

[文章编号] 1004-0609(2000)03-0313-05

TiC 颗粒增强钨基复合材料的烧蚀性能^①

宋桂明^{1, 2}, 武英², 白厚善², 王玉山¹, 周玉¹, 雷廷权¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044)

[摘 要] 用自制的氧乙炔烧蚀装置对 TiC 颗粒增强钨基复合材料(TiC_p/W) 的烧蚀性能进行了测试, 同时用多波长比色高温计对烧蚀试样表面温度和用热电偶对试样背面温度进行了在线监测。复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率由低到高的排列顺序为: W < 30% TiC_p/W < 40% TiC_p/W。TiC 颗粒加入到 W 中可明显提高材料的抗烧蚀性能, 而且 TiC 颗粒含量越高, 材料的抗烧蚀性能越好。TiC_p/W 复合材料的烧蚀机理是 W 和 TiC 的氧化烧蚀和燃气流的机械冲刷。

[关键词] TiC_p/W 复合材料; 烧蚀温度; 氧化烧蚀; 机械冲刷

[中图分类号] TF841.1

[文献标识码] A

固体火箭发动机喷管内衬和燃气舵的工作温度常在 2 500 ℃ 以上, 导弹再入大气层时其端头帽的温度往往高达 5 000 ℃, 因此用于制作这些部位的材料必须具有良好的耐烧蚀性能^[1, 2]。衡量烧蚀材料的性能指标主要是其烧蚀率和背面温升。对于材料的耐烧蚀性能, 最真实的评价是发动机试车, 但其费用极为昂贵。所以人们往往先对烧蚀材料进行地面模拟烧蚀试验, 以达到初步评价的目的。目前地面模拟烧蚀的实验方法主要有氧乙炔焰喷吹、等离子体喷吹、电弧风洞等, 其中氧乙炔焰喷吹法的实验装置简单、成本低、操作方便, 是对烧蚀材料进行模拟烧蚀试验的一种简便有效的方法。目前国内已有的氧乙炔模拟烧蚀装置, 只对烧蚀试样背面温度进行测量, 都未对烧蚀材料表面温度进行在线监测。烧蚀军标 GJB323A—96 也只规定了氧气和乙炔的压力、流量, 采用水卡流量计通过热流换算间接得到火焰的温度, 对烧蚀材料表面的温度没有规定。实际上, 即使在完全一样的火焰喷吹下, 由于烧蚀材料不同使得烧蚀表面的温度也不同。如果烧蚀材料与燃气流还发生剧烈的物理、化学作用, 则不同材料的烧蚀表面温度会有很大差异。

在钨中加入高体积分数的 TiC 或 ZrC 颗粒, 可以明显提高钨基复合材料的高温力学性能^[3, 4]。为了探索这种碳化物增强的钨基复合材料在超高温环境下应用的可能性, 本文参照军标 GJB323A—96 研制了氧乙炔烧蚀试验装置, 采用多波长比色高温

计对研制的 TiC 颗粒增强钨基复合材料的烧蚀表面温度和采用热电偶对试样背面温度进行了在线测量, 并对复合材料的烧蚀性能进行了研究。

1 烧蚀装置和烧蚀实验

本文按照军标 GJB323A—96 制作的氧乙炔烧蚀装置包括烧蚀系统和测温系统两部分。与军标装置不同的是: 1) 试样卡具由高强石墨制成, 为圆柱形, 其一端加工成圆槽, 用来安置试样, 另一端固定在转向装置上, 其上有一个 $d5\text{ mm}$ 的通孔, 可插入热电偶来测量试样背壁温度(见图 1)。2) 三个试样卡具固定在可旋转的圆盘上, 在氧乙炔枪点燃后, 枪不动而旋转试样卡具, 以便一次点火后可对 3 个试样依次进行烧蚀。3) 测温系统由多波长比色高温计、热电偶、A/D 板和 80486 微机组成, 其中比色高温计瞄准烧蚀试样的烧蚀表面中心用于测量表面温度, 热电偶安放于试样背面中心用于测量试样背面温度。需要说明的是, 本文新制的比色高温计波长范围为 $0.55\sim 1.05\text{ }\mu\text{m}$, 对于 C_2H_2 , O_2 , H_2O , H^+ , OH^- 是透明的, 测温范围为 $800\sim 3\,500\text{ }\text{℃}$, 测温速率为毫秒级, 测温精度在 $1\,700\text{ }\text{℃}$ 以下为 0.5% , $1\,700\text{ }\text{℃}$ 以上 1% 。虽然烧蚀过程中的物理、化学变化剧烈, 且伴有剥离现象, 但仪器的快速响应能力使烧蚀状态在极短的时间内可近似为静态, 可以完全克服烧蚀现场剥离、水蒸汽、烟雾

