

ZrC_p/W 复合材料的等离子烧蚀行为

王玉金, 周 玉, 宋桂明, 张太全, 贾德昌

(哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用等离子烧蚀装置对 ZrC_p/W 复合材料的烧蚀性能进行了研究。结果表明: ZrC_p/W 复合材料的线烧蚀率随 ZrC 含量和烧蚀时间的增加而增大。烧蚀后, 在试样表面形成了烧蚀坑和熔融层, 熔融层的厚度达到 1 mm 左右。在烧蚀过程中, 烧蚀层中的物相发生了化学反应, 并生成了新相。复合材料的主要烧蚀机制是以熔化烧蚀为主, 兼有热化学烧蚀。

关键词: ZrC_p/W 复合材料; 等离子烧蚀; 微观组织

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)05-0830-04

ZrC_p/W 复合材料是一种新型超高温航天耐热材料, 其具有良好的室温力学性能、高温力学性能、热物理性能, 以及良好的抗热震性和耐烧蚀性能, 可应用于火箭发动机喷管、喉衬、燃气舵、鼻锥等多种航天耐热部件上, 并日益引起人们的关注^[1-4]。耐烧蚀性能是航天耐热材料应用的重要性能指标之一, 它直接关系到航天器件工作的稳定可靠性, 因此对材料烧蚀性能的研究具有重要意义。对材料烧蚀性能的最真实的评价方式是发动机试车, 但费用昂贵。所以, 人们往往在地面模拟烧蚀试验初步评价材料的耐烧蚀性能, 目前主要有氧乙炔焰、等离子体弧和电弧风洞等试验方法。前期对 ZrC_p/W 复合材料的氧乙炔焰烧蚀试验结果^[5]表明, 材料具有良好的抗热震性和耐烧蚀性能, 是一种很好的航天耐热材料, 为了进一步评价该材料的烧蚀性能, 本研究对 ZrC_p/W 复合材料在等离子烧蚀条件下的热震烧蚀行为进行研究, 并探索其在此条件下的烧蚀机理。

1 实验材料和方法

所用的 ZrC_p/W 复合材料在 AVS 热压烧结炉上烧结, 烧结工艺为: 温度 2000 °C、真空度为 1.3×10^{-3} Pa、所加压力为 25 MPa, 时间 120 min, 升温 and 降温速率均为 20 °C/min。ZrC_p/W 复合材料中 ZrC_p 含量 (体积分数) 分别为 20%、30%、40% 和 50%。复合材料主要由 W 和 ZrC, 及少量 W₂C 相构成。

等离子烧蚀试验在等离子烧蚀试验机上进行。试样尺寸为 $\Phi 30$ mm × 10 mm, 上下表面经磨削和抛光处理。等离子弧温度约 5000 °C。试验条件为: 电弧电压

(185±5)V, 电弧电流 (550±10)A, 加热器功率约 100 kW, 氮气压力 0.5 MPa, 氮气流量 3.78×10^{-3} m³/s, 喷嘴直径 8 mm, 烧蚀距离 (10±0.2) mm。材料线烧蚀率由式(1)给出:

$$R_d = \frac{\Delta d}{t} = \frac{d_1 - d_2}{t} \quad (1)$$

式中, R_d 为材料的线烧蚀率 (mm/s), d_1 , d_2 分别为试样的烧蚀前后的厚度 (mm), t 为烧蚀时间 (s)。

采用日本理学电机 D/max-rB 型 X 射线衍射仪和 JSM-5800 扫描电子显微镜 (SEM) 对烧蚀后的材料的物相组成、显微组织和成分进行分析。

2 结果和讨论

2.1 ZrC_p/W 复合材料的烧蚀性能

表 1 列出了 ZrC_p/W 复合材料在不同烧蚀时间的线烧蚀率变化情况。可以看出, 复合材料的线烧蚀率随着 ZrC_p 含量的增加而增大。烧蚀 10.5 s 时, 20%ZrC_p/W 和 50%ZrC_p/W 的线烧蚀率分别为 0.174 和 0.256 mm/s。等离子烧蚀的温度一般在 5000 °C 左右, 远远超过了 W 和 ZrC 的熔点, ZrC_p/W 复合材料因发生熔化而被等离子电弧冲刷掉, 因此熔化烧蚀是其在等离子烧蚀条件下最主要的烧蚀机制。随 ZrC_p 含量的增加, 复合材料热扩散率显著下降^[1], 进而引起在同样的烧蚀条件下试样表面的温度升高, 即 ZrC_p 含量越高的复合材料, 试样表面温度越容易达到材料熔点而出现熔化烧蚀, 所以 ZrC_p/W 复合材料的线烧蚀率随 ZrC_p 含量增加而升高。同时, 前期的工作表明^[6], 随 ZrC_p

