文章编号: 1000-3851(2003)03-0013-04

# 含钽(Ta)C/C复合材料烧蚀分析

黄海明[1,2], 杜善义[2], 施惠基[1]
(1. 清华大学 工程力学系, 北京 100084; 2. 哈尔滨工业大学 复合材料研究所, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 根据TaC和C/C复合材料的物理化学性质及烧蚀环境推测C/TaC/C复合材料的烧蚀机理,并对其抗侵蚀机理及剥蚀进行了预测分析,在分析C/TaC/C复合材料烧蚀机理的基础上建立其烧蚀模型。根据Darcy定律确定TaC液体流动的速度,并在此基础上利用流体动力学和质量守恒定律等推导出C/TaC/C复合材料质量烧蚀率公式。

**关键词:** C/TaC/C复合材料; 烧蚀机理; 烧蚀模型
**中图分类号:** TB332; V435.14 **文献标识码:** A

## ABLATION OF CARBON-CARBON COMPOSITES WITH TANTALUM

HUANG Haiming[1], DU Shanyi[2], SHI Huiji[1]
(1. Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
2. Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 100051, China)

Abstract: According to the physicochemical properties of C/C composites and TaC and the environment, in which C/TaC/C composites is ablated, the ablation mechanism of C/TaC/C composites is deduced. It is analyzed in detail for C/TaC/C composites how to resist erosion and denudation. Then, its ablative model is established on the basis of analyzing the ablation mechanism of C/TaC/C composites. The flow velocity of liquid TaC can be deduced by using Darcy's law. The mass ablative rate of C/TaC/C composites is ultimately derived from hydrokinetics and conservation of mass. All these make some helpful discussion for thermal protection materials in the field of astronautics.

Key words: C/TaC/C composites; ablative model; ablative rate

导弹的小型化及高精度的要求促进了防热材料的发展[1]。C/TaC/C复合材料已从防热材料中脱颖而出,分析C/TaC/C复合材料的烧蚀特性是急需的。

超高音速再入大气层的飞行器,尤其是高马赫数的战略导弹,头部产生很强的气动加热,并有粒子云的高速侵蚀,如何使弹头的防热结构质量小,并保证弹头不被烧坏,一直是弹头设计中的重大技术问题[2]。导弹鼻锥历经了难熔金属、陶瓷、石墨等一系列材料的应用过程,满足了早期导弹性能要求,但这些材料有不耐热冲击、或烧蚀率大等缺点,制约了导弹性能的进一步提高。C/C复合材料研究从编织增强体到复合工艺等诸多方面,也没有突破烧蚀的瓶颈技术——激波层内转捩点的存在及其粒子云侵蚀,使导弹弹头帽的外形烧成"奶头"形状或者不对称,引起偏转力矩,致使导弹的落点精度无法得到提高。为了调整C/C材料的烧蚀性能、侵蚀性能、抗核爆能力、硬度、耐热冲击等性能,C/C材料中混入少量钨丝或TiC、TaC等粉末[3]。近些年来,美、俄、法等国家开发了许多混杂其他材料的新型C/C材料,以满足不同的特殊使用要求,例如在C/C材料中混入$Si_3N_4$、SiC、TiC、TaO、TaC、WO、WC等粉末,以提高C/C材料抗离子侵蚀性能;混入TaC,明显改善了C/C喷管喉衬的烧蚀性能。金属钽的加入,使C/C复合材料在烧蚀过程中出现了许多新的现象,本文中对它的烧蚀性能进行一些研究。

收稿日期: 2001-11-02; 收修改稿日期: 2001-12-31
基金项目: 国家自然科学基金(10202010); 中国博士后基金(200211)
作者介绍: 黄海明(1969-), 男, 博士, 主要研究防热复合材料的烧蚀性能等。
通讯作者: 黄海明, E-mail: huanghm@mail.tsinghua.edu.cn

## 1　C/TaC/C 复合材料烧蚀机理分析

C/TaC/C 复合材料烧蚀机理非常复杂。在超高温下 C/C 复合材料的主要烧蚀机理是升华,由固体直接变成气体,表面质量流率 $m_W$ 就是热化学烧蚀率。由于 C 纤维与 C 基体的密度不同,基体与纤维的线烧蚀率不一样,表面出现纤维刺。由于巨大的温度梯度和速度梯度,引起纤维颗粒状的剥落,使露出表面的纤维保持一个动态平衡的长度。在制造 C/TaC/C 复合材料过程中,Ta 与 C 发生反应,生成 TaC。由于 TaC 在 3890 K 熔化,而 C 的三相共存点是 100 atm, 4300 K。当表面温度升高到一定值时,表面上的 C/C 升华,表面后退并出现液态层,烧蚀机理呈现多样性。

