

C/C复合材料 CVI工艺的计算机模拟研究进展

罗新 李贺军 李克智

(西北工业大学超高温复合材料重点实验室碳/碳复合材料研究中心,西安 710072)

文 摘 综述了 C/C复合材料 CVI工艺数值模拟的基本原理,软计算在工艺优化与控制的应用,以性能模拟的研究现状;分析了现今模拟存在的问题;提出了今后 C/C复合材料计算机模拟的发展方向。

关键词 CVI数值模拟,软计算,建模,性能

Developing Tendency of Simulation for C/C Composites

Luo Xin Li Hejun Li Kezhi

(Research Center of Carbon/Carbon Composites, Laboratory of Superhigh Temperature Composites, Northwestem Polytechnical University, Xi 'an 710072)

Abstract The basic theory of the modeling in CVI process is summarized in this paper Applications of soft computing in the optimizing and controlling of this process and the prediction of mechanical properties of C/C composites are reviewed The existing problems are analyzed and the development of the simulation is prospected as well

Key words CVI, Simulation, Soft computing, Modeling, Property

1 引言

C/C复合材料综合了碳的高温性能和复合材料的优异力学性能,是目前唯一直到 2 500 强度不降低的材料,在航空和航天等领域中有广阔的应用前景。然而 C/C复合材料的制备周期长、成本高,限制了该材料的应用。计算机模拟技术具有成本低、速度快、可模拟理想条件的优点,已经应用于该材料的研究,其模拟结果可以优化化学气相渗透(CVD)工艺参数,控制致密化进程^[1]。本文概述了 C/C复合材料 CVI工艺数值模拟的基本原理,工艺优化与控制常用的几种软计算方法,以及性能模拟的现状,分析了目前模拟存在的问题,提出了该材料计算机模拟的发展方向。

2 CVI工艺的模拟

CVI工艺是制备 C/C复合材料的主要工艺之

一^[2],各种工艺参数如致密化温度、炉内压力、反应气的流动情况等对该工艺过程的影响都极为复杂。要模拟该工艺应深入了解三个方面:前驱气体向纤维预制体的传质;预制体孔隙结构和表面积的变化;以及固相基体的沉积动力学^[3]。

2.1 传质模型的建立

在 CVI工艺中,气态前驱体的输送过程实际上是一个传质过程,方式主要是扩散和对流。基于反应气为理想气体、沉积表面能量均匀等假设,侯向辉^[4~5]根据传质学理论得到了圆柱状、盘片状 1D C/C复合材料的传质连续方程。假设沉积时反应气体在基体内扩散的速率远大于生成物的沉积速率,气体的流动可以忽略不计,略去了时间项、对流项;得到式(1):

收稿日期:2005-03-18;修回日期:2005-07-08

基金项目:国家杰出青年基金项目(50225210)

作者简介:罗新,1982年出年,硕士研究生,主要从事 C/C复合材料微观组织模拟的研究

$$D_{\text{eff}} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] + k_s S_v C_i = 0 \quad (1)$$

式中, r 为沿半径方向扩散的位置坐标, C_i 为反应物 i 的体积浓度, D_{eff} 为有效扩散系数, k_s 为单位面积的沉积速率, S_v 为单位体积内的孔隙表面积。

等温 CVI 中必定存在流动传质, 忽略气体流动会产生较大误差。顾正彬^[6]对 C/C 复合材料筒状零件的等温 CVI 建模时, 保留了轴向的对流项 $v \frac{\partial C_i}{\partial z}$ (其中 z 为沿零件轴向的位置坐标, v 为气体在 z 方向的流速), 所建方程更符合该工艺的特点。姜开宇^[7]在 (1) 式中加入了轴向的扩散项 $D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2}$, 建立了轴对称 2D C/C 复合材料的传质连续方程。李爱军^[8]还在 (1) 式中加入了反应项 R_i , 准确描述了工艺中复杂的化学反应。

对于等温 CVI 可认为制件各处温度均相等, 只需建立传质方程, 而对于热梯度 CVI 预制体内部存在温度梯度, 还应建立传热方程。姜开宇^[9]忽略了气体的流动, 认为热量在预制体内部的传递主要靠热传导方式进行, 根据传热学理论建立了 (2) 式:

