

封面文章

水氧混合环境中碳化硅表面高温氧化行为的分子动力学研究

王光硕¹⁾²⁾ 彭锦龙³⁾ 叶鑫斌¹⁾ 杨超⁴⁾ 张勇豪¹⁾
孙泉华¹⁾ 林鑫¹⁾ 胡远^{1)†}

1) (中国科学院力学研究所, 天空飞行高温气动全国重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学技术大学工程科学学院, 合肥 230027)

3) (北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

4) (中国科学院力学研究所, 宽域飞行工程科学与应用中心, 北京 100190)

(2025年12月24日收到; 2026年2月10日收到修改稿)

碳化硅等高温陶瓷耐热材料的抗氧化性能, 是决定高速飞行器热安全的关键因素之一. 然而, 碳化硅的抗氧化性能对环境极为敏感, 特别是在高温含水环境中, 其氧化机理尚不明晰, 这是未来基于发汗冷却技术的飞行器热防护系统设计中亟需解决的核心难题之一. 本文通过反应力场分子动力学模拟, 深入地探究了水对碳化硅在氧气中氧化行为的影响机制. 结果表明, 在反应初期, 水在碳化硅表面与氧气反应生成氢过氧基中间产物, 显著地降低了氧气的离解能垒, 从而促使氧化反应的开始时间提前. 随着氧化反应的进行, 水的存在引发表面羟基钝化, 抑制了后续氧分子的吸附, 伴随氧气浓度降低, 最终导致氧化反应速率随水氧比增加而减小. 本研究揭示了水对碳化硅高温氧化行为的影响机制, 可为高速飞行器热防护系统在复杂环境下的适应性设计提供理论依据.

关键词: 反应分子动力学, 水氧混合环境, 碳化硅, 高温氧化**DOI:** 10.7498/aps.75.20251753**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251753

1 引言

临近空间 (20—100 km 高度范围) 高超声速 (马赫数 $Ma > 5$) 飞行器需在极端的高温氧化环境下长时间飞行并保持气动外形不变^[1]. 这对耐热材料的耐高温、热稳定性及抗氧化性能提出了严苛要求. 碳化硅 (SiC) 及碳化硅基陶瓷复合材料作为典型的高温非烧蚀型耐热材料, 因其优异的综合性能, 被广泛应用于飞行器鼻锥、机翼前缘等关键部位^[2,3]. SiC 优异的抗氧化与抗烧蚀性能, 归因于其在特定氧化环境下表面生成的固态或液态二氧化

硅 (SiO₂) 保护膜. 该氧化膜作为有效的扩散屏障, 阻滞了环境氧向材料内部的渗透, 从而大幅降低烧蚀速率^[4,5]. 这一过程被称为“惰性氧化”, 是氧分压较高时 SiC 表面的主导氧化机制^[6,7]. 当氧分压降低至一定程度, SiC 表面难以形成稳定的抗氧化膜, 基体直接暴露于氧环境中发生“活性氧化”, 此时烧蚀速率可比“惰性氧化”高 4 个数量级, 对飞行安全构成严重威胁^[8,9]. 由此可见, SiC 的抗氧化特性高度依赖于外界环境因素.

随着飞行器速度的进一步提升, 常规被动耐热材料已难以满足日益严苛的气动热环境需求. 因此, 发汗冷却等高效的主动散热技术成为当前的研

† 通信作者. E-mail: yhu@imech.ac.cn

究热点^[10]. 水 (H_2O) 凭借其较高的比热容和相变潜热, 成为一种高效的冷却工质, 在发汗冷却领域受到广泛关注^[11–13]. Forest^[14] 和 van Forest 等^[15] 在电弧风洞中验证了高超声速飞行气动环境下, C/C 及 SiC 等耐热材料结合纯水发汗冷却技术的可行性. 实验结果表明, 在同等质量流量消耗下, 水的冷却效率显著优于氮气. 然而, 水的引入显著改变了 SiC 材料面临的高温氧化环境, 其对 SiC 抗氧化性能的潜在影响及作用机理尚不明确.

Deal 和 Grove^[16] 在研究硅 (Si) 的氧化行为时发现, 氧化层 (SiO_2) 的厚度随时间变化呈现出鲜明的两阶段特征: 在氧化初期, 氧化层厚度随时间呈近似线性增长; 随着反应进行, 其增长趋势逐渐转变为抛物线型. 基于此实验现象, Deal 和 Grove 建立了经典的线性-抛物线模型 (即 Deal-Grove 模型, 或简称为 DG 模型), 用于描述氧化层厚度随时间的演变规律^[16]. Motzfeldt 和 Nyberg^[17] 发现 SiC 在氧气中的氧化机制与 Si 相似, 并将 DG 模型推广至 SiC 氧化行为的描述. Jacobson^[18] 进一步阐明, SiC 氧化的线性阶段由表面氧化速率主导, 而抛物线阶段则主要受限于氧在氧化层中的扩散速率. Terrani 等^[19] 深入地研究了 SiC 表面 SiO_2 氧化膜的生长、挥发行为及其结构特性, 确立了抛物线氧化速率常数及线性挥发速率常数与温度的依赖关系. 然而, 有研究表明, 在高温水氧混合环境下, SiC 表面氧化层的结构与成分显著区别于纯氧环境^[20–23]. 此外, 该环境下微量杂质的存在会导致 SiC 氧化反应的显著加速^[24]. 上述研究通常以实验测得的反应物质量消耗以及产物质量或结构增长等宏观物理量变化反演推断氧化反应机制, 缺乏直接观测证据. 因此, 尽管这些工作对认识 SiC 氧化过程有重要贡献, 但仍缺乏对底层机制的深入理解.

近年来, 随着数值方法和计算资源的发展, 反应分子动力学 (reactive molecular dynamics, RMD) 模拟已成为深入理解气固反应微观机理的有力工具. 其中, van Duin 团队提出的反应力场模型 (reactive force field, ReaxFF)^[25], 凭借其较强的可迁移性以及计算精度与效率之间的良好平衡, 被广泛应用于常见耐热材料的气固反应研究中^[26–32]. Sun 等^[33] 基于 ReaxFF 力场研究了 SiC 晶体结构对氧化过程的影响, 发现 3C-SiC 的结构稳定性弱于 2H-SiC, 且 3C-SiC 中 C($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) 晶面的氧化活化

能最低. Simonka 等^[34] 进一步分析了晶面取向对 4H-SiC 氧化速率的影响, 指出 C(000 $\bar{1}$) 晶面的抗氧化性能显著低于其他晶面. Xie 等^[2] 则基于 ReaxFF 模拟数据, 通过 Arrhenius 公式拟合得到了 300—2300 K 温度范围内反应活化能的温度依赖性关系. 曹盈菲等^[35] 研究了温度对 SiC 表面化学反应过程的影响, 指出当温度超过 2000 K 时, 表面主导反应机制由惰性氧化转化为 SiC 的热升华. Cui 等^[36] 则探究了超热原子氧 (AO) 轰击下, 不同晶型、表面温度及晶面取向 SiC 的界面演化行为. 这些研究作为理解 SiC 在纯氧环境下的氧化机理提供了较为直观且系统的渠道.

