

C/C 复合材料在再入模拟环境中烧蚀性能研究^{*}

王德文, 查柏林, 杨月诚, 李红霞

(第二炮兵工程大学 动力工程系, 陕西 西安 710025)

摘 要: 为了研究轴棒法编织的高密度碳/碳 (C/C) 复合材料在再入飞行时的烧蚀性能, 采用热等离子体地面模拟再入烧蚀系统对 C/C 复合材料进行烧蚀试验。试验中分别采用氮气 (N₂)、氧气 (O₂) 和空气作为工作气体, 对比研究 C/C 复合材料在不同环境中的烧蚀率和烧蚀性能。结果表明, 三种情况下试样的烧蚀率和微观形貌有很大差异; 纯氧气时氧化反应的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0423mm/s 和 0.0451g/s, 大于纯氮气时氮化反应的 0.0314mm/s 和 0.0338g/s, 也大于空气成分时复合反应的 0.0215mm/s 和 0.0208g/s; 在试样烧蚀的热影响区发生轻微开裂; 三种工况下的烧蚀机理不同, 分别是碳的升华、碳的氧化和碳氮反应的某种组合。

关键词: 轴棒法 C/C 复合材料; 再入; 热等离子体; 烧蚀率; 微观形貌

中国分类号: V258 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-4055 (2014) 08-1080-06

DOI: 10.13675/j. cnki. tjjs. 2014. 08. 010

Ablation Characteristics of C/C Composites In Reentry Simulation Conditions

WANG De-wen, ZHA Bai-lin, YANG Yue-cheng, LI Hong-xia

(Department of Power Engineering, The Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to study the ablation characteristics of axial carbon rod C/C composites, the ablation experiments were conducted by reentry simulation condition ablation system based on thermal plasma. The nitrogen (N₂), oxygen (O₂) and air were taken as the operation gases, and the ablation characteristics and ablation rates of the specimens in different conditions were compared. The results show that the micro-morphologies and the ablation rates are different in three operation gases conditions. The linear and mass ablation rates are listed as follows: oxidation of O₂ (0.0423mm/s and 0.0451g/s) > nitridation of N₂ (0.0314mm/s and 0.0338g/s) > composite reactions of air (0.0215mm/s and 0.0208g/s). There are some tiny cracks in thermal influencing areas, and the ablation mechanisms of the C/C composites in three operation gases conditions are different. They are some combinations of sublimation of carbon, carbon oxide and carbon nitrogen reaction.

Key words: Axial carbon rod C/C composite material; Reentry; Thermal plasma; Ablation rate; Micro-morphology

^{*} 收稿日期: 2013-08-11; 修订日期: 2013-10-12。

基金项目: 陕西省基金项目 (2013JM6003)。

作者简介: 王德文 (1976—), 男, 博士, 研究领域为 C/C 复合材料烧蚀性能。E-mail: wangdewen@163.com

1 引言

炭/炭(C/C)复合材料以优良的抗烧蚀性能、高比强度、高比模量、极好的高温力学性能和良好的尺寸稳定性等一系列突出的特性,已成功地在固体火箭喷管、航天器与导弹鼻锥、机翼前缘和飞机刹车片等重要航天航空领域得到广泛应用^[1]。当再入飞行器再入穿越大气层时,要经受温度、速度、压力和成分不断变化的高温热等离子体气流的烧蚀作用,所以作为飞行器鼻锥的C/C复合材料在热等离子体火焰中烧蚀性能的研究是再入飞行器热防护研究的关键问题。

目前,测试C/C复合材料的烧蚀性能的方法有:真实的飞行试验^[2]、电弧加热烧蚀试验^[3]、辐射加热设备^[4]、等离子体烧蚀试验^[5]等方法。由于真实飞行试验的准备周期长、成本高,故一般较少采用;电弧加热风洞设备庞大,配套设施复杂,每次运行都要消耗巨大的能量,成本昂贵,对于需要频繁试验的新材料研制不适用;辐射加热方法难以模拟气流的流动,还受限于实验箱壁所能承受的最高温度;等离子体烧蚀试验是一种较理想的模拟方法,它能够模拟较多的再入大气参数,气体的环境和气流的成分比较真实。