收稿日期: 2008-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助 (50502012)

作者简介: 王玉金, 男, 1974 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402040

含量的增加, ZrC_p/W 复合材料的强度降低, 导致复合材料的抗燃气冲刷的能力随之下降, 烧蚀率增大。在烧蚀后期, 由于试样的整体温度已上升并接近熔化温度, 熔化烧蚀的作用增强, 因此随烧蚀时间的延长, 烧蚀速率增大, 此时 ZrC_p 的含量对烧蚀率的影响减小, 当烧蚀时间为 20.5 s 时, 随 ZrC 含量的增加, 复合材料的线烧蚀率上升较小, 20%ZrC_p/W 复合材料在烧蚀 20.5 s 时的线烧蚀率为 0.251 mm/s, 而 50%ZrC_p/W 复合材料的为 0.273 mm/s。

表 1 ZrC_p/W 复合材料烧蚀不同时间的线烧蚀率

Table 1 Linear ablation rate of ZrC_p/W composites (mm/s)

Ablation time/s	20ZrC _p /W	30ZrC _p /W	40ZrC _p /W	50ZrC _p /W
10.5	0.174	0.211	0.238	0.256
20.5	0.251	0.257	0.262	0.273

2.2 ZrC_p/W 复合材料的烧蚀组织

图 1a 为 20ZrC_p/W 复合材料试样在等离子烧蚀 20.5 s 后的宏观形貌。可以看出, 烧蚀后的试样表面

均有一个较大的烧蚀坑, 复合材料熔融后一部分受到电弧力和燃气流的喷吹而飞溅, 在坑的边缘可以观察到这种飞溅产物; 另一部分在冷凝过程中又重新凝固, 覆盖在坑的表面。在坑的表面可以看到气流冲刷熔融物后留下的沟槽。图 1b 为烧蚀 20.5 s 后的 20ZrC_p/W 复合材料的微观组织形貌。可以看出, 对烧蚀表面进行更微观的扫描电镜观察发现, 烧蚀后的试样表面极其凹凸不平, 布满了微小的烧蚀坑和烧蚀产物。经能谱分析(图 1c)表明, 烧蚀产物主要是 W、ZrC、W₂C 的熔化物, 以及它们的混合氧化物。光滑的球形颗粒主要为钨的氧化物, 其中还含有 Zr 元素, 由于 ZrC 在高温下分解产生的 Zr 容易蒸发, 所以能谱的结果显示 Zr 元素的含量很低。由于液态的氧化物与钨基体不润湿, 因而冷却后形成球状。图 1d 显示了烧蚀表面的微裂纹, 这些微裂纹大多在相邻的烧蚀微坑的边缘萌生和扩展。微裂纹产生的原因有 2 个, 一个是复合材料在烧蚀过程中因剧烈热震而诱发产生的; 另一个是烧蚀表面的熔融产物在凝固过程中因热应力作用而开裂。从照片上的形貌分析可知, 后者的可能性大一些。

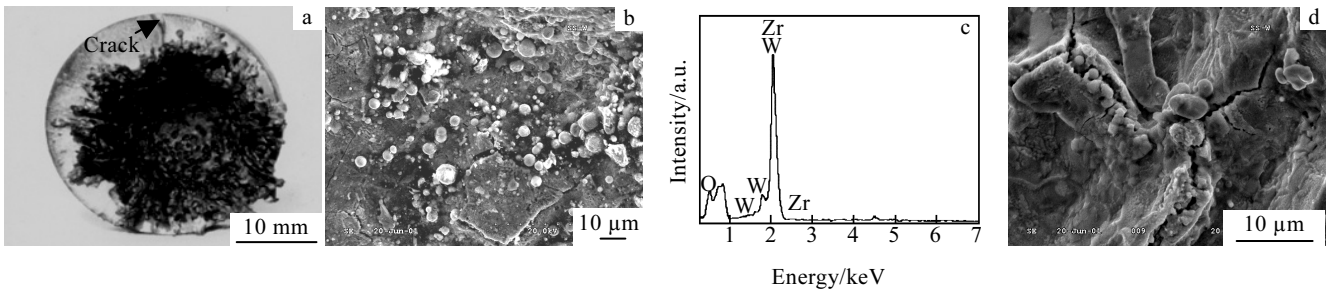


图 1 20ZrC_p/W 复合材料烧蚀后的组织形貌及 EDS 分析

Fig.1 Morphologies and EDS analysis of ablated 20ZrC_p/W composite: (a) ablation delve, (b) W, ZrC and their mixed oxides, (c) EDS result of particles, and (d) microcrack