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

式中, t 为预制体温度, λ 为预制体热导率。与式 (1) 联立求解, 对热梯度 CVI 工艺进行模拟计算, 与实验结果基本吻合。

2.2 动力学模型的求解

目前求解类似上述动力学模型的方法主要为有限元法和有限差分法。这两种方法都是将连续的偏微分方程及初始边值条件离散为线性方程组, 再求解。不同的是, 前者是函数插值方法, 而后者是数值微分方法。李克智^[10]首次提出了 CVI 传质单元刚度矩阵、对流传质单元刚度矩阵和反应动力学单元刚度矩阵, 用伽辽金法把传质连续方程转化为有限元方程, 最终得到了制件中各单元的浓度值。姜开宇^[7]采用五点差分格式对 2D C/C 复合材料的动力学方程离散化, 由于连续方程中边界条件的轴对称性, 取预制体纵截面的 1/4 为研究对象, 求出了预制体内部的前驱气体浓度。

2.3 孔隙模型的建立

建立孔隙模型的目的是求解出随热解碳的填充预制体孔隙的变化率, 进而计算出沉积后预制体的体积变化量, 即沉积的热解碳的体积。由于 C/C 复

合材料预制体的结构十分复杂, 其内部孔隙的分布及形状具有较大随机性, 从数学上描述比较困难, 目前国内外的模拟研究多做出了某些假设以简化问题。Starr 等^[11]提出了“结点—通道模型”描述纤维布叠层预制体的结构, 但该模型的变量和不确定参数较多, 计算量较大, 容易产生累计误差。McAtlistter^[12]认为孔隙结构的种类并不影响模拟结果, 他选择了随机孔隙模型以简化计算。姜开宇^[13]将 2D C/C 复合材料几何抽象成一个孔隙模型, 假定孔隙是直径相等的圆柱, 且均匀分布在各单元上。该模型既能提高计算效率, 又能够较好地描述预制体的致密化过程。

2.4 气体反应沉积动力学

根据各单元气体浓度值, 可算出其热解后生成碳的质量, 结合前面得到的生成碳的体积, 可得出制件的最终密度。为简化计算, 目前采用的模拟方法多假定反应气体只发生一级反应直接成碳, 但不能很好地符合实际过程。事实上反应气体要发生一系列复杂的热解反应, 生成许多中间产物最终成碳, 因此, 需要提炼出主要成碳的物质。Birakayala 和 Evans^[14]根据反应速率和扩散系数之比, 以反应敏感性和速率进行校验, 确定了气相中的主导反应, 研究表明热解碳是乙炔、乙烯和苯的直接生成物。但仅考虑这三种物质容易造成较大误差。Huttinger 等^[15]认为烯烃、芳香烃和大分子烃是主要成碳的物质, 以毛细管作为孔隙简化模型, 建立了甲烷为前驱体的等温 CVI 工艺模型并进行了实验验证, 模拟结果更好地符合实验结果。

3 CVI 工艺的优化与控制

CVI 工艺受诸多因素影响, 上述模拟方法建立在许多简化和假设基础上, 一定程度上降低了模拟的可信度。1992 年模糊理论创始人 L. A. Zadeh 教授^[16]提出了软计算的概念, 该方法与上述的数值模拟有本质区别, 它并不完全追求问题的精确解, 所得到的是近似解, 更适用于 CVI 工艺过程。软计算主要包括人工神经网络、模糊系统、遗传算法等, 在 CVI 工艺的优化和控制方面都有一定的应用。

3.1 基于人工神经网络建模

人工神经网络技术^[17]是模拟人脑思维过程的具有人工智能的系统。它是以实验数据为基础, 经过有限次迭代计算获得的一个反映实验数据内在规律的数学模型。本质是建立一种映射关系, 无需预

先给定公式的形式,适合于研究 CV 工艺的非线性系统问题。

李爱军^[18]在对神经网络 BP算法改进的基础上,建立了等温 CV 工艺模型。首先对致密化时间、温度、炉压和气体组分比进行数据降维处理,确定输入参数为致密化时间、温度和丙烯等效分压,输出参数为宏观密度和孔隙率,然后采用如图 1 所示

的 Levenberg-Marquardt算法对样本进行学习。李爱军解决了 BP网络的隐层设计问题,通过适当调整第二隐层神经元数使神经网络较快收敛,同时网络具有很强的泛化能力。结果表明温度较高时平均致密化速率较大,致密化时间明显减少。而随着丙烯分压增大,工艺初期致密化速率增大,但有效致密化时间会明显减少。