① [基金项目] 航天工业总公司“九五”重点预研基金资助项目(18.10)
[作者简介] 宋桂明(1968—), 男, 博士后。

[收稿日期] 1999-05-11; [修订日期] 1999-07-07

的影响。另外需要说明的是,高温计瞄准的是烧蚀材料,它对氧乙炔火焰是透明的,测试的不是火焰温度,而是烧蚀材料表面的温度。4) 采用微机处理数据,在烧蚀过程中微机屏幕上可同步显示出时间—温度曲线,能对烧蚀材料在升温、烧蚀和降温的整个烧蚀过程中的表面温度进行实时监测。

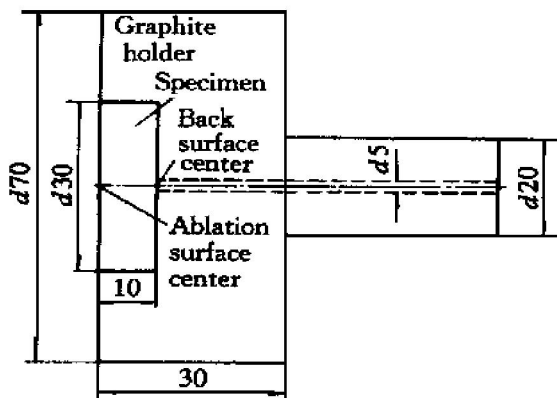


图1 复合材料试件和石墨夹具(单位: mm)

Fig. 1 Schematic of composite specimen and graphite holder (Unit: mm)

按军标 GJB323A—96 要求,点燃氧乙炔火焰,调节好氧气、乙炔流量和压力,然后将试样突然切入火焰中,同时用计算机采集数据。氧乙炔枪口到试样烧蚀表面中心的距离为 10 mm,氧气压力为 0.4 MPa,流量为 1.512 m³/h;乙炔压力为 0.095 MPa,流量为 1.116 m³/h。当烧蚀时间达到预定时间后,又迅速撤离试样。本文对粉末冶金热压烧结的钨基复合材料(纯 W, 30% TiC_p/W (体积分数,下同)和 40% TiC_p/W)的烧蚀性能进行了测量,同时也对材料的烧蚀表面温度和背面温度进行了在线测量。

2 结果与讨论

2.1 复合材料烧蚀过程中的表面温度

图 2 给出了纯 W, 30% TiC_p/W 和 40% TiC_p/W 试样的烧蚀表面和背面的升温曲线。从 3 种材料测量的结果来看,纯 W 试样烧蚀表面的升温速率较低,而背面升温速率反而较高;40% TiC_p/W 试样烧蚀表面升温速率高,而背面升温速率低。在试样突然受到高温氧乙炔火焰喷吹时,其内部温度场是非稳态的,对于热环境下均质各向同性的材料,若材料内部不存在热生成,则导热微分方程^[5]为

$$a \left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

式中 a 为热扩散率, $a = \lambda / (\rho c)$, 单位为 m²/s;

