

# 工艺参数对炭/炭人工骨骼 RPM-CVI 复合成形效果的影响

Influence of Technical Parameter on the Effect of RPM-CVI Technology for Carbon/Carbon Artificial Bone

姜开宇, 段旭明, 王敏杰

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 大连 116024)

JIANG Kai-yu, DUAN Xu-ming, WANG Min-jie

(Key Laboratory for Dalian University of Technology Precision & Non-traditional Machining of Ministry of Education, Dalian 116024, China)

**摘要:** 作为骨替代材料, 炭/炭复合材料具有其它材料无法比拟的优异性能, 但采用传统的制备工艺很难得到形状复杂的人工骨骼。为了解决这一瓶颈问题, 本研究提出一种新的复合材料制备技术——RPM-CVI 复合成形技术。该技术将快速原型制造技术与化学气相渗透技术有机地结合起来, 可以在较短的周期内制备出形状复杂的炭/炭复合材料人工骨骼。理论分析和实验研究的结果表明, 预制体的孔隙结构、纤维的体积分数、树脂在模具内的流动方向、反应温度、反应气的浓度等参数对RPM-CVI工艺的成形及致密化效果有着重要影响。合理地选择工艺参数, 可以提高成形效果, 缩短致密化周期。

**关键词:** 炭/炭复合材料; 人工骨骼; CVI

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2004)06-0012-04

**Abstract:** Though carbon/carbon composite has excellent biologic capability, it is very difficult to be made into artificial bone that has complex shape using traditional technics. To solve this problem, a new forming technology, RPM-CVI technology, is brought forward. This technology combines rapid prototyping manufacture technology with chemical vapor infiltration technology. Artificial bone can be fabricated in shorter period. Theoretically analyze and experiments indicated that the parameters, such as porosity of the perform, volume fraction of fibers, flowing direction of resin, reaction temperature and concentration of reaction gas, have important influence on the forming and densification effect of RPM-CVI process. It can enhance forming effect and shorten densification period.

**Key words:** carbon/carbon composites; artificial bone; CVI

国内外对生物炭/炭复合材料的研究表明, 炭/炭复合材料作为生物材料, 尤其在用作骨修复与替代材料时, 与金属材料及磷酸钙等生物陶瓷材料相比主要具有以下优点: (1) 强度高、密度低、耐疲劳, 并具有较好的韧性, 还可以通过调整纤维含量、取向和铺层顺序, 改变其性能以满足特定的力学要求; (2) 在生物体内化学稳定性好, 不会像医用金属材料由于生理环境的腐蚀而造成金属离子向周围组织扩散, 以及引起材料自身性质的退变; (3) 具有良好的生物组织相容性与生物力学相容性, 骨皮层组织对其适应性强, 并可诱发骨组织生长; (4) 与骨的弹性模量十分接近, 可减弱假体应力遮挡作用引起的骨吸收等并发症<sup>[1, 2]</sup>。

目前国内外关于生物炭/炭复合材料的研究主要

着眼于其生物特性方面, 试样均采用传统的化学气相渗透(CVI)或液相浸渍等成形方法来制备。由于二维、三维碳纤维编织物的尺寸稳定性很差, 沉积后的炭/炭复合材料硬度较高, 基体脆性较大, 碳纤维纵横交错, 给二次加工带来很大的困难。因而采用这些方法很难制备出形状复杂的炭/炭制件, 且制备周期较长, 成本高<sup>[3]</sup>。而齿根、骨骼等人体器官形状比较复杂, 不同人体及人体各部位骨骼的形状、规格也都各不相同, 它们对力学性能也有不同的要求, 并且由于生命科学的特殊性, 对制备周期的要求也比较苛刻。这使得成形技术成为制约生物炭/炭复合材料由研究走向应用的瓶颈。该瓶颈使国内外生物炭/炭复合材料的研究一直局限于实验室中的理论研究。如何在保证制品性能不下降的前提下, 在较短的时间内制备出形状

复杂的生物器件，是生物炭/炭复合材料能够得以发展和应用所亟待解决的问题。为解决这一问题，本研究将先进制造领域中的快速原型技术与目前应用最广泛的炭/炭复合材料化学气相渗透制备技术相结合，提出适合生物炭/炭复合材料特点的 RPM-CVI 复合成形技术，在较短的周期内制备出具有复杂形状的生物与力学相容性俱佳的生物炭/炭复合材料器件，为生物材料的发展和应用打下基础。

