

C/C 复合材料的氧化对激光防护的影响研究

彭国良¹, 王玉恒^{1,2}, 闫 辉¹, 束庆邦¹, 刘 峰^{1,2}

(1. 西北核技术研究所, 陕西 西安 710024; 2. 激光与物质相互作用国家重点实验室, 陕西 西安 710024)

摘 要:研究了不同风速下激光辐照 C/C 复合材料的氧化速率, 利用温度场计算结果, 结合氧气在空气中的传质速率, 计算了激光辐照下 C/C 复合材料的氧化烧蚀速率及氧化放热的影响。数值计算结果表明, 激光辐照期间, 较低风速下氧化对烧蚀的贡献很小。作为激光防护材料, C/C 复合材料激光辐照期间的氧化烧蚀可以忽略。

关键词:激光防护; 氧化; C/C 复合材料; 风速

中图分类号: TN248.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2013.02.006

Research of the effect of carbon-carbon composites oxidation on laser protection

PENG Guo-liang¹, WANG Yu-heng^{1,2}, YAN Hui¹, SHU Qing-bang¹, LIU Feng^{1,2}

(1. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;

2. State Key Laboratory Laser Interaction with Matter, Xi'an 710024, China)

Abstract: The oxidation velocity of carbon-carbon composites irradiated by the high energy laser has been studied. The temperature field and the mass transfer velocity of oxygen among the air have been computed. Bases on this, the oxidation ablation velocity and the heat quantity generated in the course of oxidation of carbon-carbon composites irradiated by the high energy laser have been obtained. The result indicates that the oxidation has little contribution to ablation at low wind speed. As a kind of laser protection material, the oxidation of the carbon-carbon composites can be neglected.

Key words: laser defence; oxidation; carbon-carbon composites; wind velocity

1 引 言

20 世纪 60 年代以后, 多种先进复合材料出现并广泛应用于航天航空、激光加工和军事领域, 激光与复合材料的相互作用问题也越来越受到人们的重视。在激光与复合材料相互作用研究方面, 国内外针对纤维增强型复合材料的激光烧蚀机理做过相关实验和理论研究^[1-3], 但针对 C/C 复合材料的激光烧蚀特性研究却很少见诸报道。由于 C/C 复合材料具有耐高温、抗烧蚀、易成型等特点, 目前在航空航天领域已逐步得到应用。C/C 复合材料相对金属材料具有更高的耐高温烧蚀特性, 因此在抗激光防护技术领域也有着广阔的应用前景, 而如何发展 C/C 复合材料的抗激光烧蚀技术并将其应用于抗激

光防护技术领域是有待研究的领域。C/C 复合材料的主要瓶颈在于其抗氧化性能。无氧环境中, C/C 复合材料能够抵御高达 4000 °C 以上的温度, 而在有氧环境下, 温度高于 500 °C 时碳会迅速氧化, 温度愈高, 氧化愈明显, 抗氧化效果愈差^[4-6]。本文主要研究在激光防护过程中, 不同情况下氧化对防护效果的影响。

2 计算模型

一束激光垂直打在防护板中央, 设样品尺寸为

作者简介: 彭国良 (1985 -), 男, 助理研究员, 主要从事激光辐照效应的数值模拟工作。E-mail: pgl02@163.com

收稿日期: 2012-06-26; **修订日期:** 2012-07-02

20 cm × 20 cm × 3 cm, 表面吹气, 激光光斑为 Gauss 光斑, 半径 3 cm, 峰值功率为 1000 W/cm²。

2.1 温度场计算

固体在激光辐照下的温度场可用热传导方程描述:

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (k_i \nabla T) \quad (1)$$

式中, ρ 为材料密度 (kg/m³); c 为质量热容 (J/kg/°C); k_i 为 i 方向的热导率 (W · m/°C); V 为烧蚀退移速率 (m/s)。

对 C-C 复合材料, 激光辐照面上边界条件:

$$q = I + Q - \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) - h(T - T_\infty) \quad (2)$$

