

烧蚀条件下氮化硼材料表面的产物分析

俞继军¹ 姜贵庆¹ 李仲平²

(1 中国航天空气动力技术研究院,北京 100074)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 建立了氮化硼材料基于热化学平衡条件下的烧蚀模型,并进行了数值模拟分析。结果表明:在烧蚀的过程中氮化硼材料表面形成的主要产物为 BO、B₂O、B₂O₂及 B₂O₃;当压力升高时,有利于 B₂O₂及 B₂O₃的产生,不利于 BO、B₂O的产生,而无因次的质量损失率呈降低的趋势。

关键词 氮化硼,烧蚀,热化学平衡

Products Analysis on Surface of BN Material With Conditions of Ablation

Yu Jijun¹ Jiang Guiqing¹ Li Zhongping²

(1 China Academy of Aerospace Aerodynamics, Beijing 100074)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Ablation model was set up for BN material on the hypothesis of Aerothem Chemical Equilibrium (ACE) and numerical simulation was accomplished. The results show that the main products on the ablated surface are BO, B₂O, B₂O₂ and B₂O₃. When adding the pressure, the mass ratio of B₂O₂ and B₂O₃ is increasing and that of BO, B₂O is decreasing. At the same time, the dimensionless mass flux is decreasing too.

Key words BN material, Ablation, ACE

1 引言

高超声速飞行器再入的过程中,材料会经受高压、高焓等极端严重的气动加热环境。在环境的作用下,材料会发生气化、氧化、熔化流失及力学剥蚀等复杂的物理化学变化过程,目前针对碳基、硅基及一些热解类等复合材料存在着相对比较成熟的预测方法^[1~2],但是针对氮化硼材料烧蚀性能的研究还比较少。材料的烧蚀不仅取决于材料的基本性质,而且与材料烧蚀过程中边界层内的输运性质密切相关。目前材料的烧蚀计算方法有热化学平衡和非平衡的计算方法^[3~6],其中热化学平衡的方法被广泛采用,实践证明这种方法是十分有效的^[1~3,6]。本文应用热化学平衡的方法对氮化硼材料烧蚀过程中的产物进行分析。

在分析中主要应用了以下假设:

(1)所研究的烧蚀温度及压力下,材料表面有的气态及气-固化学反应均处于化学平衡状态;

(2)表面气态组元的质量扩散采用双组元等扩

散系数的假定,材料的热化学烧蚀产生的质量损失由表面的组元扩散特性确定;

(3)氮化硼烧蚀实验中表面没有液态产物产生,因此在建模中不考虑具有液态产物的反应。

在以上的假设条件下,对氮化硼材料的表面反应过程及材料的烧蚀性能预测进行分析和求解。

2 热化学分析的基本原理

2.1 扩散控制下的热化学平衡

在扩散控制条件下,材料的热化学烧蚀是一个开放的热化学平衡系统,这个系统主要遵循以下两个基本原理:表面的质量守恒原理及系统化学反应的热化学平衡原理。

2.1.1 材料表面的质量守恒原理

对于在烧蚀条件下材料表面具有 k 种元素,并且对不存在着液体产物的质量交换系统来说,其表面控制体内元素的质量守恒如图 1 所示。其表面控制体的质量守恒形式为:

$$\tilde{J}_{kw} + (\nu)_{w} \tilde{C}_{kw} = m_s \tilde{C}_{ks} \quad (1)$$

收稿日期:2007-10-16;修回日期:2008-04-18

作者简介:俞继军,1974年出生,博士,高级工程师,主要从事热防护和气动力学研究。E-mail: jijuny@163.com

式中： \tilde{j}_{kw} 为化学元素 k 在壁面扩散流率； ρ_w 为壁面气体的密度； v_w 为壁面引射气体的速度； \tilde{C}_{kw} 为元素 k 在壁面的质量浓度； \dot{m}_s 为壁面固体的质量损失率； \tilde{C}_{ks} 为壁面固体的质量损失中元素 k 质量浓度。

