

化学液相沉积法制备碳/碳复合材料时的温度场研究

潘仡文¹, 杨冬¹, 刘红林²

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 中国航天科技集团公司4院43所, 710025, 西安)

摘要: 根据制备过程中碳纤维骨架内煤油发生相变时的气液两相流动与传热传质、预制体对煤油的导热以及碳纤维多孔介质内的传热传质性质, 建立了描述碳纤维骨架内温度场分布与相变特性的数学模型. 对采用感应加热方式、直径为70 mm的预制体在汽化温度为453.15 K时的制备过程进行了数值研究, 得到了骨架内温度场随时间的变化, 给出了不同时刻的温度场分布、径向温度随时间的变化规律, 以及相变过程含气率沿径向的分布. 将计算所得的电加热功率与制备过程中实际的电加热功率进行了比较, 二者较为接近, 验证了所建数学模型的可靠性.

关键词: 化学液相沉积法; 碳/碳复合材料; 温度场

中图分类号: TQ 028 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0309-04

Research on Temperature Field of Kerosene when Preparing Carbon/Carbon Composites by Chemical Liquid Deposition

PAN Yiwen¹, YANG Dong¹, LIU Honglin²

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. The 43rd Institute of the 4th Academy of CASE, Xi'an 710025, China)

Abstract: A model of temperature field and phase change in the carbon fiber preform was established based on heat and mass transfer of gas and fluid phases flow, heat conduction between the preform and kerosene, and heat and mass transfer in the carbon fiber preform. A numerical investigation on preparation at the vaporization temperature 453.15 K for the preform with a diameter of 70 mm using induction heating was performed. The change of the temperature field with time in the preform was obtained. The temperature distribution at different time, the variation of radical temperature with time, and vapor rates along the radial direction in the phase change process were indicated. The computing results are in agreement with the data of the actual power input of electric heating.

Keywords: chemical liquid deposition; carbon/carbon composites; temperature field

碳/碳复合材料广泛应用于航空、航天、生物及多种民用领域. 目前, 制备碳/碳复合材料的方法大体分为气相法和液相法两大类. 气相法主要有化学气相沉积(CVD)和化学气相渗透(CVI). 气相法出现较早, 无论是在实验还是数值模拟方面都较为成熟^[1-4]. 化学液相沉积法是在液态碳氢化合物中进行的, 在预制体的周围不断形成高密度的液-气相包裹层, 这种包裹层的密度比传统气相沉积法的纯气相

层高出50~100倍, 从而预制体的致密化速度比气相沉积法也高出50~100倍, 大大缩短了制备时间, 降低了制备成本.

基于上述优点, 本文对碳纤维预制体骨架浸在煤油中发生池沸腾换热时的骨架温度场进行了数值计算, 计算时考虑了气液两相间的传热与传质以及相变的产生.

1 数学模型

图1所示为化学液相沉积法(CLD)制备碳/碳复合材料的示意图,石墨棒被交变磁场的磁力线所切割,产生涡流,涡流回路使石墨棒发热,从而加热预制体.采用液态煤油作为前躯体,将碳纤维预制体浸泡其中,在高温作用下含碳前躯体分解,裂解产物中的氢离开体系而碳沉积于预制件上.随着反应进行,整个预制体最终达到预期的致密程度.预制体周围的液体不断汽化而带走部分热量,使芯部能保持较为恒定的高温,从而使预制体首先从中心部分开始致密化,并从内向外形成温度梯度.由于热梯度的原因,热解碳最先在预制体内部(芯部)沉积,沉积带逐渐由内向外推进,直至预制体内外热梯度消失,整个预制体达到致密化.

本文在计算中作了如下假设.

(1)因为预制体紧密包裹着加热棒,接触热阻可以忽略,从而近似认为模型中与石墨加热棒接触的表面具有和石墨加热棒相同的温度.

(2)边界上的换热为池沸腾换热.

(3)预制体的孔隙率不在模型中体现,而是在后面的计算中考虑进去.

(4)煤油的热裂解是一个极为复杂的化学反应过程,且煤油裂解时消耗的反应热与整个研究体系所消耗的总热量相比可以忽略不计,故在计算过程中忽略了煤油裂解时消耗的反应热.

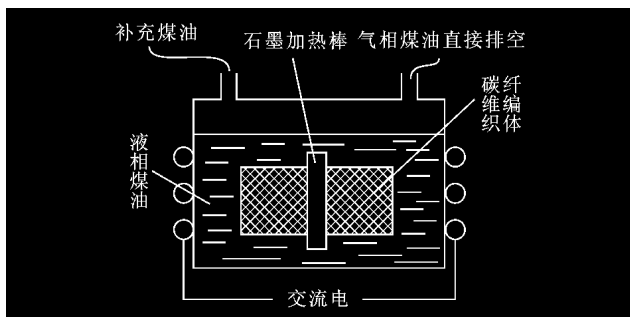


图1 碳/碳复合材料制备示意图

基于上述假设与实际情况,建立了用于数值模拟的模型,大圆柱中间的空心小圆柱为石墨加热棒,大圆柱为预制体骨架,大圆柱外围被液体煤油所包裹.对模型进行网格划分,划分示意图如图2所示,每个网格是一个计算单元.模型划分采用结构化网格,网格为三维的六面体网格,网格数为41 800.

