

Изобретение относится к способу химической инфильтрации в паровой фазе материала в среду волокнистого субстрата.

Областью применения изобретения является, например, изготовление изделий из композитных материалов, содержащих волокнистый субстрат, или преформу, уплотненный матрицей. В этой области химическую инфильтрацию в паровой фазе применяют для формирования осадка конструкционного материала матрицы на волокнах субстрата во всем его объеме, чтобы связать волокна между собой и заполнить исходную доступную пористость субстрата. Химическая инфильтрация в паровой фазе также может быть использована для завершения частичного уплотнения, полученного с помощью другого процесса, например с помощью мокрого способа, состоящего в пропитке субстрата жидким предшественником конструкционного материала матрицы, последующего превращения предшественника, обычной термической обработкой.

Для осуществления химической инфильтрации в паровой фазе волокнистый субстрат помещают в камеру. Реакционную газовую фазу подают в камеру. В заранее определенных условиях температуры и давления газовая фаза диффундирует в среду субстрата и образует осадок материала матрицы при разложении или при взаимодействии между ее компонентами при контакте с волокном.

Состав газовой фазы выбирают в зависимости от природы изготавливаемой матрицы. Способы химической инфильтрации в паровой фазе, позволяющие сформировать матрицы из пиролитического углерода, или пироуглерода, или из керамики, например карбида кремния, нитрида бора или огнеупорных оксидов, хорошо известны.

Существует несколько типов способов химической инфильтрации в паровой фазе: способ изотерма-изобара, способ с градиентом давления и способ с градиентом температуры.

В способе изотерма-изобара уплотняемый субстрат помещают в изотермическую камеру. Нагрев обеспечивается, например, излучателем, или индуцируется в графите, который окружает камеру и сам окружен обмоткой индуктора. Подвод энергии к субстрату осуществляется в основном с помощью излучения камеры на субстрат. Температура внутри камеры регулируется на желаемом уровне с помощью управления током в индукторе, тогда как давление регулируется с помощью связи камеры с источником вакуума и управления расходом газовой фазы, подаваемой в камеру. Осаждение материала матрицы осуществляется внутри субстрата и на его поверхности. Температуру и давление выбирают на уровне величин, только слегка превышающих величины, требующиеся для образования осадка, чтобы избежать массового осаждения на поверхности субстрата при контакте с газовой фазой, которое приводит к быстрому закупориванию пористости на поверхности, затрудняющему уплотнение внутри субстрата.

Однако прогрессивное закрытие пор на поверхности является неизбежным и блокирует процесс уплотнения до того, как будет полностью заполнена сердцевина субстрата. В этом случае необходимо проводить зачистку поверхности, обрабатывая ее, чтобы снова открыть поры и продолжить уплотнение. Могут быть необходимы несколько операций промежуточной зачистки на одной и той же детали, прежде чем будет достигнут желаемый уровень уплотнения.

Этот процесс при точном контроле условий инфильтрации позволяет получить матрицу желаемого качества и воспроизводимым образом. Имеется также существенное преимущество, позволяющее одновременно уплотнять несколько деталей различной формы в одной и той же камере.

В свете этих преимуществ, которые доказаны его использованием в промышленном масштабе, способ изотерма-изобара обладает недостатками из-за большой длительности и высокой стоимости, например, при изготовлении композитных деталей высокой плотности. Действительно, уплотнение требует низких скоростей осаждения, следовательно, циклов с большой длительностью. Кроме того, промежуточные операции обработки для зачистки вызывают потери материала, что приводит к возрастанию себестоимости, а чередование инфильтрации и зачистки повышает общую длительность производства и его стоимости. Наконец, в частности, для изделий большой толщины неизбежно существует значительный градиент плотности в среде одного и того же изделия, степень уплотнения оказывается значительно меньшей в середине изделия, чем на его поверхности.

Способ с градиентом давления использует мощный поток газовой фазы через преформу. Этот мощный поток создается разницей давления через изделие.