目前, 针对高温氧化环境中水对 SiC 氧化行为影响机制的深入研究较为欠缺. Newsome 等^[37] 开发了 Si/C/H/O 体系的 ReaxFF 反应力场, 并模拟了 2H-SiC 在纯氧及水氧混合环境下的反应过程, 结果表明水的氧化能力显著弱于氧气. Chen 等^[38] 基于上述 ReaxFF 力场进行的模拟发现, 虽然氧气的反应与扩散速率远高于水分子, 但水的引入会降低氧化层的致密性, 可能削弱氧化层对氧化介质扩散的阻碍作用. 由此可见, 水对 SiC 氧化行为的影响较为复杂, 其影响规律及作用机制仍未明确. 现有研究多局限于特定气体组分下的定性分析, 缺乏针对不同水氧比例条件下 SiC 氧化动力学过程及其反应机理的系统探究. 本研究采用 ReaxFF 力场, 对较宽范围水氧比例下的 SiC 氧化过程开展模拟, 深入分析水氧混合环境下 SiC 氧化反应路径, 阐明水对 SiC 氧化的影响及其微观作用机理.

2 数值模型与验证

本研究旨在探讨高温氧化环境下水的引入对 SiC 氧化行为的影响. SiC 具有 3C、4H、6H 等多种晶型, 其中 6H-SiC 具有较高的结构稳定性及优异的耐高温性能. 因此本文选取 6H-SiC 为研究对象, 通过分子动力学模拟考察其表面能最低、结构最稳定的 (0001) 晶面的氧化动力学行为^[39,40]. 模拟系统结构如图 1 所示, 中间为 SiC 基底, 两侧分布气体分子. 本文 MD 模拟参数与 Newsome 等^[37] 针对 2H-SiC 的研究相似, 固体材料基底尺寸为 $16.01 \text{ \AA} \times 15.41 \text{ \AA} \times 13.73 \text{ \AA}$, 共包含 360 个原子, 气体则位于垂直固体表面沿 z 方向扩展 50.0 \AA 的区域. x , y , z 三个方向均采用周期性边界条件, 并

在气相区域中随机插入 160 个气体分子 (包含 O_2 和 H_2O)。本研究所有 RMD 模拟基于 LAMMPS^[41] 开源软件, 采用 OVITO^[42] 和 VMD^[43] 进行后处理及可视化分析, 所用 ReaxFF_{Si/C/O/H} 力场参数详见文献 [37]。模拟在正则系综 (NVT) 下进行, 利用 Berendsen 热浴将系统温度维持在 1500 K, 时间步长设为 0.25 fs, 总模拟时长为 250 ps。后续模拟除单独声明外均采用上述参数。

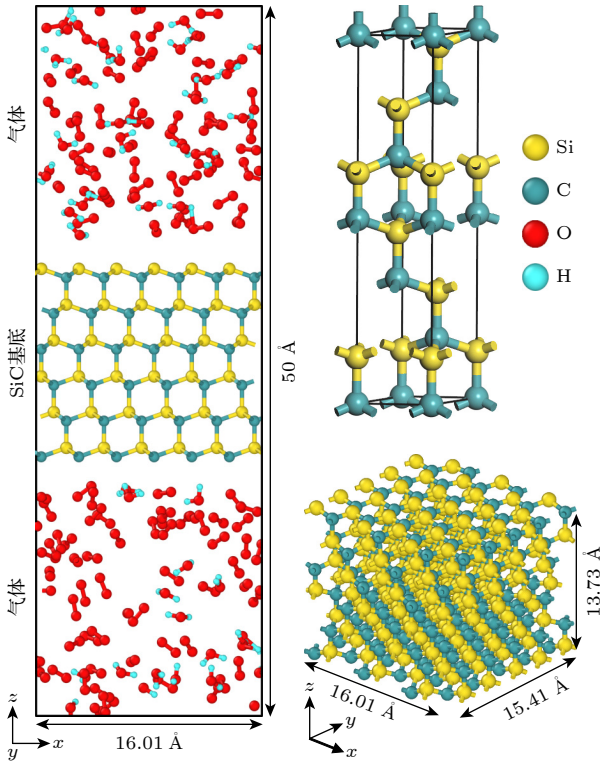


图 1 6H-SiC 氧化模拟体系初始结构示意图
Fig. 1. Schematic diagram of the initial structure of the 6H-SiC oxidation simulation system.

为验证模型及参数设置的可靠性, 本文首先选取 Newsome 等^[37] 关于 2H-SiC 氧化体系的研究进行了模拟验证。计算温度为 2500 K, O_2 数量为 100 个, 其他参数条件与本研究一致。图 2 展示了 2H-SiC 氧化模拟 100 ps 后的体系结构。可以观察到, Si 与 O 大量结合并在表面形成非晶氧化层, C 在中部聚集, 形成低密度碳相, Si 与 C 出现明显分离特征。图 3 进一步展示了反应过程中各主要化学键数量随时间的演化。在反应初期, Si—O 键和 C—C 键数量迅速增加, O—O 键数量迅速减少。当反应进行约 16.5 ps 后, 各化学键的变化速率大幅放缓。总体而言, 本文模拟所得的体系结构特征及键数变化趋势均与 Newsome 等^[37] 的结果高度

吻合。此外, Si—O 键数 (反映氧化产物数量) 随时间的增长曲线呈现线性-抛物线特性, 符合 DG 模型预测规律^[16], 进一步证明本文数值模型的有效性。

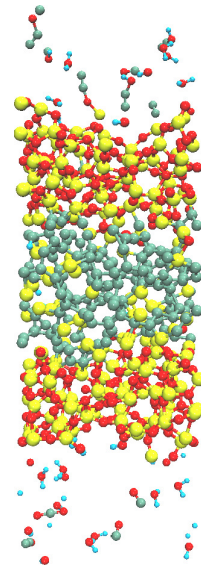


图 2 2H-SiC 氧化算例反应 100 ps 时的结构
Fig. 2. Structure of the 2H-SiC oxidation simulation at 100 ps.