其中 λ 为热导率, ρ 为密度, c 为比热容。 a 表征物体在加热或冷却过程中各部分温度趋于一致的能力,物体的 a 值越大,在同样的外部加热条件下,物体内部温度的传播速率就越大,内部温度梯度就越小。用激光脉冲法^[6]测试了纯 W, 30% TiC_p/W 和 40% TiC_p/W 材料的热扩散率 a , 其值分别为 33.9, 13.9 和 10.6 mm²/s。这意味着 TiC 颗粒含量越多的材料,其内部温度趋于均匀一致的能力越差。所以在相同的烧蚀时刻,40% TiC_p/W 试样内部的温度梯度最大,而纯 W 试样内部的温度梯度最小。由于烧蚀材料本身热物理性能的差异,使得烧蚀材料在同样的氧乙炔火焰喷吹条件下(相同的供气压力、相同的氧气和乙炔流量),其表面升温状况和在规定的时间内所能达到的最高温度有所不同。从图 2 中还可看出 30% TiC_p/W 和 40% TiC_p/W 试样烧蚀表面的温度在加热初期的 1 s 内就达到了 2000 °C,说明试样在突然受到氧乙炔火焰喷吹时以 2000 °C/s 的升温速率骤然升温。在烧蚀初期试样内部温度梯度大,将导致内部热应力也大。

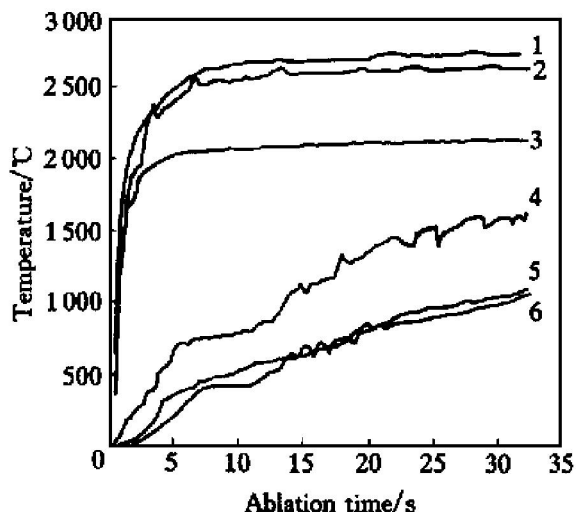


图2 试样的烧蚀表面温度和背面温度曲线

Fig. 2 Temperature curves of ablation surface and back surface of ablation specimens

- 1—Ablation surface center of 40% TiC_p/W;
- 2—Ablation surface center of 30% TiC_p/W;
- 3—Ablation surface center of monolithic W;
- 4—Back surface center of monolithic W;
- 5—Back surface center of 30% TiC_p/W;
- 6—Back surface center of 40% TiC_p/W

2.2 复合材料的烧蚀性能

图 3 和图 4 给出了材料的烧蚀实验结果,纯 W 烧蚀 30 s 的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0149 mm/s 和 0.0497 g/s,而 40% TiC_p/W 的线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 0.0055 mm/s 和 0.0199 g/s。

随烧蚀时间的增加, 烧蚀率有所下降, 这是由于材料的烧蚀氧化反应层随烧蚀时间延长而逐步增厚, 阻挡了热量向材料内部的传递, 氧化层也阻碍了材料的进一步氧化烧蚀。在 W 中添加 TiC 等陶瓷相能明显地提高复合材料的抗氧乙炔烧蚀能力, 而 TiC 体积分数由 30% 增大到 40% 时, 复合材料的抗烧蚀性能稍有提高。复合材料的线烧蚀率和质量烧蚀率由低到高的顺序是: 40% TiC_p/W < 30% TiC_p/W < W。

