

# 高温燃气与喷管抗氧化涂层典型材料热化学反应信息计算

张其斌<sup>1</sup>, 白 瑀<sup>2</sup>

1. 甘肃省计算中心, 兰州 730030

2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 兰州 730050

**摘要:** 通过混合反应容器模型计算了高温燃气与喷管抗氧化涂层典型材料的热化学反应信息. 结果表明, 混合容器内部的燃气流组分高温下呈稳定状态, 喷管抗氧化涂层材料与燃气流组分反应性计算发现了在 2 500 K、7 MPa 下 HfC、ZrB<sub>2</sub> 易被燃气流组分中的氧化性组元所氧化, 两者稳定性较弱, 但所生成的氧化物 HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub> 具有优秀的稳定性和抗氧化性. 在喷管表面涂覆涂层时, 应选用具有较佳稳定性和抗氧化性的涂层或涂层体系, 以达到提高喷管抗氧化烧蚀性能的目的.

**关键词:** 抗氧化涂层; 反应信息; 喷管; 烧蚀

**中图分类号:** TB332

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0455-2059(2020)03-0422-05

**DOI:** 10.13885/j.issn.0455-2059.2020.03.018

## Calculation of thermochemical reaction information of high temperature gas with typical materials in anti-oxidation coating on the nozzle

Zhang Qi-bin<sup>1</sup>, Bai Yu<sup>2</sup>

1. Gansu Computing Center, Lanzhou 730030, China

2. College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

**Abstract:** The thermal-chemical reaction information of high temperature exhaust gas with typical anti-oxidation coating materials on the nozzle was obtained via a mixed reaction vessel model. The calculated results showed that the high temperature gas flow within the mixing vessel components was in a stable state at a high temperature. The typical oxidation resistance coating materials HfC and ZrB<sub>2</sub> at 2 500 K and 7 MPa were found to be easily oxidized by the oxidation components in the reactive gas flow, and their stability was weak. But the generated oxides HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>, as the nozzle surface coating materials, had excellent stability and oxidation resistance and could be chosen for the better stability and oxidation resistance as the coating materials or coating systems to achieve the purpose of improving the antioxidant nozzle ablation performance.

**Key words:** anti-oxidation coating; response information; nozzle; ablation

航天发动机作为超声速飞行器动力系统的核心部件, 其工作过程中的热防护问题是亟需解决的关键问题之一. 为同时满足耐受超高温和抗氧化烧蚀的要求, 目前常用的超高温材料为碳纤维

**收稿日期:** 2019-06-04 **修回日期:** 2019-09-04

**基金项目:** 甘肃省科技创新平台专项项目(18JR5JA001)

**作者简介:** 张其斌(1978-), 男, 青海民和人, 副研究员, e-mail: 12397454@qq.com, 研究方向为应用数学、高性能计算、计算机应用.

增强碳基复合材料(C/C)和碳纤维增韧碳化硅复合材料(C/SiC)等,但在超过2 000 °C的工作环境中二者均无法长时间使用<sup>[1-2]</sup>。

超高温陶瓷涂层具有高硬度、高熔点的特性,且在高温下强度自身保持性能十分优秀,通常用于涂覆航天发动机尾喷管表面,提高喷管的抗氧化烧蚀性能。超高温陶瓷在喷管内部的高温、高压、高速及伴有一定机械载荷的燃气流冲刷下,涂层材料可能与燃气流组元反应而失效。氧化性组元会使涂层材料氧化生成SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>等玻璃相结构,能够弥补涂层自身的微裂纹,为涂层提供保护<sup>[3-4]</sup>。Li等<sup>[5]</sup>利用小型点火测试系统对相应多组分推进剂烧蚀过程进行了实验计算分析,发现燃气流导致基体氧化,基体强度降低,基体组分被燃气流冲刷带走。陈博等<sup>[6-7]</sup>发现燃气流组分决定着喷管的工作环境,认为实际工作过程中的杂质元素会腐蚀喷管表面SiC涂层,进而影响物理场参数及传热、传质过程。无论反应生成物带来的是自愈的积极作用还是增加固相颗粒冲刷的消极作用,超高温陶瓷涂层自身与燃气流之间的热化学反应信息计算显得尤为重要。建立超高温陶瓷涂层热化学反应信息数据库对航天尾气喷管体系的结构设计、涂层匹配性分析等环节具有重要的参考价值。

本研究通过COMSOL Multiphysics软件建立航天发动机尾气与喷管抗氧化涂层之间的热化学反应模型,计算并探讨了相关化学反应信息,对涂层材料的选择、设计进行了优化,以达到提高喷管基体抗氧化烧蚀的目的。