Кроме того, что необходима особая адаптация системы транспорта газовой фазы, способ с градиентом давления имеет то же самое ограничение, что и способ изотерма-изобара. Действительно, проникаемость пор для газовой фазы быстро падает с образованием более существенного осадка со стороны входа газовой фазы. Необходимо периодическая зачистка этой поверхности для продолжения уплотнения.

Кроме того, этот способ применим только для особенно простых и ограниченных конфигураций субстрата, и каждое изделие требует специального устройства подачи и циркуляции газовой фазы.

Способ с градиентом температуры заключается в осуществлении неравномерного нагрева субстрата таким образом, что вблизи своей обрабатываемой поверхности субстрат имеет менее высокую температуру, чем во внутренних частях, удаленных от этой поверхности. Реакция осаждения является термически активированной, скорость осаждения или рост матрицы возрастает с температурой. Это приводит к более сильному уплотнению в более горячих частях, в среде субстрата, чем в менее горячих частях, на уровне наружной обрабатываемой поверхности субстрата. Таким образом избегают образования более мощного осадка с поверхности с преждевременным забиванием пористости и необходимостью промежуточных операций. К этому типу способов инфильтрации относится настоящее изобретение.

Из патентов SU № 759491 A1, 30.08.90, FR № 2427197 A, 01.02.80 известны способы химической инфильтрации в паровой фазе материала в среду волокнистого субстрата.

Способ и устройство для химической инфильтрации в паровой фазе с градиентом температуры был предложен и описан W.V.Kotlensky в "16 th. National SAMPE Symposium, Anaheim, California, April 21-23, 1971" под названием "A. Review of CVD Carbon Infiltration of Porous Substrates" и в работе, озаглавленной "Chemistry and Physics of Carbon", изданной в США P.Z.Walker т.9, стр. 198-199. В соответствии с описанием способ химической инфильтрации в паровой фазе материала в среду волокнистого субстрата, состоящего из электропроводящих волокон, включает следующие этапы: помещение субстрата в камеру, нагрев субстрата за счет прямой электромагнитной связи между индуктором и субстратом с образованием градиента температуры в среде субстрата, имеющего более высокое значение в частях, удаленных от наружных поверхностей субстрата, по сравнению с его поверхностью, и подачу в камеру реакционной газовой фазы предшественника инфильтруемого материала, образованию которого создают благоприятные условия в частях субстрата с более высокой температурой.

Устройство, с помощью которого осуществляется данный способ, описано ниже.

Уплотняемый субстрат надевают внутренней поверхностью на графитовый якорь. Субстрат и якорь помещают внутрь камеры, охваченной кварцевой трубой. Индуцирующая обмотка, охлаждаемая водой, намотана на трубу. Газовую фазу подают снизу трубы и она циркулирует снизу вверх.

Якорь нагревается за счет электромагнитной связи с индуктором-обмоткой и в свою очередь нагревает субстрат, с которым он контактирует. Субстрат представляет собой войлок из углеродных волокон, который из-за его малой плотности и слабой электромагнитной связи с индуктором не нагревается непосредственно индукцией. Кроме того, из-за его малой теплопроводности оказалось, что при этой конфигурации наблюдаются градиенты температуры в несколько градусов Цельсия.

Эта технология имеет несколько недостатков. В частности, только субстраты с относительно малой толщиной могут быть уплотнены таким образом в удовлетворительной степени. Кроме того, эффективность нагрева преформы сильно зависит от качества контакта с якорем.

Это связано с наличием температурных отклонений в несколько 0°C , которые затрудняют регулирование условий осаждения в достаточно точной мере, чтобы гарантировать образование матрицы, имеющих точные желаемые характеристики.

Другая технология химической инфильтрации в паровой фазе с градиентом температур была описана J.J.Gebhardt et al., в статье, озаглавленной "Образование углерод-углеродных композитных материалов пиролитической инфильтрацией". Petroleum derived carbons ACS Series N 21 6/73.

