

文章编号: 0258-1825(2013)01-0022-05

碳/碳化锆复合材料烧蚀机理和计算方法研究

国义军, 桂业伟, 童福林, 代光月

(中国空气动力研究与发展中心, 四川 绵阳 621000)

摘要:研究了碳/碳化锆复合材料氧化烧蚀机理,发现它们与传统的硅基和碳基材料烧蚀有很大差别。基体 ZrC 氧化后在表面形成一种膨松状的多孔固态抗氧化膜,氧化膜能有效阻止材料进一步氧化,使烧蚀量大大降低。研究了烧蚀过程抗氧化膜的形成、演化和流失行为,研究了氧化膜中氧气的扩散机制(包括分子扩散和 Knudsen 扩散),研究了材料原始层表面可能存在的化学反应,建立了分析碳/碳化锆复合材料烧蚀响应的物理数学模型。

关键词:碳/碳化锆复合材料;烧蚀;抗氧化膜;计算模型

中图分类号: V211.3

文献标识码: A

DOI: 10.7638/kqdlxxb20130104

0 引言

研制具有较低烧蚀量和良好隔热性能的先进防热材料,一直是弹头设计和材料研究部门追求的目标。最早成功应用于弹头防热的烧蚀材料是硅基材料,如玻璃钢、高硅氧和碳石英等。随着弹头战略和战术性能的不提高,热环境也越来越严酷,硅基材料的抗烧蚀性能已无法满足防热要求,逐渐被抗烧蚀性能更好的碳/碳复合材料所取代。碳/碳复合材料主要包括三向碳/碳、细编穿刺碳/碳、碳酚醛等,是现阶段比较理想的一种高级弹头防热材料。近年来,人们为了进一步提高碳/碳材料的抗烧蚀性能,通过浸渍或化学质量沉积等工艺向碳/碳复合材料中添加各种抗烧蚀组元,取得了显著效果。其中碳/碳化锆复合材料就是一种新型碳基复合材料,不但保持了碳基材料的许多优良性能,而且使烧蚀量大大降低。有关试验结果表明,在相同条件下,其线烧蚀速率相比纯碳/碳材料下降 50% 以上。由于这种材料的制作工艺与传统意义上的碳/碳材料有很多类似之处,因此工程上仍将其归类到碳/碳复合材料中,并称其为“低烧蚀碳/碳”材料。

碳/碳化锆复合材料之所以耐烧蚀,可能是由于添加的 ZrC 组份改变了烧蚀主控因素,即烧蚀进程不再由碳的反应所主导。试验观测表明^[1],基体 ZrC 氧化后会在表面形成一层疏松状的白色物质(见图

1),其主要成份是 ZrO_2 ,可能正是这层覆盖在模型表面上的白色物质抑制了材料的进一步氧化,不妨将这层白色物质称为抗氧化膜。



图1 碳/碳化锆模型烧蚀前后表面状况

Fig. 1 Comparison of surface condition before and after test

碳/碳化锆复合材料是一种新型防热材料,关于其烧蚀机理的研究,目前还未见到任何文献报道。本文依据有关试验结果,研究了碳/碳化锆复合材料的烧蚀过程,揭示了其烧蚀机理,建立了计算分析模型,给出了初步计算结果。

1 基体 ZrC 的惰性氧化烧蚀计算模型

根据试验观测,基体 ZrC 氧化后,会在表面形成一层 ZrO_2 保护膜,从而阻止了氧气直接与 ZrC 表面接触,氧气必须通过扩散穿过抗氧化膜才能到达 ZrC 并与之反应。反应方程式为:



一般将表面形成抗氧化膜的现象称为惰性氧化。惰性氧化过程包含以下几个步骤:(1)氧气通过边界

* 收稿日期:2011-12-05; 修订日期:2012-03-15

作者简介:国义军(1966-),男,博士,研究员,主要从事高超声速气动热和防热研究。E-mail:GYJ2236985@sina.com

层扩散至 ZrO_2 表面;(2)氧气通过扩散穿过多孔的 ZrO_2 到达 ZrO_2/ZrC 界面;(3)在 ZrO_2/ZrC 界面上,氧气与 ZrC 发生化学反应生成 ZrO_2 和 CO ,使氧化膜厚度增加;(4)反应产物 CO 穿过 ZrO_2 层向外扩散;(5)在抗氧化膜外表面,由于强度较低,发生剥蚀和流失,使氧化膜变薄。通过试验观察,在不同试验条件下,抗氧化膜的孔隙度是不同的,可能与晶态结构有关,而氧气在不同晶态结构的氧化膜中的扩散机制可能也不同。参考文献[1]表明, ZrO_2 晶态结构与温度有关,当 $T < 1478K$ 时为晶态 I;当 $1478K < T < 2950K$ 时为晶态 II;当 $T > 2950K$ 时为液态。本文研究范围为 $T < 3000K$,因此可不考虑液态 ZrO_2 。