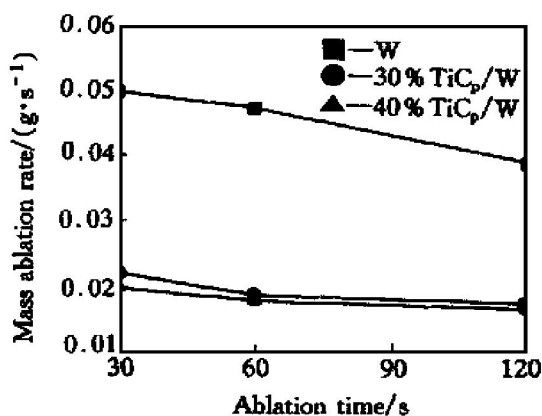


图 3 TiC_p/W 复合材料的质量烧蚀率

Fig. 3 Mass ablation rate of TiC_p/W composites

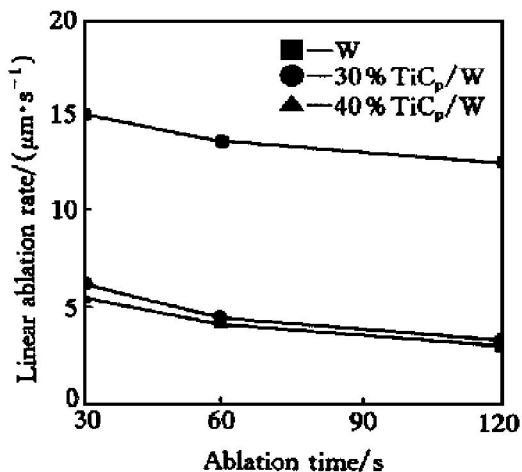


图 4 TiC_p/W 复合材料的线烧蚀率

Fig. 4 Linear ablation rate of TiC_p/W composites

2.3 复合材料的烧蚀组织

将烧蚀 60s 后的 30% TiC_p/W 复合材料试样垂直于烧蚀面剖开, 抛光后进行 SEM 观察, 结果如图 5 所示。可见烧蚀后的材料共分 3 层: 烧蚀层、过渡层和基体(见图 5(a))。烧蚀表面层和过渡层的厚度分别为 15 μm 和 110 μm。烧蚀表面层为一层白亮组织, 局部有光滑球形颗粒附着(图 5(b)), 经能谱(EDS)分析表明有元素 W 和 Ti, X 射线衍射分析表明含有 TiO₂ 和 WO₃ 两种物质, 可知此白亮层为 TiO₂ 和 WO₃ 的固溶体, 而球形颗粒则是液态

TiO₂ 和 WO₃ 凝固后的产物。在图 5(b)中还观察到了表面裂纹, 裂纹与 TiC 颗粒(颗粒表面有 TiO₂ 氧化层)相连, 这是由于 TiC 的热膨胀系数比 W 基体的大^[7], 在受热时颗粒对周围的基体产生拉应力, 因而在颗粒周围诱发了微裂纹。对应于火焰中心的烧蚀位置可看到一个大的烧蚀坑一直深入到过渡层 20~30 μm 处, 此处材料的烧蚀最为严重(见图 5(c))。这是由于高温、高速的燃气流剧烈冲刷材料表面, 材料与氧化性气氛(氧气与乙炔的流量比为 1.35:1, 因此火焰为氧化焰)剧烈反应, 其反应产物 TiO₂ 和 WO₃ 又被高速气流冲刷带走, 是化学反应和燃气流机械冲刷综合作用的结果。过渡层为疏松多孔组织(图 5(d)), EDS 分析表明也含有 W 和 Ti 两种元素。

为确定材料烧蚀后各层的物相变化, 对 40% TiC_p/W 复合材料的烧蚀层和过渡层分别进行了 XRD 物相分析, 结果示于图 6。烧蚀层主要由 TiO₂ 和 WO₃ 两相组成; 过渡层则主要含有 W, WO₃ 和 TiO₂ 三相; 基体仍为 W 和 TiC, 基本未发生变化。可见烧蚀层中, 原始组织的 W 和 TiC 已完全被氧化, 过渡层则氧化不充分, 即仍含有 W 相, 而 TiC 衍射峰却未出现。这是因为 TiC 氧化后生成的 TiO₂ 形成一层致密膜^[8], 它将 TiC 覆盖, 阻碍了 X 射线对 TiC 的衍射; 而 W 氧化生成的 WO₃ 则为疏松多孔的组织, 没有 TiO₂ 的这种屏蔽效果, 再者 W 的含量大, 因而衍射峰较明显。