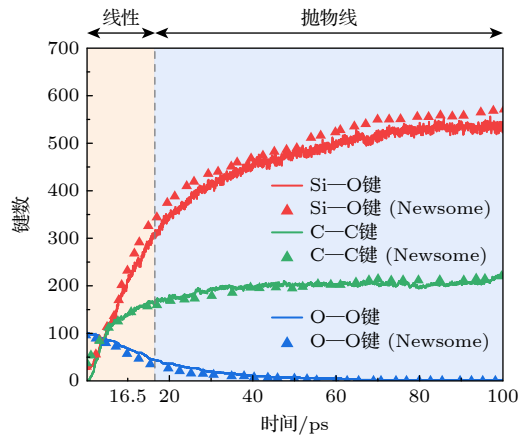


图 3 反应中各主要化学键数量随时间的演化与 Newsome 等^[37] 结果对比图
Fig. 3. Comparison of the time evolution of the number of major chemical bonds during the reaction with the results of Newsome et al.^[37].

3 结果与讨论

3.1 纯 O_2 环境下 SiC 氧化行为

本节对纯氧条件下 6H-SiC 的氧化行为进行了模拟研究, 其结构演化过程如图 4 所示。模拟显示, 氧化开始后 ($t < 1$ ps), O_2 通过吸附占据表面的不

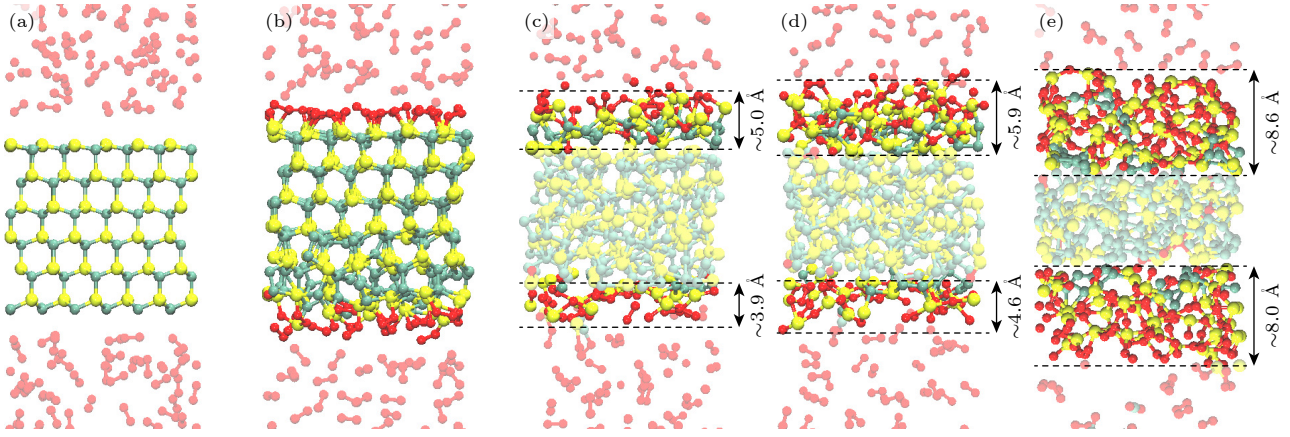


图 4 纯氧环境下 6H-SiC 结构演化 (截取中间部分) (a) 0 ps; (b) 1 ps; (c) 5 ps; (d) 10 ps; (e) 250 ps

Fig. 4. Structural evolution of 6H-SiC in a pure oxygen environment (middle section): (a) 0 ps; (b) 1 ps; (c) 5 ps; (d) 10 ps; (e) 250 ps.

饱和悬挂键位点。随后, O_2 发生离解, SiC 表层 Si 被迅速氧化, 在 $t \approx 10$ ps 时表面形成一层致密的非晶 SiO_2 氧化膜。该保护膜形成后, 离解形成的 O 须扩散穿过氧化层到达 SiC/ SiO_2 界面处才能发生进一步氧化, 导致 SiO_2 层增长速率显著衰减。以上动力学特征与“惰性氧化”机制高度吻合。随着反应进行, 6H-SiC 晶体结构被破坏, C 与 Si 逐渐分离, 并在中间聚集。与此同时, 少量 C 被氧化, 生成 CO , CO_2 等气体并透过 SiO_2 氧化层逸出。

反应过程中, Si—O 键数量可用于表征 SiO_2 的生成量以及抗氧化膜的厚度。图 5 展示了 Si—O 键以及其他相关化学键数量随时间的演化过程。观察发现, 反应初期 ($t < 10$ ps) Si—O 键数迅速增加, 呈线性增长趋势。随着抗氧化膜的形成 ($t > 10$ ps), Si—O 键数增长速率大幅放缓, 其增长趋势逐渐转变为抛物线型, 符合 DG 模型描述的变化规律。此外, Si—C 键和 O—O 键数量的减少分别反映了 SiC 和 O_2 的消耗情况。结合图 4 和图 5 可知, Si—O 键数线性增长阶段对应着反应物的快速消耗; 而当 SiO_2 抗氧化膜形成后 (图 4(c)), 有效地阻碍了 O 的扩散以及 SiC 的进一步氧化, 导致 SiC 和 O_2 的消耗速率大幅降低。

鉴于 Newsome 等 [37] 所研究的 2H-SiC 与本文 6H-SiC 在结构稳定性与耐高温性能上存在差异, 我们对两者氧化行为的不同开展了进一步对比分析。图 6 展示了反应 100 ps 时的氧化层结构。对比可见, 2H-SiC 的氧化层厚度大于 6H-SiC, 且氧化层结构更为稀疏。此外, 图 7 所示的 Si—O 键数量演化曲线表明, 2H-SiC 的 Si—O 键数增长速率

明显高于 6H-SiC。上述结构特征与动力学数据均表明, 6H-SiC 具备比 2H-SiC 更优异的抗氧化性能。

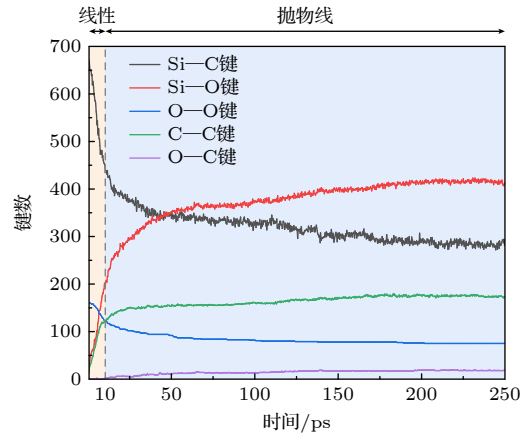


图 5 纯氧环境下 6H-SiC 体系主要化学键数量的时间演化
Fig. 5. Time evolution of the number of major chemical bonds in the 6H-SiC system in a pure oxygen environment.