### 1.1　热化学烧蚀机理

在较低温度下,材料(C、TaC)首先氧化,氧化过程开始是速率控制,氧化率由表面反应动力学条件决定。随着温度升高,氧化急剧增加,氧气供应逐渐不足,以致使氧气向表面的扩散过程起控制作用。在更高温度下,碳氮反应以及碳升华反应、碳化钽蒸发逐渐显著,升华过程也是由速率控制过渡到扩散控制。

一般情况下,当温度大于 1000 K 时,$CO_2$ 的浓度很小,碳的氧化生成物几乎全是 CO 气体,表面氧化反应为

$$O + C(s) \rightarrow CO$$

$TaO_3$ 在 1450 K 以上温度很快汽化($Ta_3O_9$),则

$$TaC + O \rightarrow Ta_3O_9(g) + CO \quad (1450\ K\ 以上)$$

$$TaC + O \rightarrow TaO_3(s) + CO \quad (1450\ K\ 以下)$$

其中,O 为氧分子和氧原子

在速率控制区,TaC 和 C 的氧化质量烧蚀率均可采用下式:

$$m_{氧} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{M_W}{M_O} p_e^{\frac{1}{2}} \tag{1}$$

其中:R 为通用气体常数,$M_W$ 为壁面上平均气体分子量,$M_O$ 为氧的分子量,$p_e$ 为边界层内的压力,活化能 E 和 $k_0$ 随材料的不同而变。

在扩散控制区,总的氧化质量烧蚀率为

$$m_{氧} = m_O(扩散)$$

在升华速率控制区,由分子运动理论得碳的升华率为

$$m_E = \frac{T_E \overline{M_E}}{2\pi RT} K_{p_e} - \frac{p_e M_W}{M_E} C_{E,w} \tag{2}$$

其中

$$E = C_1 \sim C_5,\ K_{p_e} = 10^{a+\frac{b}{T}}$$

$T_E$、a、b 从文献[4]中可以查到,$M_E$ 为升华成分的分子量,$C_{E,w}$ 为壁面上的 $C_1 \sim C_5$ 浓度[5],$p_e$ 为边界层内的压力,通过气体边界层求得[5],T 为绝对温度。

在升华扩散控制区,碳的升华烧蚀率由加热流场决定。

$$m_{升} = T_C(0) B_C \tag{3}$$

其中

$$T_C(0) = \frac{r d_e \rho_e u_e}{2a} \cdot \frac{U_h'(0)}{Pr\ 2l}$$

$$B_C = \frac{\sum_E C_{E,eqw} + \frac{M_C}{M_O} C_{Oe} + \frac{X}{1+X} \frac{M_C}{M_N} C_{Ne}}{1 - \sum_E C_{E,eqw}}$$

$T_C(0)$、$B_C$ 的详细推导见文献[5],它与外界流场有关。下标 e 是边界层,Pr 是气体的普郎特数,$U_h'(0)$ 是气体边界层的焓值梯度,X 是碳氮反应因子。

烧蚀一般经历几个烧蚀机理阶段,由于烧蚀机理不同,甚至两到三个烧蚀机理同时发生,烧蚀率的计算就变得更加复杂。

### 1.2　蒸发与剥蚀机理

由于 Ta 的氧化物、碳化物的熔点较低,不论是 Ta 的氧化物或是 TaC,在烧蚀过程中,除了上述的化学反应外,当表面温度达到一定值时,就液化,然后被吹走或蒸发。

根据 C/TaC/C 复合材料的物理化学性质及烧蚀环境推测其烧蚀机理:一层一层循环烧蚀,即,(1)热化学烧蚀,在超高温下,C 主要是升华,纤维、基体的线烧蚀率不同,表面露出碳纤维,同时,TaC 熔化;(2)随着 TaC 的不断熔化和 C/C 的不断升华,表面将完全附上 TaC 液体;(3)TaC 液体被吹走(剥蚀)或蒸发掉,又露出 C/C 表面,然后循环(1)、(2)和(3)。熔化的 TaC 液体在材料表面上的厚度应该由在同样的环境条件下的 C/C 复合材料烧蚀速度、熔化的 TaC 液体在表面的扩展速度、环境的加热热流及流场速度共同决定。如果材料均匀,外界条件一定,TaC 液体的初始厚度便可确定。