本研究鉴于再入飞行时的气动热环境特点,采用真空室中热等离子体火焰来模拟再入飞行时的烧蚀环境^[6],对轴棒法编织、高压浸渍-碳化致密工艺(HPIC)及高温处理工艺制备的C/C复合材料进行驻点法烧蚀试验。通过试验,研究C/C复合材料在再入飞行中的烧蚀性能,并对烧蚀机理进行分析。

2 试验

2.1 试验试样

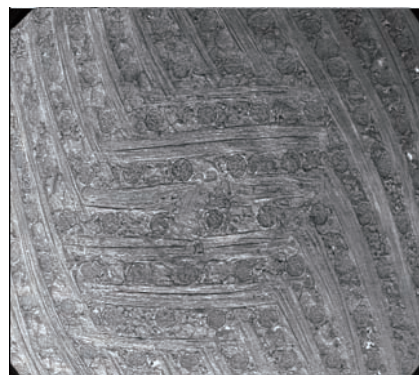
所用试样为采用拉挤成型的细碳纤维刚性棒构成轴向增强网络,并采用软碳纤维纱编织成预制体,经预浸渍-碳化、高压浸渍-碳化致密工艺及高温处理制成高密度4D C/C复合材料。试样的上下表面直径是 $\phi 50\text{mm}$,厚度为10mm,密度约 1.95 g/cm^3 ,待烧蚀的试样和试样夹如图1所示。

2.2 试验方法

根据Stickland A的CIRA的大气剖面可知^[7],距地面高度125km处大气主要成分为 N_2 , O, O_2 和少量的He, H, Ar, N。另外,在再入飞行过程中,再入体表

面的最高压力卫星约为 $1.013 \times 10^4\text{Pa}$,而弹头高达 $1.013 \times 10^7\text{Pa}$ ^[8]。

试验中,分别将 N_2 , O_2 和空气作为热等离子体的工作气体输入等离子体发生器中,经电离后形成高温等离子体,后经喷嘴的压缩后形成高温高速的等离子体射流作用于待测试样上。为了模拟再入飞行器在约25km高空环境中的烧蚀环境,真空室工作前压力约为220Pa,烧蚀时驻点的压力约为1.8kPa,射流的方向平行于轴碳棒的方向,对试样分别进行30秒的驻点烧蚀试验^[9],真空室结构如图2所示,试验其他的基本参数如表1所示。



(a) Specimen



(b) Holder

Fig. 1 Specimen and holder

3 试验结果及讨论

3.1 试样烧蚀率分析

试样的线烧蚀率和质量烧蚀率按下式计算^[10]

$$R_d = (d_1 - d_2)/t \quad (1)$$

$$R_m = (m_1 - m_2)/t \quad (2)$$

式中 R_d 和 R_m 分别为线烧蚀率和质量烧蚀率; d_1 和 d_2 分别为试样烧蚀前后的中心厚度; m_1 和 m_2 分

Table 1 Plasma jet test parameters

	Quantity /(l/min)	Arc current/A	Arc voltage/V	Heat flux /(MW/m ²)	Stagnation temperature/K	Exit velocity /(m/s)	Stagnation pressure/kPa
N ₂	50	700	70	0.087	9536	745	1.53
O ₂	50	700	72	0.098	11043	796	1.89
Air	50	700	71	0.093	10876	773	1.65