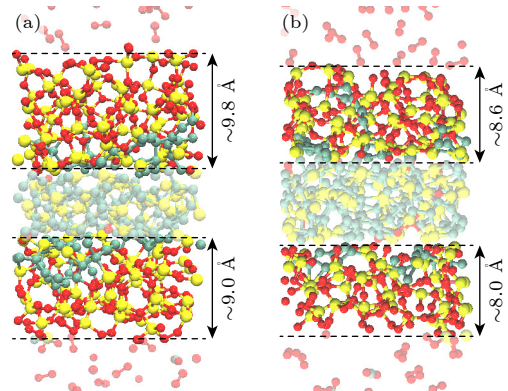


图 6 纯氧环境下 2H-SiC (a) 和 6H-SiC (b) 反应 250 ps 时结构对比 (截取中间部分)

Fig. 6. Structural comparison of 2H-SiC (a) and 6H-SiC (b) after 250 ps of reaction in a pure oxygen environment (middle section).

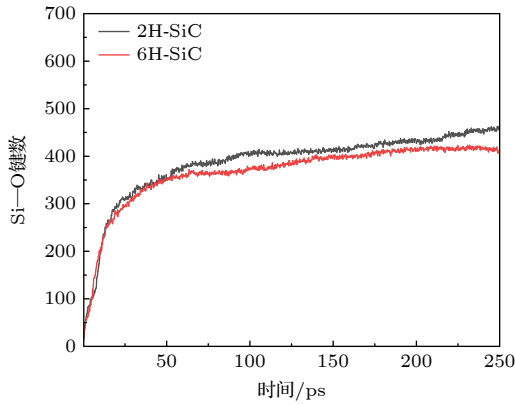


图7 纯氧环境下2H-SiC和6H-SiC氧化Si—O键数量的时间演化

Fig. 7. Time evolution of the number of Si—O bonds during the oxidation of 2H-SiC and 6H-SiC in a pure oxygen environment.

3.2 O_2 和 H_2O 混合环境下 SiC 氧化行为

本节在保持气体分子总数恒定的前提下,通过调节水分子(H_2O)和氧分子(O_2)比例,研究 H_2O 的引入对SiC氧化特性的影响.研究共设定了5组典型工况, $H_2O:O_2$ (分子数比)分别为0(纯氧),1:31,1:15,1:7及1:3.

图8展示了不同水氧比例条件下6H-SiC反应250 ps时的体系结构.由图8可以观察到,随着水氧比的增大,氧化层厚度总体呈减小趋势.此外,在含水条件下,体系中伴随有羟基($-OH$)的生成,且其主要吸附在氧化层表面.图9进一步统计了250 ps时的表面羟基密度,结果表明水氧比越大,氧化层表面羟基密度越高.值得注意的是,上述结果与Opila^[24]的报道并不完全一致.因此,亟需进

一步深入分析影响SiC高温氧化行为的底层物理机制.

Si—O键数随时间的增长率可以反映氧与SiC表面的反应速率.图10展示了不同水氧比条件下Si—O键数随时间的演化规律.根据反应速率,SiC表面的反应过程可明确分为两个阶段.第一阶段(阶段I),Si—O键数增长缓慢,且不同水氧比条件下反应速率(曲线斜率)基本一致.值得注意的是,该阶段的持续时间与水氧比呈负相关:在纯氧环境中持续约5.5 ps,而在水氧比1:3工况下缩短至约1.5 ps.随后,Si—O键数增长速率大幅提高,反应进入第二阶段(阶段II).由图10可见,该阶段SiC反应速率(曲线斜率)随水氧比增大而减小.

上述现象表明,主导两个反应阶段的物理机制存在本质差异.阶段I由气体分子的表面化学吸附过程主导.此时,反应速率主要由气体分子向SiC表面活性位点的扩散速度控制.由于各工况下气体总粒子数密度和温度均保持一致,气体分子的扩散速度相近,因此该阶段的反应速率基本相同.阶段II则由表面氧化反应过程主导,此时 O_2 浓度是影响反应速率的主要因素^[37]. H_2O 的引入稀释了SiC表面附近 O_2 浓度,降低了氧分压,从而导致水氧比越高,该阶段的氧化速率越低.

此外,深入分析图9可知,在反应的特定阶段(如1.5—5.5 ps),高水氧比工况下的氧化速率显著超越了纯氧环境.造成这一现象的原因在于反应进程演化的异步性:此时高水氧比体系(如1:3)已率先进入快速氧化的阶段II,而纯氧体系仍处于缓慢

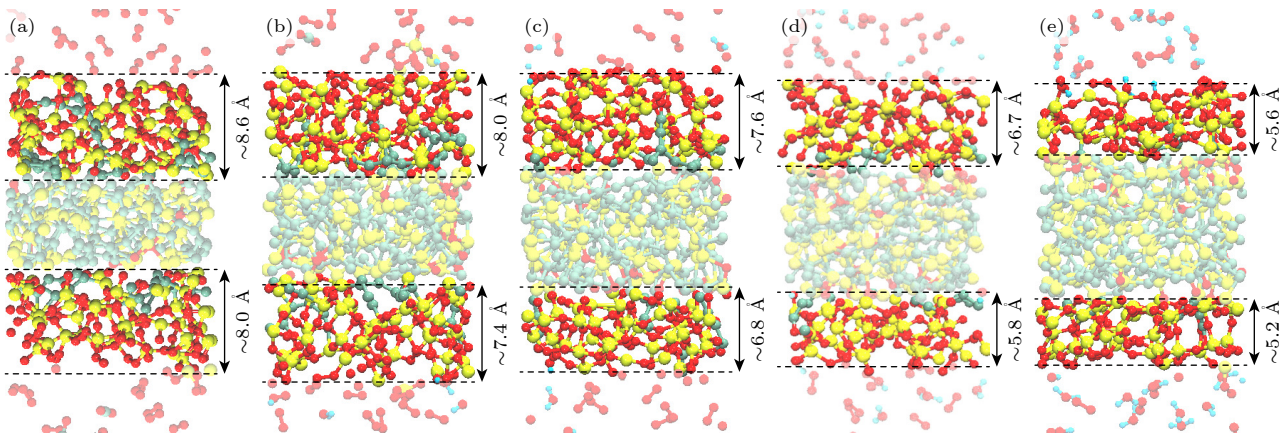


图8 不同水氧比例条件下6H-SiC反应250 ps时结构(截取中间部分) (a) 纯氧; (b) 1:31; (c) 1:15; (d) 1:7; (e) 1:3

Fig. 8. Structure of 6H-SiC after 250 ps of reaction under different water-to-oxygen ratios (middle section): (a) Pure oxygen; (b) 1:31; (c) 1:15; (d) 1:7; (e) 1:3.