В этом случае уплотняемый субстрат образован из пучков графитовых волокон, переплетенных, ориентированных в различных направлениях. Субстрат подвешен внутри камеры, в нижнюю часть которой подают газовую фазу. Графитовые волокна являются удовлетворительными проводниками электричества, чтобы обеспечить нагрев субстрата за счет прямой связи с индукционной катушкой, которая окружает камеру.

Самая горячая зона субстрата расположена внутри него, наружная поверхность охлаждается за счет излучения и за счет циркуляции газовой фазы снизу вверх в камере. Получают градиент температуры в несколько 0°C на сантиметр, исходя из внутренней наиболее горячей части.

Для сохранения достаточного температурного градиента газовая фаза циркулирует с высокой скоростью, чтобы охладить поверхность, а индукционная катушка ограничена несколькими витками для нагрева ограниченной зоны субстрата, так что температурный градиент устанавливается также между частью субстрата, расположенной в поле индуктора, и частью субстрата, расположенной вне поля. Уплотнение всего субстрата достигается при перемещении его в камере параллельно оси катушки. Эти ограничения приводят к тому, что способ может иметь только ограниченное применение и трудно осуществим в промышленном масштабе.

На основании вышеизложенного известный способ химической инфильтрации в паровой фазе материала в среду волокнистого субстрата, состоящего из электропроводящих волокон, включает следующие этапы: помещение субстрата в камеру, нагрев субстрата за счет прямой электромагнитной связи между индуктором и субстратом с образованием градиента температуры в среде субстрата, имеющего более высокое значение в частях, удаленных от наружных поверхностей субстрата, по сравнению с его поверхностью, и подачу в камеру реакционной газовой фазы предшественника инфильтруемого материала, образованию которого создают благоприятные условия в частях субстрата с более высокой температурой.

Итак, перед настоящим изобретением стоит задача создания способа химической инфильтрации в паровой фазе при нагреве субстрата за счет электромагнитной связи, который не имеет недостатков приведенных выше способов, в частности способа, используемого в промышленном масштабе для субстратов, могущих иметь большую толщину.

Эта задача решается с помощью способа химической инфильтрации в паровой фазе материала в среду волокнистого субстрата, состоящего из электропроводящих волокон, включающего следующие этапы: помещение субстрата в камеру, нагрев субстрата за счет прямой электромагнитной связи между индуктором и субстратом с образованием градиента температуры в среде субстрата, имеющего более высокое значение в частях, удаленных от наружных поверхностей субстрата, по сравнению с его поверхностью, и подачу в камеру реакционной газовой фазы предшественника инфильтруемого материала, образованию которого создают благоприятные условия в частях субстрата с более высокой температурой, и в соответствии с изобретением, субстрат формируют из волокнистой структуры, в которой отношение ρ_t/ρ_c между поперечным электрическим сопротивлением и продольным электрическим сопротивлением равно по меньшей мере 1,3, а отношение λ_t/λ_c между поперечной теплопроводностью и продольной теплопроводностью не превышает 0,9, и субстрат полностью размещают в поле, продуцируемом индуктором, причем субстрат и индуктор занимают фиксированное положение по отношению друг к другу.

Под поперечными электрическим сопротивлением или теплопроводностью понимают сопротивление или проводимость, измеренные перпендикулярно к наружным боковым поверхностям субстрата, в частности радиальное сопротивление или проводимость в случае цилиндрического субстрата. Под продольным электрическим сопротивлением или теплопроводностью понимают сопротивление или проводимость, измеренные параллельно наружным боковым поверхностям субстрата, в частности круговое сопротивление или проводимость в случае цилиндрического субстрата.