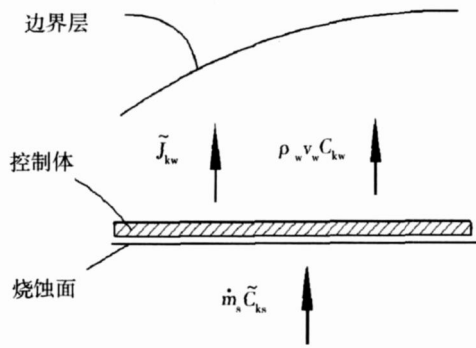


图 1 烧蚀条件下壁面元素的质量守恒

Fig 1 Mass conservation of elements with ablated conditions

对 k 种元素进行求和, 则得:

$$\sum_k \tilde{j}_{kw} + (\rho_w v_w) + \dot{m}_s = \dot{m}_s \quad (2)$$

质量扩散流率 \tilde{j}_{kw} 通常通过传导势的方法求得, 元素 k 在壁面扩散流率为:

$$\tilde{j}_{kw} = -D_{ke} C_M (Z_{kw}^* - Z_{ke}^*) \quad (3)$$

式中, Z^* 是质量分数和摩尔分数的扩散系数加权平均量。在等扩散系数的条件下 \tilde{C}_k 与 Z_k^* 是等效的, 则有:

$$(\rho_w v_w) = \dot{m}_s \quad (4)$$

2.1.2 材料表面的热化学平衡原理

在热化学系统中, 通常的情况下将存在一组独立的平衡反应, 其他所有的独立反应无论在物理上还是在数学上, 相对于这组反应来说, 是等效的。考虑一个具有 I 种组元 N_i , k 种元素的热化学平衡系统, 一般可选取 k 种基本组元 N_k , 则 $j = I - k$ 种非基本组元 N_j 的生成反应可表示为:

$$\sum_k \nu_{kj} N_k \rightleftharpoons N_j \quad (5)$$

式中, ν_{kj} 是基本组元的化学计量系数。由于系统处于化学平衡状态, 由热力学第二定律熵增为零条件可得如下的依赖于温度的化学平衡常数的关系式:

$$K_{pj}(T) = \frac{p_j}{\prod_k p_k^{\nu_{kj}}} \quad (6)$$

气体组元满足道尔顿分压定律, 即:

$$p = \sum_i p_i \quad (7)$$

同时根据元素当量浓度及平均分子量的定义, 可得系统内元素的质量浓度及平均分子量的关系式:

$$\tilde{C}_k = \frac{M_k}{\rho M} x_{ki} p_i \quad (8)$$

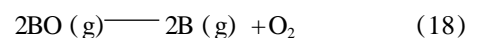
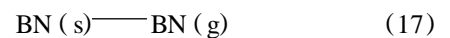
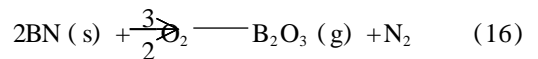
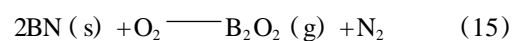
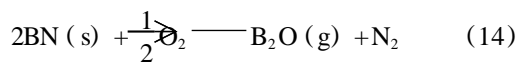
$$\bar{M} = \frac{1}{p} \sum_i M_i p_i \quad (9)$$

式中, p 为混合气体的总压力, M_k 为 k 元素的分子量, p_i 为 i 气体的分压, x_{ki} 为 i 组元中元素 k 原子数目。

对于封闭的热化学平衡系统, 上述关系式在已知元素分数的条件下是完备可解的, 但在烧蚀的过程中, 由于边界层内的质量交换, 在边界层内的热化学平衡系统中应满足表面的质量守恒原理。