## 1 研究方法

喷管烧蚀过程涉及的因素众多,包括壁面材料与气相组分的热化学反应、材料热解、涂层的抗烧蚀性能、反应物的作用、推进剂颗粒造成机械剥蚀引起的质量损失等。按照宏观表现可分为壁面材料氧化分解造成的热化学反应烧蚀和气动剪应力对喷管壁面的机械剥蚀。采用有限元分析方法,将复杂的烧蚀现象进行离散化分析,利用偏微分方程求解反应方程,计算得到相应的反应信息。建立一混合反应容器,容器内部含有53种气相组元,包含300多种反应方程,容器内部控制方程<sup>[8-9]</sup>为

$$\frac{d(c_i V_r)}{dt} = V_r R_i, \quad (1)$$

$$V_r \sum_i c_i C_{p,i} \frac{dT}{dt} = Q + Q_{\text{ext}} + V_r \frac{dp}{dt}, \quad (2)$$

$$Q = -V_r \sum_j H_j r_j, \quad (3)$$

其中,  $c_i$  为各组分浓度,  $V_r$  为反应器体积,  $R_i$  是反应方程的速率表达式,  $C_p$  为热容,  $Q_{\text{ext}}$  是外部热源带来的热通量,  $H_j$  是反应焓,  $r_j$  是反应速率。(1)式代表反应器中的质量守恒,(2)、(3)式则代表反应器自身能量守恒。

$$r_j = k_j^f \prod_{i=1}^{Q_f} c_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i=1}^{Q_p} c_i^{-\nu_{ij}}, \quad (4)$$

$$r_j = c_{\text{mix}} (k_j^f \prod_{i=1}^{Q_f} c_i^{-\nu_{ij}} - k_j^r \prod_{i=1}^{Q_p} c_i^{-\nu_{ij}}), \text{ 含第3体}, \quad (5)$$

$$k^f = A^f (T/T_{\text{ref}})^{n^f} \exp\left(\frac{-E^f}{R_g T}\right), T_{\text{ref}} = 1 \text{ K}, \quad (6)$$

$$k^r = A^r (T/T_{\text{ref}})^{n^r} \exp\left(\frac{-E^r}{R_g T}\right), T_{\text{ref}} = 1 \text{ K}. \quad (7)$$

其中,  $r_j$  为反应速率,  $K_f$ 、 $K_r$  分别是根据 Arrhenius 方程得到的正反应速率常数和逆反应速率常数,  $A$  为频率因子,  $n$  为温度修正系数,其中“第3体”代表个别反应方程中的  $M$ , 可视为反应中的活性物质,反应中第3体既是反应物也是产物。通过上述控制方程,将典型材料反应代入计算,对于燃气流组分反应方程在此不详细列举。

COMSOL Multiphysics 的积分建模环境良好,其多物理场耦合计算在众多软件中表现出色。利用 COMSOL 软件内部反应工程模块,基于以上控制方程及反应方程,建立相应混合容器,对喷管内部燃气流组分及部分超高温抗氧化涂层材料反应信息进行计算分析。

## 2 结果及讨论

### 2.1 对气氛的研究

#### 2.1.1 对气氛各成分统计计算

喷管处于高温、高速的燃气流中,被氧化气氛所侵蚀,造成非常严重的烧蚀现象,所以对气氛组分性质的掌握十分重要。对燃气流中的成分进行分析计算,得到了各组分的物质的量分数、质量分数和浓度等重要数据,为后续计算提供基础。

表1气相组分中,质量分数较高的组分分别为CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、OH。其中N<sub>2</sub>在极高温下才可能与涂层发生反应,因此忽略不计。H<sub>2</sub>O被证明是对喷管侵蚀程度最大的氧化气氛,其次是OH和CO<sub>2</sub><sup>[10]</sup>;O<sub>2</sub>的质量分数虽然不高,但氧化烧蚀过程中的主要组分是O<sub>2</sub>,所以不能忽略。

表1 燃气气体成分表  
Table 1 Gas composition table

组分	质量分数/%	物质的量分数/%	浓度/(mol/m <sup>3</sup> )	相对分子质量
CO	17.90	13.16	5.877	28
CO <sub>2</sub>	7.93	3.71	1.657	44
H <sub>2</sub>	1.54	15.71	7.015	2
H <sub>2</sub> O	29.27	33.48	14.945	18
N <sub>2</sub>	41.76	30.71	13.710	28
O <sub>2</sub>	0.10	0.07	0.029	32
OH	1.07	1.29	0.576	17

### 2.1.2 主要气体成分之间的反应

气相组分间会发生的反应见表2. 其中 $\Delta H$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta C_p$ 、 $K_{eq}$ 分别代表反应方程的焓变、吉布斯自由能变化、熵变、热容变化及反应平衡常数. 气体组分之间的相互反应可能会生成新的组元与膜系材料发生反应, 可能会改变膜系材料的强度、抗氧化性、稳定性等. 因此气体成分间的反应研究为后续研究提供基础.