Заявителем было установлено, что субстрат, обладающий приведенными выше характеристиками, касающимися отношений ρ_r/ρ_c и λ_r/λ_c , особенно пригоден для уплотнения при нагревании за счет прямой электромагнитной связи. Действительно, электрическое сопротивление и теплопроводность являются такими, что достаточный нагрев получают при прямой связи, создавая при этом достаточно большую амплитуду термического градиента, чтобы произошел запуск неполного соединения, описанного Gebhardt et al.

Тип субстрата, особенно подходящего для осуществления способа согласно изобретению и отвечающего приведенным выше условиям, представляет собой перепутанную волокнистую структуру, имеющую объемное содержание волокон по крайней мере 20%.

Предпочтительно объемное содержание волокон в субстрате, т.е. процент кажущегося объема субстрата, эффективно занятый волокнами, было равно по крайней мере 25%.

Использование перепутанной волокнистой структуры для получения упрочняющих структур для изделий из композитных материалов хорошо известно. Способ получения перепутанных структур из огнеупорных волокон, например из углеродных волокон, описан в заявках на патенты FR-A-2 584 106 и FR-A-2 584 107. Эти структуры представляют собой наложенные друг на друга двумерные слои, например слои из ткани или слои волокон, уложенные плоско, или витки ткани, намотанной на каркас. Слои связаны между собой свойлачиванием. Свойлачивание целесообразно выполнять с постоянной плотностью по мере образования структуры.

Такие войлочные структуры особенно пригодны для изготовления изделий из композитного материала. Действительно, связывание слоев свойлачиванием позволяет противостоять расслаиванию, т.е. деструкции или порче за счет разделения между слоями или скольжения слоев одних по отношению к другим. Кроме того, свойлачивание придает волокнистой структуре объемную пористость и относительно равномерное распределение во всем объеме, благоприятствующие уплотнению.

Объединение субстрата, образованного волокнистой структурой войлочного типа с нагревом путем прямой связи, может найти многочисленные применения в промышленном масштабе, тогда как приведенный выше уровень техники, относящийся к нагреву за счет электромагнитной связи, относится скорее к экспериментальной области.

Другие особенности способа, согласно изобретению, будут видны из приведенного ниже описания, данного в качестве примера и не ограничивающего изобретение.

На фиг. 1 очень схематически показана установка, позволяющая осуществить способ согласно изобретению, и на фиг. 2 приведены кривые градиента температуры и градиента плотности по толщине изделий цилиндрической формы, уплотненным по способу настоящего изобретения.

В установке на фиг. 1 уплотняемый субстрат 1 расположен внутри камеры 2. В приведенном примере субстрат имеет круговую цилиндрическую форму с прямоугольным продольным сечением. Нагрев субстрата обеспечивается электромагнитной связью с помощью индуктора, состоящего из катушки индуктора 5, которая окружает камеру. Уплотняемый субстрат 1 и катушка индуктора 3 являются коаксиальными. Катушка индуктора 3 располагается аксиально на длине, равной или большей, чем длина субстрата, таким образом, чтобы он полностью находился внутри электромагнитного поля, создаваемого катушкой индуктора.

Уплотнение субстрата химической инфильтрацией в паровой фазе осуществляется при подаче в камеру реакционной газовой фазы, состав которой выбирают в зависимости от природы матрицы, осаждаемой в объеме субстрата. Газовую фазу подают в нижнюю часть камеры. Фракцию газовой фазы, не вошедшую в реакцию, а также возможные газообразные продукты реакции отводят из верхней части камеры, соединенной с источником вакуума (не показан).

Установка химической инфильтрации в паровой фазе этого типа описана в заявке на патент EP-A-0 256 073. Установка на фиг. 1, предназначенная для осуществления способа, согласно изобретению, отличается от этой известной установки тем, что нагрев субстрата обеспечивается путем прямой электромагнитной связи между индуктором и субстратом, а не непрямым путем за счет связи между индуктором и якорем из графита, расположенным на периферии камеры и нагревающим ее.