2.2 氮化硼表面热化学平衡烧蚀分析

在烧蚀的条件下, 氮化硼材料表面可能的空气组元主要有 N_2 、 N 、 O_2 、 O 、 NO , 氮化硼可能产生的气体组元为 B 、 B_2 、 BN 、 BO 、 B_2O 、 BO_2 、 $(BO)_2$ 、 B_2O_3 、 B^+ 、 BO_2^- 等, 根据各种组元可能的化学反应的平衡常数分析, 得到高温下空气中最可能的产物为: N_2 、 N 、 O_2 、 O 、 B 、 BN 、 BO 、 B_2O 、 BO_2 、 $(BO)_2$ 、 B_2O_3 等, 选取如下的化学反应。在空气中进行的反应有:



这些反应满足的化学平衡关系为:

$$K_{p1} = \frac{p_N^2}{p_{N_2}} \quad (19)$$

$$K_{p2} = \frac{p_B^2}{p_{B_2}} \quad (20)$$

$$K_{p3} = \frac{p_{N_2} p_{B_2O}^2}{p_{B_2}} \quad (21)$$

$$K_{p4} = \frac{p_{N_2} p_{BO_2}^2}{p_{B_2}} \quad (22)$$

$$K_{p5} = \frac{p_{N_2} p_{B_2O}}{p_{B_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (23)$$

$$K_{p6} = \frac{p_{N_2} p_{B_2O_2}}{p_{B_2}} \quad (24)$$

$$K_{p7} = \frac{p_{N_2} p_{B_2O_3}}{p_{O_2}^3} \quad (25)$$

$$K_{p8} = p_{BN} \quad (26)$$

$$K_{p9} = \frac{p_{O_2} p_B^2}{p_{BO}^2} \quad (27)$$

式中, K_{p1} 、 K_{p2} 、 K_{p3} 、 K_{p4} 、 K_{p5} 、 K_{p6} 、 K_{p7} 、 K_{p8} 、 K_{p9} 分别为化学反应式 (10) ~ (18) 的平衡常数, p_N 、 p_{N_2} 、 p_O 、 p_{O_2} 、 p_{BO} 、 p_{BO_2} 、 p_{B_2O} 、 $p_{B_2O_2}$ 、 $p_{B_2O_3}$ 、 p_{BN_2} 、 p_B 为组元 N、 N_2 、O、 O_2 、BO、 BO_2 、 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、BN、B 的分压。

在化学反应式 (10) ~ (18) 中, 化学反应式 (10)、(11) 及 (18) 为空气中的气体反应, 化学反应式 (12) ~ (17) 为空气与固体之间的反应, 在烧蚀的状态下, 这些反应应满足化学平衡条件。

2.3 烧蚀条件下材料表面的相容性分析

烧蚀条件下, 化学反应式 (10) ~ (18) 处于化学平衡状态, 化学平衡关系 (19) ~ (27) 均成立。对于表面气态产物根据式 (8) 的表面元素的当量浓度分别为:

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{Ow} = & C_O + C_{O_2} + \frac{M_O}{M_{BO}} C_{BO} + \frac{2M_O}{M_{BO_2}} C_{BO_2} + \\ & \frac{M_O}{M_{B_2O}} C_{B_2O} + \frac{2M_O}{M_{B_2O_2}} C_{B_2O_2} + \frac{3M_O}{M_{B_2O_3}} C_{B_2O_3} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\tilde{C}_{Nw} = C_N + C_{N_2} + \frac{M_N}{M_{BN}} C_{BN} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \tilde{C}_{Bw} = & C_B + \frac{M_B}{M_{BO}} C_{BO} + \frac{M_B}{M_{BO_2}} C_{BO_2} + \frac{2M_B}{M_{B_2O}} C_{B_2O} + \\ & \frac{2M_B}{M_{B_2O_2}} C_{B_2O_2} + \frac{2M_B}{M_{B_2O_3}} C_{B_2O_3} + \frac{M_N}{M_{BN}} C_{BN} \end{aligned} \quad (30)$$