式中, q 为热流 (W/m²), 右边第一项 I 为耦合激光功率密度 (W/m²); 第二项 Q 为氧化放热 (W/m²); 第三项为热辐射 (W/m²), 对碳可取 $\varepsilon = 0.9$; 第四项为对流换热 (W/m²), h 为对流换热系数 (W/m²/K), h 的值可由经验公式计算:

$$Nu_x = \frac{hx}{k} = 0.332 Pr^{1/3} Re_x^{1/2} \quad (3)$$

式中, T 为壁面温度 (K); T_∞ 为来流温度 (K)。其他表面可设为绝热边界。

利用自编的激光热力学效应模拟程序计算温度场。材料密度为 1900 kg/m³, 热容与热导率如表 1 所示^[7]。

表 1 C/C 复合材料的热物理性质
Tab. 1 carbon-carbon composite material
thermal physical property

温度	20	100	200	300	400	500	600	700	800
热容 (J · kg ⁻¹ · °C ⁻¹)	803	1056	1344	1593	1782	1949	2058	2134	2153
面内方向热导率 (W · m · °C ⁻¹)	120	130	140	141	138	143	144	141	143
厚度方向热导率 (W · m · °C ⁻¹)	1.1	4.88	6.15	8.01	10.4	11.0	11.5	11.7	12.4

2.2 氧化控制方程

材料受激光辐照后, 温度急剧升高, 表层碳与氧分子碰撞发生氧化反应。氧化速率由两方面因素控制: 本征反应速率及固体材料界面处氧气浓度, 即:

$$\dot{m} = kC^n \quad (4)$$

式中, $\dot{m}$ 为固体的单位面积反应速率 (kg/s/m²); k 为本征反应速率 (单位取决于 n); C 为气体反应物浓度 (kg/m³); n 为反应级数。本征反应速率 k 主要取

决于温度, 可用 Arrhenius 方程表示:

$$k = A_0 \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \quad (5)$$

式中, A_0 为频率因子 (单位取决于 k); E 为活化能 (kJ/mol); R 为理想气体常数; T 为温度 (K)。

对 C-C 复合材料的本征反应速率, 不同的试验测得的结果差别很大。因为测量气固反应本征反应速率时很难摒除气体传质的影响, 不同的材料孔隙带来的表面积差异也很大。只有同批次材料在较低温度下的测得的反应速率较接近本征反应速率。本文的本征反应速率由文献给出^[8]:

$$A_0 = 5626.2, E = 134.4, n = 1$$

固体材料界面上的气体传质速度为:

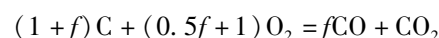
$$\dot{m}_{O_2} = \alpha (C_\infty - C) \quad (6)$$

式中, α 为传质系数 (m/s), 由经验公式给出^[9]:

$$Sh_x = \frac{\alpha x}{D} = 0.332 Sc^{1/3} Re_x^{1/2} \quad (7)$$

式中, Sc 为施密特数, 对于氧气在空气中的扩散, 施密特数为 0.74; $Re_x = \frac{\rho v x}{\mu}$ 为局部雷诺数; D 为气体扩散系数 (m²/s)。

碳的氧化反应方程式可写成:



式中, f 为生成的一氧化碳与二氧化碳的体积比。

令 $\phi = \frac{0.5f_{CO/CO_2} + 1}{f_{CO/CO_2} + 1} \cdot \frac{32}{12}$, 由化学计量数可知, 固体边界处满足:

$$\dot{m} = \phi \alpha (C_\infty - C) = kC \quad (8)$$

则固壁处氧气浓度为:

$$C = \frac{\phi \alpha C_\infty}{\phi \alpha + k} \quad (9)$$

从而得到碳的反应速率为:

$$\dot{m} = \frac{\phi k \alpha C_\infty}{\phi \alpha + k} \quad (10)$$

碳氧化生成 CO 放热量记为 Δh_{CO} , 生成 CO₂ 放热量记为 Δh_{CO_2} , 则反应放热为:

$$Q = \frac{\dot{m}}{1+f} + \Delta h_{CO} \frac{\dot{m}}{1+f} \Delta h_{CO_2} \quad (11)$$