虽然 WO₃ 在常压于 850 °C 就剧烈升华, 但在烧蚀过程中, 在高速燃气流的作用下, WO₃ 的升华受到抑制, 它形成一层液膜, 附着在烧蚀材料表面, 随后被高温高速气流带走。TiC 在燃气作用下被氧化生成 TiO₂, 但 TiO₂ 的熔点较高, 在过渡层仍以固态存在, 它以一层致密膜的形式包覆在 TiC 表面, 阻碍了 TiC 的进一步氧化, 并且还阻碍燃气对 W 的直接氧化, 使燃气只能透过 TiO₂ 的空隙去氧化内层的 W 基体, 从而大大提高了材料的耐烧蚀性能。

W 的抗氧化性差, 它在 400 °C 开始与氧反应, 生成氧化物, 最终产物为 WO₃。WO₃ 是一种橙黄色疏松多孔的组织, 熔点约 1470 °C, 常压于 850 °C 就显著升华, 1360 °C 时蒸气压达 0.1 MPa^[8]。TiC 的熔点高(3067 °C), 抗氧化性能好, 它在 1700 °C 以上才与氧反应生成 TiO₂。TiO₂ 的熔点为 1840 °C, 沸点为 2227 °C, 为一层致密膜并包覆在 TiC 的表面, 而中间氧化物 Ti₂O₃ 的熔点为 1900

