

# FCVI 中气体温度与预制体温度的关系<sup>\*</sup>

张守阳 李贺军 孙乐民 侯向辉

(西北工业大学 C/C 复合材料研究所 西安 710072)

**文 摘** 强制流动热梯度化学气相渗透 (FCVI) 作为一种制备碳基、陶瓷基复合材料的新工艺,克服了传统 CVI 中气体扩散传输与预制体渗透性的限制,可在短时间内制备出密度均匀、性能优良的制件。本文分析了在 FCVI 工艺过程中预制体温度与气体温度的区别,并从理论上推导出了 FCVI 中气体温度与预制体温度间的关系。

**关键词** C/C 复合材料,化学气相渗透,致密化

## The Relationship of Temperature Between Gas and Preform in FCVI

Zhang Shouyang Li Hejun Sun Lemin Hou Xianghui

(Institute of Carbon/Carbon Composites, Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

**Abstract** Being a new approach for fabrication of carbon and ceramics matrix composites, forced-flow-thermal gradient chemical vapor infiltration (FCVI) process has overcome the problems of slow diffusion and restricted permeability of gas, and resulted in dramatically shorter densification time with uniform infiltration and good properties. On the basis of theoretic analysis of the difference of temperature between gas and preform, an equation was deduced to describe the relationship of temperature between gas and preform.

**Key words** Carbon/carbon composites, Chemical vapor infiltration (CVI), Densification

### 1 前言

在用 CVI 进行碳基和陶瓷基复合材料致密化的工艺中, CVI 炉内气体的温度是重要工艺参数,要尽可能精确测量控制,一般在 CVI 设备中都采用热电偶测量炉内某处的温度,在 ICVI 过程中测得的温度就是气体温度。但是在 FCVI 中,由于气体处于流动状态<sup>[1,2]</sup>,因此热电偶测得的温度只能代表炉内该处的温度,与气体实际温度则不相等,本文采用传热学理论分析预制体内温度与气体实际温度间的关系,为寻找恰当的温度梯度提供理论参考。

### 2 数学模型及理论推导

在气相沉积中,预制体温度并不等于该点的气

体温度,若气体无流动,则热电偶所测温度可以代表该处气体温度,但是在有气体流动的情况下,热电偶所测量的温度  $T_s$  则不能代表该点的气体温度,其实是热电偶测温端所对应的空间点的温度,若以热电偶测温端为分析对象,当传热达到热平衡时,发热体传给热电偶的热量等于气体从热电偶所带走的热量,但若以任意时刻流经热电偶测温端的气体为分析对象,气体是流动的,对于任意时刻流经热电偶测温端的气体来说,尚未达到传热平衡即流出,因此流过热电偶测温端的每一部分气体都没有与热电偶建立真正的热平衡。热电偶测温端的传热平衡是建立在气体不停地流动的基础之上的,气体温度不可能

收稿日期:1999-05-10

\* 本项研究得到国家自然科学基金和国防基金资助

张守阳,1971 年出生,博士研究生,主要从事新型快速 CVI 法制备 C/C 复合材料工艺的研究工作

真正达到与热电偶测温端相等,但是因为气体通过预制体的过程中的传热及流动状态非常复杂,因此目前国内外还没有能对此进行详细分析。本文将采用简化模型,忽略气体流动状态的复杂性和传热复杂性,以定性分析预制体温度和气体温度的关系,找出预制体温度分布的几种特征及其影响因素,为工艺试验提供参考。

对于 FCVI 中气体温度与预制体温度间的关系也是同理,为简化分析,首先提出如下假设。

假设 1: 预制体内所有的孔隙均为沿  $x$  方向排列的圆柱形通孔,因此任一截面上的孔隙数相同,设为  $n$ ,孔隙截面半径设为  $r$ ,其中  $r$  为  $x$  的函数,可以写为函数形式  $r(x)$ 。