对于 C/C 复合材料,侵蚀坑使加热流场不光

滑,局部热流迅速增加,导致材料烧蚀量增加。对 C/TaC/C 复合材料的优良抗侵蚀性能,本文作者认为不仅是由于液体层起了缓冲粒子侵蚀作用,更重要的是 TaC 液体的粘度很大,不易被气流立即吹走,它能够填补侵蚀粒子撞击材料表面的凹陷,维持材料的表面光滑性能,它使流场不在局部(可能是侵蚀部位)出现旋涡,即加热热流曲线光滑,不出现局部跳跃,表面烧蚀均匀。TaC 液体层好象增强了抗侵蚀性能,实际上是 TaC 液体层减少了侵蚀对烧蚀的影响,改善其热化学烧蚀性能。

假如气流剪切力大于表面液体存在的"强度",TaC 几乎不具有保护 C/C 复合材料抗侵蚀的功能,由此增加了 C/C 的表面空隙,易形成应力集中区域,增加 C/C 的烧蚀率。

不论 TaC 液体层是否被吹走,如果考虑材料热应力的作用,C/TaC/C 复合材料的表面剥蚀量比 C/C 复合材料大得多。这是由于表面材料处于高应力区,其温度特别高,在这样的超高温区下材料强度急降,再加上熔化的 TaC 使表面出现针孔状凹陷,应力集中引起表面材料剥蚀量增大。

由上可知,C/TaC/C 复合材料烧蚀量由热化学烧蚀和表面材料剥蚀组成。如果熔化的 TaC 引起表面材料剥蚀增加量大于其减小的热化学烧蚀量,那么,C/TaC/C 复合材料烧蚀量大于 C/C 复合材料烧蚀量。

## 2 C/TaC/C 复合材料烧蚀模型的建立

C/TaC/C 复合材料的烧蚀机理主要是 C 的升华、TaC 的液化、蒸发及材料表面的剥蚀,暂且不考虑材料表面的剥蚀,在超高温下 C/TaC/C 复合材料的烧蚀模型需要分步建立。

C/TaC/C 复合材料烧蚀模型与其烧蚀机理相对应,与烧蚀机理的第一步对应的烧蚀模型和 C/C 复合材料的烧蚀模型基本差不多,对应的烧蚀率计算见文献[6]。

C 纤维、C 基体升华,同时 TaC 受热熔化到一定程度,表面上形成很薄的液态层,一部分液体受压力梯度和表面切应力的作用沿物面流失,另一部分蒸发成为气体,引射到边界层中。不妨假定 TaC 液体层形成后才蒸发,首先需要确定 TaC 液体层的初始厚度,这需从烧蚀机理的第二步分析。

图 1 单胞体的计算模型

Fig. 1 Computational model of a cell

本文的研究对象为单向均匀分布含 Ta 的 C/C 复合材料,材料的单胞体计算模型,如图 1 所示。C 纤维和 TaC 丝都与 Y 轴平行,根据材料的体积含量比例确定 $X_1$、$X_2$、$X_3$

$$X_1 + X_2 + X_3 = 1 \tag{4}$$

其中: $\frac{X_1}{X_2} = \frac{J_1}{J_2}$, $\frac{X_1}{X_3} = \frac{J_1}{J_3}$,

$J_1$、$J_2$、$J_3$ 分别为单胞体中的 C 纤维、TaC 纤维、C 基体的体积。

忽略 TaC 丝熔化的膨胀,由图 1 知,只有碳纤维和碳基体升华一部分,熔化的 TaC 才能露出表面,然后向其四周扩散。液体层的厚度主要在于露出的 TaC 液化多少,它与碳纤维、碳基体升华的速度和液态 TaC 的扩散速度有关。利用几何和运动学关系可推出 TaC 液体层初始厚度 W

当 $\frac{X_2}{X_2 + X_3} \le \frac{v_3 - v_1}{v_3}$ 时,

$$W = \frac{X_2}{X_2 + X_3}\Delta y \tag{5}$$

当 $\frac{X_2}{X_2 + X_3} > \frac{v_3 - v_1}{v_3}$ 时,

$$W = \frac{X_2 + X_1(v_3 - v_1)/v_3}{X_1 + X_2 + X_3}\Delta y \tag{6}$$

其中

$$\Delta y = \frac{X_1 + X_3}{2v_2} v_3,$$

$v_1$ 是纤维烧蚀线速度, $v_2$ 是液态 TaC 的扩展速度, $v_3$ 是基体的烧蚀线速度, $X_1$、$X_2$、$X_3$ 由式(4)决定。

由于碳基体、碳纤维的密度不同,烧蚀过程中 C/C 表面不光滑,有 C 纤维露出表面的刺刺,TaC 液体的流动受到很大的阻力,类似于渗流,如图 2 所示。

图 2　C/TaC/C 复合材料烧蚀的物理模型

Fig. 2　Ablative model of C/TaC/C composites

为了便于分析,利用渗流力学使复杂烧蚀模型进行转化,如图 3 所示。

图 3　C/TaC/C 复合材料烧蚀的等效模型

Fig. 3　Equivalent ablative model of C/TaC/C composites

由于烧蚀的非均匀性,露出的纤维及某些因素引起的表面内陷形状千变万化,即表面结构不规则。纤维间充有液态 TaC 后,其剪切力就不能按边界层的剪切力计算了,应考虑液态 TaC 粘度及流动。引用 Darcy 定律