吸附的阶段 I. 这可能是导致在一些实验^[24]中发现 H₂O 加速 SiC 高温氧化现象背后的物理机制, 即 H₂O 的存在是通过大幅缩短阶段 I 的持续时间, 从而加快 SiC 氧化反应进程. 显然, 该机制在高孔隙率或大比表面积材料中将表现得更为突出, 因为此类材料的氧化动力学受化学吸附过程的调控更为显著. 此前在 H₂O 加速 SiC 高温氧化实验中发现丰富的多孔结构氧化层产物^[24], 可佐证这一推论.

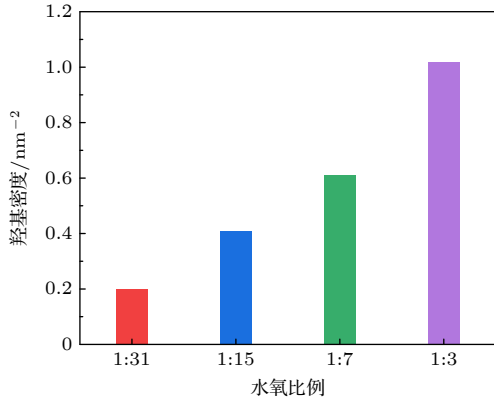


图 9 不同水氧比例下反应 250 ps 时的羟基密度

Fig. 9. Hydroxyl coverage at a reaction time of 250 ps under different water-to-oxygen ratios.

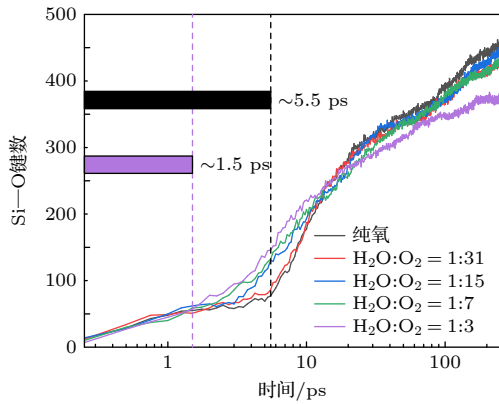


图 10 不同水氧比例下 Si—O 键数量的时间演化

Fig. 10. Time evolution of the number of Si—O bonds under different water-to-oxygen ratios.

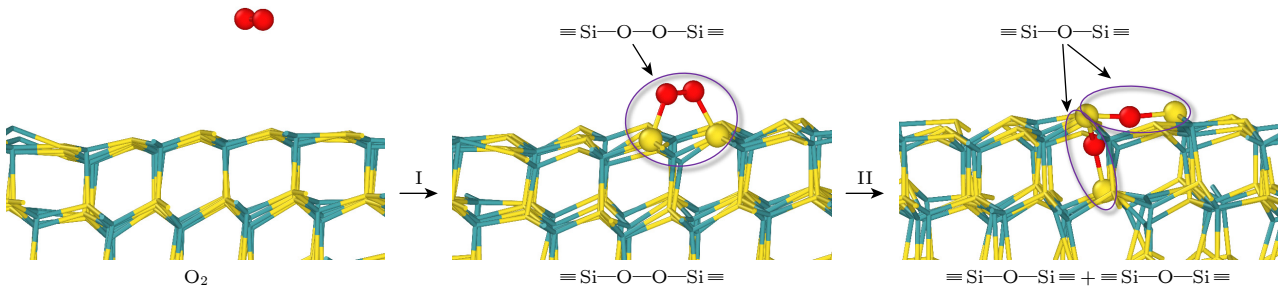


图 11 纯氧环境下 SiC 表面反应初期关键反应路径

Fig. 11. Key reaction pathways on the SiC surface during the initial reaction stage in a pure oxygen environment.

3.3 SiC 表面初始吸附分解机制

3.2 节展示了 H₂O 对 SiC 氧化反应的影响规律, 但并未就造成上述现象的物理机制开展详细分析, 尤其是 H₂O 对反应初期 SiC 表面吸附和氧化过程的影响, 仍需进一步探究. 本节通过追踪反应初期气体分子与 SiC 表面作用过程的原子轨迹, 深入地分析 H₂O 的存在如何缩短吸附阶段, 进而加快 SiC 表面氧化进程的微观物理机制.

图 11 展示了纯氧环境下 SiC 表面反应初期的关键反应路径. 观察可知, 气相中的 O₂ 首先吸附到 SiC 表面, 桥接在两个相邻的不饱和 Si 原子上, 形成过氧桥 ($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$)(过程 I). 随后, 吸附的 O₂ 发生离解, 生成两个独立的氧原子 (O), 并逐步向 SiC 基体内部扩散 (过程 II).

图 12 展示了水氧混合环境下 SiC 表面反应初期的关键反应路径. 首先, 气相中的 O₂ 和 H₂O 会吸附到 SiC 表面 (过程 I). 与纯氧环境不同, 吸附的 O₂ 会与邻近位点的 H₂O 发生反应: H₂O 离解为羟基 (—OH) 和氢原子 (H), 其中 H 进一步吸附至邻近 O₂ 末端, 形成氢过氧基 (—OOH) 中间体 (过程 II). 随后, 氢过氧基迅速离解为 O 和羟基, 生成的羟基吸附于邻近的不饱和 Si 位点 (过程 III), 而离解 O 则继续向 SiC 内部扩散 (过程 IV) 对 SiC 进行氧化. Zhang 等^[44] 的第一性原理计算表明, 含水条件下 O₂ 在 SiC 表面的离解反应能垒 (0.35 eV) 显著低于纯氧环境 (0.78 eV), 理论上证实了 H₂O 对 O₂ 离解具有促进作用.