### 1 炭/炭人工骨骼的 RPM-CVI 复合成形技术

快速原型制造技术 (RPM) 是 20 世纪 90 年代发展起来的现代制造技术，该技术基于离散/堆积原理，根据计算机构建的零件三维数字模型的几何信息，控制多维系统，通过激光束或其它方法将材料逐层堆积，可以快速制出产品原型或相应的成形模具，缩短产品生产研制周期<sup>[4]</sup>。与树脂、沥青的浸渍、炭化工艺相比，CVI 致密化技术能赋予 C/C 复合材料更好的综合性能，是目前国内外制备高性能 C/C 复合材料主要的技术手段。C/C 复合材料的化学气相渗透工艺 (CVI) 是将具有特定形状的碳纤维预制体置于沉积炉中，气态的碳氢化合物通过扩散、流动等方式进入预制体内部，在一定温度下由于热激活而发生热解反应，生成热解炭并以涂层的形式沉积于纤维丝表面；随着沉积的继续进行，纤维表面的热解炭涂层越来越厚，纤维间的空隙越来越小，最终各涂层相互重叠，成为材料内的连续相，即炭基体。CVI 工艺是化学气相沉积 (CVD) 的一种特殊形式，其本质是气-固表面多相化学反应<sup>[3]</sup>。

RPM-CVI 复合成形技术融合了快速原型制造、液相浸渍及化学气相渗透等多项技术，并发挥各自在材料制备中的优势。其基本思想为：采用快速原型技术制造人工骨骼模具，利用树脂在模具内将碳纤维固化定型，炭化后利用 CVI 技术进一步致密化以达到所需密度及力学性能。具体工艺流程如图 1 所示。

RPM-CVI 技术成形效果的好坏，关键取决于两个方面：(1) 前驱体树脂能否在模具内充分浸润碳纤维；(2) 反应气能否渗透到人工骨骼预制体内部，从而使得分解出的热解炭充分填充预制体内部的孔隙。

### 2 树脂浸透性能对成形过程的影响

人工骨骼的形状比较复杂，为了便于成形和脱模，采用硅橡胶翻制人工骨预制体的成形模具。由于硅橡胶具有一定的弹性，为保证预制体形状的稳定，在浸渍成形时不能施加很大的压力，这给碳纤维的浸渍带来很大的困难。为了解决这一问题，根据浸渍理论，通过调整其它工艺参数，对碳纤维在常压下的浸

渍性能进行了实验研究。

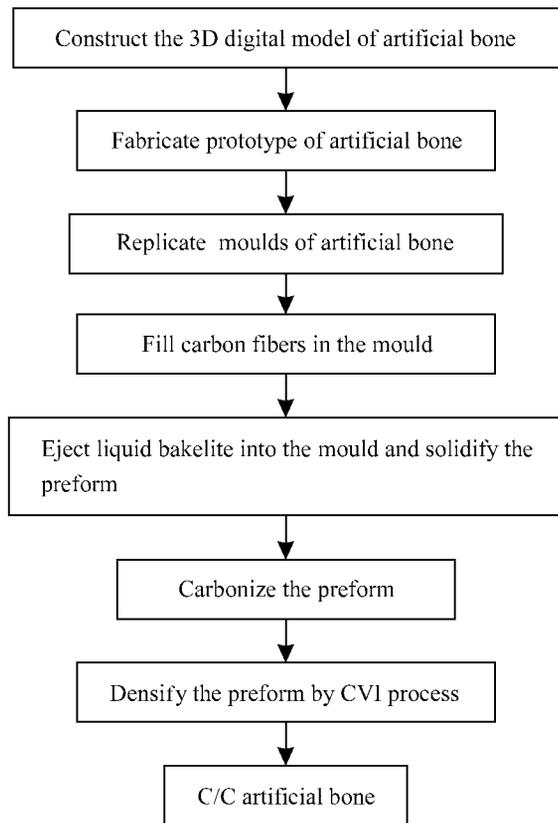


图1 RPM-CVI 工艺流程图  
Fig.1 Flowing chart of RPM-CVI

### 2.1 树脂浸渍纤维的数学模型

液态树脂浸渍碳纤维，可以视为液体通过多孔介质的流动。假设流体为均质、不可压缩的牛顿流体，碳纤维预制体均质且不可压缩。由 Darcy 定律可得液体通过多孔结构流动的浸渍速率  $u$ ：