假设 2: 气体流经预制体内部的过程中始终为连续介质流体。

当预制体某一个表面区域  $S$  上流过一定量气体时,因气体为湍流扩散,可认为在同一高度的截面上各点的气体温度始终均匀,设气体温度为  $T$ ,当表面传热达到稳态时,在这些气体流过预制体表面  $S$  的过程中,预制体表面从高温区吸收的热量  $q_e$  等于传给气体的热量  $q_1$  与传给低温区的热量  $q_2$  之和

$$q_e = q_1 + q_2 \quad (1)$$

设预制体形状如图 1。

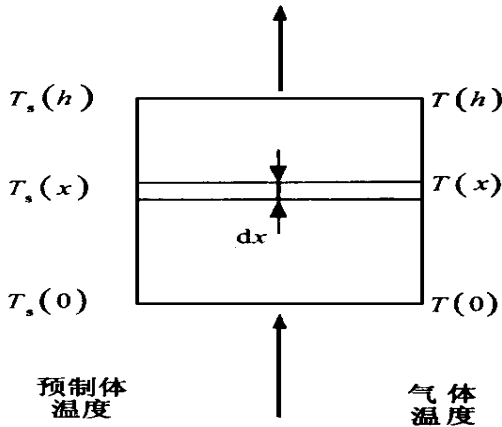


图 1 FCVI 原理示意图

Fig. 1 Schematic of FCVI process

预制体总高度为  $h$ , 设沿预制体高度方向为  $x$  方向,将预制体底面坐标设为  $x = 0$ ,取预制体内坐标为  $x$  到坐标为  $x + dx$  的一段微元体中的孔隙表面为  $S$  表面, $S$  表面的面积为  $S = 2n \cdot r dx$ ,由于  $dx$  为微元,可以认为  $S$  表面的温度分布均匀为  $T_s(x)$ ,

稳态下,预制体各点温度稳定不变,设气体温度为  $T$ ,当表面传热达到稳态时,气体从  $S$  表面流过程中,单位时间内单位面积上的换热量  $q_1$  为一个固定不变值, $q_1$  的大小取决于  $S$  表面的温度  $T_s$  与气体温度  $T$  之差,为简化分析,仅考虑温差对传热的影响作用,根据牛顿-季赫曼关系式<sup>[3]</sup>,单位时间单位面积上的换热量为

$$q_1 = (T_s - T) = \frac{2QRT}{Pr} \quad (2)$$

预制体温度分布函数用  $T_s(x)$  表示,对应的气体温度分布函数用  $T(x)$  表示,则  $S$  表面的温度为  $T_s$ ,气体在流经  $S$  表面时的温度为  $T(x)$  (如图 1),设气体的摩尔流量为单位时间  $Q$  摩尔,若忽略气体反应热效应,气体吸收的热量完全用于温度的升高。以  $m$  摩尔的气体为分析对象,首先分析  $m$  摩尔的气体流经  $S$  表面时的传热,在气体流过  $S$  表面过程中,只要求出任意时刻气体受热面积和受热时间的乘积,根据 (2) 式就可以计算  $m$  摩尔的气体流经  $S$  表面过程中的传热量,设任一时刻  $S$  表面内的气体压力为  $P$ , $m$  摩尔的气体流过  $S$  表面的全过程可分为三个阶段:第一阶段是从气体开始进入  $x$  面到气体由  $x + dx$  面流出,这一阶段中,是部分气体受热,时间范围是从  $t = 0$  时刻到  $t_1 = \frac{Pn \cdot r^2 dx}{QRT}$  时刻,任意一个时间段在任意时刻  $t$  附近微小时间  $dt$  内,换热面积为  $t \times \frac{S}{t_1} = \frac{2QRT}{Pr}$ ;第二阶段是从气体开始从  $x + dx$  面流出到这  $m$  摩尔气体从  $x$  面完全通过,时间范围是从  $t_1 = \frac{Pn \cdot r^2 dx}{QRT}$  时刻到  $t_2 = \frac{m}{Q}$  时刻,在整个过程中的换热面积恒定为  $S$  表面的面积  $S = 2n \cdot r dx$ ;第三阶段是  $x$  摩尔气体完全通过  $x$  面到完全通过  $x + dx$  面,时间范围是从  $t_2 = \frac{m}{Q}$  时刻到  $t_3 = \frac{Pn \cdot r^2 dx}{QRT} + \frac{m}{Q}$  时刻,任意时刻  $t$  附近微小时间  $dt$  内换热面积为  $S - t \times \frac{S}{t_3 - t_2} = 2n \cdot r dx - \frac{2QRT}{Pr}$ 。在整个过程中的换热面积与换热时间  $dt$  的乘积为