式中, \tilde{C}_{Ow} 、 \tilde{C}_{Nw} 、 \tilde{C}_{Bw} 分别为氧、氮及硅元素在壁面的

当量质量浓度, C_O 、 C_{O_2} 、 C_{BO} 、 C_{BO_2} 、 C_{B_2O} 、 $C_{B_2O_2}$ 、 $C_{B_2O_3}$ 、 C_N 、 C_{N_2} 、 C_{BN} 及 C_B 分别为 O、 O_2 、BO、 BO_2 、 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、N、 N_2 、BN、B 在壁面的质量浓度, M_O 、 M_{O_2} 、 M_{BO} 、 M_{BO_2} 、 M_{B_2O} 、 $M_{B_2O_2}$ 、 $M_{B_2O_3}$ 、 M_N 、 M_{N_2} 、 M_{BN} 及 M_B 分别为 O、 O_2 、BO、 BO_2 、 B_2O 、 B_2O_2 、 B_2O_3 、N、 N_2 、BN、B 的分子量。取 $B = \frac{m_s}{e u_c C_m}$ 为材料的无因次质量损失率。

则根据 (2) 式得:

$$\tilde{C}_{Ow} = \frac{\tilde{C}_{Oe}}{1+B} \quad (31)$$

$$\tilde{C}_{Nw} = \frac{\tilde{C}_{Ne} + B \frac{M_N}{M_{BN}}}{1+B} \quad (32)$$

$$\tilde{C}_{Bw} = \frac{B \frac{M_N}{M_{BN}}}{1+B} \quad (33)$$

3 求解结果及分析

图 2 ~ 图 4 给出了氮化硼材料烧蚀过程中各组分在烧蚀表面的组元浓度分布随表面温度的变化, 图 5 给出了不同压力条件下无因次的质量损失率随表面温度的变化。可以看到在烧蚀的过程中, 氮化硼材料表面的氧元素已基本被消耗掉, 表面形成的主要产物为 BO、 B_2O 、 B_2O_2 及 B_2O_3 , 而生成的 BO_2 和 BN 的含量则较少。在计算的温度和压力范围内, B_2O_3 的含量随着温度的升高, 其含量逐渐降低, BO、 B_2O 的含量随着温度的升高逐渐升高, 而 B_2O_2 的含量则随着温度的升高, 呈先升高而后降低的趋势。压力的升高有利于 B_2O_2 及 B_2O_3 的产生, 而不利于 BO、 B_2O 的产生, 而且随着压力的升高, 无因次的质量损失率呈降低的趋势。

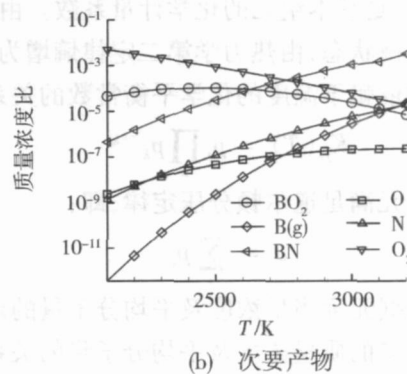
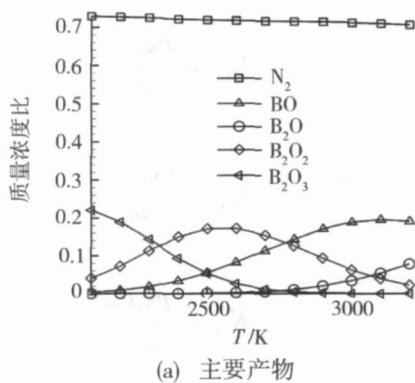
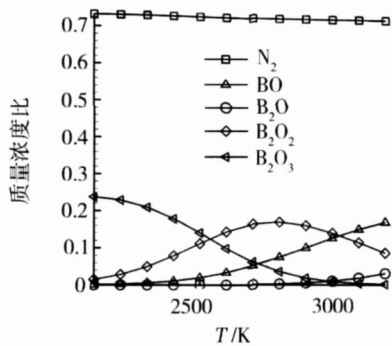
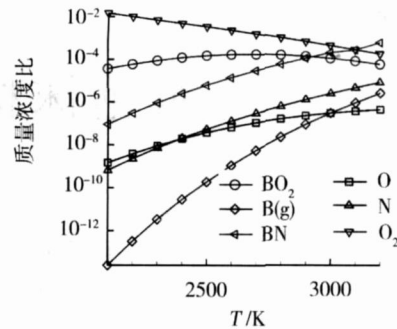