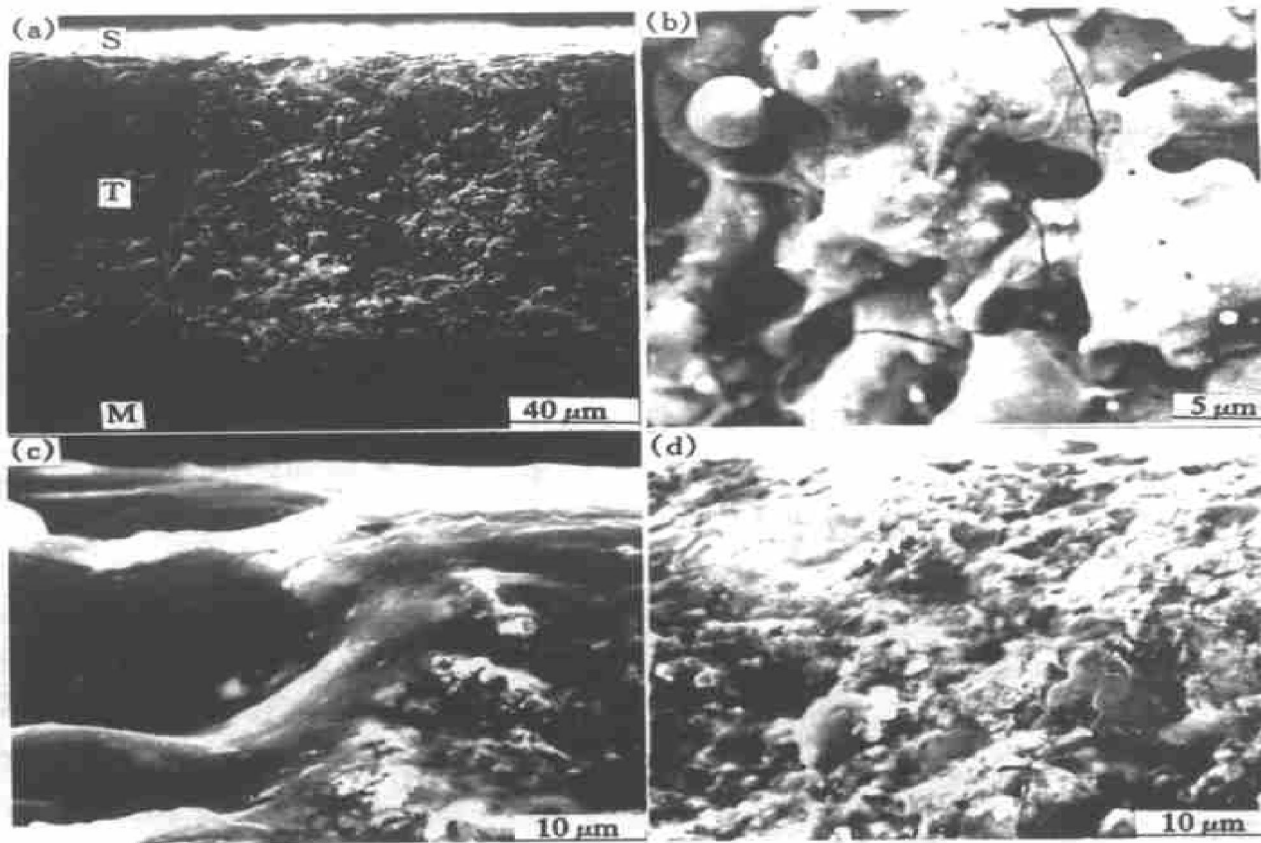


图 5 30% TiC_p/W 复合材料烧蚀后的组织形貌

Fig. 5 Microstructural morphologies of ablated 30% TiC_p/W composites

(a) —Ablation zone, showing ablation surface (S), transient region (T) and matrix material (M);
(b) —Ablation products on ablated surface; (c) —Ablation pit; (d) —Transient region

℃, $2\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 的熔点为 1 640 ℃, 这些氧化物阻碍了 TiC 的进一步氧化^[9, 10]。

2.4 复合材料的烧蚀机制

在 TiC_p/W 复合材料烧蚀过程中, W 基体与燃气发生的化学反应可简写为下列方程式:



而实际过程则是分步进行的, 具体反应条件不同, 中间产物也不同。

TiC 与燃气中 O_2 的反应按下列方程式进行:



TiC 与燃气中的 CO_2 也发生反应, 但这不是主要的反应。

在氧乙炔焰中, 由于 TiC 的抗氧化烧蚀性能明显优于 W 的, 而且 40% TiC_p/W 中的 TiC 含量比 30% TiC_p/W 中的高, 使得 40% TiC_p/W 的耐烧蚀性能优于 30% TiC_p/W, 并显著优于纯 W。当试样

表面温度超过 TiC 和 W 的熔点时, 熔化烧蚀是可以发生的。虽然火焰温度可能有 3 500 ℃, 但温度测量结果表明试样的烧蚀表面温度一般在 2 500~2 700 ℃左右, 因此 TiC 和 W 熔化烧蚀不是此处的烧蚀机理。

3 结论

1) 用多波长比色高温计对试样的烧蚀表面温度和用热电偶对试样的背面温度进行了在线监测, 获得了烧蚀材料的表面温度变化曲线。TiC_p/W 复合材料的质量烧蚀率和线烧蚀率由高到低的排列顺序为: W > 30% TiC_p/W > 40% TiC_p/W。TiC 颗粒加入到 W 中明显提高了材料的抗烧蚀性能, 而且 TiC 颗粒含量越高, 材料的抗烧蚀性能越好。

2) TiC_p/W 复合材料的烧蚀机制是热化学氧化烧蚀和机械冲刷。当高温、高速燃气流冲刷材料表面时, 燃气中的 H_2O , CO_2 , CO 等成分与复合材料中的 W 和 TiC_p 发生化学反应, 主要生成 WO_3 和 TiO_2 , 而氧化物 WO_3 和 TiO_2 被高速燃气流冲刷带