式中, 文献[10]给出 $f_{CO/CO_2} = 7396 \exp \left(-\frac{69604}{RT} \right)$, 文献[11]给出 $\Delta h_{CO} = 26.416$ kcal/mol, $\Delta h_{CO_2} = 94.052$ kcal/mol。

总的计算流程图如图 1 所示。

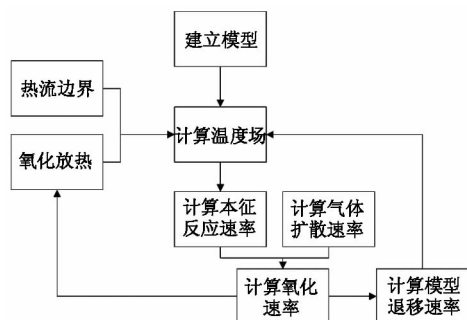


图 1 计算流程图

Fig. 1 the compute flow chart

3 结果与讨论

利用上节给出的计算方法及流程,计算了不同风速下的氧化速率及氧化放热,如图 2~图 4 所示。

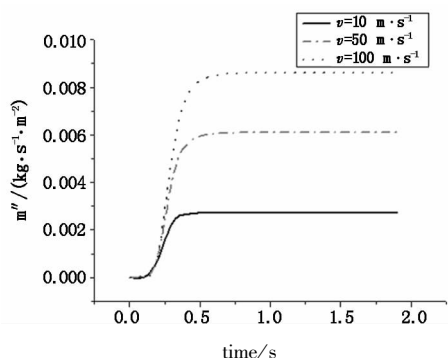


图 2 不同风速下光斑中心点氧化速率随辐照时间变化曲线

Fig. 2 the variation of oxidate rate as irradiating time at the facula center with different wind velocity

图 2 给出了不同风速下光斑中心点氧化速率随辐照时间的变化曲线,可以看到氧化速率曲线明显可分成三个部分:0.2 s 以前材料温度较低,氧化速率较慢,氧化速率受本征化学反应控制;然后是氧化速率快速上升期,材料温度不断上升,本征化学反应速率不断增大,传质速率开始逐渐影响氧化速率,氧化速率受本征化学反应及传质速率的双重控制;最后氧化速率到达一个平台期,这时氧化速率不再随温度变化,传质速率限制了氧化速率的增加,增大风速,即增大传质速率,氧化速率才会继续增大。氧化速率与风速的关系可由式(10)给出:

$$\dot{m} = \frac{\phi k \alpha C_{\infty}}{\phi \alpha + k} = \frac{c_1 \nu^{0.5}}{\nu^{0.5} + c_2} \quad (12)$$

式中, c_1, c_2 为与风速无关的常数。

图 3 给出了不同风速下光斑中心点氧化深度随时间的变化。由图 3 可知,在激光辐照时间内,较低的风速下氧化深度只有微米量级。图 4 给出了不同风速下辐照光斑中心点氧化放热功率的时间变化曲线,可以看到较低风速下氧化放热功率的量级为瓦每平方米,作为比对,激光辐照功率一般为百瓦到

千瓦每平方米,即氧化放热功率远小于激光辐照功率。对于工程应用来说,较低风速下氧化放热的影响也是可以忽略的。

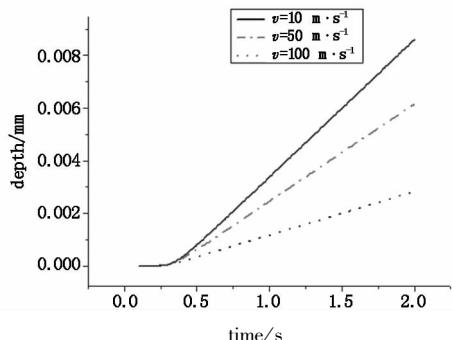


图 3 不同风速下中心点氧化深度随辐照时间变化曲线

Fig. 3 the variation of oxidate depth as irradiating time at the facula center with different wind velocity