生成 ZrO_2 抗氧化膜的厚度由下式确定:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{\gamma_m} N_{O_2} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \quad (2)$$

根据(1)式, $\gamma_m = 3/2$ 。用 A 表示某种组元分子,其绝对摩尔流量 $N_A(x)$ 由下式给出:

$$N_A = J_A + x_A \sum_i N_i \quad (3)$$

其中 J_A 为扩散摩尔流量,根据 Fick 定律:

$$J_A = -D_A \frac{dC_A}{dx} \quad (4)$$

这里 C_A 为组元 A 的摩尔密度, D_A 为 A 组元考虑分子扩散和 Knudsen 扩散的有效扩散系数,根据 Bosanquet 方程:

$$D_A^{-1} = D_M^{-1} - D_K^{-1} \quad (5)$$

$$D_M = D_{AB} = \frac{5.9543 \times 10^{-24} \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} T^{3/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (6)$$

$$D_K = \frac{1}{3} \left[\frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \cdot d \quad (7)$$

(3)式中第二项为 Stefan 流。这里的气体组份有 O_2 、 N_2 、 CO 都是双原子气体。由于 N_2 不参与反应,因此 $N_{N_2} = 0$ 。对于只有两种扩散气体 A 和 A' 的情况,Stefan 流可写为:

$$x_A \sum_i N_i = \frac{C_A}{C_\tau} (N_A + N_{A'}) \quad (8)$$

其中 C_τ 为所有组元总的摩尔密度。对简单化学反应, A 和 A' 的摩尔流率成比例,即 $N_{A'} = -\alpha N_A$ 。对式(1), A 为 O_2 , A' 为 CO ,则 $\alpha = 2/3$ 。

由(3)、(4)和(8)式得:

$$N_A = -\frac{D_A C_\tau}{C_\tau - C_A(1-\alpha)} \frac{dC_A}{dx} \quad (9)$$

边界条件:

$$(i) \quad C_A(x=0, t) = C_A(0) \quad (10)$$

$$(ii) \quad C_A(x=l, t) = C_A(l) \quad (11)$$

对式(9)积分得:

$$C_A = \frac{C_\tau}{1-\alpha} - \frac{C_\tau - C_A(0)(1-\alpha)}{1-\alpha} \cdot \exp \left\{ \frac{x}{l} \ln \left[\frac{C_\tau - C_A(l)(1-\alpha)}{C_\tau - C_A(0)(1-\alpha)} \right] \right\} \quad (12)$$

将其代入式(9)得:

$$N_A = \frac{D_A C_\tau}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{l} \ln \left[\frac{C_\tau - C_A(l)(1-\alpha)}{C_\tau - C_A(0)(1-\alpha)} \right] \quad (13)$$

这里 $C_A(l)$ 未知,可由以下方法确定:在 $x=l$ 处,假设通过 ZrO_2 扩散而来的氧全部与 ZrC 材料反应,则

$$N_A|_l = -\frac{D_A C_\tau}{C_\tau - C_A(1-\alpha)} \frac{dC_A}{dx} \Big|_l = k_m \cdot C_A^p(l) \quad (14)$$

其中 k_m 为 O_2 与 ZrC 的反应速率系数, p_m 为反应级数。由式(14)迭代可确定 $C_A(l)$ 。

将式(13)代入式(2),得

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{1}{\gamma_m} \frac{M_{ZrO_2}}{\rho_{ZrO_2}} \frac{D_{O_2} C_\tau}{1-\alpha} \cdot \frac{1}{x_0} \cdot \ln \left[\frac{C_\tau - C_A(l)(1-\alpha)}{C_\tau - C_A(0)(1-\alpha)} \right] \quad (15)$$