$$u = - \frac{K}{\eta} \frac{dP}{dz} \tag{1}$$

式中： $u$  为流体的浸渍速度； $K$  为流体对碳纤维的渗透率； $\eta$  为流体粘度； $dP/dz$  为  $z$  方向的压力降。

一般而言，压力  $P$  由两部分组成：施加在液体上的外力  $P_m$  和毛细压力  $P_c$ ，即： $P = P_m + P_c$

$$P_c = \gamma (2v_f \cos \theta / r_f + A_m) (1 - v_f) \tag{2}$$

式中： $\gamma$  为液体的表面张力； $v_f$  为纤维的体积分数； $\theta$  为纤维与流体的接触角； $r_f$  为纤维直径； $A_m$  为复合材料中液体的表面积。

对 (1) 式积分可得浸渍时间  $t_{imp}$  为：

$$t_{imp} = \frac{1}{2} \frac{z^2}{K(P_m + P_c)} \tag{3}$$

式中：渗透率  $K$  是与纤维体积分数及熔体的流动方向有关的函数。 $K$  值与预制体纤维的体积分数成反比。

Springer 等人的研究表明, 在熔体浸润纤维的过程中, 熔体沿纤维方向的流动速率大约是垂直于纤维方向流动速率的两倍<sup>[6]</sup>。即:

$$t_{\text{imp1}} = 2t_{\text{imp2}}$$

式中:  $t_{\text{imp1}}$  为树脂沿纤维方向浸渍的时间;  $t_{\text{imp2}}$  为树脂垂直于纤维方向浸渍的时间。根据上述树脂浸渍纤维的理论及数学模型可知: 树脂对纤维的浸透性能主要取决于树脂粘度、树脂在预制体内的流动方向、预制体的尺寸、作用于树脂上的压力及纤维的体积分数等因素。

## 2.2 人工骨预制体的浸渍成形

图2为酚醛树脂浸渍碳纤维预制体的实验照片, 预制体由吉林炭素厂生产的2D平纹炭布层叠后采用3K碳纤维穿刺制得, 酚醛树脂为天津树脂厂生产的213<sup>#</sup>酚醛树脂。试样的厚度均为15mm。图2a为由20层3K炭布构成的试样被树脂沿垂直于纤维方向浸渍后的横截面照片, 从照片中可以看出试样中下部的纤维基本没有被树脂浸透; 图2b为同类试样, 由上、下两个方向同时浸渍后的横截面照片, 可以看出浸渍效果要好于图2a中试样, 但中间仍有部分纤维没有浸透; 图2c为由30层1K炭布构成的预制体经酚醛树脂常压浸渍后的试样横截面照片, 照片表明碳纤维被完全浸透。实验表明树脂在沿着纤维方向的浸渍效果要好于垂直于纤维方向的浸渍效果。另外碳纤维的宏观和细观结构也对浸渍效果有很大的影响。3K炭布的纤维束比较粗(每根纤维束由约3000根碳纤维构成), 其孔隙结构以束内的细观孔隙为主, 浸渍的主要

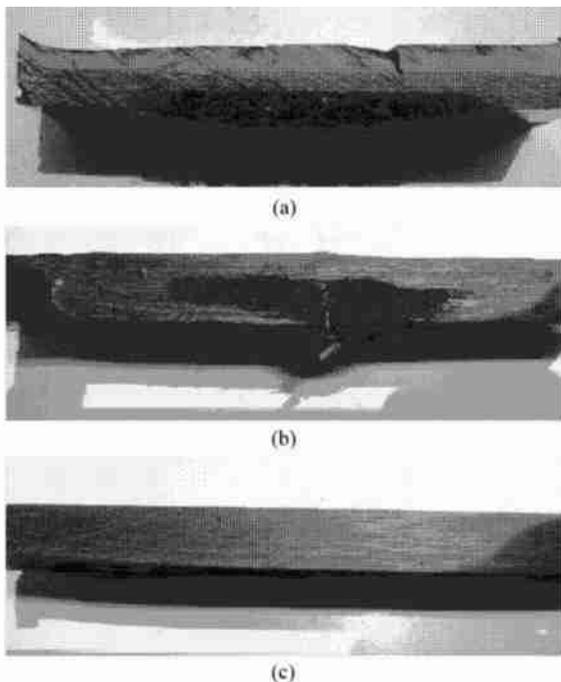


图2 预制体浸润试验效果

Fig.2 Result of impregnating experiment

驱动力为毛细作用力, 树脂主要靠毛细作用来充填纤维束间的孔隙, 浸透时间较长。随着浸渍时间的增加, 树脂由于交联反应的作用粘度逐渐增加, 树脂流动的阻力加大, 从而导致部分纤维不能被浸透。而1K炭布的纤维束比较细(每根纤维束由约1000根碳纤维构成), 其孔隙结构以束间的宏观孔隙为主, 树脂通过自由流动就可以在较短时间内充填孔隙, 所以浸渍效果比较好。