$$\int_0^{t_1} \frac{2QRT}{Pr} dt + \int_{t_1}^{t_2} 2n \cdot r dx dt + \int_{t_2}^{t_3} (2n \cdot r dx - \frac{2QRT}{Pr}) dt = 2n \cdot r \frac{m}{Q} dx \quad (3)$$

根据(2)式,总换热量为

$$q_1 = 2n \frac{m}{Q} r [T_s(x) - T(x)] dx \quad (4)$$

假设这  $m$  摩尔的气体所吸收的热量完全来自于预制体内  $x$  到  $x + dx$  高度范围内的孔隙表面,则  $q_1$  被用于升高气体温度和使气体膨胀做功,气体在流动过程中压力降很小,可以近似为等压过程,根据热力学原理<sup>[4]</sup>,在等压过程中,设气体的等压摩尔热容为  $C_p$ ,则单位时间内,  $m$  摩尔气体吸收的  $q_1$  热量与气体温度的变化  $dT$  之间的关系为  $q_1 = mC_p dT$ ,代入(4)式即有

$$q_1 = mC_p dT = 2 \frac{m}{Q} r (T_s - T) dx \quad (5)$$

简化为

$$\frac{dT}{dx} = \frac{2}{Q C_p} r (T_s - T) \quad (6)$$

(6)式中的  $r$ 、 $T_s$ 、 $T$  都是  $x$  的函数,将其以函数形式表示,并设  $C = \frac{2}{C_p}$ ,可以将(6)式改写为

$$\frac{dT}{dx} = \frac{Cr(x) [T_s(x) - T(x)]}{Q} \quad (7)$$

解此微分方程即可解得沿  $x$  方向的气体温度分布  $T(x)$ 。以下针对两种不同的预制体内温度场进行分析求解。

### 2.1 若预制体温度非均匀分布

设预制体内任一处的温度为:  $T_s(x) = T_s(0) + \alpha x$ 。在 FCVI 中一般是在预制体密度均匀,热导率也处处相等时出现这种温度场分布,预制体内各截面上的孔隙数和孔隙半径均相等,因此设  $r(x) = r$  为常数,因为预制体内的传热靠传导,设热导率为  $\lambda$ ,预制体内沿  $x$  方向的热通量为  $q$ ,根据傅立叶公式  $\frac{dT}{dx} = -\frac{q}{\lambda}$ ,其温度分布必然为

$$T_s = T_s(0) + \alpha x \quad (8)$$

将  $r(x) = r$  和(8)式代入(7)式得

$$\frac{dT(x)}{dx} + \frac{Cr}{Q} T = \frac{Cr}{Q} T_s(x) \quad (9)$$

解此微分方程为

$$T(x) = ke^{-\frac{Cr}{Q}x} + T_s(0) + \alpha x - \frac{Q}{Cr} \alpha \quad (10)$$

