

# SiC 抗氧化机制电弧加热试验

欧东斌 陈连忠 张敏莉 陈思员

(中国航空空气动力技术研究院,北京 100074)

**文 摘** 介绍了在电弧加热器上进行的 SiC 的抗氧化机制研究试验,根据 SiC 的主动、被动氧化机制,调试出相应试验条件并进行了模型试验。结果表明, SiC 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 SiO<sub>2</sub> 薄膜,阻止氧向隔热层内部扩散,降低了碳同氧的反应程度,阻止了基体碳的烧蚀;当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, SiC, 电弧加热器

## Oxidation Resistance Mechanism of SiC in Arc-Heater

Ou Dongbin Chen Lianzhong Zhang Minli Chen Siyuan

(China Academy of Aerospace Aerodynamics, Beijing 100074)

**Abstract** The experiment of oxidation resistance mechanism for silicon carbide in arc-heater is introduced. Test conditions were confirmed according to active and passive oxidation mechanism of the SiC composite material. The results indicated that the silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>) film appeared on the surface of silicon carbide when the surface temperature is less than the transition temperature; the film prevented the ablation of the materials because that decreased the reaction between oxygen and carbon materials. On the other hand, the silicon carbide surface ablated when the surface temperature is higher than the transition temperature.

**Key words** Oxidation resistance, SiC, Arc-heater

### 0 引言

未来高超声速飞行器要求耐热材料具有耐高温、高强度、高韧性、轻质量和长时间气动加热环境下的耐受能力,金属材料[包括金属基复合材料(MMC),高温合金和钛]仅能抵御 1 367 K 下的模型温度;陶瓷基复合材料(CMC)在高温条件下依然具有较高的比强度。C/SiC 具有有比 C/C 复合材料更好的抗氧化性,比 SiC/SiC 更好的高温性能,在航空航天和武器装备领域具有广阔的应用前景。

本文根据 SiC 的主动、被动氧化机制,在电弧加热器中调试出相应试验条件并进行了模型试验,测量了模型的表面温度、材料成分、模型烧蚀量等,为 SiC 的转捩温度和主动氧化机制下的热化学平衡烧蚀计算模型提供试验数据。

### 1 SiC 的抗氧化机制

SiC<sup>[1-2]</sup> 主动氧化是指在高温低氧分压情况下, SiC 吸附空气中的氧,产生 SiO 和 CO 气体,在流动条

件下气态的反应产物(SiO 和 CO)被持续带走,使得基体材料被不断的氧化/烧蚀/侵蚀掉。被动氧化是高温高氧分压情况下, SiC 吸附空气中氧,经化学反应在隔热层表面形成极薄的 SiO<sub>2</sub> 薄膜保护层,阻止氧向隔热层内部扩散,降低了碳与氧的反应程度。高温空气离解所产生的氮、氧原子也会与已经存在 SiO<sub>2</sub> 保护层发生相应的化学反应,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<sup>[3]</sup>。两种氧化机制可用以下化学方程式表示:



反应区可按图 1 表示:第一个反应区(RZ<sub>1</sub>)描述了 SiC 和高温空气的反应截面;第二个反应区(RZ<sub>2</sub>)描

述了 SiO<sub>2</sub> 与高温空气的反应截面;第三反应区 (RZ<sub>3</sub>) 描述了 SiO<sub>2</sub> 保护层内的 SiO<sub>2</sub> 与 SiC 的反应截面。

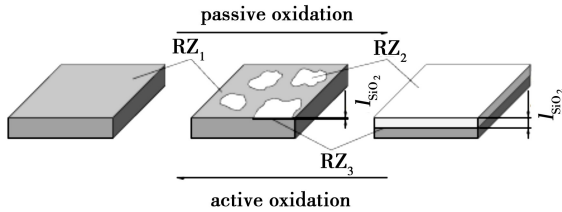


图1 SiC 主动氧化与被动氧化转换模型

Fig.1 Modeling of transition from active to passive oxidation of SiC  
被动氧化下 SiO<sub>2</sub> 层厚度可按 Deal 和 Grove 提出的如下关系式求得:

$$\Delta_{\text{氧化}} = \sqrt{\frac{4}{3} \left( P_{\text{O}_2}^w HD \frac{M_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}} \right) t} \quad (4)$$

式中,  $\Delta_{\text{氧化}}$  为 SiO<sub>2</sub> 氧化层薄膜厚度,  $H = 8.5 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^3$ ,  $P_{\text{O}_2}^w$  为材料表面氧分压。  $D$  为氧在氧化层薄膜内的扩散系数。

$$D = 8.5 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{-193800}{RT}\right) \quad (5)$$

式中,  $T$  为模型表面温度, 在 1 300 ~ 1 700 K, SiO<sub>2</sub> 的氧扩散率  $< 3 \times 10^{-14} \text{ g/(cm} \cdot \text{s)}$ , ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等的氧扩散率远高于此值, 为  $3 \times 10^{-9} \text{ g/(cm} \cdot \text{s)}$ 。说明 SiC 在被动氧化机制下由于 SiO<sub>2</sub> 保护膜, 其抗氧化性能很好。