图 2 为 20%ZrC_p/W 复合材料试样烧蚀后表面组织的 XRD 图谱。可以发现, 材料在烧蚀后物相组成发生了明显变化, 原始组织中的 W 和 W₂C 仍然存在, 而且 W₂C 含量增加, 而 ZrC 的衍射峰则消失, 此外还有少量 WO₃ 新相生成。ZrC 在高温下并不稳定, 在 2500~2900 °C 发生蒸发和分解生成单质 Zr 和碳, 反应方程式如式^[7]:



分解产生的 Zr 将蒸发溢出, 而新生成的碳则与 W 迅速发生反应生成 W₂C, 其反应方程式如式(2):



由于等离子电弧的温度高达 5000 °C, 虽然到达试样表面后有所下降, 但仍高于复合材料的熔点, 所以在烧蚀过程中, 复合材料中的组成相 W、ZrC、

W₂C 都将熔化, 并且发生上述化学反应, ZrC 分解、反应而消失, W 与 C 发生反应, 导致含量减少, 而 W₂C 的含量则增加。而 WO₃ 相则可能是在等离子弧熄灭后, 空气中的氧气与尚处于高温的 W 基体反应所致。

图 3a 为烧蚀试样截面的 SEM 照片。可见, 试样的烧蚀表层是一个多孔的熔化层, 厚度约为 1mm, 它是 W、ZrC 及其化学反应产物在高温熔融后又重新凝固在试样表面上所形成的一个多孔的烧蚀组织, 并且多数孔洞尺寸在 0.1~0.4 mm 之间。这些孔洞可能是复合材料中的物相在高温下发生物理化学反应所产生的气体溢出后遗留的, 例如 ZrC 分解产生的气态 Zr, 或者是高压氮气被熔融的钨或 ZrC 包覆后又溢出产生的。上述现象说明, 烧蚀 20.5 s 后, 在 20ZrC_p/W 复

合材料试样表面至少在 1 mm 的深度范围内温度超过了材料的熔点, 导致复合材料的熔融, 可见在等离子作用下复合材料的熔化烧蚀是非常严重的。对图 3a 中白亮组织放大发现, 其为疏松多孔组织, 颗粒间失去了紧密的结合(如图 3b 所示)。经 EDS 分析表明, 这些颗粒主要是 W 或 W₂C 以及少量 WO₃。正如前面所述, 这些组织是 W 之间的 ZrC 分解或与 W 反应消失后, 遗留的孤立的 W 或 W₂C 颗粒, 这对复合材料的耐烧蚀性是不利的。对烧蚀坑中的组织放大发现(如图 3c 所示), 坑中的组织凹凸不平, 有更小的烧蚀坑, 坑的边缘有许多显微裂纹, 有的坑中还有白亮的球形颗粒。坑中的细小多孔组织(图 3a), 经 EDS 分析主要是 WO₃。

2.3 ZrC_p/W 复合材料的烧蚀机理

由于等离子电弧的温度高达 5000 °C, 而 W 和 ZrC 的熔点分别为 3410 和 3535 °C, 很容易受热熔化, 在表面形成液膜。受气动剪力的作用, 液膜容易被吹走和产生飞溅, 从而导致复合材料的严重烧蚀, 因此熔化烧蚀是 ZrC_p/W 复合材料的主要烧蚀机制。此外, 由于在高温下, ZrC 容易蒸发和分解, 以及与 W 发生化学反应, 生成低熔点的 W₂C (2755 °C^[7]), 这加速了材料的

损失, 减小了材料抵抗气流冲刷的能力, 从而增加了材料的烧蚀率。因此, 热化学烧蚀也是 ZrC_p/W 复合材料在等离子烧蚀条件下的一种主要烧蚀机制。当然, 在等离子烧蚀中也可能存在氧化烧蚀, 但由于试验所用的高纯氮气含氧量非常少, 所以该机制即使有, 所起作用也非常小。