值得注意的是, 该协同离解反应的发生依赖于 O₂ 与 H₂O 在表面的相邻吸附. 反应初期 ($t < 1$ ps), 表面气体分子密度较低, O₂ 与 H₂O 发生相互作用的概率有限, 不同水氧比下的反应速率基本一致. 随着吸附过程的进行, 表面气体分子密度逐渐提高, O₂ 与 H₂O 相邻的概率随之增大, 为上述

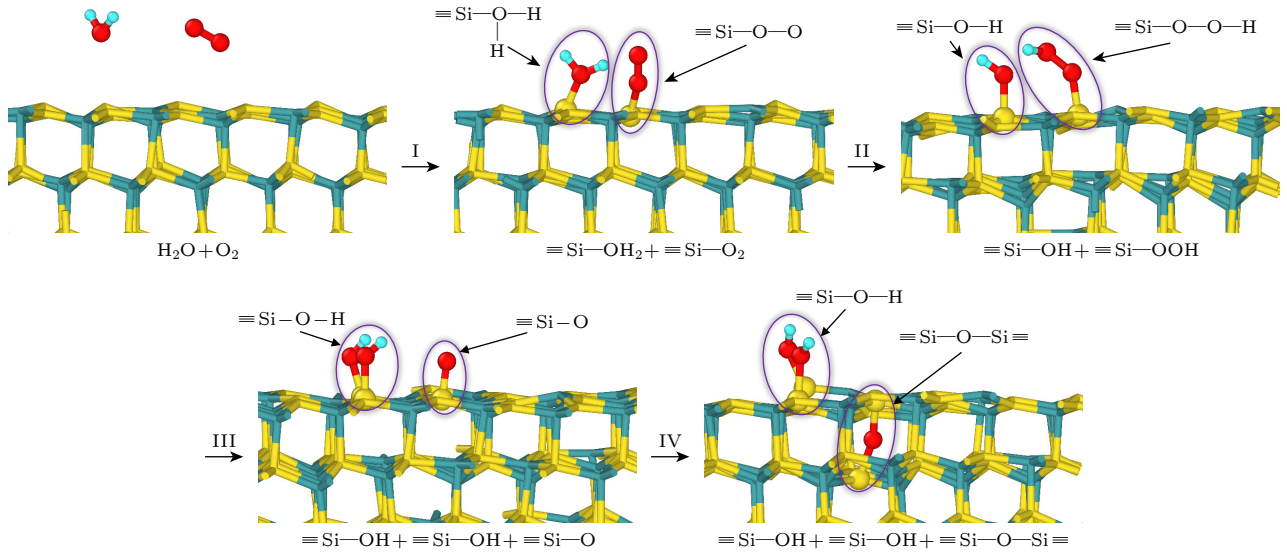


图 12 水氧混合环境下 SiC 表面反应初期关键反应路径

Fig. 12. Key reaction pathways on the SiC surface during the initial reaction stage in a water-oxygen mixed environment.

离解路径的形成提供了条件. 因此, 相较于纯氧环境, 含水条件下的 O_2 能够更早离解. 此外, 在本文所研究的范围内, 水氧比越高, O_2 与 H_2O 在 SiC 表面形成足量相邻吸附时间越早, 导致 O_2 离解起始时间提前. 这表明 H_2O 对 O_2 离解的促进是导致阶段 I 持续时间随水氧比提高而缩短的主要作用机制.

然而, 上述促进机制仅主导表面反应初期. Peng 等^[45] 和 Cicero^[46] 等的第一性原理计算表明, 羟基在不饱和 Si 位点上的吸附能 (-3.5 eV) 显著低于氧分子的吸附能 (-1.13 eV), 这意味着羟基与表面的结合能强于氧分子, 即羟基终端具有更高的热力学稳定性. Jia 等^[47] 和 Bilgin 等^[48] 也指出, SiC 表面吸附的羟基具有钝化作用, 会降低表面不饱和位点的活性, 从而抑制后续 O_2 在羟基所在位点上的吸附. 随着反应进入阶段 II, SiC 表面不饱和 Si 位点迅速被 O 和羟基占据. 此时, 水氧比越大, 氧化层表面的羟基密度越高, 其钝化作用对 O_2 吸附的抑制作用越显著. 此外, 鉴于 O_2 的氧化能力显著强于 H_2O ^[37], 含水环境下 O_2 浓度的降低进一步导致表面氧化反应速率的下降. 综上, 羟基诱导的表面钝化作用与 O_2 浓度的降低, 共同导致阶段 II 在含水环境下的氧化速率低于纯氧环境.

4 结 论

本文采用 ReaxFF 反应分子动力学方法, 系统

地研究了高温水氧混合环境下 6H-SiC 的氧化行为, 深入地揭示了 H_2O 对氧化动力学过程的调控机制. 结果表明, SiC 表面的反应过程可分为两个阶段, 即由气体分子在 SiC 表面化学吸附主导的阶段 I 和由 SiC 表面氧化反应主导的阶段 II, 后者反应速率远大于前者. H_2O 的存在会显著影响这两个阶段: 在反应初期, 随着水氧比增大, 阶段 I 持续时间明显缩短; 而在后续氧化反应阶段, 氧化速率则随水氧比提高而降低. 对 SiC 表面反应路径的深入分析表明, 在反应初期, H_2O 通过与表面吸附的 O_2 反应生成氢过氧基 ($-OOH$) 中间体, 改变了 O_2 的离解反应路径并降低其反应能垒, 促使 O_2 开始离解的时间提前, 使 SiC 更早进入表面氧化反应阶段. 随着反应进行, SiC 表面逐渐被 O 和羟基占据, 其中的羟基通过钝化作用抑制了后续 O_2 在羟基所在位点上的吸附; 同时, H_2O 的引入降低了 O_2 的浓度. 以上两种效应共同作用, 导致氧化反应阶段的氧化速率低于纯氧条件. 综上所述, 本研究从原子尺度揭示了 H_2O 在不同反应阶段的差异化作用机理, 为理解含水高温环境下 SiC 的氧化行为提供了理论依据. 最后, 鉴于高超声速飞行器在服役过程中面临极端复杂的温度、压力环境, 未来的工作将进一步考虑温度和压力条件的变化, 以拓展对含水高温环境下 SiC 氧化行为的认识.