Уплотняемый субстрат 1 состоит из волокон, проводящих электричество, таких как углеродные или графитовые волокна.

Уплотняемый субстрат 1 имеет характеристики электрического сопротивления и теплопроводности, которые дают возможность нагрева его до желаемой температуры за счет прямой связи с индуктором 3, все еще обладая значительным термическим градиентом между наиболее горячей внутренней частью и ее обрабатываемыми наружными поверхностями. Эти характеристики являются такими, что отношение между радиальным электрическим сопротивлением ρ_r и электрическим сопротивлением по окружности ρ_c по крайней мере равно 1,3, тогда как отношение между радиальной теплопроводностью λ_r и теплопроводностью по окружности λ_c не превышает 0,9.

Предпочтительно радиальное электрическое сопротивление находится между 1 и 20 м·Ом/см, тогда как радиальная теплопроводность находится между 0,1 и 20 Вт/м·К.

Тип структуры, особенно подходящий для уплотняемого субстрата 1, представляет собой структуру из войлока графитовых или углеродных волокон. Способ получения такой цилиндрической трехмерной ст-

руктуры свойлачиванием описан в уже цитированном французском патенте FR-A-2 584 107. Этот способ заключается в наматывании двумерной структуры на каркас и одновременном свойлачивании при намотке. Двумерная структура представляет собой, например, ткань. Намотку и свойлачивание осуществляют с волокнами структуры в состоянии предшественника углерода, например в состоянии предокисленного полиакрилонитрила. Действительно, свойлачивание, проведенное непосредственно на углеродных волокнах, оказывает слишком разрушающее действие на структуру (сломанные волокна). Превращение предшественника в углерод осуществляют после образования войлочной структуры при термообработке. Это может быть произведено при более высоких температурах, чтобы в некоторых случаях графитизировать, по крайней мере частично, волокна.

Объемное содержание волокон в войлочной структуре, т.е. процент кажущегося объема структуры, эффективно занимаемый волокнами, является функцией содержания волокон в намотанной основной двумерной структуре и характеристик свойлачивания, которое оказывает уплотняющее действие на наложенные друг на друга намотанные слои.

Объемное содержание волокон в войлочной структуре должно быть равно по крайней мере 20%, предпочтительно оно равно по крайней мере 25%, чтобы удовлетворить требованиям к электрическому сопротивлению и к теплопроводности.

Хорошо известно, что нагрев тела путем индукции осуществляется за счет эффекта Джоуля, за счет индуцированных токов, и что они концентрируются на поверхности (эффект кожи). Это явление концентрации на поверхности дает тем большую концентрацию, чем выше частота тока, питающего индуктор.

Для оптимизации плотности субстрата при химической инфильтрации в паровой фазе целью является создание градиента температуры между зоной сердцевины субстрата и его поверхностью.

Вопреки эффекту кожи, при выборе подходящей частоты и учитывая охлаждение поверхности субстрата за счет излучения и конвекции (поток газовой фазы), для субстрата, имеющего указанные ранее характеристики, можно получить градиент температуры в среде субстрата.

Очевидно, наиболее подходящая частота зависит от нескольких параметров: природы волокна, составляющего субстрат, его толщины, величин электрического сопротивления и теплопроводности.

Например, для субстрата из войлока из углеродных волокон, полученного, как описано выше, оптимальная частота находится в интервале от примерно 150 Гц до примерно 3000 Гц, в зависимости от содержания волокон и толщины субстрата.

В примере, показанном на фиг. 1, уплотняемый субстрат 1 имеет цилиндрическую форму с правильным круговым сечением. Способ, согласно изобретению, может быть применен к уплотняемым субстратам, имеющим другие формы, например цилиндрическим субстратам с некруговым сечением или к несимметричным нецилиндрическим субстратам, адаптируя в некоторых случаях форму индуктора.

Ниже будут описаны два примера осуществления способа согласно изобретению.