### 2.1.3 总体气氛混合反应计算

由表3可见, 在所设置的反应容器中, 随着时间的增加, 混合气氛中的各气相组分浓度变化很小, 即便有很小幅度地降低之后又会有升高的趋势, 各组分浓度处于小幅度波动变化状态, 说明容器内各气相组分浓度处于相对平衡, 不会有较大

变动. 体现了整个混合反应容器内部气相组元已达到稳定的动态平衡状态.

## 2.2 涂层典型材料与气氛主要成分之间的反应

### 2.2.1 可能发生的反应

所选用涂层与气相组元发生反应的可能性是一项重要的考察指标, 涂层若易与高温燃气中的气相组元发生反应, 就需对生成物的衍生作用进行分析. 所以涂层的可反应性一定程度上可以表达涂层的稳定程度. 表4列出了部分涂层材料与气体在2 500 K下可能发生的反应. 其中,  $\Delta A$ 表示亥姆霍兹自由能变化.

### 2.2.2 气氛对HfC反应性的判定

将反应容器温度设置为2 500 K、压力7 MPa, 模拟高温燃气的气流环境. 研究该条件下反应器中的HfC在复杂气体组成环境中是否发生反应, 与哪一种气体反应, 结果见图1.

由图1可观察到 $c(\text{HfC})$ 呈缓慢下降后趋于平衡的趋势,  $c(\text{HfO}_2)$ 从无到逐渐升高趋于平衡. 气体组分变化较大的为 $c(\text{H}_2\text{O})$ ,  $c(\text{O}_2)$ 变化不大, 说明HfC与水蒸气反应比较强烈, 造成了水蒸气的大量消耗. 由图1还发现 $c(\text{N}_2)$ 发生了剧烈变化, 这是由于HfC与H<sub>2</sub>O生成的CH<sub>3</sub>与N<sub>2</sub>反应, 造成了 $c(\text{N}_2)$ 降低. 证明了HfC在2 500 K时, 混合气氛中有氧化组分与HfC发生反应.

表2 燃气成分间可能发生的化学反应  
Table 2 The possible chemical reactions between gas components

反应方程	$\Delta H/\text{J}$	$\Delta G/\text{J}$	$\Delta S/\text{J}$	$\Delta C_p/(\text{J/K})$	$K_{eq}$
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	-550 554.9	-178 691.3	-148.745	10.423	-157 905.000
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	-50 478.0	-253 658.8	-100.484	-2.741	-232 782.500
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	22 887.4	-37 438.7	24.130	-6.580	6.060
$\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$	-365 569.7	-127 836.1	-95.093	5.820	469.100

仅列举部分反应, 反应方程未完全列出.

表3 燃气流各组元浓度变化  
Table 3 The concentration variation of each gas component

时间/ns	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{CO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{N}_2)$	$c(\text{CO}_2)$	$c(\text{OH})$
0.000 00	7.010 0	5.870 0	0.0290 00	14.950	13.71	1.660 0	0.576 00
0.001 83	7.010 0	5.870 0	0.0290 00	14.950	13.71	1.660 0	0.575 94
0.058 60	7.008 5	5.869 9	0.0290 04	14.952	13.71	1.660 1	0.574 15
0.938 00	6.987 2	5.868 8	0.0290 66	14.974	13.71	1.661 2	0.548 82
2.110 00	6.963 3	5.867 5	0.0291 48	15.000	13.71	1.662 4	0.520 69
9.610 00	6.884 9	5.862 2	0.0295 48	15.081	13.71	1.667 7	0.433 07
24.900 00	6.858 1	5.856 2	0.0298 40	15.108	13.71	1.673 6	0.402 40
35.000 00	6.859 0	5.853 0	0.0299 03	15.108	13.71	1.676 8	0.399 38
68.600 00	6.869 9	5.843 0	0.0299 75	15.103	13.71	1.686 9	0.395 42

表4 涂层材料与气氛在2 500 K下可能发生的部分反应  
Table 4 The partial reaction between coating material and atmosphere at 2 500 K