1.1 控制方程组

1.1.1 两相流方程 混合模型是一种简化的多相

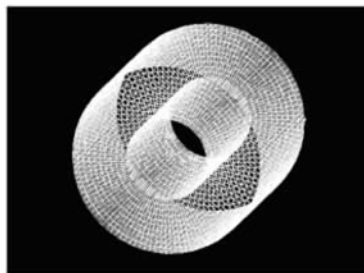


图2 计算模型示意图

流模型,用于模拟各相有不同速度的多相流,并且假定在短空间尺度上局部的平衡.实际问题中液相煤油与气相煤油为互相贯通的连续体,与混合模型吻合较好,因此选择混合模型来模拟气液两相问题.

对于混合模型,其连续方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v}_m) = \dot{m} \quad (1)$$

式中: $\mathbf{v}_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k / \rho_m$ 为质量平均速度, $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$;

$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k$ 为混合密度, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$; α_k 为第 k 相的浓度; \dot{m} 为气穴或质量源的质量传递, kg .

能量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n (\alpha_k \mathbf{v}_k (\rho_k E_k + p)) = \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + S_E \quad (2)$$

式中: k_{eff} 为有效热传导率, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

动量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v}_m \mathbf{v}_m) = -\nabla p + \rho_m \mathbf{g} + \mathbf{F} + \nabla \cdot [\mu_m (\nabla \mathbf{v}_m + \nabla \mathbf{v}_m^T)] + \nabla \cdot \left(\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_k^i \mathbf{v}_k^j \right) \quad (3)$$

式中: n 为相数; \mathbf{F} 为体积力, N ; μ_m 为混合黏性, $\text{kg} \cdot (\text{m} \cdot \text{s})^{-1}$; \mathbf{v}_k^i 为第 k 相 ($k=2$) 的飘移速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为体系所受压强, Pa ; \mathbf{g} 为重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$.

1.1.2 多孔介质控制方程 求解计算软件中有特为本文研究设计的多孔介质模型,其动量方程是在式(1)的基础上加上一个动量源项

$$S_i = - \left(\sum_{j=1}^3 D_{ij} \mu \omega_j + \sum_{j=1}^3 C_{ij} \frac{1}{2} \rho_{\text{meq}} v_j \right) \quad (4)$$

式中:第1项为黏性损失项;第2项为惯性损失项; S_i 是第 i 个 (x, y 或 z 方向) 动量方程中的源项; D_{ij} 是以 $1/\alpha$ 为对角单元的对角矩阵, α 为描述多孔介质渗透性的参数; C_{ij} 是以 C_2 为对角单元的对角矩

阵, C_2 是惯性阻力因子。

能量方程为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\gamma \rho_f E_f + (1-\gamma)\rho_s E_s) + \nabla \cdot (\mathbf{v}(\rho_f E_f + p)) = \nabla \cdot [k_{\text{eff}} \nabla T - (\sum_i h_i J_i) + (\bar{\tau} \cdot \mathbf{v})] + S^{\text{ph}} \quad (5)$$

式中: ρ_f 为流体密度; ρ_s 为固体密度; p 为孔隙内的压强; $\bar{\tau}$ 为曲折因子; \mathbf{v} 为流体速度; J_i 为 i 方向的摩尔通量密度; h_i 为 i 方向的溶解度系数; E_f 为流体总能; E_s 为固体介质总能; γ 为描述介质多孔性的参数; S^{ph} 为流体焓的源项。

1.2 边界条件

压力为 0.1 MPa 时,普通煤油在 293.15 K 时的密度 $\rho_{20} = 818.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在本计算研究的煤油温度和密度范围内,煤油的密度随温度的变化呈线性关系: $\rho = \rho_{20} - \beta(t - 20)$, β 为平均密度系数, $\beta = 0.76 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{°C}^{-1}$ [5]。本文计算中,煤油在达到沸点以后,始终处于饱和状态。压力为 0.1 MPa 时,其饱和温度为 453.15 K,液相密度 $\rho = 697 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

煤油是多种化合物的复杂混合物,计算煤油的平均相对分子质量的公式为

$$M = a + bt + ct^2 \quad (6)$$

式中:系数 a, b, c 与特性因子 K 的关系见表 1。

表 1 参数 a, b, c 与特性因子 K 的关系

K	10.0	10.5	11.0	11.5	12.0
a	56	57	59	63	69
b	0.230	0.240	0.240	0.225	0.180
c	0.008 00	0.000 90	0.001 00	0.001 15	0.001 40