Пример 1. Волокнистый субстрат, имеющий кольцевую цилиндрическую форму с внутренним диаметром 90 мм и наружным диаметром 350 мм и предназначенный для создания усиливающей структуры, или преформы, изделия из композитного материала выполняют, как указано ниже.

Двумерную структуру, состоящую из ткани из предварительно окисленных полиакрилонитрильных волокон (ПАН), наматывают на каркас перекрывающимися слоями.

Каждый новый слой свойлачивают на нижележащую структуру. Для этой цели используют доску для свойлачивания, которая проходит аксиально на расстоянии, по крайней мере равном ширине слоев, которая равна высоте (100 мм) выполняемой преформы. Свойлачивание выполняют по мере наматывания, каждый новый слой свойлачивают на постоянную глубину, равную толщине нескольких свойлоченных слоев. При достижении желаемой толщины преформы, в этом примере 130 мм, выполняют один или несколько окончательных отделочных проходов свойлачивания известным способом, чтобы получить постоянную плотность свойлачивания во всей преформе.

Использованная ткань имеет поверхностную массу между 100 и 600 г/м². Свойлачивание выполняют с плотностью, позволяющей получить объемное содержание волокон, равное 28% в преформе после термообработки, превращающей предокисленный ПАН в углерод.

Такая структура имеет радиальное электрическое сопротивление ρ_r , равное 13 мД/см, электрическое сопротивление по окружности ρ_c , равное 7 м/см, что дает отношение ρ_r/ρ_c , равное 1,85, радиальную теплопроводность λ_r , равную 0,25 Вт/м·К, и теплопроводность по окружности $\lambda_c = 0,5$ Вт/м·К, что дает отношение $\lambda_r/\lambda_c = 0,50$.

Преформу помещают в камеру 2 и обеспечивают нагрев преформы за счет питания индуктора 3 током с частотой, равной 1800 Гц. В среде преформы устанавливается результирующее температурное поле, с одной стороны, от тепловых источников, обеспеченных токами, индукции благодаря электромагнитной связи, с другой стороны, от тепловых потерь с наружной поверхности преформы. Тепловые потери возникают из-за конвекции при продувке газовой фазы и за счет излучения. Газовая фаза, подаваемая в камеру, состоит из метана, образуя при разложении пироуглеродную матрицу.

Распределение температур по толщине преформы (в радиальном направлении) измерено в начале уплотнения (время $t_1=0$), после частичного уплотнения (время $t_2 = 310$ ч) и в конце уплотнения (время $t_3 = 820$ ч). Кривые T_1 , T_2 и T_3 на фиг. 2 иллюстрируют градиенты температур, соответствующие временам t_1 , t_2 , t_3 .

Распределение плотности по толщине преформы (в радиальном направлении) также измерено в моменты времени t_2 и t_3 . Кривые D_2 и D_3 фиг. 2 иллюстрируют соответствующие градиенты плотности во времена t_2 и t_3 . Измерения плотности проводили путем отбора образцов уплотненной преформы в ее средней части.

Максимальная температура достигается в зоне, расположенной примерно в 35 мм от наружной поверхности преформы, и это в течение всего процесса уплотнения. Уплотнение углеродной матрицей выражается через постоянное изменение величин радиальных и по окружности электрического сопротивления и теплопроводности. В конце процесса уплотнения отношение ρ_r/ρ_c достигает величины 1,85 и отношение λ_r/λ_c достигает величины 0,80. Очевидно, что уплотнение углеродной матрицей приводит к прогрессивному увеличению радиальной теплопроводности и, следовательно, при этом уменьшению термического градиента.