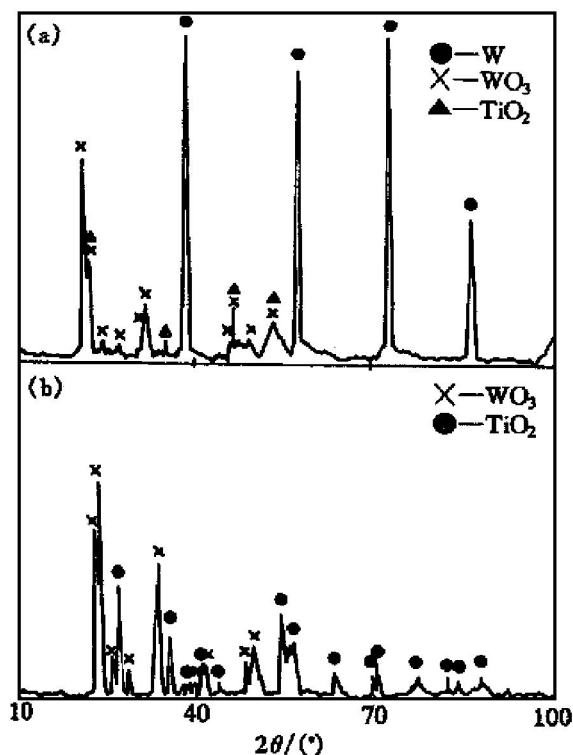


图 6 40% TiC_p/W 复合材料烧蚀组织的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD spectra of ablation structure of 40% TiC_p/W composite

(a) —Transient region; (b) —Ablation region

走, 从而导致复合材料的烧蚀。

[REFERENCES]

[1] YU Qiao(于翹). Materials & Technology(材料工艺) [M]. Beijing: Aerospace Press, 1989. 7- 32.

[2] Dino C. Improvement in composite tactical solid rocket motors [R]. AIAA, 90- 1975. New York, 1990.

[3] ZHOU Yu(周玉), SONG Guiming(宋桂明), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. TiC_p/W 复合材料的断裂行为 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(Suppl. 1): 158- 165.

[4] SONG Guiming(宋桂明), ZHOU Yu(周玉), LEI Ting-quan(雷廷权), et al. ZrC_p/W 复合材料的组织结构和高温强度 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(1): 49.

[5] YANG Shiming(杨世铭). Heat Transfer(传热学) [M]. Beijing: Higher Education Press, 1987: 71- 90.

[6] ZHANG Li, XUE Jian and WANG Jiru. Studies on the thermal diffusivity of hard metals [J]. Ref Metal & Hard Mater, 1990, 9(3): 167- 169.

[7] Edition Committee of Zhuzhou Cemented Carbide Industry Company. Manufacture of Cemented Carbides(硬质合金的生产) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1974. 94- 97.

[8] Pentecost J L. High Temperature Inorganic Coatings [M]. New York: Reinhold Publishing Corp, 1963: 10 - 62.

[9] PENG Shaofang(彭少方). Metallurgy of Tungsten(钨冶金学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981. 168- 172.

[10] LIANG Yingjiao(梁英教) and Che Yinchang(车荫昌). Handbook of Inorganic Thermodynamic Data(无机物热力学数据手册) [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.

Ablation of TiC particle-reinforced tungsten matrix composites

SONG Guiming^{1, 2}, WU Ying², BAI Hourshan², WANG Yujin¹, ZHOU Yu¹, LEI Ting-quan¹

(1. School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

2. Beijing General Research Institute of Metallurgy and Mining, Beijing 100044, P. R. China)

[Abstract] The ablation of TiC particle-reinforced tungsten matrix composites (TiC_p/W) was measured using a self-made oxyacetylene ablation equipment. A dynamic responding multiwavelength calorimetric pyrometer was employed to measure the temperature of the ablation surface, and a thermal couple was employed to measure the temperature of the back surface. The values of the mass ablation rate and linear ablation rate are in the order of W > 30% TiC_p/W > 40% TiC_p/W. The ablation resistance of the composites is greatly increased by the addition of TiC particles. Mechanical erosion and thermochemical oxidation are the main ablation mechanisms of TiC_p/W composites.

[Key words] TiC_p/W composites; ablation temperature; oxidation ablation; mechanical erosion

(编辑 袁赛前)