实验结果表明, 在不增大流体压力的前提下, 通过改善预制体的孔隙结构, 合理控制树脂在预制体内的流动方向, 同时调整固化剂的比例来降低酚醛树脂的固化速度等手段, 可以得到浸渍效果比较好的人工骨骼预制体。图3为通过常压浸渍得到的人工骨预制体及其硅橡胶成形模具。

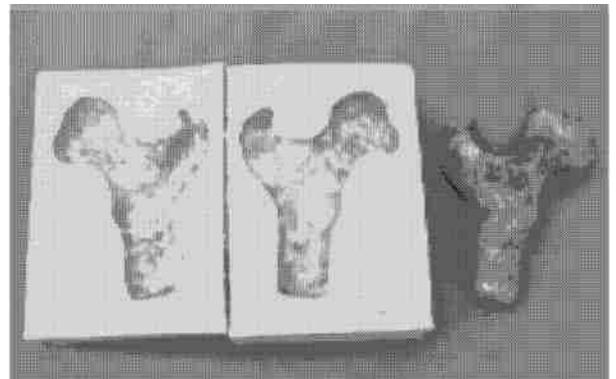


图3 人工骨预制体及成形模具

Fig.3 The preform of artificial bone and the mold

## 3 CVI 工艺参数对成形过程的影响

酚醛树脂浸渍后的人工骨骼预制体在炭化过程中释放的气体会在预制体内部形成大量的孔隙。为了在对人工骨骼进行致密化处理的同时保持人工骨骼的外形及尺寸的稳定性, 本研究采用化学气相渗透(CVI)技术来实现预制体的致密化。其原理为: 在高温、真空环境下向预制体内部输送丙烯与氮气的混合气, 丙烯在高温下分解后产生的热解炭会沉积在孔隙的表面使孔隙尺寸不断减小, 从而使预制体的密度提高。该过程可以看作是伴随有化学反应的稳态扩散过程, 它可以由下面的传质连续方程来表示<sup>[7]</sup>:

$$D_{\text{eff}} = \frac{2C_i}{x^2} = K_s C_s S \quad (4)$$

式中:  $C_i$  为丙烯浓度;  $D_{\text{eff}}$  为气体在预制体内的有效扩散系数, 它是一个与温度、预制体孔隙率等参数有关的函数;  $K_s$  为沉积速率系数, 该系数也是与沉积温度有关的函数;  $S$  为沉积表面积。由此可知, 沉积温度、反应气浓度、预制体的孔隙率等参数是影响 CVI

过程与效果的主要因素。由于预制体的孔隙率往往是确定的,因此,采用 CVI 技术对人工骨骼进行致密化处理关键是控制沉积温度和反应气的浓度。

为分析温度对 CVI 过程的影响,本研究将其它工艺参数固定,沉积温度分别取 850 和 950,在真空炉内对所制得的预制体试样进行化学气相渗透实验。实验过程中每沉积 50h 即停炉取样测其密度。当试样外层孔隙完全封闭时即停止渗透。图 4 为实验过程中测得的预制体增重曲线。由图可见,在致密化初期,950 时的曲线斜率要高于 850 的曲线斜率,这表明在致密化初期,沉积温度越高,预制体的致密化速率就越大。然而,在较高的沉积温度下,最终所制得的预制体的密度为  $1.69\text{g}/\text{cm}^3$ ,低于在 850 温度下的  $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 。这是由于在 CVI 过程中,预制体的致密化是由外到内进行的,因此沉积温度越高,预制体外层孔隙封闭得越快,到 CVI 的后期,反应气很难向预制体内部渗透,预制体得不到充分的致密化,导致制件最终密度较低。而在沉积温度较低的情况下,预制体外层孔隙封闭得较慢,反应气向预制体内部扩散时受到的阻碍较少,预制体可以被较为充分地致密化,从而可以达到比较好的致密化效果。