反应方程式	$\Delta H/J$	$\Delta G/J$	$\Delta C_p/(J/K)$	$\Delta A/J$
$2\text{HfB}_2+5\text{O}_2\rightarrow 2\text{HfO}_2+2\text{B}_2\text{O}_3$	-3 938 312.2	-2 428 756.4	94.925	-2 324 825.0
$2\text{HfN}+2\text{O}_2\rightarrow 2\text{HfO}_2+\text{N}_2$	-1 464 445.3	-1 155 884.0	45.973	-1 135 097.7
$2\text{SiC}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{SiO}_2+2\text{CO}$	-1 851 016.4	-1 548 019.8	18.691	-1 527 233.5
$2\text{TaN}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{TaO}_2+2\text{NO}$	193 340.9	-226 022.3	-49.456	-246 808.6
$2\text{ZrB}_2+5\text{O}_2\rightarrow 2\text{ZrO}_2+2\text{B}_2\text{O}_3$	-3 895 140.8	-2 361 194.9	39.107	-2 257 263.6
$2\text{ZrC}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{ZrO}_2+2\text{CO}$	-2 009 081.5	-1 625 288.8	-12.263	-1 604 502.5
$\text{HfC}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow \text{CH}_4+\text{HfO}_2$	-426 423.7	-122 793.6	38.918	-102 007.3
$\text{HfC}+2\text{O}_2\rightarrow \text{HfO}_2+\text{CO}_2$	-1 237 261.7	-918 589.4	31.700	-897 803.1

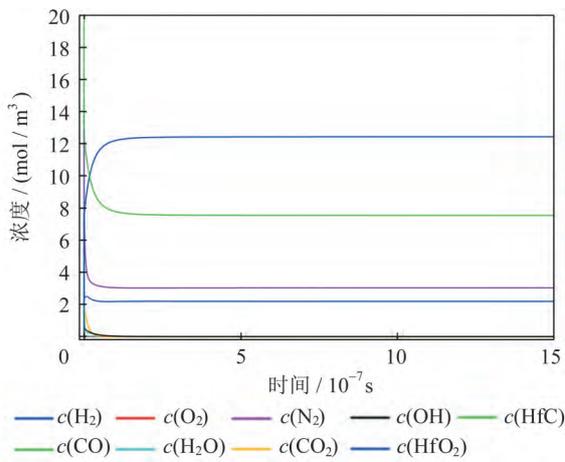


图1 内有HfC时的组分随时间变化图

Fig. 1 Diagram of composition over time within HfC

表5列出了HfC在混合气氛下各组分的浓度变化,由于计算步长较短,得到的数据量较大,仅列出部分数据.由表5可以明显看出,组元HfO<sub>2</sub>从无到有的过程及HfC的反应消耗,表明了HfC的易反应性,反映了HfC自身的稳定性较弱.

相比之下,HfO<sub>2</sub>同样置于密闭容器内进行反应,但混合气氛组元基本不发生变化,说明HfO<sub>2</sub>自身稳定性良好,适宜阻挡氧化性组元的侵蚀(图2).

### 2.2.3 气氛对ZrB<sub>2</sub>反应性的判定

同样将容器内部工况设置为温度2 500 K,压力7 MPa,设置 $c(\text{ZrB}_2)=5 \text{ mol/m}^3$ 并对ZrB<sub>2</sub>的反应

信息进行计算,结果见表6.

由表6可见,经过短暂时间, $c(\text{ZrB}_2)$ 降低,生成了ZrO<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,生成的B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又会与水反应,从而使 $c(\text{H}_2\text{O})$ 降低,说明在制备超高温抗氧化涂层时,ZrB<sub>2</sub>易与航天发动机喷管燃气流内氧化性组元反应,导致自身被氧化,反映了ZrB<sub>2</sub>材料的自身稳定性较弱.氧化生成物ZrO<sub>2</sub>虽能弥补涂层制备产生的微裂纹,为涂层提供保护,但被氧化的过程易造成涂层损耗.在燃气流冲击作用下,玻璃相能否提供有效保护取决于燃气流的温度、速度等.ZrB<sub>2</sub>材料应与其他超高温陶瓷涂层建立多元复合涂层体系来提高航天发动机喷管的抗烧蚀性能.

