

碳化硅材料被动氧化机理及转捩温度分析

陈思员 姜贵庆 俞继军 欧东斌

(中国航空气动力技术研究院,北京 100074)

文 摘 对 SiC 材料的抗氧化性能进行了试验,研究了该材料的氧化机制以及由被动氧化至主动氧化的转捩温度。结果表明, SiC 材料在一定的氧分压环境中,表面温度低于转捩温度时,会在表面形成 SiO₂ 薄膜,薄膜厚度和时间的平方根成正比。表面温度高于转捩温度时材料发生主动氧化,材料表面发生烧蚀。

关键词 抗氧化,碳化硅,转捩温度

Passive Oxidation Mechanism and Transition Temperature of Silicon Carbide

Chen Siyuan Jiang Guiqing Yu Jijun Ou Dongbin

(China Academy of Aerospace Aerodynamics, Beijing 100074)

Abstract The oxidation resistance and temperature decrease are two essentials to avoid the ablation of the new generation supersonic vehicle. Silicon carbide has excellent capability of oxidation resistance. The oxidation resistance and mechanism of the silicon carbide and the transition temperature from passive oxidation to active oxidation of SiC were studied. The results indicate that the SiO₂ film formed on the surface of silicon carbide under the condition of a certain partial pressure of oxygen when the surface temperature was less than the transition temperature. The thickness of the SiO₂ film was proportional to the square root of time. The silicon carbide surface will ablate when the surface temperature is higher than the transition temperature.

Key words Oxidation resistance, Silicon carbide, Transition temperature

0 引言

表面降温机制和抗氧化机制是实现新一代高超声速飞行器非烧蚀热防护的两个重要条件^[1]。SiC 材料曾被用作航天飞机端头、翼前缘的抗氧化材料,具有良好的抗氧化性能。其氧化机制分为主动氧化和被动氧化。主动氧化是指 SiC 材料发生烧蚀,材料质量减少。被动氧化是 SiC 材料吸附空气中氧,经化学反应在隔热层表面形成极薄的 SiO₂ 薄膜保护层,阻止氧向隔热层内部扩散,材料质量增加。在一定的氧分压环境下,两种氧化机制存在一温度转捩点,材料表面温度高于转捩温度时氧化机制由被动氧化变为主动氧化^[2]。

SiC 材料在被动氧化机制下材料表面形成的 SiO₂ 薄膜阻氧性能特别好,氧扩散率远远低于其他高温氧化物。本文研究了 SiC 材料的被动氧化机制及不同氧分压环境下该材料的氧化机制转捩温度,并

对其抗氧化试验结果进行了分析。

1 SiC 材料的抗氧化机制

图 1 为疏导式降温试验中相同的试验状态条件下两个不同试件的驻点温度响应曲线。

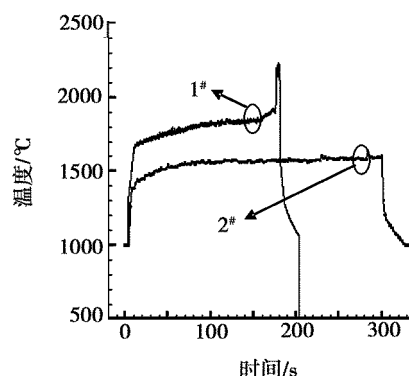


图 1 C/C 及高导 C/C 实验驻点温度响应
Fig. 1 Temperature response of carbon/carbon and high conductive carbon/carbon

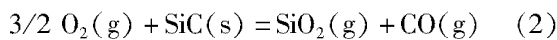
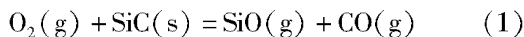
收稿日期:2008-11-20; 修回日期:2009-03-04

作者简介:陈思员,1984 年出生,硕士,主要从事气动热防护领域的工作。E-mail: siyuanbuaa@163.com

1[#]试件为普通 C/C, 2[#]试件外壳为 C/C, 内芯高导电 C/C 为疏导介质, 两个试件表面都涂有主要成分为 SiC 的抗氧化涂层。

图 1 可以看出 1[#]试件在 180 s 附近驻点表面温度达 2 170 K 左右, 之前抗氧化涂层并未破坏。而 2[#]试件则在 300 s 内表面抗氧化层未被破坏, 驻点表面温度维持在 1 870 K 附近。试验中 C/C 材料在表面温度 2 000 K 附近实现了非烧蚀, 表明抗氧化机制的应用使非烧蚀热防护成为可能。