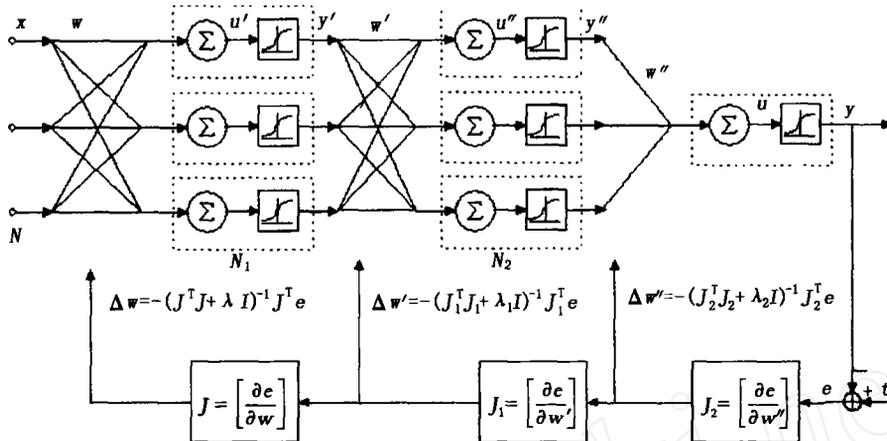


图 1 BP网络 Levenberg-Marquardt改进算法示意图^[18]

Fig 1 Model of Levenberg-Marquardt algorithm

3.2 基于模糊系统建模

模糊系统是用模糊规则表示专家知识以实现复杂系统建模的方法。

顾正彬^[19~20]把沉积温度、沉积时间、沉积室压强、混合气体的体积流量和预制体的纤维体积分数作为输入变量,制件的密度和均匀性作为输出变量,分别建立了 C/C等温 CV 工艺 Mamdani和 T-S模糊系统模型,并分析了沉积温度、沉积时间、预制体纤维体积分数和气体组分比对制件密度的影响。建立这两种模型的关键是确定各参数的隶属函数和建立合适的模糊规则。顾正彬分别对输入和输出变量选取 3~11个模糊语言值进行描述,对应的隶属函数均采用 Gauss型函数。为减小系统的复杂性,每条模糊规则只选择两个输入变量,其它变量取固定值,以准确反映等温 CV 工艺的特征。结果表明,温度较高或预制体纤维体积分数较大,都可在较短的时间内达到较高的密度。

以模糊数学为理论基础,根据专家经验、知识和操作经验,通过模糊推理和模糊运算,可以实现对高度非线性、无精确数学模型的被控对象的模糊控制。

孙国岭^[21]以模糊系统为基础,设计了一种自寻优 TCV 工艺温度模糊控制系统,选取的控制量具有非线性 PD控制规律,可消除系统的稳态误差。仿真实验表明,该控制器用于 TCV 工艺温度控制能获得较好的效果。

3.3 基于遗传算法建模

遗传算法是通过模拟自然进化过程而搜索最优解的一种随机全局优化算法,它采用染色体编码来表示生物种群中的个体,按“优胜劣汰”的原则,通过选择-交叉-变异来形成新一代种群并不断演化以达到优化目的,具有黑箱式结构和很强的通用性。

姜开宇^[22]对圆盘状 C/C复合材料的等温 CV 工艺的沉积温度和反应气浓度进行了优化,采用实数编码技术对输入参数进行编码以提高优化效率,将密度均匀性达到最大值作为主要优化目标。研究表明通过优化工艺参数,预制体的密度均匀性有明显提高。遗传算法还可用于自动生成模糊系统的模糊规则。顾正彬^[23]在建立等温 CV 工艺 T-S-K模糊系统时,利用遗传算法来确定和优化模糊隶属函数参数及模糊规则,将系统输出与期望输出

间的累积误差达到最小值作为优化目标,找到了一组最佳的模糊规则参数组合。另外,遗传算法还可以用于优化人工神经网络的输入参数以辅助建模。李爱军^[24]在成功训练了基于BP算法的C/C等温CV人工神经网络模型后,采用遗传算法优化模型的输入参数,优化目标为压强低、温度高的条件下密度均匀性达到最大值,得到了最优工艺参数的组合。

4 性能模拟

Pierson和Lieberman^[25]根据基体热解碳在偏光显微镜下不同的消光程度,将其分为各向同性碳(ISO)、光滑层(SL)和粗糙层(RL)。而热解碳的组织类型不同,其性能差异也很大。ISO密度低,与碳纤维结合强度高,界面无裂纹;SL各向异性度较大,易产生微裂纹;RL是综合性能较好的组织^[26]。因此建立C/C复合材料的性能模型,对于预测该材料性能,实现工业应用是很有意义的。