式中,  $Q$  为气体摩尔流量,  $C = \frac{2}{C_p}$ ,  $k$  为取决

于边界条件的常数,当  $x = 0$  时,气体温度为进入预制体之前的温度  $T(0)$ ,这作为边界条件代入即可解得  $k$  值为

$$k = T(0) - T_s(0) + \frac{Q}{Cr} \alpha \quad (11)$$

$T_s(0)$  为预制体下端的温度,  $\lambda$  为预制体热导率,若已知预制体上下端面的温度,  $\alpha$  可以用下式求得(式中  $h$  为预制体高度)

$$\alpha = \frac{1}{h} [T_s(h) - T_s(0)] \quad (12)$$

从(10)式可以看出:在 FCVI 中,预制体中各点的温度与流经该点的气体温度并不相等,气体温度一般低于预制体的温度,气体流经预制体的过程中要经过一个逐步加热的过程,同样热电偶所测得的温度也不是该点的气体温度,只是炉内空间中热电偶所测点的温度,而气体实际上低于该点热电偶所测温度,但是气体温度最终会出现一个平衡值,可以将(10)式对  $x$  求导得

$$\frac{dT(x)}{dx} = -\frac{Cr}{Q} ke^{-\frac{Cr}{Q}x} + \alpha \quad (13)$$

在 FCVI 中,气体从低温区流向高温区,因此应有  $\frac{dT(x)}{dx} > 0$ ,即气体温度随  $x$  增大而增大,为了进一步研究气体温度随  $x$  的变化趋势,可以对  $x$  再求一次导

$$\frac{d^2T(x)}{dx^2} = \left(\frac{Cr}{Q}\right)^2 ke^{-\frac{Cr}{Q}x} \quad (14)$$

显然  $\frac{d^2T(x)}{dx^2}$  的符号取决于  $k$  的符号, $k$  的值

由(11)式给出,其中,  $\alpha$  等于预制体的温度梯度,因此决定  $k$  值的工艺参数是:预制体温度梯度、气体的摩尔热容、气体流量。以下分两种情况  $k > 0$ 、 $k < 0$  分析。

#### 2.1.1 $k > 0$ 的情况

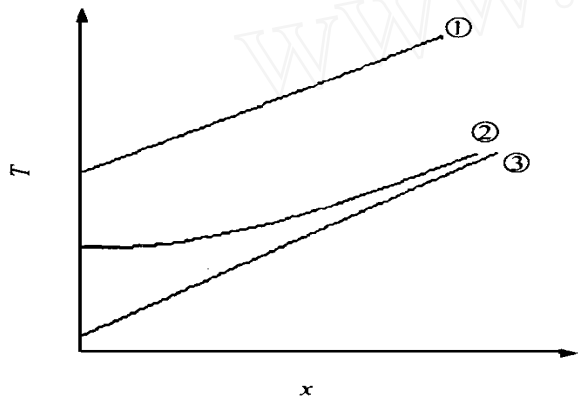
当预制体温度梯度、气体的摩尔热容、气体流量较高的时候有可能使  $k > 0$ ,导致  $\frac{d^2T(x)}{dx^2} > 0$ ,假设此时,  $q = q_1$ ,  $\lambda = \lambda_1$ ,  $C = C_1$ ,  $Q = Q_1$ ,则预制体温度分布为  $T = T_s(0) + \frac{q_1}{\lambda_1} x$ ,用图 2(a)中的直线表示,结合式(13)分析气体温度则当  $x \rightarrow +\infty$  时,  $\frac{dT(x)}{dx} = \frac{q_1}{\lambda_1}$ ,将  $x \rightarrow +\infty$  代入式(10)得到气体温

度分布曲线的渐进线方程为  $T = \frac{q_1}{1} x + T_s(0) - \frac{q_1}{1} \cdot \frac{Q_1}{C_1 r}$ , 在坐标系中与预制体温度分布直线