$$v_2 = -\frac{k_x}{_}\frac{\partial p}{\partial x}/h \tag{7}$$

$$v_y = -\frac{k_y}{_}\frac{\partial p}{\partial y}/h \tag{8}$$

其中: $k_x$、$k_y$ 分别为 x、y 方向渗透率, _ 为 TaC 的粘性系数,它主要依赖于液体温度, p 为压力, h 为面上的当量空隙度。利用边界层理论中的 $\frac{\partial p}{\partial y} = 0$, 则 $v_y = 0$。

假设液体直接蒸发,蒸发组元不与气体边界层内组元发生反应,则蒸发组元的浓度由蒸气压公式给出。对于 TaC, 可用下式求解

$$p_k = \exp\left(a + \frac{b}{T}\right) \tag{9}$$

式中, a、b 由实验确定。

蒸发组元的浓度与蒸气压的关系为

$$C_{kw(TaC)} = \frac{M_k}{M}\frac{p_k}{p_e} \tag{10}$$

$$B_{TaC} = \frac{C_{kw(TaC)}}{1 - C_{kw(TaC)}} \tag{11}$$

由于 C/C 复合材料的升华率与 TaC 液化层的质量蒸发率类似,则根据文献[5]计算可知 TaC 液化层的质量蒸发率为

$$m_{w(TaC)} = T_C(0)B_{TaC} \tag{12}$$

其中, $T_C(0)$ 的计算方法见文献[5],它与外界流场有关,与文献[5]中不同的是边界条件,因为表面上有液体流动,即 $y = 0$, $u = v_2$, $v = v_w$。

烧蚀循环的第三步,表面上熔化 TaC 液体的单位面积最大质量为 $W_d$, 由于蒸发和剥蚀同时进行,则 C/TaC/C 复合材料表面上熔化的 TaC 液体的单位面积蒸发量 $m_v$ 为

$$m_v = T_C(0)B_{TaC}\frac{W_d}{d_{v2} + T_C(0)B_{TaC}} \tag{13}$$

表面上熔化的 TaC 液体的单位面积剥蚀量 $m_b$ 为

$$m_b = d_{v2}\frac{W_d}{d_{v2} + T_C(0)B_{TaC}} \tag{14}$$

## 3　C/TaC/C 复合材料质量烧蚀率

C/TaC/C 复合材料的烧蚀机理是层层循环烧蚀,根据以上分析,利用式(5)～式(8)、式(12)可推导出 C/TaC/C 复合材料质量烧蚀率 m 为

$$m = \frac{m_1 t_1 + (d_{v2} + T_C(0)B_{TaC})t_2}{t_1 + t_2} \tag{15}$$

其中: $m_1$ 为与烧蚀机理第一步对应的质量烧蚀率,计算方法见文献[6],

$$t_1 = \frac{X_1 + X_2}{2v_2}, \quad t_2 = \frac{W_d}{d_{v2} + T_C(0)B_{TaC}}。$$

## 4　结 束 语

在分析 C/TaC/C 复合材料的烧蚀机理基础上建立了 C/TaC/C 复合材料烧蚀模型;并利用流体动力学和质量守恒定律等推导出了 C/TaC/C 复合材料质量烧蚀率公式。本文的分析将有助于高马赫数下飞行器防热层的精确设计。

参考文献:


[1]　王小群, 杜善义, 韩杰才, 等. 高速宽频带导弹天线罩的耐烧蚀透波材料研究 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(3): 12- 18.

[2]　王国雄. 弹头技术 [M]. 北京:宇航出版社, 1993. 1- 21.

[3]　Laub B. Thermochemical Ablation of Tantalum Carbide Loaded Carbon-Carbons [R]. AIAA-80-1476, New York: AIAA, 1980.

[4]　Stull D R, Prophet H. JANAF Thermochemical Tables [R]. AD732043, Washington, 1971.

[5]　Huang H M, Wu L Z, Du S Y. The thermochemical ablation of spherical cone during re-entry [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2001, 8(1): 18- 22.

[6]　黄海明, 杜善义, 吴林志. C/C 复合材料烧蚀性能分析 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 76- 80.