图 2 $p = 101$ kPa 条件下的烧蚀产物

Fig 2 Ablated products at $p = 101$ kPa



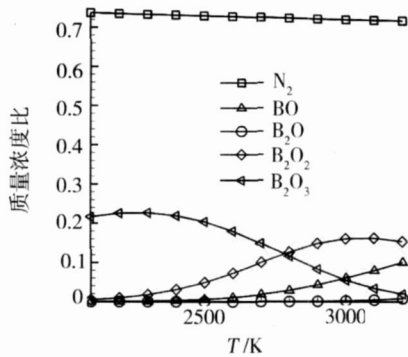
(a) 主要产物



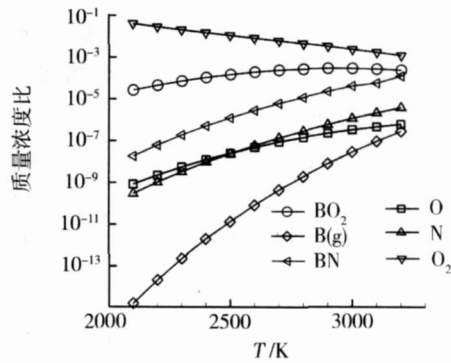
(b) 次要产物

图 3 $p = 505$ kPa 条件下的烧蚀产物

Fig 3 Ablated products at $p = 505$ kPa



(a) 主要产物



(b) 次要产物

图 4 $p = 2.525$ MPa 条件下的烧蚀产物

Fig 4 Ablated products at $p = 2.525$ MPa

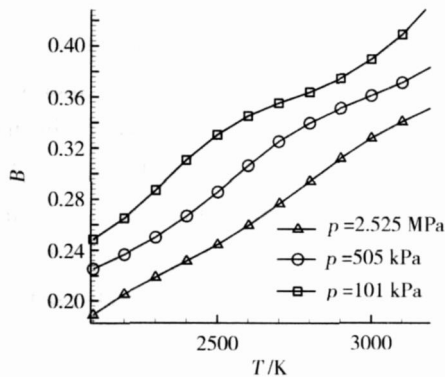


图 5 不同压力下的无因次质量损失率

Fig 5 Dimensionless mass flux at different pressures

4 结论

(1) 氮化硼材料在烧蚀的过程中表面形成的主要产物为 BO 、 B_2O 、 B_2O_2 及 B_2O_3 ，而生成的 B_2O 和 BN 的含量则较少。

(2) 压力的升高有利于 B_2O_2 及 B_2O_3 的产生，而不利于 BO 、 B_2O 的产生，而且随着压力的升高，无因次的质量损失率呈降低的趋势。

参考文献

- 1 黄志澄等. 航天空气动力学. 北京: 宇航出版社, 1994: 365 ~ 408
- 2 姜贵庆, 刘连元. 高速气流传热与烧蚀热防护. 北京: 国防工业出版社, 2003: 67 ~ 78
- 3 Bartlett E P, Kendall R M, Rindal R A. An Analysis of the chemically reacting boundary layer and charring ablator Part IV: A unified approximation for mixture transport properties for multicomponent boundary-layer applications NASA CR - 10632, 1968
- 4 Sinclair M S, Leon M G. Sublimation of graphite at hypersonic speeds AIAA, 1965; 3(9): 1635 ~ 1644
- 5 Risch T K, Laub B. General model for thermo-chemical ablation into a vacuum. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 1990; 4(3): 278 ~ 284
- 6 Frank S M, Jochen Marschall. Thermochemical ablation model for TPS materials with multiple surface constituents AIAA94 ~ 2042

(编辑 李洪泉)