

基于再入环境中碳/碳-碳化硅复合材料性能研究

王德文*, 陈 昊, 洪 兴

(西京学院, 西安 710123)

摘要:为了提高再入飞行器的热防护性能,采用化学气相渗透工艺制备碳/碳-碳化硅(C/C-SiC)复合材料试件,对试件进行强度和抗热震性能测试,并将试件置于再入飞行环境中进行烧蚀试验,测量试件的烧蚀率,观察试件的烧蚀形貌并分析烧蚀机理。结果表明,试件的弯曲和拉伸强度分别为 286.5MPa 和 184.3MPa,抗热震参数为 42.4kW/m;试件驻点区的烧蚀率最大,线烧蚀率为 0.0445mm/s,质量烧蚀率为 0.0472g/s,此区域的 SiC 被气化消耗,对试件的保护作用不明显,驻点区以气化和氧化反应消耗为主;在远离驻点区域,烧蚀率逐渐降低,SiC 发生氧化反应后沉积,对试件有一定的保护作用。试件总体表现出较好的力学性能和耐烧蚀性能。

关键词:再入; 碳/碳-碳化硅复合材料; 热等离子体; 烧蚀率; 热震

再入飞行器在大气层内飞行时,由于其飞行速度高、周围的热流密度大,故飞行器的表面遭受严酷的气动加热,其端头驻点处的热流密度最高可达 400MW/m²,温度可高达 8000K 以上。飞行器周围的大气在高温下电离,对飞行器形成了等离子体烧蚀。根据朗金-雨贡纽(Rankine-Hugoniot)关系式推算^[1]:飞行器端头表面气体的温度也高达 3400K 左右。因而,飞行器的表面材料在飞行中不断地被消耗掉,对飞行器内部元件的生存能力和命中精度都会受到严重地影响。如何提高再入飞行器表面材料的抗烧蚀性能是现今亟待解决的热点问题之一。碳/碳-碳化硅复合材料(C/C-SiC),即碳纤维增强陶瓷基体复合材料,是一种具有优良的力学性能和可设计性的新型高性能复合材料,在空气中使用时,其表面的环境温度达 1500℃时仍可保持良好的力学性能,因而特别适合在要求力学性能稳定和可靠性高的高温及超高温环境中使用^[2,3]。

本研究中采用热等离子体射流场模拟再入飞行环境,将 C/C-SiC 复合材料试件在等离子体射流场中进行模拟再入工况的烧蚀试验,研究该复合材料的抗热震性能和烧蚀性能。

1 实验

1.1 实验材料

采用软碳纤维纱编织成三维结构的预制体,以氢气为稀释气体、氩气为载气、甲基三氯硅烷(MTS)为反应气体对预制体进行预浸渍-碳化、高压浸渍-碳化致密工艺及高温处理,制备成密度约为 2.14g/cm³的 C/C-SiC 复合材料试件,试件的大小为 60mm×10mm×8mm 的长方体。

1.2 再入飞行环境参数分析

根据 J D Anderson^[4]公式,再入飞行器表面的热流密度 Q 为

$$Q = \rho^N v^M C \quad (1)$$

式中, Q 为弹头表面的热流密度(W/cm²), ρ 为来流的密度(kg/m³), v 为来流的相对速度(m/s),而 N 、 M 、 C 等均为常数,在不同的情况下分别取不同的数值。因此,飞行器端头表面的热流密度由再入飞行时的速度和周围大气的密度所决定。由于再入飞行时飞行器的再入速度和周围大气的密度都在不断地发生变化,所以实验中想要完全再现每一时刻飞行器的受热状况是根本不可能的。本研究中取某一条

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.08.006

收稿:2020-04-18;修回:2021-02-02;

基金项目:国家科技重大专项(2017ZX04011010),西京学院基金项目(XJ170125);

* 通讯联系人:王德文(1976-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要研究方向为耐高温复合材料。E-mail: wangdewen1@163.com.

特定的再入弹道作为试验依据,预算该弹道的热流密度,实验时根据热量守恒定律,采用流过试件表面的热流值总量等值的方法来模拟再入飞行的热效应。

1.3 射流场参数分析

当等离子体射流从出口喷出与周围的空气混合时,射流将与周围的大气发生剧烈的热量交换,因而射流在径向上将产生很大的温度和速度梯度,其温度分布可用式(2)算出^[5]

$$T(r) = (T_0 - T_w)[1 - (r/R_{in})^n] + T_w$$
 (2)

式中, T_0 为出口中心处温度, T_w 为发生器内壁处温度, r 为径向位置坐标(取轴心处的坐标为 0), R_{in} 为出口截面半径;本实验中 n 取值 2.21。

把 $T(r)$ 对出口截面进行积分,并除以出口的截面积,可求得射流出口处的平均温度,如式(3)所示

$$T_g = \frac{\int_0^{R_{in}} 2\pi r T(r) dr}{\pi R_{in}^2}$$
 (3)