参考文献

- [1] Liu Y S, Cao L Y, Zhang Y H, Cao Y J, Wang J, Dong N

- 2022 *Compos. Sci. Eng.* **2022** 107 (in Chinese) [刘永胜, 曹立阳, 张运海, 曹晔洁, 王晶, 董宁 2022 复合材料科学与工程 **2022** 107]
- [2] Xie Q, Liu X, Zhou S, Zeng L, Dai B, Xu Q, Ge N 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 56376
- [3] Xie J, Li K, Li H, Fu Q, Guo L 2013 *Ceram. Int.* **39** 4171
- [4] Jacobson N S, Myers D L 2011 *Oxid. Met.* **75** 1
- [5] Wang F, Zhou Y, Gao S X, Duan Z G, Sun Z P, Wang J, Zou Y, Fu B Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 036501 (in Chinese) [王甫, 周毅, 高士鑫, 段振刚, 孙志鹏, 汪俊, 邹宇, 付宝勤 2022 物理学报 **71** 036501]
- [6] Gulbransen E A, Jansson S A 1972 *Oxid. Met.* **4** 181
- [7] Narushima T, Goto T, Hirai T, Iguchi Y 1997 *Mater. Trans., JIM* **38** 821
- [8] Jacobson N, Harder B, Myers D 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 838
- [9] Harder B, Jacobson N, Myers D 2013 *J. Am. Ceram. Soc.* **96** 606
- [10] Xu R N, Li X Y, Liao Z Y, Hu H W, Zhu Y H, Jiang P X 2021 *J. Tsinghua Univ. (Sci. & Tech.)* **61** 1341 (in Chinese) [胥蕊娜, 李晓阳, 廖致远, 胡皓玮, 祝银海, 姜培学 2021 清华大学学报(自然科学版) **61** 1341]
- [11] Liao Z Y, Zhu Y H, Huang G, Xu R N, Jiang P X 2019 *J. Propul. Technol.* **40** 1058 (in Chinese) [廖致远, 祝银海, 黄干, 胥蕊娜, 姜培学 2019 推进技术 **40** 1058]
- [12] Shang B W 2021 *Ph. D. Dissertation* (Harbin: Harbin Institute of Technology) (in Chinese) [尚博文 2021 博士学位论文(哈尔滨: 哈尔滨工业大学)]
- [13] Yao J 2020 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Beijing Jiaotong University) (in Chinese) [姚军 2020 博士学位论文(北京: 北京交通大学)]
- [14] Reimer T 2011 *17th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference* San Francisco, USA, April 11–14, 2011 p2011
- [15] Van Foreest A, Sippel M, Guelhan A, Esser B, Ambrosius B A C, Sudmeijer K 2009 *J. Thermophys. Heat Transfer* **23** 693
- [16] Deal B E, Grove A S 1965 *J. Appl. Phys.* **36** 3770
- [17] Motzfeldt K, Nyberg K 1965 *Acta Chem. Scand.* **18** 1596
- [18] Jacobson N S 1993 *J. Am. Ceram. Soc.* **76** 3
- [19] Terrani K A, Pint B A, Parish C M, Silva C M, Snead L L, Katoh Y 2014 *J. Am. Ceram. Soc.* **97** 2331
- [20] Fung C D, Kopanski J J 1984 *Appl. Phys. Lett.* **45** 757
- [21] Narushima T, Goto T, Iguchi Y, Hirai T 1990 *J. Am. Ceram. Soc.* **73** 3580
- [22] Tortorelli P F, More K L 2003 *J. Am. Ceram. Soc.* **86** 1249
- [23] Park D J, Jung Y I, Kim H G, Park J Y, Koo Y H 2014 *Corros. Sci.* **88** 416
- [24] Opila E J 1994 *J. Am. Ceram. Soc.* **77** 730
- [25] Van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [26] Cui Z L, Ye Z F, Zhao J, Yao G C, Zhang J, Wen D S 2022 *Proceedings of the Chinese Congress of Theoretical and Applied Mechanics 2022* Chengdu, China, November 6–9, 2022 p682
- [27] Capaldi L, Sansoz F 2023 *Acta Mater.* **258** 119229
- [28] Ye Z, Zhao J, Zhu B, Jing Z, Sun X, Stemmer C, Adams N A, Wen D 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **213** 124341
- [29] Tao R L, Wang Z H 2025 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **57** 65 (in Chinese) [陶瑞灵, 王智慧 2025 力学学报 **57** 65]
- [30] Wang G S, Ye X B, Lin X, Yang C, Zhang Y H, Sun Q H, Hu Y 2025 *Proceedings of the 16th National Conference on Hypersonic Science and Technology and the 1st Conference on Very Low Earth Orbit Technology* Chengdu, China, May 23–25, 2025 p631
- [31] Zhang J P, Zhang Y Y, Li H, Gao J X, Cheng X L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 086401 (in Chinese) [张金平, 张洋洋, 李慧, 高景霞, 程新路 2014 物理学报 **63** 086401]
- [32] Chen C, Duan F L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 193102 (in Chinese) [陈超, 段芳莉 2020 物理学报 **69** 193102]
- [33] Sun Y, Liu Y J, Xu F 2015 *Chin. Phys. B* **24** 096203
- [34] Šimonka V, Hössinger A, Weinbub J, Selberherr S 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 8791
- [35] Cao Y F, Ye Z F, Tang J, Zhao J, Wen D S 2024 *Acta Aerodyn. Sin.* **42** 96 (in Chinese) [曹盈菲, 叶致凡, 汤巨, 赵瑾, 文东升 2024 空气动力学学报 **42** 96]
- [36] Cui Z, Zhao J, Yao G, Li Z, Wen D 2022 *Phys. Fluids* **34** 052101
- [37] Newsome D A, Sengupta D, Foroutan H, Russo M F, Van Duin A C T 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 16111
- [38] Chen Z, Sun Z, Chen X, Wu Y, Niu X, Song Y 2021 *Comput. Mater. Sci.* **195** 110475
- [39] Kimoto T, Matsumami H 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 850
- [40] He X M, Chen Z M, Li L B 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 036801
- [41] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, Bolintineanu D S, Brown W M, Crozier P S, In't Veld P J, Kohlmeyer A, Moore S G, Nguyen T D, Plimpton S J 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
- [42] Stukowski A 2009 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **18** 015012
- [43] Humphrey W, Dalke A, Schulten K 1996 *J. Mol. Graphics* **14** 33
- [44] Zhang P, Zhang Y, Kong J, Chen G, Gai W 2021 *Mater. Today Commun.* **28** 102599
- [45] Peng S, Chen Y, Jia Y, Hu S, Zhou X, Xu C 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 3676
- [46] Cicero G, Galli G, Catellani A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16518
- [47] Jia Y H, Gong P, Li S L, Ma W D, Fang X Y, Yang Y Y, Cao M S 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126106
- [48] Bilgin A, Hammock I N, High A A, Galli G 2025 *J. Phys. Chem. Lett.* **16** 10371

COVER ARTICLE

Molecular dynamics study on high-temperature oxidation behavior of silicon carbide surfaces exposed to water/oxygen mixtures

WANG Guangshuo¹⁾²⁾ PENG Jinlong³⁾ YE Xinbin¹⁾ YANG Chao⁴⁾
ZHANG Yonghao¹⁾ SUN Quanhua¹⁾ LIN Xin¹⁾ HU Yuan^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China*)

3) (*Beijing Institute of Aerospace Systems Engineering, Beijing 100076, China*)

4) (*Wide Range Flight Engineering Science and Applications Center, Institute of Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 24 December 2025; revised manuscript received 10 February 2026)

Abstract

Silicon Carbide (SiC) serves as one of the most important thermal protection materials for hypersonic ($Ma > 5$) vehicles because of their excellent oxidation resistance, thermal stability, and mechanical properties. In particular, the oxidation resistance of SiC plays a critical role in determining the reliability of the thermal protection system (TPS), and thereby the safety of vehicles, under the extreme aerothermal environments. However, the oxidation of SiC is highly sensitive to its surrounding environments.

