的密度。

## 1 实验方法

- (1) 设备: 自制 LTCVI 炉。
- (2) 沉积气体: 丙烯。
- (3) 载气: 高纯氮气。
- (4) 预制体准备:

原料: 1K、3K 碳布, 吉林炭素厂。

预制体制备: 将 1K 或 3K 碳布叠层穿刺做成纤维

维预制体。

## 2 实验结果与讨论

从预制体的几何因素方面分析, 影响致密化效率的因素主要有: 预制体的绝对密度 (或孔隙率)、预制体内的密度分布 (或孔隙分布)。如果单纯考虑预制体的初始密度, 应该是初始密度越高则致密化周期越短, 但是在实际中还要同时考虑预制体内的密度分布情况, 在同一表观密度的前提下, 预制体内不同的密度分布也使得致密化效率不同。如果初始密度高而分布不合理, 就会导致致密化所能达到的最终密度较低, 在 LTCVI 工艺中, 虽然加入了进程控制手段, 但进程控制并不是等效于预制体内的致密化完全按照逐层进行 (即在上层沉积的时候下层完全不发生热解反应)。在预制体中的温度梯度远达不到能使主沉积区沉积速率较高而使其它区域根本不发生沉积, 只能尽量增大沉积区域内的致密化速率减小其他区域内的致密化速率, 为了保证致密化后期的气体传输顺

利, 一般要求在致密化过程中使预制体内的密度分布符合一定规律。图 1 为不同的初始密度下沉积的 3 种预制体的密度变化曲线, 1<sup>#</sup> 与 2<sup>#</sup> 件为加入热解炭填充后的预制体, 在加入热解炭填充的预制体中, 1<sup>#</sup> 的预制体的初始密度最高, 但是实验结果显示: 初始密度最高的预制体致密化效率并非最高, 如前所述, 当预制体致密化效率达到最高的时候, 预制体致密化过程中每一种密度下对应的密度分布必须符合一定规律, 如果初始密度过高, 则相当于在致密化过程已经进行了一段时间后, 预制体已经达到了一定的表观密度, 预制体的密度分布必须符合一定规律才能确保致密化效率最高, 显然, 在图 1 中 1<sup>#</sup> 预制体的表观密度下均匀分布不能获得最高致密化效率, 由于其密度过高, 限制了气体传质, 降低了致密化潜力, 使致密化效率低于较低初始密度的 2<sup>#</sup> 件。对比加入填充剂与不加填充剂的预制体的致密化效率, 在图 2 中所有加入填充剂的预制体的致密化总效率高于未加填充剂的纯二维碳纤维预制体, 主要是因为加入填充剂可以使得纤维预制体的束间孔隙实现预填充, 减小束间孔隙, 在预制体整体孔隙率分布均匀的前提下, 进一步从更微观的尺度上提高了预制体的微观孔隙分布均匀性, 预制体内的孔隙分布更加均匀, 避免出现常见的束间填充不足而使最终制得的 C/C 复合材料中的束间孔隙含量过大, 图中所有加入填充剂的预制体的致密化效率均高于未填充的预制体的致密化效率。

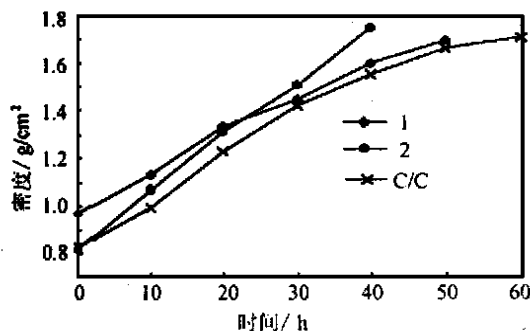


图 1 不同初始密度的预制体的密度变化规律

Fig.1 Variation of density of C/C with time of densification of preforms with different initial density

对于碳布叠层预制体, 孔隙分布的均匀性与所定义的孔隙尺度大小有关, 当忽略束内沉积而以束间间隙为孔隙单元分析对象时, 可以近似将孔隙分布看作均匀分布, 未封闭的孔隙为开孔孔隙, 已封闭的孔隙为闭孔孔隙, 从孔隙率的变化来说, 致密化过程是开孔孔隙率的减小过程, 设纤维体积分数  $V_f$ , 热解炭的体积为  $V_p$ , 密度为  $\rho$ , 预制体表观密度为  $W$ , 预制体总孔隙率  $W$  为:

$$W = 1 - \frac{V_f V_p}{V} - \frac{V_p}{V} \quad (1)$$

设开孔孔隙率为  $\xi$ , 闭孔孔隙率为  $\delta$ , 则有:

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d\xi}{dt} + \frac{d\delta}{dt} = - \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \quad (2)$$

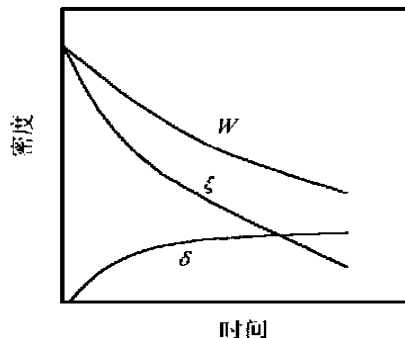


图 2 ICVI 工艺中预制体内的孔隙变化趋势示意图

Fig.2 Variation of porosity of preform with time of densification in ICVI

不论何种 CVI 工艺, 致密化的过程总是伴随着开孔孔隙率的减小、闭孔孔隙率的增大、总孔隙率的减小<sup>[2]</sup>, 在 ICVI 工艺中, 开孔孔隙率、闭孔孔隙率、总孔隙率的变化可以用图 2 定性描述<sup>[3]</sup>, LTCVI 工艺中的开孔孔隙率、闭孔孔隙率、总孔隙率随时间的变化规律, 如图 3, ICVI 工艺中开孔孔隙率的减小速率

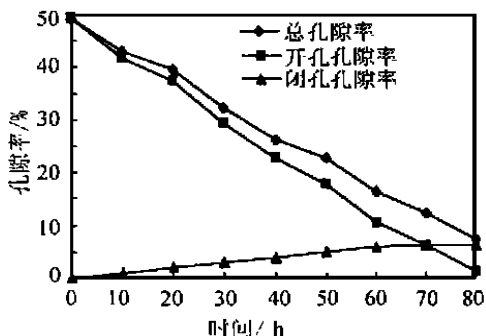


图 3 LTCVI 工艺中孔隙率变化规律

Fig.3 Various porosity versus time for densification process in LTCVI

随致密化速率的增加而减小, 在 LTCVI 工艺中, 当工艺条件适当的时候, 开孔孔隙率与闭孔孔隙率的变化速率基本保持恒定, 在致密化过程中, 若预制体上表面温度固定不变、气体流量及浓度固定不变, 则某时刻预制体内的沉积速率就取决于温度梯度了, 减小温度梯度能增大沉积速率, 但是试验证明减小温度梯度使  $\frac{d\xi}{dt}$  的增加量小于  $\frac{d\delta}{dt}$  的增加量, 导致大量闭孔的产生, 使后续的致密化效率降低, 在 ICVI 工艺中温度梯度为 0, 因此导致出现图 2 的变化趋势<sup>[4]</sup>, 使得致密化后期的致密化效率较低, 但在 LTCVI 工艺中, 由

于温度梯度可以调整,当条件控制合适的时候就可以出现图3所示的孔隙率变化趋势,实际上,实验证明这种孔隙变化趋势所获得的致密化效率最高。一个高效的CVI工艺应尽可能使  $\frac{d}{dt}$  增大、 $\frac{d}{dt}$  减小。

在致密化过程中,当预制体上表面温度及气体流量固定的时候,某时刻预制体内的沉积速率是一定的,如果密度增加速率过快,造成闭孔孔隙体积最大值增大,一旦闭孔孔隙的最大值高于最终密度所要求的值的时候,将导致最终密度难以达到或后续致密化效率大幅度降低。在工艺试验过程中发现:最初的20h的沉积所形成的密度分布将决定整个预制体的致密化效率和最终所能达到的最大密度。若经过最初的20h的沉积后,预制体内密度分布不合理,则无论后期采用何种方法,都不可能得到理想的致密化效率和最终密度,即使达到较高的密度也只能以牺牲致密化效率为代价。