根据质量守恒定律,假设等离子体射流的流量约等于电离前工作气体的流量^[6],所以有

$$W_{out} = W_{in} = W_g = \rho_g Q_g = \rho_g V_g S_{out}$$
 (4)

式中, W_{out} 为等离子体射流出口处质量流量, W_{in} 为入口处的质量流量, Q_g 为入口处的体积流量, ρ_g 为射流出口处等离子体的密度, V_g 为出口处的平均速度, S_{out} 为出口的截面面积,因而射流出口处的平均速度为

$$V_g = \frac{\int_0^{R_{out}} 2\pi r V(r) dr}{S_{out}}$$
 (5)

1.4 实验参数

本研究中采用氩气(Ar)作为主气,氢气(H₂)作为次气。实验时 Ar 的流量为 42SLM(标准升/分钟),压强为 0.8MPa;H₂ 的流量为 6.4SLM,压强为 0.8MPa;冷却水的流量为 1.02m³/h,射流出口处的直径为 8mm,电流为 500A,电压为 70.2V。取工作气体的初始温度为室温约 300K,氩气和氢气的焓值分别为: $H_{inAr}=963.63\text{J/kg}$, $H_{inH_2}=27972\text{J/kg}$ 。计算得等离子发生器出口处的温度和速度的径向分布如图 1 所示。根据某一条特定弹道的再入环境和再入飞行的时间,实验时取烧蚀距离为 3mm,此处射流的速度约为 650 m/s,温度约为 10000K,烧蚀时间为 2min。测得试件驻点区的烧蚀率如表 1 所示。

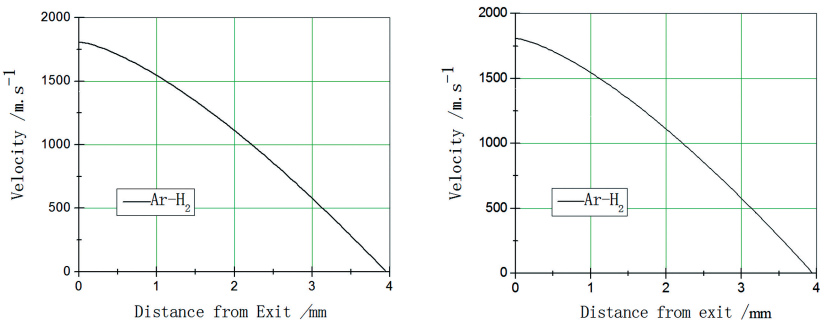


图 1 等离子射流出口处温度和速度径向分布
Figure 1 Distribution of radial temperature and velocity of plasma jet at the generator exit

2 力学性能测试

2.1 弯曲性能

采用三点弯曲法对试样的弯曲力学性能进行测试,弯曲强度为^[7]

表 1 烧蚀率
Table 1 Ablation rates

Samples	Linear loss rate/(mm•s ⁻¹)	Mass loss rate/(g•s ⁻¹)
1	0.048	0.0451
2	0.034	0.0406
3	0.051	0.0544
4	0.045	0.0486
Average	0.0445	0.0472

$$\sigma_f=\frac{3PL}{2bh^2}$$

(6)

式中, P 为最大的载荷值, L 为跨距, b 和 h 分别为试样的宽度和厚度。实验时的跨距为 50mm,加载的速率为 1mm/min,经过测试得试件烧蚀前的弯曲和拉伸强度分别为 286.5MPa 和 184.3MPa,而烧蚀后的弯曲和拉伸强度分别为 125.1MPa 和 94.7MPa。

2.2 抗热震性能

采用抗热震性(TSR)参数 R 来表征试件的抗热震性能^[8]:

$$R=\frac{\lambda\sigma_f}{E\alpha}$$

(7)

式中, λ 为热导率, σ_f 为试件的拉伸强度, E 为弹性模量, α 为热膨胀系数。经过测试试件的热导率约为 18.1W/m•K,热膨胀系数约为 1.38×10^{-6} ,抗热震参数为 42.4kW/m。

通过测试可知,试件具有较低的热膨胀系数,较高的强度、导热率和抗热震断裂能力。

3 烧蚀机理分析

根据等离子体射流温度和速度的分布特点和试样烧蚀后的照片,可以将试件烧蚀后的表面分成三个区域:驻点烧蚀区、过渡区和边缘区。其中,驻点烧蚀区为试件驻点烧蚀的中心,对应等离子射流的轴线附近,此区域等离子射流的温度和速度都最大,所以该区域的烧蚀最严重,行成深坑状;紧邻驻点烧蚀区为过渡区,该区域等离子体射流的径向梯度大,因而随着温度和速度的降低,烧蚀作用也逐渐减弱,试件表面呈断崖结构;紧邻过渡区为边缘区,即等离子体射流边缘所作用的区域,在该区域试件受到的烧蚀作用相对较小,试件表面的宏观形貌变化不大。