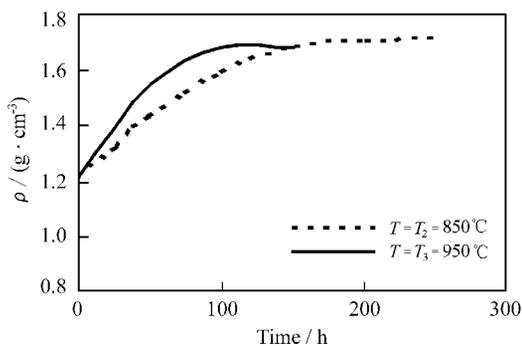


图 4 不同温度下预制体增重曲线

Fig. 4 The relationship between density and depositing time at different temperature

图 5 为温度不变,丙烯与氮气的比例分别取  $C_0 = 1.2$ ,  $C_1 = 1.5$  时测得的预制体增重曲线。曲线表明,丙烯浓度为  $C_1$  时致密化 150h 后预制体的密度达到  $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ 。而丙烯浓度为  $C_0$  的情况下,预制体的密度达到  $1.72\text{g}/\text{cm}^3$  以上需经过 250h 的致密化处理。因此在采用等温 CVI 工艺制备 C/C 复合材料制件时,可以采用提高反应气浓度的方法来提高沉积效率,缩短制备周期。然而反应气浓度也不是越高越好。反应气浓度过高,沉积过程中容易在预制体表面形成结壳,使致密化无法进行,另外还会产生大量的炭黑,影响制件的组织性能。

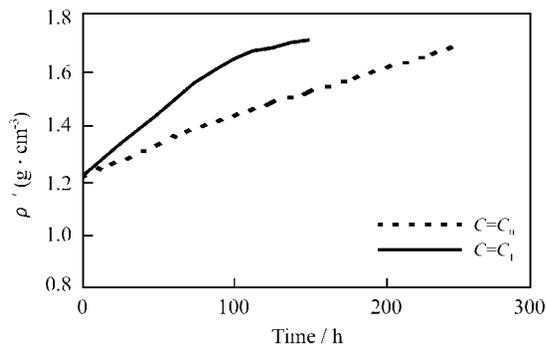


图 5 不同反应气浓度预制体增重曲线

Fig. 5 Relationship of density and deposition time at different concentration

在不同工艺参数下的 CVI 致密化实验表明,沉积温度和反应气的浓度对人工骨骼预制体的致密化效果有着重要影响。降低沉积温度可以避免预制体外层孔隙过早封闭,有利于前驱体气体充分向预制体内部渗透,提高人工骨骼的最终密度。但沉积温度的降低也将使热解炭的沉积速率降低,使反致密化周期增加。而提高反应气的浓度则可以提高预制体的致密化速度。因此,为了能够在较短的时间内使炭/炭人工骨骼得到比较充分的致密化,应合理地选择沉积温度与反应气浓度。

## 4 结论

(1) 为保证人工骨骼的形状和尺寸的稳定性,预制体的浸渍成形必须在常压下进行。

(2) 在不增大流体压力的前提下,通过改善预制体的孔隙结构,合理控制树脂在预制体内的流动方向,同时调整固化剂的比例来降低酚醛树脂的固化速度等手段,可以得到浸渍效果比较好的人工骨骼预制体。

(3) 预制体的致密化效果与沉积温度和反应气的浓度有直接关系。降低沉积温度,提高反应气的浓度,可以缩短预制体的致密化周期,提高预制体的最终密度。

(4) 采用 RPM-CVI 成形技术,可以有效地解决炭/炭复合材料难以成形的问题,合理的选取工艺参数,可以在较短的时间内制备出密度较高的炭/炭复合材料人工骨骼。

## 参考文献

- [1] SCHMIDT R, DONALD L. Unique applications of carbon-carbon composite materials (Part two) [J]. SAMPE Journal, 1999, 35 (4): 11-17.
- [2] CHLOPEK J. The microstructure of carbon-carbon composites