SiC 材料的氧化机制分为两种, 主动氧化和被动氧化。主动氧化是指 SiC 和氧气反应生成一氧化硅和一氧化碳, 控制反应方程见式(1), 被动氧化的反应方程见式(2), 反应生成了 SiO₂。



1.1 被动氧化机制下的氧化层生成方程

20 世纪 60 年代中期, Deal 和 Grove^[3] 在单晶硅生成工艺中发现硅表面有 SiO₂ 薄层的存在并得到 SiO₂ 氧化层厚度与时间的二次方程关系式, 这个关系式在氧分压为 0.1 ~ 1.0 个大气压下, 温度为 700 ~ 1 300℃, 氧化层厚度在 0.3 ~ 20 μm, 得到实验验证。此关系式为

$$\Delta_{\text{氧化}} = \sqrt{\frac{4}{3} (p_{\text{O}_2}^w H D \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}}) t} \quad (3)$$

式中, Δ_{氧化} 为 SiO₂ 氧化层薄膜厚度; $H = 8.5 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{Pa})$, 为 Henry 常数, $p_{\text{O}_2}^w$ 为材料表面氧分压; D 表示氧在氧化层薄膜内的扩散系数, $D = 8.5 \times 10^{-6} \exp(-193800/RT) (\text{m}^2/\text{s})$, T 为模型表面温度。

式(3)的物理模型在建立过程中假设基体 SiC 材料和氧气的反应速率是由氧气在 SiO₂ 氧化层中的扩散速率控制的, 属于扩散控制。这个假设有很好的物理基础, 因为 SiO₂ 薄膜具有很好的阻氧性能。研究结果显示在 1 300 ~ 1 700 K, SiO₂ 的氧扩散率低于 $3 \times 10^{-14} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$, ZrO₂、Y₂O₃ 等氧化物的氧扩散率远高于此值, 扩散率在 $3 \times 10^{-9} \text{ g}/(\text{cm} \cdot \text{s})$ 左右^[4]。这个结论也说明 SiC 材料在被动氧化机制下由于 SiO₂ 保护膜的出现, 使其抗氧化性能非常好。

1.2 抗氧化机制试验验证

实验模型外形为平头圆柱, 圆柱半径为 15 mm。模型 1 为 C/C, 外表面有抗氧化涂层, 涂层主要成分是 SiC。模型 2、3、4、5 均是 C/C + SiC 陶瓷材料, 模型底部为 C/C, 顶部为 SiC 陶瓷。5 个模型的试验都是在电弧加热风洞中进行, 加热时间为 20 s, 部分试验条件及结果见表 1。表 1 中四个试验状态对应的

来流气流总焓、驻点热流和总压在表 2 中给出。

表 1 试验模型长度变化及状态参数

Tab.1 Length variety of model and experiment parameters

模型	长度变化 /μm	试验状态	表面温度 /K	氧分压 /MPa
1	-60	I	1913	0.212
2	-40	I	1984	0.212
3	50	II	2939	0.032
4	460	III	3156	0.035
5	500	IV	3164	0.036

表 2 试验状态参数

Tab.2 Experiment parameters

状态	总焓 $h_0/\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	驻点热流 $q/\text{MW} \cdot \text{m}^{-2}$	总压 p_0/MPa
I	5.0	3.0	0.910
II	4.0	5.5	0.135
III	6.0	7.5	0.152
IV	7.0	9.0	0.155

试验结果表明, 模型 1、2 的模型长度增加, 原因是由于模型 1、2 氧化机制为被动氧化, 材料吸附空气中的氧气, 表面生成 SiO₂ 氧化层薄膜。模型 3、4、5 由于氧分压较小且表面温度较高, 氧化机制变为主动氧化, 材料表面发生烧蚀, 模型长度变短。