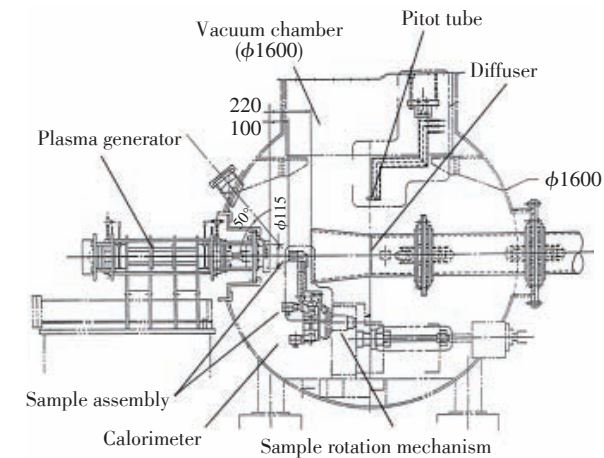


Fig. 2 Vacuum chamber(mm)

别为试样烧蚀前后试验质量; t 为烧蚀时间。对应上述三个工况的烧蚀率结果如表2所示。

结果表明,C/C复合材料试样在不同的等离子体火焰中的线烧蚀率和质量烧蚀率变化很大:在以氧气为工作气体的火焰中的线烧蚀率约为以氮气为工作气体状态的1.35倍,其质量烧蚀率约为1.33倍;相对于以空气为工作气体时,以氧气为工作气体的线烧蚀率为其1.97倍,质量烧蚀率为其2.12倍。

Table 2 Ablation rates of axial carbon rod C/C composites

Specimens	Linear loss rate/(mm/s)	Mass loss rate/(g/s)
1 [#] (N ₂)	0.0314	0.0338
2 [#] (O ₂)	0.0423	0.0451
3 [#] (Air)	0.0215	0.0208

3.2 微观形貌分析

试样烧蚀后,在烧蚀区域存在一个明显的凹坑(如图3所示),根据烧蚀表面的形貌特征和等离子体射流对烧蚀表面的作用程度,可以将烧蚀表面分为烧蚀中心区、烧蚀断面区和烧蚀坑外部的热影响区等三个区域。其中,烧蚀中心区为试样烧蚀区域的中心部分,对应等离子体射流的作用中心;由于等离子射流在中心线上的速度最大、温度最高,所以中心

区域的烧蚀也最严重。
射流外焰作用的烧蚀区域为烧蚀断面区,由于作用于该处的等离子体射流的速度和温度梯度变化较大,故此区域的烧蚀率显著降低,呈断面形状。在烧蚀坑边缘附近的区域定义为热影响区域,该区域不受等离子体射流的直接作用,只是受传热的作用,表面无较大的烧蚀形貌变化。

由于本研究的工作气体分别为氮气、氧气和空气三种工况,本文采用VEGA II XMU扫描电镜(SEM)来对比分析C/C复合材料在不同工况下烧蚀后的微观形貌^[11~14]。图4,图5和图6分别为试样在不同等离子体射流烧蚀后的烧蚀中心、烧蚀断面和基体碳SEM的5000倍图片,图7为试样的热影响区域的微CT照片。



Fig. 3 Post-ablation photo

由图4的试样烧蚀中心的SEM照片可以看出,在以氮气为工作气体的工况下,C/C复合材料的烧蚀中心比较平整,碳纤维和碳基体的烧蚀率同步,两者之间交错排列,它们之间界面的空隙较小,碳纤维呈钝头状,周围有基体碳包裹(如图4(a)所示)。在以氧气为工作气体的工况下,试样烧蚀中心的表面粗糙度增大,基体碳先于碳纤维消耗掉,纤维表面无基体碳的支持而变得比较松散,碳纤维呈尖竹笋状分布(如图4(b)所示)。在以空气为工作气体的工况下,试样的烧蚀中心较平整,碳纤维变细,基体碳和碳纤维之间界面明显,间隙较大,各自独立分布(如图4

(c)所示)。

图5为三种工况下烧蚀断面的SEM照片。从照片可以看出,在三种工况下试样的烧蚀断面区域,基体碳都先于碳纤维消耗掉,碳纤维周围都无基体碳的包裹呈裸露分布。在以氮气为工作气体的工况下,相对于其他两个工况,碳纤维裸露的深度最大,纤维丝断面较粗,且呈柱状分布(如图5(a)所示)。在以氧气为工作气体的工况下,断面的碳纤维裸露深度最浅,纤维丝也消耗严重,头部卷曲,呈丝絮状分布(如图5(b)所示)。在以空气为工作气体的工况下,基体碳的退化深度介于氮气和氧气工况的深度之间,断面的碳纤维丝变细,变尖,呈尖竹笋状分布(如图5(c)所示)。