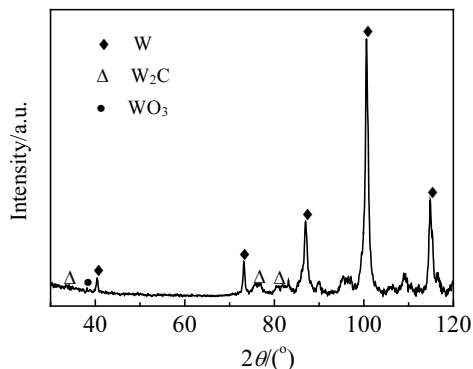


图 2 20ZrC_p/W 复合材料等离子烧蚀 20.5 s 后的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern for 20ZrC_p/W composite plasma ablated for 20.5 s

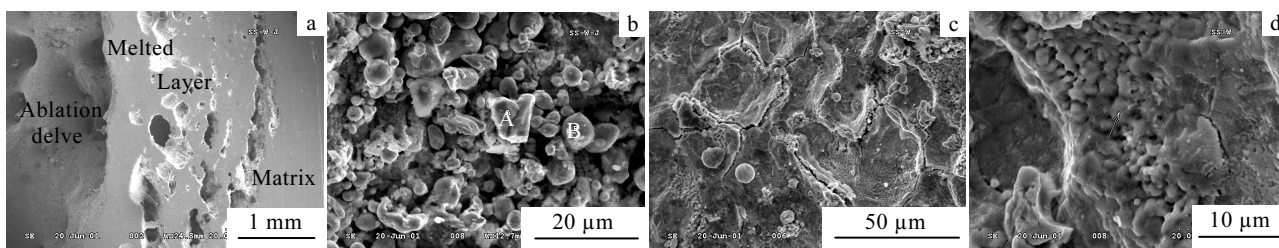


图 3 20ZrC_p/W 复合材料烧蚀表面的截面组织形貌

Fig.3 Microstructure of aspect of the ablation surface of 20ZrC_p/W composite, showing a loose ablation layer: (a) macroscopical microstructure of aspect, (b) loose microstructure, (c) microstructure of ablation surface (micro delve), and (d) morphology of WO₃

综上所述, ZrC_p/W 复合材料的等离子烧蚀机制是以熔化烧蚀为主, 兼有热化学烧蚀。

3 结 论

1) ZrC_p/W 复合材料的线烧蚀率随 ZrC 含量增加而增大, 烧蚀 10.5 s 时, 20%ZrC_p/W 和 50%ZrC_p/W 的线烧蚀率分别为 0.174 和 0.256 mm/s。复合材料的线烧蚀率随烧蚀时间的延长而增大。

2) 复合材料的主要烧蚀机制是以熔化烧蚀为主, 兼有热化学烧蚀。

参考文献 References

[1] Song Guiming(宋桂明). *Mechanical Properties and Thermal shock behavior of TiC_p/W and ZrC_p/W composites*(TiC_p/W 及 ZrC_p/W 复合材料的组织性能与热震行为)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 1999: 1

[2] Wang Yujin(王玉金). *Microstructure and Thermal Resistant Properties of ZrC_p/W Composites*(ZrC_p/W 复合材料的组织结构与抗热性能研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2002: 1

[3] Dickerson M B, Wurm P J, Schorr J R et al. *Journal of Materials Science*[J], 2004, 39: 6005

[4] Zhang S C, Hilmas G E, Fahrenholtz W G. *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90(6): 1930

- [5] Song G M, Wang Y J, Zhou Y. *Journal of Materials Science*[J], 2001, 36(19): 4625
- [6] Wang Y J, Zhou Y, Song G M *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2003, 19(2): 167
- [7] Kosolapova Ya T. *Handbook of High Temperature Compounds: Properties Productions Applications*[M]. Washington: Hemisphere Publishing Corporation, 1990: 509

Plasma Ablation Behavior of ZrC_p/W Composites

Wang Yujin, Zhou Yu, Song Guiming, Zhang Taiquan, Jia Dechang
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The ablation behaviors of ZrC_p/W composites were measured using a plasma ablation equipment. The results indicate that the linear ablation rate increases with increasing of ZrC content and ablation time. The ablation delve and the melted layer with a thickness of 1 mm appeared in the ablated surface. The chemical reaction between the constituted phases was happened in the ablation process, and the new phases were formed. The main ablation mechanism of the composites is the melting ablation which dominated and the thermal chemical ablation which was accompanied.

Key words: ZrC_p/W composite; plasma ablation; microstructure

Biography: Wang Yujin, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86402040, E-mail: wangyuj@hit.edu.cn