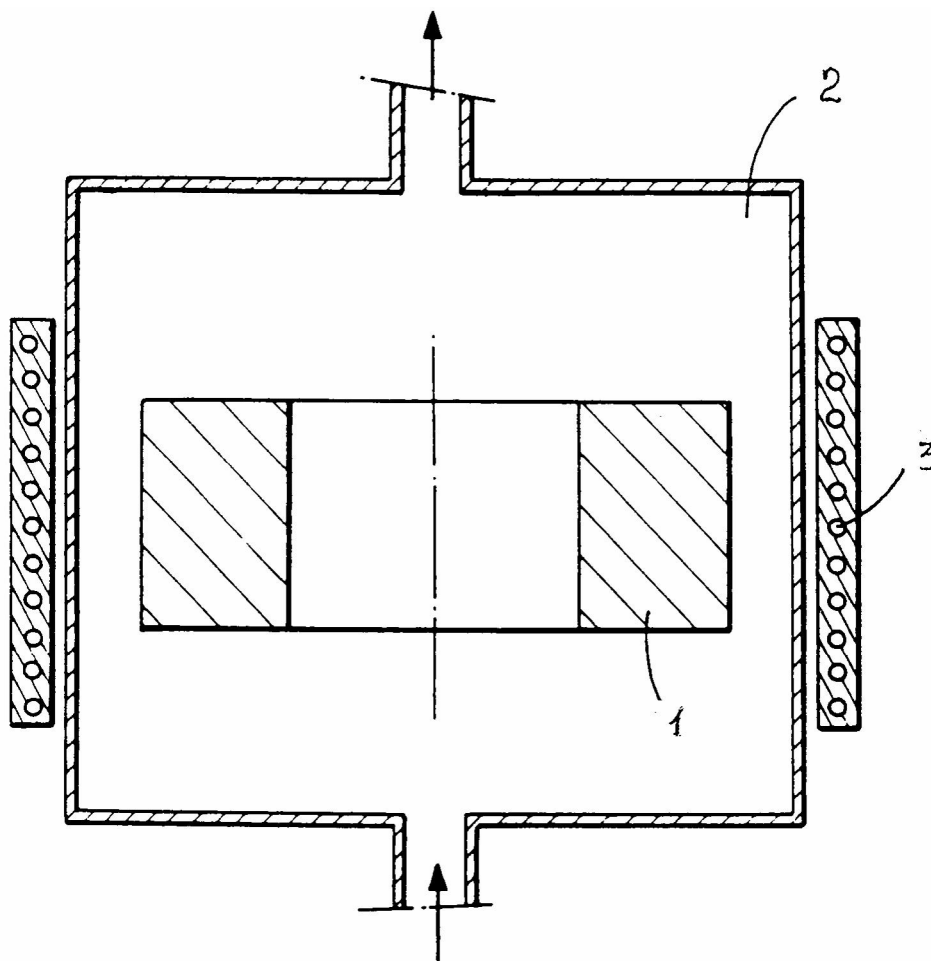
Изделие, полученное в конце уплотнения, в момент времени t_3 имеет среднюю плотность 1,72 при величине плотности в сердцевине 1,73. Способ позволяет, следовательно, достичь почти равномерного уплотнения и это без необходимости проведения промежуточных обработок.

Пример 2. Готовят цилиндрическую кольцевую преформу с наружным диаметром 1100 мм, толщиной 125 мм и высотой 400 мм намоткой и свойлачиванием ткани, как в примере 1. Эта преформа предназначена для изготовления горловины сопла двигателя.