图 2 为模型 1 表面的成分分析结果图, 右上方图中的曲线表示硅元素含量, 右下方靠右边图中的曲线表示氧元素含量。说明材料表面的硅元素、氧元素含量都很高, 材料表面可能存在 SiO₂。

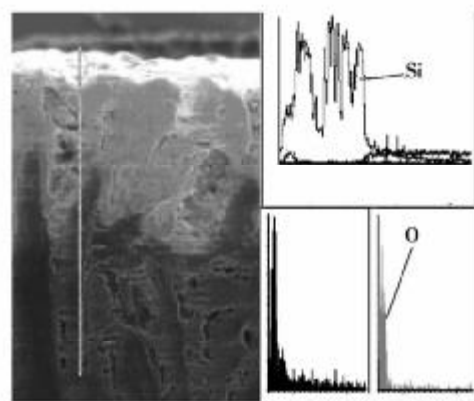


图 2 模型 1 表面材料成分分析图

Fig.2 Surface composition analysis of model 1

图 3、图 4 分别为模型 1、2 试验后的照片和端头

表面温度响应曲线。可以看出模型 1、2 未被烧蚀破坏。利用式(3)计算模型 1、2 的氧化层厚度值,其中氧分压为 0.212 MPa,表面温度为 2 000 K,计算得到的氧化层厚度为 29.6 μm ,试验测量为 60 和 40 μm ,试验测量值略高于理论预测值。表面温度取 1 000 K 时,同样的氧分压下氧化层厚度为 29 μm ,和 2 000 K 温度下的结果基本相同。这主要是由于氧化反应速度由氧在氧化层中的扩散速率决定,扩散系数对温度不太敏感。

图 5 给出氧化层厚度变化曲线,表面温度分别取 1 000 和 2 000 K。可见,氧化层厚度基本不随表面温度变化,氧化层厚度和时间成二次关系式。

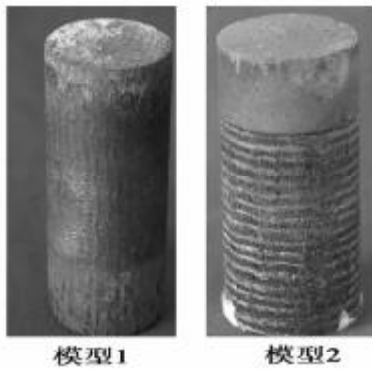
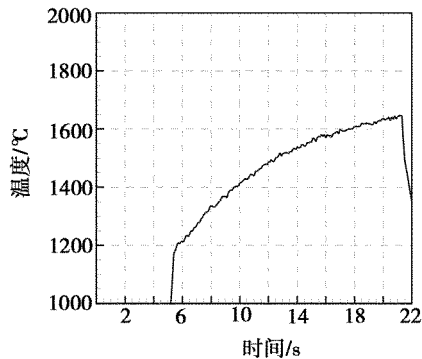
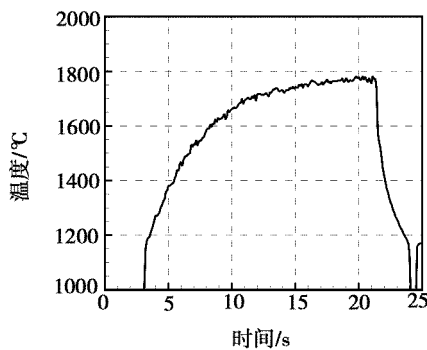