目前已经开展了对C/C复合材料的弹性性能、热性能和断裂性能的模拟研究。R. Piat^[27]提出对单向长纤维C/C复合材料可分纳观、微观、介观和宏观四个尺度建模,如图2所示。在建立不同尺度模型的基础上,R. Piat^[28]把热解碳的弹性性能作为织构度的函数,用均匀化方法计算,把选区电子衍射和高分辨透射电镜实验得出的碳平面的织构度OA值作为输入值,对空间分布函数建模,衍射实验曲线很好地服从Gauss密度函数,同时基于这个模型计算了C/C复合材料的弹性性能,包括泊松比、剪切模量和弹性模量。R. Piat^[29]还用均匀化方法分析了不同织构度热解碳对C/C复合材料热膨胀系数的影响。Klett^[30]采用有限元法对单向C/C复合材料建模,该模型可预测纤维轴向和径向的热导率,还可研究不同组织结构对热导率的影响。

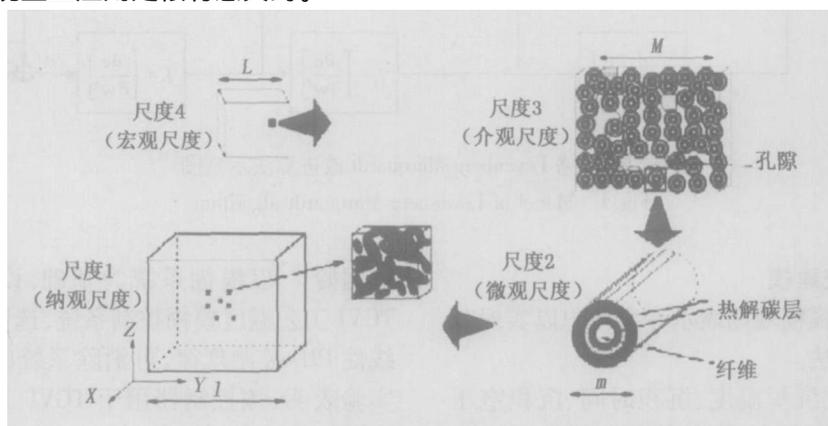


图2 多尺度模型^[27]

Fig 2 Hierarchical material model

5 结语

本文综述了目前C/C复合材料CV工艺数值模拟、工艺优化和控制以及材料性能模拟的现状。因为CV工艺的影响因素过于复杂,所以目前模拟结果还不够精确,距离实际应用有很大差距。数值模拟具有很大局限性:随预制体密度增加,传质方式改变,不能用单一的数学方程来描述;该过程伴随复杂化学、物理过程的进行,其具体路径目前无法判断,也就无从建模;而且建立模型时作的假设也是造成该模拟结果与实际差距很大的原因。软计算方法虽然能解决由于不能充分认识CV机理难于建立精确数学模型的困难,但这些都是半经验型方法,需要从大量的实验中摸索规律,否则会导致模型误差

大,不能准确预测工艺结果。今后对C/C复合材料的模拟可从两方面着手。

(1)从材料设计的角度,对C/C复合材料进行跨尺度模拟。材料设计按空间可分为微观(原子级)、细观和宏观三个尺度,在对C/C复合材料的模拟中,可以运用原子级模拟得到碳原子的行为,把它作为细观模拟的输入条件,计算出细观尺度上的材料结构、性质及性能信息,再作为宏观模拟的输入条件,得到该材料的宏观性能。

(2)建立C/C复合材料从工艺、显微结构类型到力学性能的预测专家系统。可以在数据库的基础上,采用模糊理论和计算机智能,对材料的基础物性进行预测,利用已有的材料微观结构与性能的关系,

逐步建立微观结构、物性以及工艺的数据库,实现由成分到微观结构、物性预测的专家系统。通过该数据库可以对 C/C 复合材料的微观结构进行最优设计,并给出相应的工艺参数,以达到预期的目标。