### 3 结论

(1) 采用LTCVI工艺可以获得较高的致密化效率,但是在LTCVI工艺中也不可避免地会因为形成闭孔孔隙而影响致密化效率。

(2) 对于不同的最终密度要求,评价致密化效率的方法不同,要获得最高的致密化效率就必须使预制体在每一时刻具有合理的密度分布。

(3) 加入填充剂减小纤维束内孔隙可以提高预制体的致密化效率,但是并非初始密度越高致密化效率就越高,在初始孔隙率分布均匀的前提下,最高致密化效率所对应的初始密度有一最佳值。

#### 参考文献

- [1] 侯向辉. C/C 复合材料快速 CVI 致密化技术及模拟研究[D]. 西安:西北工业大学, 1998.
- [2] S M Gupte, J A Tsamopoulos. Densification of Porous Materials by Chemical Vapor Infiltration[J]. J Electrochem Soc, 1989, 136 (2): 986—995.
- [3] Marinkovic S, Dimitrijevic S. Carbon/Carbon Composites Prepared by Chemical Vapor Deposition [J]. Carbon, 1985, 23 (6): 691—699.
- [4] Stratis V Sotirchos. Dynamic Modeling of Chemical Vapor Infiltration [J]. AIChE Journal, 1991, 37 (9): 112—119.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59882004); 国防预研基金资助项目 (99J12. 5. 2, HK0311)

收稿日期: 2001-03-28

作者简介: 张守阳 (1971-), 男, 现为西安交通大学材料科学与工程学院博士后, 主要从事 C/C 复合材料的 CVI 制备工艺研究, 联系地址: 西安交通大学材料科学与工程学院 (710049)

\* \* \* \* \*

(上接第43页)

- LDEF Materials Special Investigation Group. NASA N92—24807.
- [14] Bourassa R J, Gillis J R, Rousslang K W. Atomic Oxygen and Ultraviolet Radiation Mission Total Exposures for LDEF Experiments. NASA N92—24808.
- [15] Tennyson R C, Mabson G E, Morison W D and Kleiman J. Preliminary Results From The LDEF/UTIAS Composite Materials Experiment. NASA N92—24837.
- [16] Felbeck D K. High-Toughness Graphite/Epoxy Composite Material Experiment. NASA N92—24841.
- [17] Slemph Wayne S, Young Philip R and Witte William G. Effects of LDEF Flight Exposure on Selected Polymer Matrix Resin Composite Materials. NASA N92—24842.
- [18] Heinrich JABS. Effect of Space Exposure of Some Epoxy Matrix Composites on Their Thermal Expansion and Mechanical Property. NASA N92—24844.
- [19] Tennyson R C and Matthews R. Thermal-Vacuum Response of Polymer Matrix Composites in Space. NASA N94—31033.
- [20] Jang Bor Z, Bianchi J, Liu Y M and Chang C P. Space Environmental Effects on Polymer Composites: Research Needs and Opportunities. NASA N94—31035.
- [21] George Pete E. Low-Earth Effects on Organic Composite Materials Flown on LDEF. NASA N94—31036.
- [22] Grammer Holly I and Wightman James p. Surface Characterization of LDEF Carbon Fiber/Polymer Matrix Composites. NASA N95—23900.
- [23] Harry Dursch and Pete George. Organic Matrix Composite Protective Coatings for Space Applications. NASA N95—23914.
- [24] Startsev Oleg V. Structure and Properties of Polymeric Composite Materials During 1501 Days Outer Space Exposure at "Salyut-7" Orbital Station. NASA N95—23915.
- [25] , , 1982, 78—82.

收稿日期: 2001-04-02;

作者简介: 姜利祥 (1971-) 男, 博士研究生, 联系地址: 哈尔滨工业大学 432 信箱 (150006)

#### 欢迎订阅 《热加工工艺》杂志

《热加工工艺》双月刊, 1972 年创刊, 国内外公开发行, 本刊集铸造、压力加工、焊接、金属材料及热处理等热加工技术与信息为一体, 面向科研生产第一线, 信息量大, 综合性强。读者对象为铸造、锻压、焊接、金属热处理及理化检测行业的管理干部、技术人员和高校师生。本刊为大 16 开本, 国内定价为 8 元/本, 全年 48 元。各地邮局均可订阅, 邮发代号 52—49, 错过订阅机会者, 也可随时到本刊编辑部订阅, 免收邮寄费。编辑部地址: 陕西兴平 44 号信箱 邮编: 713102