图 3 模型烧蚀后照片

Fig.3 Picture of model after ablation



(a) 模型 1



(b) 模型 2

图 4 模型表面温度响应曲线

Fig.4 Surface temperature response

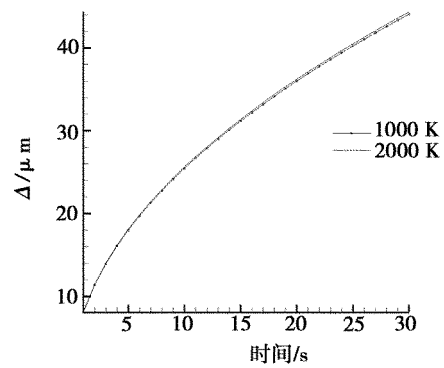


图 5 不同温度下氧化层厚度随时间变化

Fig.5 Silicon dioxide film thickness under different surface temperature

2 氧化机制转换的转换温度

由前边分析可知,在高温、低氧分压环境下, SiC 的被动氧化机制失效,主动氧化机制开始生效, SiC 材料被迅速氧化,形成 SiO 和 CO 气体,氧化薄膜被破坏,材料开始烧蚀。SiO₂ 薄膜在 SiC 表面稳定存在是 SiC 材料实现抗氧化的关键,主动氧化被动氧化之间的分界区域对于研究 SiC 材料的抗氧化性能及其应用环境至关重要。

从式(1)、式(2)看出,主动氧化机制下 SiC 氧化消耗的氧气比被动氧化机制下少,因此相同温度下,当氧气的浓度变小时,氧化机制向主动氧化转化。当氧分压一定时,表面温度升高时,氧化机制由被动氧化转变为主动氧化,本文采用 Balat 的转换温度^[5],以下是转换温度推导过程。

考察反应(1)、(2),并结合试验情况,反应物、生成物共 6 种, SiC(s)、SiO(g)、CO(g)、O₂(g)、SiO₂(s)和 N₂(g)。

$$J_i = -D_i \frac{\partial p_i}{RT \partial y} = -D_i \frac{p_i^\infty - p_i^w}{\delta RT}$$

式中, J_i 为 i 组分的摩尔扩散通量, D_i 为 i 组分对氮气的扩散系数, δ 为组分边界层厚度, p_i^∞ 为 i 组分分压, p_i^w 为 i 组分在气固接触面处的分压。

$$J_{O_2}^c + J_{SiO}^c = 0$$

$$\frac{D_{O_2}}{\delta_{O_2}}(p_{O_2}^\infty - p_{O_2}^w) + \frac{D_{SiO}}{\delta_{SiO}}(p_{SiO}^\infty - p_{SiO}^w) = 0$$

$$p_{O_2}^w = 0, p_{SiO}^w = 0$$

因此

$$p_{O_2}^\infty = (D_{SiO}/\delta_{SiO})(\delta_{O_2}/D_{O_2})p_{SiO}^w$$

基础理论研究表明 O₂ 和 SiO 气体组分边界层厚度之比和自身对氮气的扩散系数之比有如下关系:

$$\delta_{O_2}/\delta_{SiO} = (D_{O_2}/D_{SiO})^{0.5}$$

因此有

$$p_{O_2}^{\infty} = (D_{SiO_2}/D_{O_2})^{0.5} p_{SiO}^w \quad (4)$$

基于同样的分析可得:

$$p_{CO}^{\infty} = (D_{CO}/D_{O_2})^{0.5} p_{CO}^w \quad (5)$$

对于反应(1),有:

$$K_1 = \exp(-\Delta G_1^0/RT) = p_{SiO}^w (p_{CO}^w/p_{O_2}^w) \quad (6)$$

对于反应(2),有:

$$K_2 = \exp(-\Delta G_2^0/RT) = p_{CO}^w (p_{O_2}^w)^{-3/2} \quad (7)$$

由式(4)~式(7)得

$$p_{O_2}^{\infty} = (D_{SiO_2}/D_{O_2})^{3/8} (D_{CO}/D_{O_2})^{1/8} K_1^{3/4} K_2^{-1/2}$$

由 Chapman - Enskog 的理论计算扩散系数,

$$(D_{SiO_2}/D_{O_2})^{3/8} (D_{CO}/D_{O_2})^{1/8} = 0.734,$$

因此有

$$p_{O_2}^{\infty} = 0.734 K_1^{3/4} K_2^{-1/2} \quad (8)$$

式(8)计算得到的氧分压即为某一温度下主动氧化机制和被动氧化机制的转折点。氧分压高于此值时氧化机制变为主动氧化。本文计算 K_1 、 K_2 时采用的是 JANAF 表中的数据。