图6为试样在三种工况烧蚀后碳基体的扫描电镜图片。从图片可以看出,在以氮气为工作气体的工况下,基体碳在高温的作用下,发生一定的涨裂,表面不规则的开裂,呈鹅毛般的堆砌状(如图6(a)所示)。在以氧气为工作气体的工况下,碳基体消耗严重,基体消耗后的空洞明显,基体表面呈大块连续体分布(如图6(b)所示)。在以空气为工作气体的工况下,基体碳表面呈鱼鳞斑的凹凸不平,表面粗糙度比较大(如图6(c)所示)。

图7为采用Skyscan-1172型微CT扫描试样烧蚀后热影响区域的照片。照片中深黑色的区域为烧蚀中心区域,其周围为热影响区域。从扫描图片可以看出,在距离烧蚀中心区域约1mm的范围内,试样因

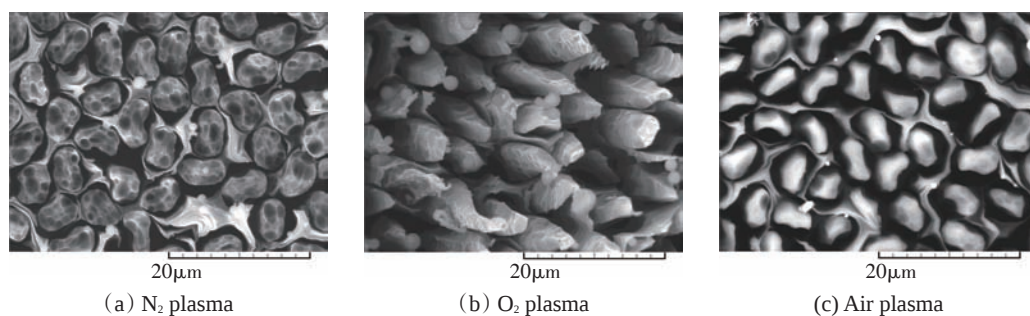


Fig. 4 SEM of ablated center

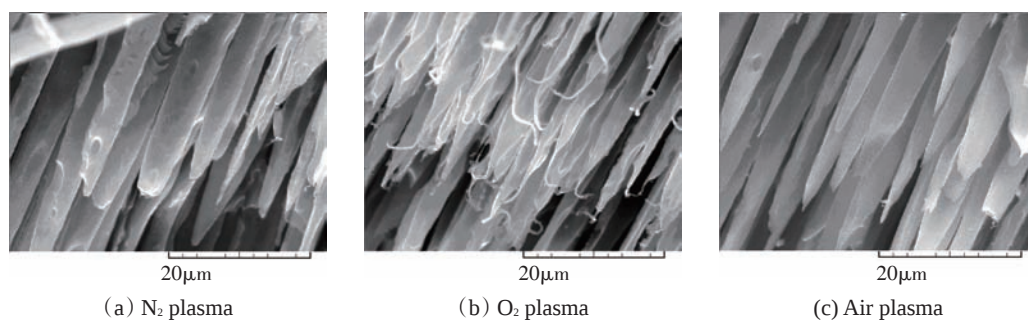


Fig. 5 SEM of ablated faultage

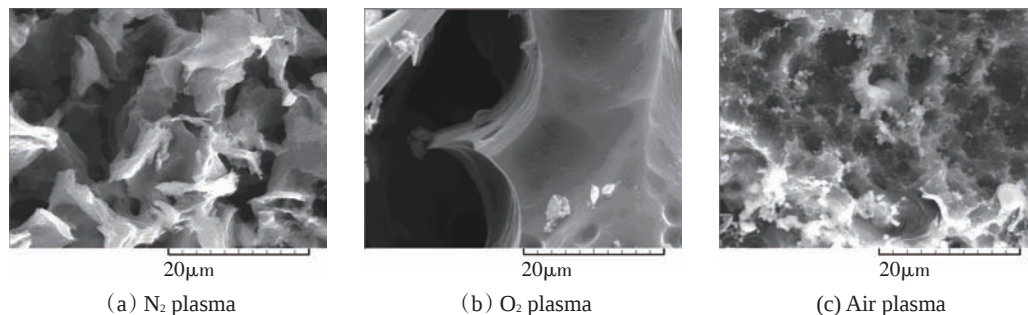


Fig. 6 SEM of carbon matrix

为传导热的作用,其内部出现宏观裂纹:碳纤维和碳基体之间的结合面出现脱粘,形成环形裂纹;基体碳内部受热开裂,裂纹呈不规则分布。在距离烧蚀区域1mm以外的区域,试样无明显的宏观裂纹,说明材料具有较好的耐热性。

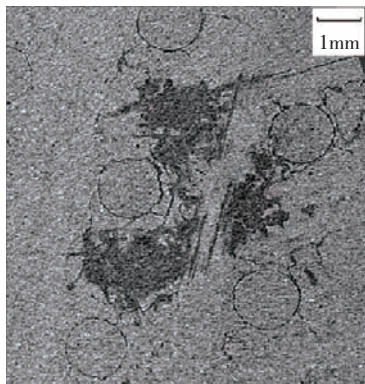
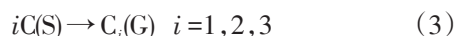


Fig. 7 Photo of thermal effect area with micro-CT

3.3 烧蚀机理分析