主动氧化下 SiC 烧蚀速率的计算, 多使用热化学平衡分析法。 Ames 研究中心的 Milos 等人基于热化学平衡的方法开发了 MAT 烧蚀计算程序对 SiC 的烧蚀行为进行了研究, 计算结果和电弧加热风洞试验结果基本一致<sup>[4]</sup>。

综上所述, SiO<sub>2</sub> 薄膜在表面稳定存在是 SiC 实现抗氧化的关键, 主动氧化和被动氧化之间的分界区域对于研究 SiC 的抗氧化性能及其应用环境至关重要。 文献[5]研究了 SiC 被动氧化机理及转换温度, 经过理论计算的转换温度曲线将 SiC 划分为被动氧化区域和主动氧化区域, 提出当材料表面温度大于 SiO<sub>2</sub> 的相变温度 2 000 K 时, 被动氧化机制失效。

## 2 电弧加热试验

### 2.1 设备

试验采用的电弧加热器及试验原理见图 2。

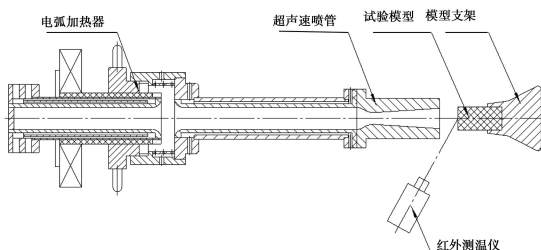


图2 驻点烧蚀试验布局示意图

Fig.2 Schematic drawing of experiment facility

电弧加热器可提供较大的参数模拟范围。 超声速喷管为高压水冷夹层结构, 采用最短长度法设计, 保证了扩张段长度最短, 气流总焓损失最小, 并且出口处的超声速气流达到均匀状态, 以利于对模型进行均匀烧蚀。 其试验参数见表 1。

表 1 试验状态参数

Tab.1 Experiment parameters

状态	总焓/MJ · kg <sup>-1</sup>	驻点热流/MW · m <sup>-2</sup>	总压/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

## 2.2 参数测量

### 2.2.1 气流总焓

在超声速电弧加热器中, 高温气流在喷管喉道处达到声速。 利用这一条件, 从高温气流一维等熵平衡流动的方程出发, 采用气流平衡声速流法确定总焓 (平均容积焓):

$$H_0 = K \times \left( \frac{p_0 \cdot A^* \cdot C_d}{m} \right)^{2.519} \quad (6)$$

式中:  $K$  为常数;  $p_0$  为加热器弧室压力;  $A^*$  为喷管喉道面积;  $m$  为空气质量流量;  $C_d$  为流量系数, 可用冷气流流量进行标定, 一般取 0.95 ~ 0.98。 冷气流流量由孔板流量计配以差压传感器和压力传感器或用安装在气路上的节流装置测得。

### 2.2.2 驻点冷壁热流密度

驻点冷壁热流密度采用塞块量热计进行测量, 在一定的范围内, 根据传热学非稳态导热原理, 计算得到模型表面冷壁热流:

$$q_{s,cw} = c_p \frac{m_p}{A_p} \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (7)$$

式中:  $q_{s,cw}$  为驻点冷壁热流密度,  $C_p$  为铜块比热容,  $m_p$  为铜块质量,  $A_p$  为铜块受热面积,  $dT_p/dt$  为铜块温升速率。

### 2.2.3 总压和驻点压力

气流总压 ( $p_0$ ) 利用布置在加热器旋气室侧壁的  $\Phi 1.5 \text{ mm}$  测压孔连接 1.0 MPa 的压力传感器测得。 驻点压力 ( $p_s$ ) 采用水冷皮托压力探头后接 0.5 MPa 的压力传感器测得。

### 2.2.4 表面温度

模型表面温度采用 Raytek<sup>®</sup> 公司的 MR1SC 红外测温仪测得, 光谱响应为 0.75 ~ 1.1  $\mu\text{m}$ , 测量范围为 1 000 ~ 3 000 °C, 响应时间为 10 ms, 精度为  $\pm 0.75\%$ , 可接受的红外测温仪观测角度在 45° 以内。 测温模式选用双色比值模式, 该技术摆脱了对绝对能量测量的依赖, 使高精度、高重复性的温度测量成为可能。