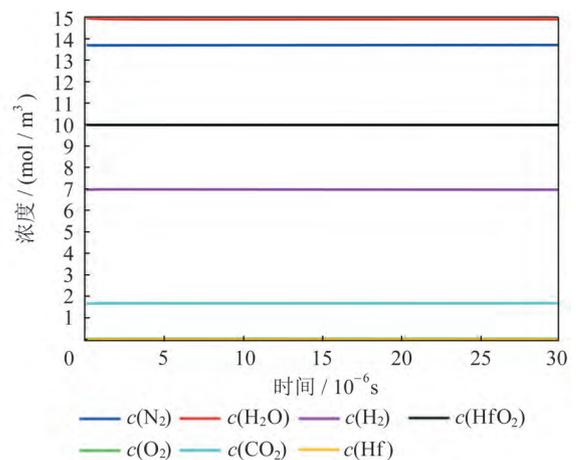
图2 内有HfO<sub>2</sub>时的组分随时间变化Fig. 2 Diagram of composition over time within HfO<sub>2</sub>

表5 含HfC混合气氛中各组分浓度变化

Table 5 Variation of component concentration in mixed atmosphere containing HfC

时间/s	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{CO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{HfO}_2)$	$c(\text{HfC})$
0	7.010 0	5.870 0	0.029 0	14.950 0	0.000 2	20.000 0
1.043e-8	7.009 9	5.869 9	4.25e-08	14.950 0	0.014 7	19.985 2
1.251e-4	6.118 8	4.626 8	8.28e-06	13.096 0	0.458 3	19.542 1
1.435e-2	3.440 6	0.402 6	8.45e-07	1.242 7	5.227 0	14.774 4
1.286e-1	2.682 0	0.246 0	1.66e-06	0.302 1	10.190 0	9.810 3

表6 ZrB<sub>2</sub>在混合气氛下各组分浓度变化  
Table 6 Variation of component concentration in mixed atmosphere containing ZrB<sub>2</sub>

时间/s	$c(\text{H}_2)$	$c(\text{CO})$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{H}_2\text{O})$	$c(\text{ZrB}_2)$	$c(\text{ZrO}_2)$
0	7.010 0	5.870 0	0.029 0	14.950 0	5.000 0	0.002 0
4.30e-4	4.597 0	2.633 3	0.002 3	11.907 0	4.928 0	0.074 0
4.36e-3	4.204 4	0.299 1	0.002 9	4.159 8	3.897 6	1.104 4
1.31e-2	3.969 5	0.216 9	0.003 6	1.752 8	2.540 1	2.461 9
3.76e-1	3.566 9	0.031 7	0.004 7	0.156 9	0.267 9	4.734 1

### 3 结论

统计了高温燃气流内部主要的气相组成,对气相组元相互之间的反应信息进行了计算.混合气氛在高温下处于基本稳定状态,其中水蒸气占比较大.分别计算了HfC与ZrB<sub>2</sub>这两种典型超高温抗氧化涂层材料与燃气流之间的反应信息,发现HfC、ZrB<sub>2</sub>易被氧化,稳定性较弱,氧化产物HfO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>稳定性优秀,适宜作为航天尾气喷管的最外层涂层,抵御氧化性组分的侵蚀.

#### 参考文献

- [1] 闫联生, 崔万继, 崔红, 等. 超高温抗氧化陶瓷复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2014, 44(3): 6-11.
- [2] 马青松, 刘海韬, 潘余, 等. C/SiC复合材料在超燃冲压发动机中的应用研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3): 247-255.
- [3] Xiang Y, Li W, Wang S, et al. Oxidation behavior of oxidation protective coatings for PIP-C/SiC composites at 1 500 °C[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 9-13.
- [4] Xiang Yang, Li Wei, Wang Song, et al. Ablative property of ZrCSiC multilayer coating for PIP-C/SiC composites under oxy-acetylene torch[J]. Ceramics International, 2012, 38(4): 2893-2897.
- [5] Li Ke-zhi, Shen Xue-tao, Li He-jun, et al. Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor[J]. Carbon, 2011, 49(4): 1208-1215.
- [6] 陈博, 张立同, 成来飞, 等. 3D C/SiC复合材料喷管在小型固体火箭发动机中的烧蚀规律研究[J]. 无机材料学报, 2008, 23(5): 938-944.
- [7] 白瑀, 汤富领, 杨彦龙, 等. C/SiC喷管及其超高温抗氧化涂层烧蚀行为模拟研究[J]. 表面技术, 2019(11): 305-311.
- [8] 昌铭. 热传导及其数值模拟[M]. 北京: 清华大学出版社, 1982.
- [9] 严传俊, 范玮. 燃烧学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.
- [10] Tunik Y V. Control of detonation combustion of rarefied hydrogen-air mixture in a laval nozzle[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(41): 19260-19266.

(责任编辑: 张 勇)