采用在线光谱测试仪将等离子体的烧蚀产物成像到与光纤连接的光谱仪上,光谱影像信息由CCD相机采集到计算机中,经软件的图像、数据处理后,得到了不同工况下的烧蚀产物^[15]。当工作气体为氮气时,产物主要有:CN, C₂, C₁和少量C₂N。由于碳的升华温度大约为3500K左右^[16],所以在试验环境下,C/C复合材料在热等离子体射流中的热化学烧蚀主要是碳的升华、氮的离解和碳氮反应^[17]。故主要的烧蚀反应如下



当工作气体为氧气时,产物主要有: C₂, C₁和CO,故可能的反应除了式(3)外,还有



当工作气体为空气时,产物为CN, C₂, C₁, NO, CO和少量C₂N,故可能的反应为式(3)~(9)外,还有



由于N的电子层结构是半满状态,故N的电离能大于O的电离能,所以在同样的工况下,N的电离功率低于O的电离功率;另外,在高温环境下,O元素具有比N元素更强的氧化性,因此,氧化反应的速率大

于碳氮反应的速率。所以,试验中,以氧气作为工作气体的烧蚀率远远大于以氮气为工作气体的烧蚀率;另外,在高温环境下,N与O易发生反应生成NO,消耗了混合物中N和O原子的浓度,又由于氮气和氧气的摩尔浓度相差不大,故在同样流量的供气条件下,导致空气中氧气和氮气由于相互间发生反应,使得与碳反应的气体总的摩尔浓度都低于纯氧、或纯氮气工况下气体的摩尔浓度,所以,以空气作为工作气体的烧蚀率低于单独以氧气或者氮气为工作气体的烧蚀率。

4 结 论

通过本文研究,得到以下结论:

(1)用“高压浸渍-碳化致密工艺及高温处理工艺”制备的轴棒法编织的C/C复合材料在以氮气为工作气体的等离子体火焰中的线烧蚀率和质量烧蚀率的平均值分别是0.0314mm/s和0.0338g/s,在以氧气为工作气体的工况下的烧蚀率分别为0.0423mm/s和0.0451g/s,在以空气为工作气体的工况下的烧蚀率分别为0.0215mm/s和0.0208g/s。说明在再入飞行中,空气中的氮气和氧气共同对C/C复合材料起主要作用,而且纯氧的氧化反应消耗的速率大于纯氮的氮化反应消耗的速率,而氮化反应消耗的速率又大于空气成分时消耗的速率。