## 2.3 试验模型

试验模型为圆柱体, 其直径为 15 mm, 高 30 mm。 1<sup>#</sup> 模型为 C/C, 外表面有抗氧化涂层, 涂层主要成分

是 SiC; 2# ~ 5# 模型均是 C/C+SiC 陶瓷材料, 其底部为 C/C, 顶部为 SiC 陶瓷(图 3)。



图 3 试验模型

Fig. 3 Test models

### 3 结果及分析

模型电弧加热时间 20 s, 图 4 给出了模型烧蚀试验过程照片, 结果见表 2。

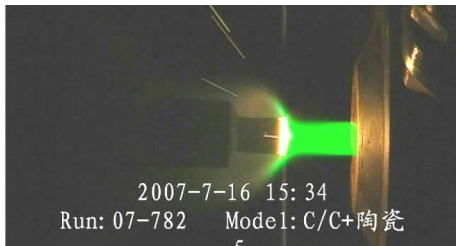


图 4 模型烧蚀试验

Fig. 4 Ablation test of model 1#

表 2 模型试验结果

Tab. 2 Test results of these models

模型	状态	长度变化/ $\mu\text{m}$	表面温度/K	氧分压/kPa
1#	I	+60	1913	212
2#	I	+40	1984	212
3#	II	-50	2939	31.5
4#	III	-460	3156	35.4
5#	IV	-500	3164	36.1

从表 2 可以看出, 1#、2# 模型的长度增加, 是由于 1#、2# 模型表面温度  $< 2000\text{ K}$ , 其氧化机制为被动氧化, SiC 吸附空气中的氧气, 表面生成  $\text{SiO}_2$  薄膜。利用式(4) 计算 1#、2# 模型的氧化层厚度, 其中氧分压为 212 kPa, 表面温度为 2000 K, 计算得到的氧化层厚度为  $29.6\ \mu\text{m}$ , 测量值为 60 和  $40\ \mu\text{m}$ , 测量值略高于理论预测值。图 5 为 1#、2# 模型试验后的照片。可以看出 1#、2# 模型未被烧坏, 在 1# 模型上可见明显残留的白色烧蚀产物。

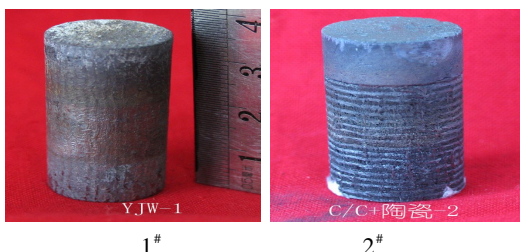


图 5 模型烧蚀后照片(被动氧化)

Fig. 5 Photos of models after ablation(passive)

图 6 为 1# 模型表面的成分分析结果。

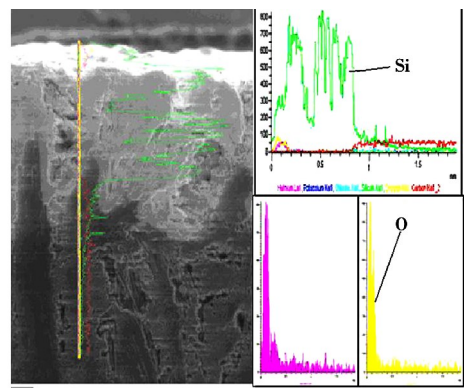


图 6 1# 模型表面材料成分分析图

Fig. 6 Surface composition analysis of model 1#

图 6 说明材料表面的 Si、O 含量都很高, 材料表面可能存在  $\text{SiO}_2$ 。

在高温、低氧分压环境下(状态 II, III, IV), 当表面温度大于  $\text{SiO}_2$  的相变温度  $2000\text{ K}$  时, 被动氧化机制失效, 氧化机制变为主动氧化。图 7 为模型 3# ~ 5# 试验后的端头照片, 可以看出模型已经被烧蚀破坏, 端头截面明显可见基体碳纤维, 只是在模型四周还可见明显残留的白色烧蚀产物。随着试验状态的提升, 材料烧蚀量也逐渐增加。



图 7 模型烧蚀后照片(主动氧化)

Fig. 7 Photos of models after ablation(active)

### 4 结论

通过本文研究, 建立了 SiC 抗氧化机制电弧加热试验平台, 验证了 SiC 在被动氧化机制下表面生成  $\text{SiO}_2$  保护薄膜, 可实现  $2000\text{ K}$  温度附近的非烧蚀; 而当 SiC 表面温度大于  $\text{SiO}_2$  的相变温度  $2000\text{ K}$  时, 主动氧化机制导致材料出现烧蚀。

#### 参考文献

- [1] Fertig M, Fruhauf H H, Auweter-Kurtz M. Modelling of reactive processes at SiC surfaces in rarefied nonequilibrium. Airflows[R]. AIAA 2002-3102
- [2] Hald H, Ullmann T. Reentry flight and ground testing experience with hot structures of C/C-SiC material[R]. AIAA 2003-1667
- [3] Marianne J H. Determination of the active to passive transition in the oxidation of silicon carbide in standard and microwave-excited Air[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1996, 16:55-62
- [4] Frank S M, Jochen Marschall. Thermochemical ablation model for TPS materials with multiple surface constituents[R]. AIAA, 94-2042
- [5] 陈思员, 姜贵庆, 俞继军, 等. 碳化硅材料被动氧化机理及转捩温度分析[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(3): 21-24

(编辑 吴坚)