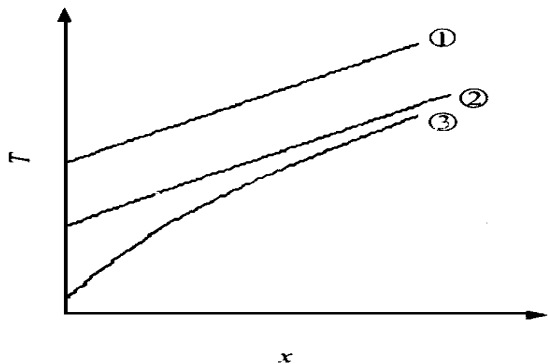
相平行, 纵坐标截距相差  $T_s(0) - \frac{q}{Cr}$ , 因此气体温度变化趋势为图 2(a) 中的曲线, 其渐进线为直线。

### 2.1.2 $k < 0$ 的情况

当预制体温度梯度、气体的摩尔热容、气体流量较低的时候有可能使  $k < 0$ , 导致  $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} < 0$ , 此时假设  $q = q_2$ ,  $C = C_2$ ,  $Q = Q_2$ , 预制体温度分布为  $T = T_s(0) + \frac{q_2}{2} x$ , 即图 2(b) 中的直线, 气体温度分布曲线的渐进线方程是  $T = \frac{q_2}{2} x + T_s(0) - \frac{q_2}{2} \cdot \frac{Q_2}{C_2 r}$ , 即图 2(b) 中的直线, 气体温度变化趋势为图 2(b) 中的曲线。



(a)



(b)

图 2 不同情况下的预制体和气体温度分布示意图  
Fig. 2 Temperature distribution of preform and gas by different K value

## 2.2 若预制体温度均匀分布

相当于在上面的情况中, 预制体温度梯度为 0, 即  $-q = 0$ , 将此条件代入(10)式

$$T(x) = ke^{-\frac{Cr}{Q}x} + T_s(0) \quad (15)$$

设气体进入预制体前的温度为  $T(0)$ ,  $x=0$  时, 求得  $k = T(0) - T_s(0) < 0$ ,  $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} < 0$ , 因此在预制体内温度分布均匀时, 随着气体在预制体内的流动, 可以出现气体温度与预制体温度相差越来越小的趋势, 即越靠近预制体上表面,  $\frac{dT(x)}{dx}$  越小, 越接近于等温, 同时, 越靠近预制体上端面,  $ke^{-\frac{Cr}{Q}x}$  越接近于 0, 即气体温度越接近预制体温度, 最后就几乎相等了, 在这种情况下, 热电偶在预制体上表面测得的温度就可以代表气体在此处的温度, 温度变化可用图 3 中的曲线描述。

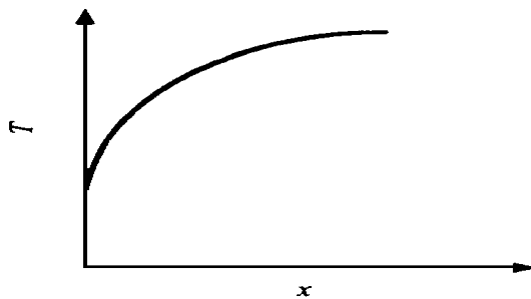


图 3 等温 CVI 中的气体温度分布示意图

Fig. 3 Temperature distribution of gas in ICVI process

## 3 对 FCVI 工艺中的气体温度的分析

在热梯度 FCVI 的沉积过程中, 预制体温度梯度逐渐变化, 因此气体的温度分布也随之而变。

### 3.1 开始沉积时

此时, 预制体温度分布符合 2.1 中所描述的情况, 因此气体温度分布也符合 2.1 中的情况, 热电偶所测得的预制体上表面温度与实际气体在此处的温度不同, 为了使预制体内的沉积能较多地在预制体上表面进行, 而在其它部位则尽可能少沉积, 就要尽量使  $k < 0$ , 以增大气体的温度梯度, 因此最好能提高预制体内的温度梯度、降低气体流量, 降低炉内的压力。