(2)试样在不同工作气体的烧蚀环境中,其烧蚀机理不同,分别为碳的升华、碳的燃烧和碳氮反应中的几种。

(3)在不同的工况下,试样的烧蚀形貌有较大差异,表面粗糙度相差较大;试样在传热的作用下都发生轻微的开裂,具有较好的耐热性能。

参考文献:

- [1] 车剑飞,黄洁雯,杨娟. 复合材料及其工程应用[M]. 北京:机械工业出版社,2006.
- [2] Hald H, Ullmann T. Reentry Flight and Ground Testing Experience with Hot Structures of C/C Material [R]. AIAA 2003-1667.
- [3] 苏勇,陈德江. 电弧加热器变参数运行技术研究[J]. 实验流体力学, 2005, 19(3): 40-46.
- [4] Ortelt, M, Weihs H, Fischer I, et al. Thermo-Mechanical Qualification Tests of Complex CMC Re-Entry Structures [J]. Ceramic Engineering and Science Proceedings, 2003, 24(4): 281-287.
- [5] Auweter-Kurtz M, Hilfer G, Habiger H, et al. Inverstiga-

- tion of Oxidation Protected C/C Heat Shield Material in Different Plasma Wind Tunnels [J]. *Acta Astronaut*, 1999, 45 (2): 93-108.
- [6] 王德文, 杨月诚. 地面模拟再入烧蚀系统研究 [J]. 测试技术学报, 2013, 27(3).
- [7] 沈志刚, 赵小虎, 王 鑫. 原子氧效应及其地面模拟试验 [M]. 北京, 国防工业出版社, 2012.
- [8] 张志成, 潘梅林, 刘初平, 等. 高超声速气动热和热防护 [M]. 北京, 国防工业出版社, 2003.
- [9] 范群波, 王 鲁, 王福趾. 等离子喷涂过程中喷枪出口处基本参量的预测方法 [J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(6): 546-550.
- [10] 许承海, 孟松鹤. 多向编织炭/炭复合材料烧蚀/侵蚀特性研究 [J]. 固体火箭技术, 2011, 34(6).
- [11] 王 磊, 何国强. C/C组合喉衬烧蚀试验方法及微观形貌对比 [J]. 固体火箭技术, 2012, 35(2).
- [12] 张晓光, 王长辉, 刘 宇, 等. 固体火箭发动机碳基材料喷管热化学烧蚀特性 [J]. 推进技术, 2012, 33(1): 93-97. (ZHANG Xiao-guang, WANG Chang-hui, LIU Yu. Carbon-Based Nozzle Thermochemical Erosion Characteristics in Solid Rocket Motors [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2012, 33(1): 93-97.)
- [13] 张晓光, 王长辉, 刘 宇, 等. 小推力长时间工作固体火箭发动机C/C喉衬的烧蚀与沉积 [J]. 推进技术, 2011, 32(4): 586-590. (ZHANG Xiao-guang, WANG Chang-hui, LIU Yu. Erosion and Deposition of Carbon-Carbon nozzle Inserts in Low-Thrust Long-Duration Solid Rocket Motors [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2011, 32(4): 586-590.)
- [14] 王玲玲, 嵇阿琳. 三维针刺C/C-SiC复合材料的烧蚀性能 [J]. 固体火箭技术, 2012, 35(4).
- [15] 郭 悦, 孟松鹤, 白光辉, 等. 烧蚀过程找你个发射光谱检测方法及其装置 [J]. 压电与声光, 2008, 30(4).
- [16] 黄启忠. 高性能炭/炭复合材料的制备、结构与应用 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012.
- [17] Duffa G, Vignoles J, Aspa Y. Ablation of C/C Composites: Investigation of Roughness Set-Up from Heterogeneous Reactions [J]. *Heat Mass Transfer*, 2005, 48 (16) : 3387-3401.

(编辑:梅 瑛)