K 是由平均沸点和相对密度所决定的,取 $K = 11.362$ [6],经插值计算得 $M = 139.06$ 。煤油的导热系数为

$$\lambda = 0.100 8(1 - 0.000 54)/d_4^{20}$$

式中: d_4^{20} 是 20 °C 时煤油和水的密度之比。计算得到煤油的导热系数为 $0.123 1 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

Cooper 提出的以相对压力为基础的换热系数计算公式为[7]

$$h = 55 p_r^{0.12-0.434 3 \ln p_r} (-0.434 3 \ln p_r)^{-0.55} M^{-0.5} q^{0.67} \quad (7)$$

式中: $p_r = p/p_{\text{crit}} = 1.2/30.8 = 0.038 96$, p_{crit} 为液体煤油的临界压力; $M = 139.06$; 加热面的表面粗糙度 $R_p = 1.2 \times 10^{-6}$; 热流密度 $q = 1 320.79 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ 。根据式(7)计算可得碳纤维表面沸腾换热系数 $h = 7 062.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1.3 初始条件

整个计算为非稳态过程,操作压强为 121.59 kPa,反应初始温度为室温。石墨棒初始温度为室温,用自定义函数控制其升温过程,使其在之后的 10 min 内以指数规律上升到 1 273.15 K,然后保持温度不变。大圆柱的外侧面设置为压力出口,上下端面设置为壁面条件,并将上文中计算所得的煤油的导热系数与表面沸腾换热系数输入到边界条件中。初始孔隙率设置为 60%,随着制备过程的进行,孔隙率会呈指数规律减小,终止时的孔隙率为 10%。用自定义函数来控制相变过程以及孔隙率的变化。

2 计算结果与分析

所建模型的轴向长度为 0.15 m,径向长度为 0.07 m,石墨棒的半径为 0.03 m。通过计算发现,随着时间的推移,整个预制体骨架的温度场也随之发生变化。选取 4 个比较有代表性的时间来显示整个骨架的温度分布,如图 3~图 6 所示。

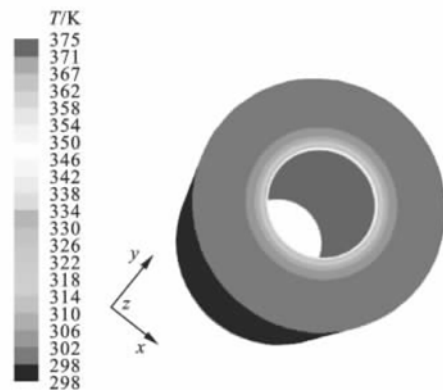


图 3 50 s 时骨架的温度分布

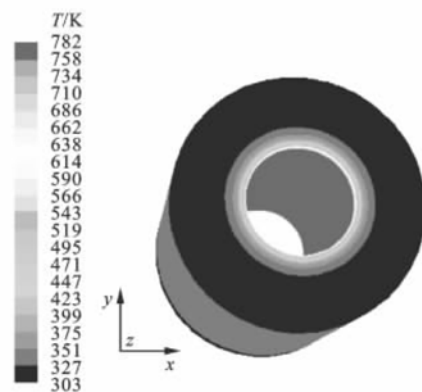


图 4 300 s 时骨架的温度分布

从图 5 中可以看出,反应进行到 600 s 时轴向温度分布不均匀,因为反应中液相煤油汽化时会带走一部分热量,同时形成气液两相流动。气相煤油一部分被排走,而一部分液相煤油补充进来,形成回

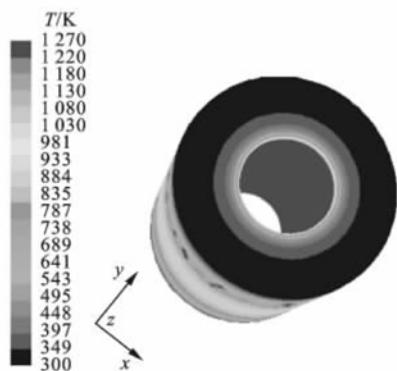


图5 600 s时骨架的温度分布

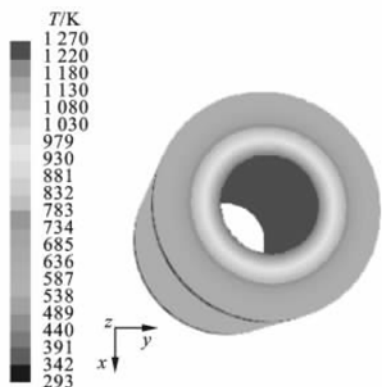


图6 900 s时骨架的温度分布

流. 另外3个时刻的回流不明显, 汽化所带走的热量很少, 故轴向温度分布较图5所显示的时刻均匀. 4个时刻沿着半径方向的温度分布如图7所示, 气相体积分数 φ_g 的分布如图8所示.