### 3.2 沉积过程中

### 3.2.1 气体流量较大时

若气体流量足够大,以致于在开始沉积时  $k > 0$ ,由于预制体上表面的沉积速率最高,随沉积的进行,使得靠近预制体上表面区域内的预制体温度梯度减小,在预制体内各部位的热导率不再相同。越靠近下表面的部位的热导率越小,热导率存在一个分布。可以把预制体划分为若干个热导率变化区,每一个区域内热导率分布近似均匀,越靠近上表面的区域的热导率越高,就有可能使靠近预制体上表面附近的区域的  $k < 0$ ,相当于图 2(b)的情况,而靠近下表面的区域的  $k > 0$ ,相当于图 2(a)的情况,总的温度变化趋势可用图 4 描述。

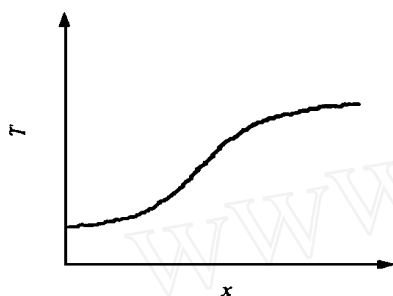


图 4 FCVI 中气体大流量时的气体温度分布示意图

Fig. 4 Temperature distribution of gas at high flux in FCVI process

在预制体内由下至上,气体温度分布从  $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} > 0$  变为  $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} < 0$ ,中间必然要经过一个  $\frac{d^2 T(x)}{dx^2} = 0$  的截面,在此截面附近  $\frac{dT(x)}{dx}$  取最大值,因此在 FCVI 中,气体流经预制体中间某一截面时温度梯度出现最大值,从此截面向上或向下则气体的温度梯度均逐渐减小,随沉积的进行, $k < 0$  的区域逐渐增多, $k > 0$  的区域逐渐减少,气体温度梯度出现最大值的截面逐渐向下转移,最后当预制体内致密化接近完成的时候,预制体内的温度梯度已经很小,接近于等温 CVI 中的预制体温度分布,因此气体温度分布也就越来越接近于图 3 中的

情况,热电偶所测的预制体上表面温度也越来越接近气体的实际温度。

### 3.2.2 气体流量较小时

当气体流量足够小以致在整个沉积过程中都存在  $k < 0$ ,随着沉积过程的进行,由于靠近预制体上表面的温度梯度越来越小,预制体上表面附近的温度分布梯度也将越来越小,因此在沉积过程中,靠近预制体上表面附近的气体温度梯度较小,靠近预制体下表面附近的气体温度梯度较大,其分布如图 2(b),而且随着预制体内从上到下致密化的进行,将有更多的区域内的气体温度梯度减小,整个预制体内的气体温度梯度也将逐渐减小,最后当沉积接近完成时,气体温度分布就接近于图 3 所示的情况。

### 3.3 沉积接近完成

此时,预制体内各部位沉积较密实,温度梯度很小,气体通过预制体的流量也很小,在整个预制体内  $k < 0$ ,气体温度随  $x$  的变化可用图 3 描述,靠近预制体上表面附近的气体的温度梯度也相应较小,因此热电偶在预制体上表面测得的温度接近气体实际温度。

## 4 结论

(1) 在 FCVI 工艺制备 C/C 复合材料过程中,预制体温度与气体温度并不同步,一般是气体温度滞后于预制体温度;

(2) 在等温 FCVI 中,气体从预制体流出时的温度近似等于预制体温度;

(3) 在热梯度 FCVI 中,气体温度与所流经的预制体各点温度间存在滞后,在每一时刻气体温度与同一位置上的预制体的温度不相等,气体沿预制体的温度分布也与预制体内温度分布不同。

### 参考文献

- 1 Besmann T M et al. In: 6th European Conference on Composite Materials, Bordeaux, 1993: 215 ~ 229
- 2 Vaidyarman S et al. Carbon, 1996; 34(3): 347 ~ 362
- 3 蒋维钧等. 化工原理. 上册. 清华大学出版社, 1992: 424
- 4 傅献彩等. 物理化学. 上册. 人民教育出版社, 1982: 101