实际情况下,由于材料表面的物理特性、气流流动速率等因素的影响,使得同一温度下的氧气分压转换值有所变化,转换曲线变为一个转换区间。国外许多研究人员对 SiC 材料的抗氧化机制进行了研究,给出了不同的理论和试验结果,由于理论模型、试验环境的差异,具体结果差别也较大。本文试验气流总压较高,因此挑选了试验气流总压较高的两个研究结果进行了对比研究。

图 6 中的 5 个标识点表示本文中 5 个试验模型对应的氧分压、表面温度。

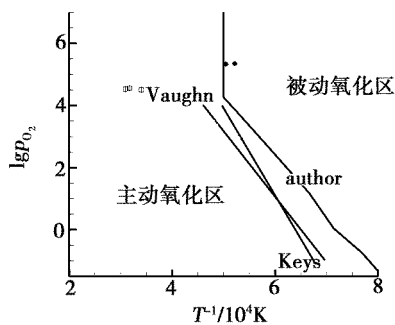


图 6 不同氧分压下 SiC 材料的转换温度

Fig. 6 Transition temperature under different oxygen partial pressure

模型 1、2 对应的是实心点;模型 3、4、5 对应的是矩形标志。

图 6 由理论转换温度曲线划分为被动氧化区域和主动氧化区域,当表面温度大于 SiO_2 的相变温度 2 000 K 时,被动氧化机制失效。模型 1、2 处在被动氧化区域,模型 3、4、5 在主动氧化区域,理论预测与试验结果一致。Keys 的试验模型为烧结成型的 SiC,该模型在静止的纯氧气环境中进行了抗氧化试验。

Vaughn 的试验模型也是烧结成型的 SiC,该模型在干燥空气中进行了抗氧化试验。Keys、Vaughn 试验得到的转换温度曲线和本文中的理论预测值有所区别,Keys 的试验气体为氧气,而理论预测的物理模型中氧化气体中含有氮气。试验结果出现的差别由多方面因素造成的, SiC 材料物理特性、气流成分、气流总压、试验温度范围、测量手段及精度、评价转换的标准(模型试件长度增加,出现气泡,表面被 SiO_2 钝化,出现 SiO_2 薄膜等)都会造成转换曲线的差别。

3 结论

SiC 材料在被动氧化机制下可实现 2 000 K 附近的非烧蚀,表面生成 SiO_2 氧化层薄膜,本文根据被动氧化机制下氧化层生成方程理论对试验模型进行了计算,计算结果和试验结果基本相符。结果表明氧化层厚度和时间的平方根成正比。文中给出了不同氧分压下 SiC 材料被动氧化和主动氧化之间的转换温度曲线,5 个试验模型所处的实验状态分布于转换曲线两侧,和试验结果相符。SiC 材料物理特性、气流成分、气流总压、评价转换的标准都会影响被动氧化和主动氧化间的转换温度。

以上结论可用来设计高超声速飞行器的飞行走廊,基于飞行器表面降温机制,保证飞行器飞行时表面热物理环境处于 SiC 材料的被动氧化区域内可以实现飞行器的非烧蚀,为高超声速飞行器热防护系统的设计提供有力的技术支撑。

当表面温度超过 SiO_2 的相变温度 2 000 K 时,需要耐更高温度的抗氧化涂层对机体进行抗氧化防护,如 ZrO_2 、 HfO_2 等,但是氧扩散率过高影响了这些氧化物的抗氧化性能。解决极高温条件下的抗氧化问题需开展多层复合抗氧化防护体系研究。

参考文献

- 姜贵庆. 非烧蚀热防护与非烧蚀机理. 见:近代空气动力学研讨会论文集,北京:中国宇航出版社,2005
- Marianne J H Balat. Determination of the Active- to-passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited air. Journal of the European Ceramic Society, 1996;16: 55 ~ 62
- Deal B E, Grove A S. General relationship for the thermal oxidation of silicon. Journal of Applied Physics, 1965;36:3 770 ~ 3 778
- 方海涛,朱景川,尹钟大. 碳/碳复合材料抗氧化陶瓷涂层研究进展. 高技术通讯,1999;8
- Marianne J B Balat. Active to passive transition in the oxidation of silicon carbide at high temperature and low pressure in molecular and atomic oxygen. Journal of Materials Science, 1992;27: 697 ~ 703

(编辑 任涛)