在内热源的作用下, 整个预制体的温度从里向外逐渐降低, 形成了一个内高外低的温度梯度. 石墨棒升温至 1273.15 K 后保持温度不变, 成为一个恒温内热源. 在其作用下, 温度梯度逐渐减小. 同时, 处于沸腾状态的液相煤油逐渐发生相变, 由于温度梯度的作用, 会得到如图8所示的预制体的气相体积分数的分布情况. 可以明显看出, 在反应进行到 900 s 时, 预制体内的液相煤油已基本转化为气相煤油.

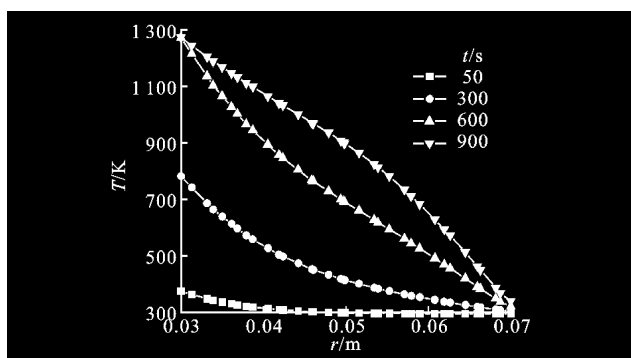


图7 不同时刻沿径向的温度分布

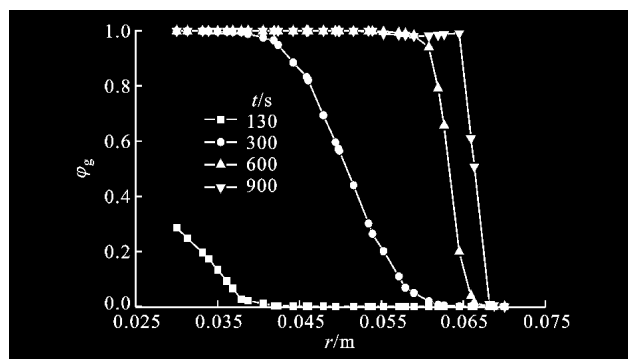


图8 不同时刻沿径向的气相体积分数的分布

总的电加热功率等于热流密度与该计算单元体积的乘积, 计算得到的电加热功率为 28.91 kW, 与实验中的实际电加热功率 29.0 kW 相比, 误差较小, 表现出较好的一致性.

3 结 论

(1) 通过模拟计算, 得到了不同时刻的温度场分布、径向温度随时间的变化规律, 以及相变过程含气率沿径向的分布. 从径向温度随时间的变化规律可以看出, 随着反应的进行, 形成了内高外低的温度梯度. 研究结果为优化工艺过程、改善产品质量、降低生产成本提供了一定的参考价值.

(2) 根据以上所得的计算结果, 不难看出由于和加热棒比较接近的内层温度高, 故内层的煤油首先由液相转变为气相, 然后发生裂解反应, 生成的碳沉积下来. 沉积过程由里向外进行, 最终生成致密而结实的碳/碳复合材料.

参考文献:

- [1] 侯向辉, 李贺军, 李克智, 等. CVI 制备碳/碳复合材料致密化行为模拟研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1999, 22(2):28-33.
HOU Xianghui, LI Hejun, LI Kezhi, et al. Numerical study on densification in preparing carbon/carbon composites by CVI[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1999, 22(2):28-33.
- [2] 姜开宇, 李贺军, 侯向辉, 等. 轴对称 C/C 复合材料件等温 CVI 过程的数值模拟研究[J]. 西北工业大学学报, 2000, 18(4):665-668.
JIANG Kaiyu, LI Hejun, HOU Xianghui, et al. Numerical study on axisymmetric carbon/carbon composites by constant temperature CVI[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2000, 18(4):665-668.
- [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[J]. Carbon, 1996, 34(9):1123-1133.
- [4] GOLECKI I, MORRIS R C, NARASIMHAND. Rapid densification of porous carbon/carbon composites by thermal gradient CVI[J]. App Phys Lett, 1995, 66(18):2334-2336.
- [5] 胡志宏. 火箭发动机特种煤油传热特性的试验研究[D]. 西安:西安交通大学能源与动力工程学院, 1996.
- [6] 梁文杰. 石油化学[M]. 东营:中国石油大学(华东)出版社, 1996:96-104.
- [7] 杨世铭, 陶文铨. 传热学[M]. 4版. 北京:高等教育出版社, 1998:221-227.

(编辑 荆树蓉 赵大良)