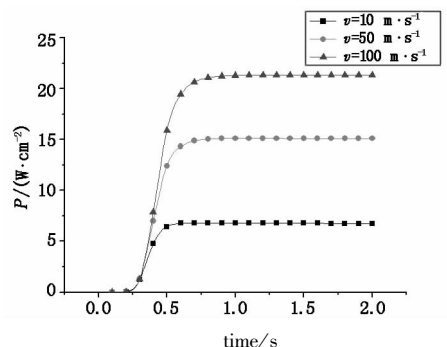


图 4 不同风速下光斑中心点氧化放热功率的时间分布

Fig. 4 the variation of oxidate heat power as irradiating time at the facula center with different wind velocity

4 结论

本文研究了不同风速下激光辐照 C/C 复合材料的氧化速率。利用自编的激光辐照效应热力学模拟程序得到了温度场。在此基础上,结合氧气在空气中的传质速率及碳/碳复合材料的本征化学反应速率,计算了较低风速下激光辐照下 C/C 复合材料的氧化烧蚀速率及氧化放热功率。数值计算结果表明,激光辐照期间,亚声速下氧化对烧蚀的贡献很小,氧化速率为 g/s/m^2 量级,氧化放热功率为 W/cm^2 量级,对工程应用来说, C/C 复合材料激光辐照期间的氧化烧蚀可以忽略。

参考文献:

- [1] M C Lafarie-Frenot, J C Grandier. Thermo-oxidation behaviour of composite materials at high temperatures: A review of research activities carried out within the COMEDI program[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 965-974.

- [2] Chen Linzhu. Experiment research to laser ablation of honeycomb sandwich composite[D]. Xi'an; Northwest Institute of Nuclear Technology, 2010. (in Chinese)
陈林柱. 蜂窝夹层复合材料激光烧蚀实验研究[D]. 西安:西北核技术研究所, 2010.
- [3] Tang Wenhui, Ran Xianwen. Numerical simulation of high intensity laser ablation of material[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(1): 32 - 34. (in Chinese)
汤文辉, 冉宪文. 强激光对靶材烧蚀效应的数值模拟研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(1): 32 - 34.
- [4] Zmot J X, Bradt R C, Walker Jr P L. Effect of air oxidation at 873 K on the mechanical properties of a carbon-carbon composite[J]. Carbon, 1985, 23(1): 9 - 13.
- [5] Crocker P, McEnaney B. Oxidation and fracture of a woven 2D carbon-carbon composite[J]. Carbon, 1991, 29(7): 881 - 885.
- [6] Lahaye J, Louys F, Ehrburger P. The reactivity of carbon-carbon composites[J]. Carbon, 1990, 28(1): 137 - 141.
- [7] Zhao Jianguo, Li Kezhi. Research on thermal diffusivity and specific heat capacity of C/C composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2005, (6): 41 - 43. (in Chinese)
赵建国, 李克智. C/C 复合材料比热容和热扩散率的研究[J]. 宇航材料工艺, 2005, (6): 41 - 43.
- [8] Guo Weiming. C/C composites oxidation kinetics, mechanisms and modeling[J]. Changsha: Hunan University, 2007. (in Chinese)
郭伟明. 炭材料氧化动力学、机理及模拟研究[J]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [9] Ge Qingren. Gas-solid reaction dynamics[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1991. (in Chinese)
葛庆仁. 气固反应动力学[M]. 北京: 原子能出版社, 1991.
- [10] Chang H Oh, Cliff Davis. Development of safety analysis codes and experimental validation for a very high temperature gas-cooled reactor[J]. INL/EXT - 06 - 01362, 2006.
- [11] W A Propp. Graphite oxidation thermodynamics/reactions[J]. DOE/SNF/REP - 018, 1998.