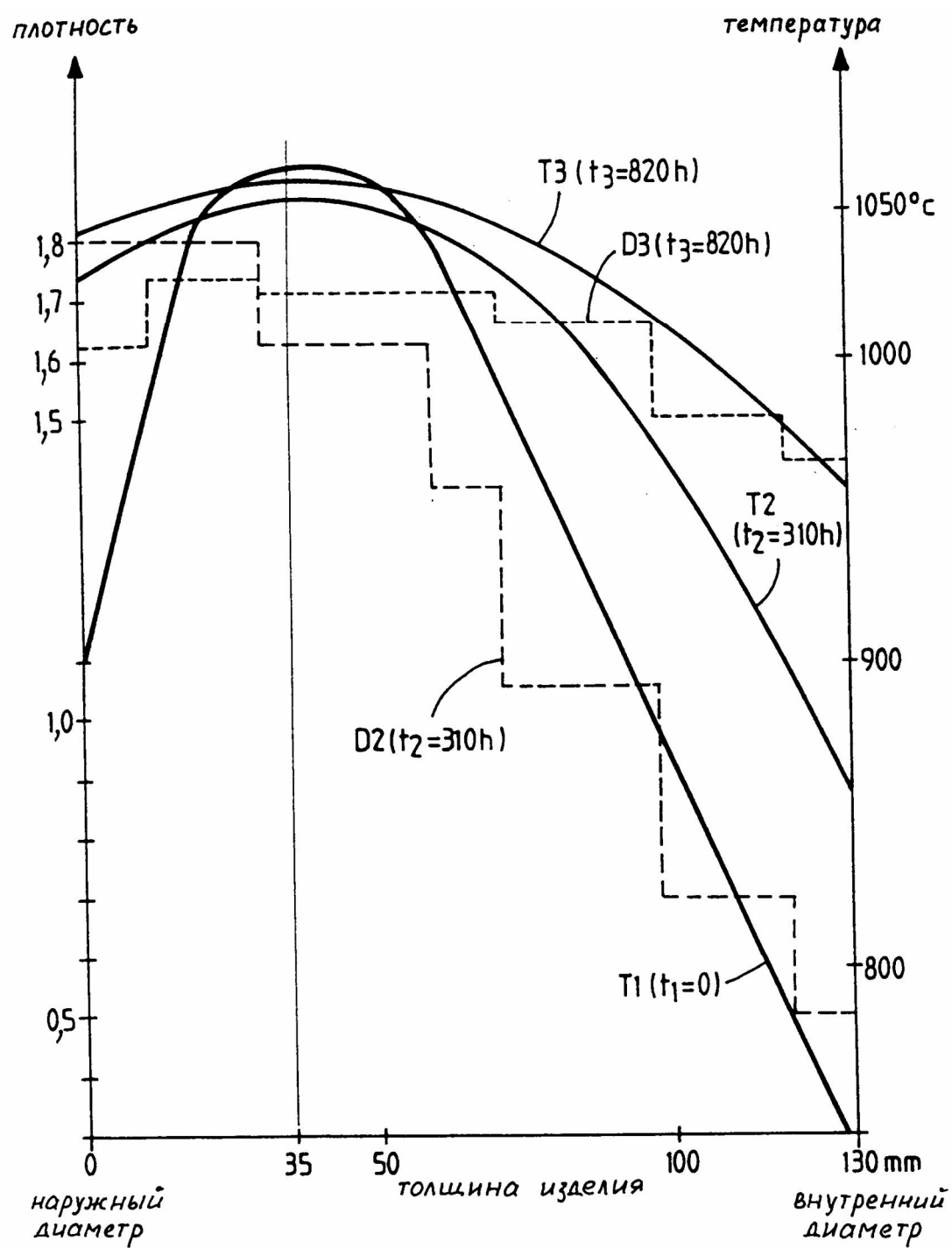
После карбонизации волокон преформы ее помещают в камеру уплотняющей установки, такой как приведена на фиг.1. Преформу нагревают прямой электромагнитной связью с индуктором, этот последний питают током с частотой, равной 150 Гц. Частота ниже частоты, использованной в примере 1, преформа имеет больший объем.

Преформу уплотняют путем подачи в камеру газовой фазы, состоящей практически из металла, дающего пироуглеродную матрицу.

После 920 ч уплотнения достигают плотности, равной 1,62, без необходимости проведения промежуточных обработок. На этой стадии наружные профили горловины могут быть выполнены механической обработкой, и после обработки поверхности с целью придания ей газонепроницаемости изделие готово к использованию.



Фиг. 1



Фиг. 2

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