With the ever-increasing speed of vehicles, active thermal protection means are necessary for easing the more severe heating load. Transpiration cooling using water (H_2O) as the coolant is a promising technology. However, the introduction of H_2O to the high temperature oxidizing environment surrounding a SiC surface will complicate the reaction mechanism of SiC, which is largely unexplored.

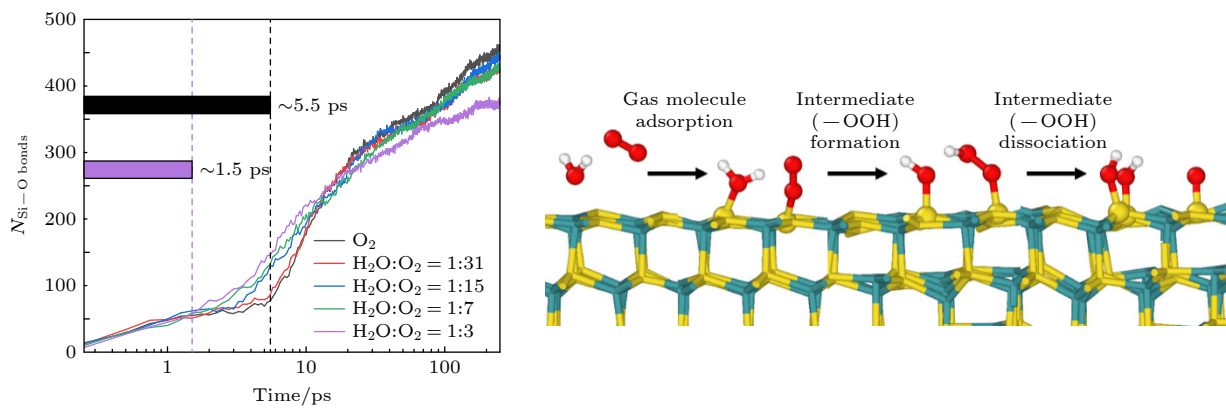
In this work, reactive force field (ReaxFF) molecular dynamics (MD) simulations are employed to systematically investigate the oxidation behavior of the 6H-SiC surface (0001) exposed to water/oxygen (H_2O/O_2) mixtures at 1500 K. The simulations have shown a two-stage reaction feature. The first stage dominated by chemical adsorption of gas molecules on the SiC surface with a relatively low reaction rate, while the second stage is dominated by the oxidation reaction on the SiC surface with a significantly increased reaction rate. H_2O plays an important role in affecting the reaction rate, but in opposite directions in different stages. In the first stage, increasing the H_2O/O_2 ratio markedly shortens the duration of the first stage; in the subsequent oxidation stage, the oxidation rate decreases gradually with the increasing H_2O/O_2 ratio.

An in-depth trajectory analysis reveals that the effects of H_2O on the oxidation rate observed in different reaction stages originate from its influence on the dissociation behavior of O_2 molecules and the activity of surface sites. In the first stage, H_2O reacts with adjacent adsorbed O_2 molecules on the SiC surface to form hydroperoxyl intermediates. Compared to the direct dissociation of adsorbed O_2 under the pure O_2 environment, the formation of the hydroperoxyl intermediate significantly lowers the activation energy barrier for O_2 dissociation. As the H_2O/O_2 ratio increases, O_2 begins to dissociate on the SiC surface earlier, resulting in earlier transition to the surface oxidation stage. As the reaction proceeds, oxygen atoms and hydroxyl groups

† Corresponding author. E-mail: yhu@imech.ac.cn

gradually cover the SiC surface. Owing to the higher adsorption energy of hydroxyl groups on Si dangling bonds compared to O_2 , the adsorbed hydroxyl groups saturate these active sites and inhibit subsequent O_2 adsorption on occupied sites. In addition, the concentration of O_2 , which has a stronger capability of oxidizing SiC, is lower in the H_2O/O_2 mixture system. As a result of these two effects, the presence of H_2O lowers the rate of oxidizing SiC in the oxidation stage.

Overall, this work reveals the microscopic mechanism by which H_2O accelerates the oxidation of SiC during the initial stage and gradually transitions to an inhibitory effect in subsequent stages, thereby explaining the different mechanistic influences of H_2O on the two-stage oxidation process of SiC. This work provides a theoretical insight into the oxidation mechanisms of SiC under high-temperature humid environments and offers useful guidance to the design and environmental adaptability evaluation of TPS for hypersonic vehicles operating under complex service conditions.



Keywords: reactive molecular dynamics, water-oxygen mixed environment, silicon carbide, high-temperature oxidation

DOI: [10.7498/aps.75.20251753](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251753)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251753](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251753)



水氧混合环境中碳化硅表面高温氧化行为的分子动力学研究

王光硕 彭锦龙 叶鑫斌 杨超 张勇豪 孙泉华 林鑫 胡远

Molecular dynamics study on high-temperature oxidation behavior of silicon carbide surfaces exposed to water/oxygen mixtures

WANG Guangshuo PENG Jinlong YE Xinbin YANG Chao ZHANG Yonghao SUN Quanhua LIN Xin HU Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 100302 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251753

CSTR: 32037.14.aps.75.20251753

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251753>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳化硅中点缺陷对热传导性能影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of effects of point defects on thermal conductivity in cubic silicon carbide
物理学报. 2022, 71(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211434>

碳纳米管和碳化硅纳米管热导率的分子动力学研究

Molecular dynamics study of thermal conductivity of carbon nanotubes and silicon carbide nanotubes
物理学报. 2022, 71(3): 030202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20210969>

Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃非晶合金的高温氧化和晶化机理

High-temperature oxidation and crystallization mechanism of Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Cu₁Nb₃ amorphous alloy
物理学报. 2025, 74(8): 088101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250112>

氮化镓/石墨烯/碳化硅异质界面热输运特性的分子动力学研究

Molecular dynamics of heat transport properties at gallium nitride/graphene/silicon carbide heterointerface
物理学报. 2023, 72(15): 157901 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230537>

基于二次溅射的4H-SiC/Ti/TaSi₂/Pt耐高温引线电极制备

Preparation of 4H-SiC/Ti/TaSi₂/Pt high-temperature lead electrodes based on secondary sputtering
物理学报. 2025, 74(20): 207101 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250801>

氮化硅微波高温介电函数深度学习分子动力学模拟

Deep learning molecular dynamics simulation on microwave high-temperature dielectric function of silicon nitride
物理学报. 2022, 71(24): 247803 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221002>