采用扫描电镜观察试件烧蚀后的微观形貌,并采用能谱分析试件表面的烧蚀产物^[9~11]。图 2(a)为试件驻点烧蚀区放大 2×10^3 倍的微观形貌,通过图片可以看到,在该区域,碳纤维与基体的烧蚀率不同步,基体的烧蚀率更大,使得碳纤维呈尖笋状裸露,碳纤维的头部呈毛絮状;另外在裸露的碳纤维上有少许发亮的沉积物质,对此沉积物采用能谱分析测定其成份,能谱图如图 2(b)所示,发现沉积物的主要成份为 Si、C 和 O 元素,说明在驻点区 SiC 颗粒在高温下反应生成了 SiO₂。但是从图 2(a)中可以看出, SiO₂ 的沉积量比较少,说明在此区域 SiC 反应生成的 SiO₂ 大部分都已气化消耗掉,对碳纤维的保护作用不大,因而复合材料在此区域的烧蚀机理主要是气化和氧化反应烧蚀。

对试件烧蚀后的过渡区域采用扫描电镜进行观察,如图 3 所示。从图 3(a)和(b)可以看到,在试件烧蚀后碳纤维[(a)图]和基体[(b)图]的表面都沉积了薄薄一层白色的 SiO₂,说明在烧蚀过程中,这些沉积的 SiO₂ 对碳纤维和基体都起到了一定的保护作用,有效地降低了试件的烧蚀率^[12~15]。所以,在过渡区域,SiC 对试件有一定的保护作用,复合材料主要以氧化反应消耗为主。

对试件的烧蚀边缘区域采用扫描电镜观察,如图 4 所示。从图 4(a)中可以看见,试件的基体上有裂

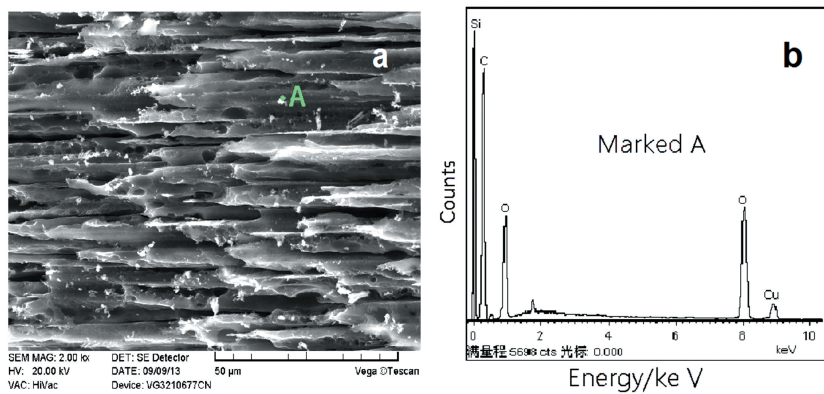


图 2 驻点区的烧蚀形貌和能谱图

Figure 2 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of stagnation point district

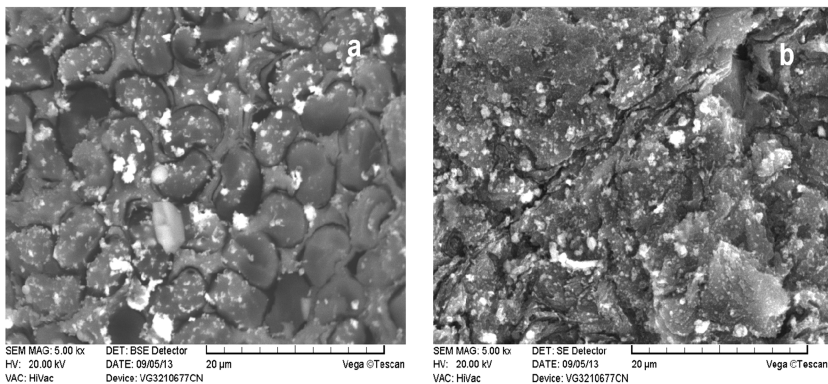


图 3 过渡区的烧蚀形貌

Figure 3 SEM images of Transition zone

纹,说明在烧蚀边缘区,高温热流对试件产生的热震作用使基体开裂,但是对烧蚀后的试件进行拉伸试验测得其弯曲和拉伸强度分别为 286.5MPa 和 184.3MPa,说明试件烧蚀后剩余部分的强度依然比较高^[16~18]。对烧蚀边缘区域碳纤维和基体的结合处采用 1.0×10^4 倍的电镜进行观察,如图 4(b)所示,从图中可以看出,在碳纤维与基体的结合处有环形的凹坑,但是碳纤维周围的基体上无明显的裂纹,说明在烧蚀时,碳纤维和基体之间结合处的烧蚀率相对更大,提高两者之间的结合性能是提高复合材料耐烧蚀性能的一种手段。