参考文献

- 1 侯向辉,李贺军,刘应楼等.先进陶瓷复合材料制备技术——CV 法现状及进展.硅酸盐通报,1999;(2):32~36
- 2 Buckley J D, Edie D D. Carbon-Carbon Materials and Composites New Jersey: Noyes Publication, 1993: 1~17
- 3 Vaidyaraman S, Lackey W J, Agrawal P K et al 1-D model for forced flow-thermal gradient chemical vapor infiltration process for carbon-carbon composites Carbon, 1996; 34(9): 1123~1133
- 4 Hou X, Li H, Chen Y et al Modeling of chemical vapor infiltration process for fabrication of carbon-carbon composites by finite difference methods Carbon, 1999; 34(4): 699~671
- 5 侯向辉,李贺军,李克智等.单向碳-碳复合材料 CV 工艺致密化模拟研究.复合材料学报,1999;(2):123~129
- 6 顾正彬,李贺军,李克智等.碳-碳复合材料等温 CV 工艺有限元模拟及可视化研究.西北工业大学学报,2003; 21(3): 360~363
- 7 姜开宇,李贺军,侯向辉等.轴对称 C/C 复合材料件等温 CV 过程的数值模拟研究.西北工业大学学报,2000; 18(4): 665~668
- 8 李爱军.碳-碳复合材料性能预测与 CV 工艺系统虚拟设计 [博士学位论文].西北工业大学,西安,2004: 53
- 9 姜开宇,李贺军,李克智等. C/C 复合材料热梯度 CV 工艺的数值模拟研究.复合材料学报,2000; 17(4): 84~87
- 10 Li Kezhi, Li Hejun, Jiang Kaiyu et al Numerical simulation of isothermal chemical vapor infiltration process in fabrication of carbon-carbon composites by finite element method Science In China (Series E), 2000; 43(1): 77~85
- 11 Starr T L, Smith A W. Modelling of chemical vapor infiltration for ceramic and carbon matrix composites Eighth Annual Conference on Materials Technology, Structural Carbons, 1992: 219~233
- 12 Mcallister P, Wolf E E Simulation of a multiple substrate reactor for chemical vapor infiltration of pyrolytic carbon with carbon-carbon composites AICHE Journal, 1993; 39(7): 1196~1209
- 13 姜开宇,李贺军,李克智. 2D 碳-碳复合材料 CV 过程的数值模拟研究.宇航学报,1999; 20(4): 104~107
- 14 Birakayala N, Evans E A. A reduced reaction model for carbon CVD/CV processes Carbon, 2002; 40: 675~683

- 15 Zhang W, Huttinger K J. Simulation studies on chemical vapor infiltration of carbon Composites Science and Technology, 2002; 11(6): 48~56
- 16 Zadeh L A. Soft computing and fuzzy logic IEEE Software, 1994; 11(6): 48~56
- 17 张立明.人工神经网络的模型及应用.上海:复旦大学出版社,1993: 1~10
- 18 Li Aijun, Li Hejun, Li Kezhi et al Modeling of CV process in fabrication of carbon/carbon composites by an artificial neural network Science in China (series E), 2003; 46(2): 173~181
- 19 顾正彬,李贺军,李克智等. C/C 复合材料等温 CV 工艺 Mamdani 模糊系统建模.材料研究学报,2003; 17(4): 375~379
- 20 顾正彬,李贺军,李克智等. C/C 复合材料等温 CV 工艺 T-S 模糊系统研究.宇航学报,2004; 25(1): 119~122
- 21 孙国岭,李贺军,张秀莲等. C/C 复合材料 TCVC 工艺温度控制系统研究.材料科学与工程学报,2003; 21(6): 821~823
- 22 姜开宇,李贺军,王敏杰.遗传算法在 C/C 复合材料等温 CV 工艺参数优化中的应用.材料工程,2002; (10): 33~35
- 23 顾正彬,李贺军,李克智等.碳-碳复合材料等温化学气相渗透工艺模糊系统建模.硅酸盐学报,2003; 31(7): 629~634
- 24 Li Aijun, Li Hejun, Li Kezhi et al Applications of neural networks and genetic algorithms to CV processes in carbon/carbon composites Acta Materialia, 2004; 52: 299~305
- 25 Pierson H O, Lieberman M L. The chemical vapor deposition of carbon on carbon fibers Carbon, 1975; 13: 159~166
- 26 Savage G Carbon-Carbon composites London: Chapman & Hall, 1993: 319
- 27 Piat R, Schnack E Hierarchical material modeling of carbon/carbon composites Carbon, 2003; 41: 2121~2129
- 28 Piat R, Reznik B, Schnack E et al Modeling of effective material properties of pyrolytic carbon with different texture degrees by homogenization method Composites Science and Technology, 2004; 64: 2015~2020
- 29 Piat R, Schnack E Modeling the effect of microstructure on the coefficients of thermal expansion of pyrolytic carbon Carbon, 2003; 41: 2159~2179
- 30 Klett J W, Ervin V J, Edie D D. Finite-element modeling of heat transfer in carbon/carbon composites Composites Science and Technology, 1999; 59: 593~607

(编辑 吴坚)