令

$$B = \frac{2}{\gamma_m(1-\alpha)} \cdot \frac{D_{O_2} C_\tau}{\rho_{ZrO_2} / M_{ZrO_2}} \cdot \ln \left[\frac{C_\tau - C_{O_2}(l)(1-\alpha)}{C_\tau - C_{O_2}(0)(1-\alpha)} \right] \quad (16)$$

则式(14)可表示为:

$$\frac{dx_0}{dt} = \frac{B}{2x_0} \quad (17)$$

积分得

$$x_0^2 = B(t + \tau) \quad (18)$$

若反应速率足够快,反应过程由扩散控制, $C_{O_2}(l) = 0$,则抛物型速率常数 B 简化为

$$B = 4 \frac{D_{O_2} C_\tau}{N} \cdot \ln \left[\frac{C_\tau}{C_\tau - C_{O_2}(0)(1-\alpha)} \right] = 4 \frac{D_{O_2} C_\tau}{N} \ln \left[\frac{1}{1-\chi/3} \right] \quad (19)$$

所以只要求出 D_{O_2} 就可以了,不需要知道反应常数。

图2给出了 $P=1\text{atm}$ 时, $T=1073K \sim 2073K$ 范围内,经过 1h 氧化后氧化膜中的氧气浓度分布情况。可以看出,在同一温度下,氧化膜中的氧气浓度基本为线性分布。随着温度升高,氧的梯度呈下降趋势。图3给出了 $P=1\text{atm}$, $T=1073K$ 时孔隙度对氧气浓度分布的影响。随着等效孔径逐渐增大,浓度梯度越

来越小。但当孔径增大到 $1E-05m$ 以上时,浓度梯度不再变化。这是由扩散系数决定的。根据扩散系数定义,扩散包含两部分:分子扩散和 Knudsen 扩散。对于很小的孔隙,Knudsen 扩散起主导作用,而且 Knudsen 扩散系数与孔径成正比;中等孔径时,分子扩散和 Knudsen 扩散量级相当;当孔径增大到一定程度时,分子扩散起主导作用,扩散系数不再受孔径影响。图 4 集中给出了孔径、温度和压力对抛物型速率常数 B 的影响。根据 (16) 式, B 与扩散系数成正比,因此,扩散系数随孔径、温度和压力的变化决定了 B 的大小。较小孔径下,温度、压力和孔径共同影响 B 值,其中以孔径和压力的影响最大;当孔径超过 $1E-05m$ 时, B 不再随孔径变化,而仅与温度和压力有关。图 5 和图 6 给出了 $T=1073K$ 时,不同压力和孔径情况下氧化膜厚度随时间变化情况,可以看出,孔径和压力对氧化膜厚度都有很大影响。温度和压力一定时,氧化膜厚度随孔径增大而增大,但当孔径增大到一定量级时,氧化膜厚度不再随孔径变化而变化。从图中还可以看出,高压情况下氧化膜厚度与孔径无关所对应的最小孔径比低压情况的小。