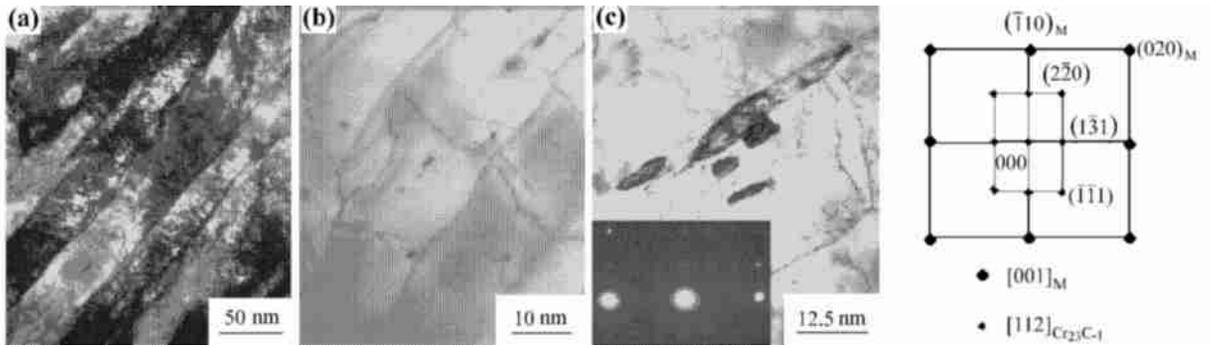


图 6 不同时效温度微观组织

(a) 350 时效板条马氏体; (b) 550 时效析出相; (c) 650 时效 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>; (d) 标定

Fig. 6 Microstructure of different aging temperature

(a) the lath martensite of aged at 350 ; (b) carbides precipitated from the matrix aged at 550 ; (c) Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> precipitated from the matrix aged at 650 ; (d) indexed diffraction pattern

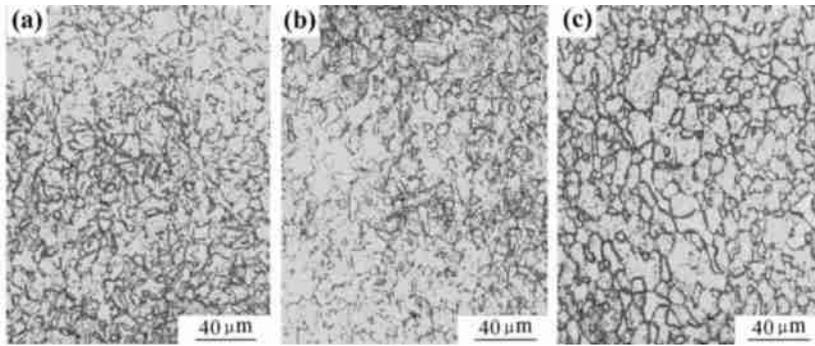


图 7 时效温度对显微组织的影响

Fig. 7 Effect of aging temperature on optical microstructure (a) 250 ; (b) 450 ; (c) 650

(2) 经调整处理从基体中析出碳化物, 控制马氏体转变点在 100 以上, 冷至室温时能够获得较多的马氏体组织。

(3) - 50 , 2h 冷处理, 残余奥氏体已基本转化为马氏体组织, 再降低温度和延长对提高马氏体的转变量影响不大。

(4) 在 200 ~ 350 时效, 该钢具有较高的强度和较好的冲击韧性。

参考文献

[1] 谈育熙. 金属电子显微分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 1991.  
 [2] 赵振业. 合金钢设计 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.  
 [3] . . . . .

[C] .

, 1962. 149- 155.

收稿日期: 2003-03-11; 修订日期: 2004-11-26  
 作者简介: 古立新 (1977-), 男, 助理工程师, 现从事金属材料及热处理工艺方面的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 72 分箱 (100095)。

[6] LEE W I, SPRINGER G S. A model of the manufacturing process of thermoplastic matrix composite [J]. Composite Material, 1987, 21 (1): 56- 61.  
 [7] SHERWOOD T K, 等. 传质学 [M]. 时钧, 等译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 57- 60.

基金项目: 辽宁省博士启动基金资助项目 (2001102088)  
 收稿日期: 2003-09-18; 修订日期: 2004-02-10  
 作者简介: 姜开宇 (1971-), 男, 副教授, 博士, 现从事复合材料成型技术方面的研究, 联系地址: 大连理工大学模具研究所 (116023)。

(上接第 15 页)

medical applications [J]. Coke and Chemistry, 1997, 3: 47- 52.  
 [3] THOMAS C R. Essentials of carbon-carbon materials and composites [M]. London: The Royal Society of Chemistry, 1993, 33- 36.  
 [4] PETZOLD R. Rapid prototyping technology in medicine-basics and applications [J]. Computerized Medical Imaging and Graphics, 1999, 23: 277- 284.  
 [5] GREENKON R A. Flow phenomena in porous media [M]. New York: Marcel Dekker Inc, 1991. 97- 115.

\*\*\*\*\*