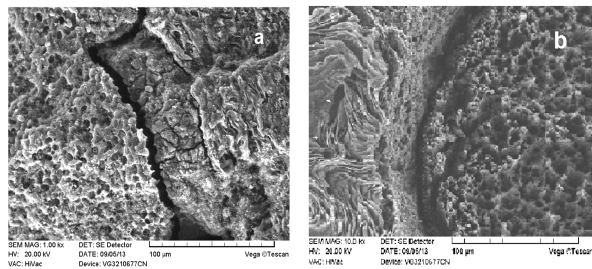


图 4 边缘区的烧蚀形貌

Figure 4 SEM images of ablated edge zone

4 结 论

- (1)采用轴棒法编织、化学气相渗透工艺制成的 C/C-SiC 复合材料具有较好的力学性能和耐烧蚀性能,在模拟再入飞行环境中的线烧蚀率为 0.0445mm/s,质量烧蚀率为 0.0472g/s;
- (2)复合材料中的 SiC 颗粒对驻点区的热防护作用不大,驻点区以气化和氧化反应烧蚀为主。在非驻点区域, SiC 氧化反应生成的 SiO₂ 在复合材料的表面沉积,对试件的热保护作用明显,有效地提高了复合材料的耐烧蚀性能;
- (3)碳纤维与基体二者之间的结合较好,但结合处的烧蚀率相对更高。

参考文献:

[1] 王德文,渠聚鑫,孟东容. 真空科学与技术,2018,38(1):65~70.

[2] Cui Y Y, Li A J, Li B. J Eur Ceram Soc,2014,34(2):171~175.

[3] Delobel F,Lemonnier S, D’Elia R, Cambedouzou J. Ceram Int,2020,46(9):13244~13254.

[4] 张志成. 北京:国防工业出版社,2003:5.

[5] 张福祥. 北京:国防工业出版社,2004:63.

[6] 陈熙. 北京:科学出版社,2009:34.

[7] Liu J, Chen W P. Vacuum. London:Oxford Press,2018:150~155.

[8] Hong F L, Zhang Y J, Cheng W J, Sun X L, Wang J L. BMC Cancer,2019,19(1):720~728.

[9] Li Z, Xiao P, Xiong X, Huang B Y. Solid State Sci,2013,16:6~12.

[10] 黄频波,付成龙. 合成纤维,2019,48(11):43~48.

[11] 杨金华,姜卓钰,吕晓旭,等. 陶瓷学报,2019,40(6):833~839.

[12] 谢巍杰,陈明伟,邱海鹏,等. 陶瓷学报,2018,39(1):64~68.

[13] 张吉庆,简科,王浩. 陶瓷学报,2014,35(3):296~299.

[14] Zhao Z G,Li K Z,Li W,et al. Ceram Int,2018,44:1503~1511.

[15] 汪新衡,蒋冬青,张蓉,等. 表面技术, 2014,43(1):30~34.

[16] 杨宇凯,张宝,王旭东,等. 材料工程,2019,47(3):15~22.

[17] Chen Y F,Bi J Q,Yin C L,et al. Ceram Int,2014,40(9):13883~13889.

[18] 孔文龙,傅肃嘉,刘东旭,陈建军. 浙江理工大学学报, 2019,41(4):421~426.

Research on the Properties of C/C-SiC Composite in Atmospheric Reentry

WANG De-wen* , CHEN Hao, HONG Xing
(Xijing University, Xi'an 710123, China)

Abstract:In order to improve the working performance of the reentry aircraft, the carbon/carbon-silicon carbide (C/C-SiC) composite test specimens were prepared using the chemical vapor infiltration process, and the test specimens were tested for strength and thermal shock resistance. The ablation tests were performed in the reentry flight environment, the ablation rate of the test specimens were measured, the ablation morphology of the test specimens were observed, and the ablation mechanism was analyzed. The results show that the bending and tensile strengths of the test specimens are 286.5MPa and 184.3MPa respectively, and the thermal shock resistance parameter is 42.4kW/m. The ablation rate of the stagnation point of the specimen is the largest, and the line ablation rate is 0.0445mm/s, and the mass ablation rate is 0.0472g/s. Because of the SiC in this area is consumed by gasification, the protection effect is not obvious. The ablation mechanisms are gasification and oxidation reactions. In the other area, the SiO₂ produced by the reaction is precipitated around the specimens, thus effectively retarding oxidation reaction. On the whole, the material gives its outstanding mechanical properties and anti-ablative performance.

Key words:Reentry; C/C-SiC Composites; Plasma; Ablation rate; Thermal shock