从以上分析可以看出,氧化膜厚度主要与温度、压力和氧化膜本身的孔隙度有关,其中以孔隙度的影响最大,因此准确获取氧化膜的孔隙度是非常重要的。

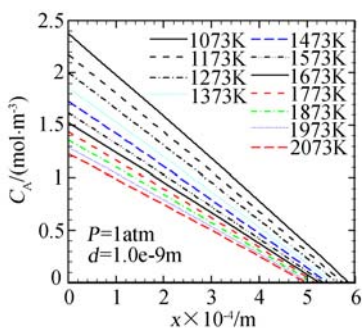


图 2 氧化膜中的氧气浓度分布
Fig. 2 Oxygen profile in scale

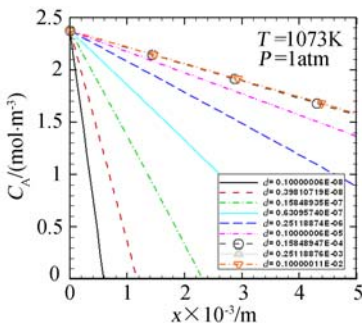


图 3 氧化膜中的氧气浓度分布
Fig. 3 Oxygen profile in scale

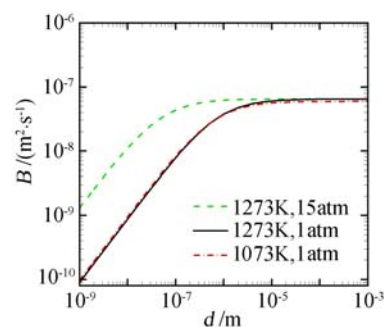


图 4 孔径对抛物型速率常数的影响
Fig. 4 Effect of pore diameter on parameter B

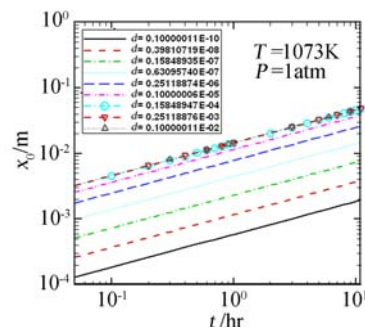


图 5 氧化膜厚度随时间变化情况
Fig. 5 Thickness of scale with time

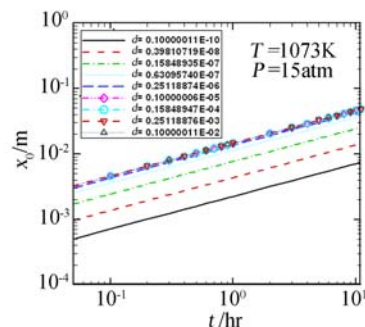


图 6 氧化膜厚度随时间变化情况
Fig. 6 Thickness of scale with time

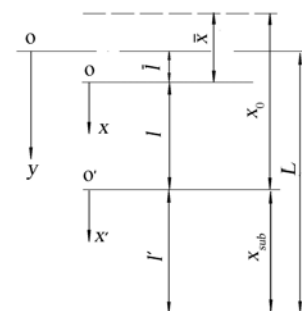


图 7 热传导计算模型示意图
Fig. 7 Schematic for heat transfer in material

2 基体烧蚀热传导计算模型

前面烧蚀计算时要用到壁温,而壁温的计算需要联合材料内部热传导耦合求解。图 7 给出了热传导

计算模型示意图, 这里设 L 为原材料初始厚度, x_{sub} 为烧蚀后原材料剩余厚度, x_0 为产生的抗氧化膜厚度, \bar{x} 为烧掉或剥蚀(吹蚀)掉的 ZrO_2 厚度, V_s 为烧蚀或剥蚀速度, \bar{l} 为材料外表面后退量, l 为氧化膜剩余厚度, 则在固定坐标系 oy 下:

1) 抗氧化膜内部一维热传导方程为:

$$\rho_a C_a \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(k_a \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (20)$$

2) 基体材料内部一维热传导方程为:

$$\rho_k C_k \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(k_k \frac{\partial T}{\partial y} \right) \quad (21)$$

3) 边界条件:

a. 外边界 ($y = \bar{l}$):

$$- \left[k_a \frac{\partial T}{\partial y} \right] = \frac{\phi q_c}{h_r} (h_r - h_w) - \varepsilon \sigma T_w^4 \quad (22)$$

b. ZrO_2 与 ZrC 界面 ($y = \bar{l} + l$):

$$- \left[k_a \frac{\partial T}{\partial y} \right]_{m^-} = - \left[k_k \frac{\partial T}{\partial y} \right]_{m^+} + \rho_k \left[- \frac{dx_{\text{sub}}}{dt} \right] \Delta H_p \quad (23)$$

$$\Delta H_p = - \Delta Q$$

$$= \Delta H_{\text{ZrC}} - \frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{ZrC}}} \Delta H_{\text{CO}} - \frac{M_{\text{ZrO}_2}}{M_{\text{ZrC}}} \Delta H_{\text{ZrO}_2}$$

c. 内表面 ($y = \bar{l} + l + l'$):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_b = 0 \quad (24)$$

由于烧蚀过程中, 表面不断向后退缩, 为计算方便, 采用如下坐标变换将方程转换到动坐标系 ox 和 ox' 中求解

$$x = \frac{y - \bar{l}}{l} \quad (25)$$

$$x' = \frac{y - (L - l')}{l'} \quad (26)$$

对经过坐标变换后的方程组进行差分离散, 得如下标准形式的差分方程组

$$A_i^{n+1} T_{i-1}^{n+1} + B_i^{n+1} T_i^{n+1} + C_i^{n+1} T_{i+1}^{n+1} = D_i^n \quad (27)$$

对方程组采用三对角追赶法求解。

3 沿弹道初步计算结果

图 8 给出了用 ZrC 作为耐热材料时, 某导弹驻点烧蚀量沿弹道变化情况, 其中黑色实线为外表面计算结果, 结果为负, 表示向外膨胀, 红色虚线为 ZrC 基体表面后退量, 烧蚀量只有 1mm 左右。

图 9 给出了某一时刻材料(包括氧化膜)内部温

度分布情况, 可以看出, 氧化膜内外面之间存在巨大温差, 即疏松状的氧化膜将高热流挡在了外面, 对基体材料起到了很好的保护作用。

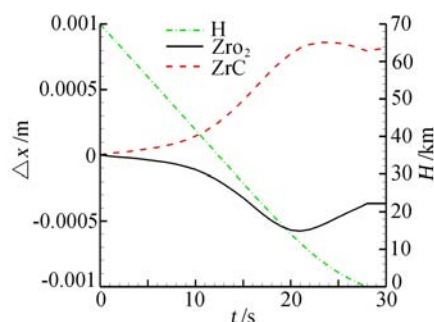


图 8 驻点烧蚀量情况

Fig. 8 Recession of surface on stagnation point

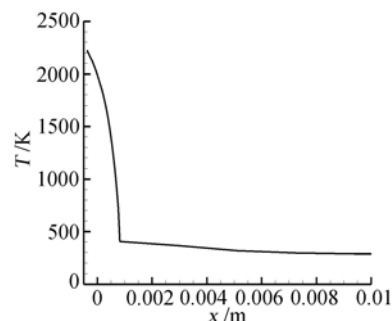


图 9 材料内部温度分布

Fig. 9 Distribution of temperature in material

4 结 论

通过以上研究, 得出如下几点结论:

(1) 基体 ZrC 与氧气反应后生成固态 ZrO_2 , 覆盖在基体表面, 形成抗氧化膜。由于 ZrO_2 是一种蓬松状的多孔物质, 氧气可以扩散通过多孔的抗氧化膜到达基体表面并与基体材料 ZrC 发生反应, 生成的 ZrO_2 使抗氧化膜进一步变厚, 气态产物 CO 则通过抗氧化膜向外扩散, 这是一种典型的惰性氧化过程。

(2) 氧化膜厚度取决于氧气在氧化膜中的扩散, 影响扩散的主要因素有温度、压力和氧化膜本身的孔隙度, 其中以孔隙度的影响最大。孔隙度主要通过扩散系数影响氧气的扩散过程, 扩散包含两部分: 分子扩散和 Knudsen 扩散。对于很小的孔隙, Knudsen 扩散起主导作用, 而 Knudsen 扩散系数与孔径成正比; 中等孔径时, 分子扩散和 Knudsen 扩散量级相当; 当孔径增大到一定程度时, 分子扩散起主导作用, 而分子扩散与孔径无关, 即不再受孔隙度的影响。

(3) 由于抗氧化膜覆盖在基体表面上, 使基体表

面温度显著降低,相应的碳纤维表面温度也一同降低,氧化过程将显著变缓。因此,在计算低烧蚀碳材料的烧蚀时,须与材料内部热传导耦合求解,包括氧化膜的热传导。

参 考 文 献:

- [1] OPILA E J, JACOBSON N S. Corrosion of ceramic materials[R]. N20000004900, 2000.

Research on ablating mechanism of C/ZrC composite materials

Guo Yi-jun, Gui Ye-wei, Tong Fu-lin, Dai Guang-yue

(China Aerodynamics Research and Development Center, Mianyang Sichuan 621000, China)

Abstract: The oxidation mechanism of C/ZrC composite material has been investigated through analysis of test results. It has been found that an oxidation resistant scale layer would be formed on the surface of the matrix during ablation, which could effectively slow down the oxidation of the original material and decrease ablation rate. A mathematical model has been presented to describe the ablation of the composites, and the influence of temperature and porosity of the scale on oxygen diffusion and oxidation of matrix ZrC is discussed thoroughly. The results show that the C/ZrC composite material has better oxidation resistance due to the formation of a protective ZrO_2 scale than the former C/C materials.

Key words: C/ZrC composite material; ablation; oxidation resistant scales; calculation model