

文章编号:0258-1825(2001)04-0407-07

# 高温气流中材料表面催化特性研究

林烈, 吴彬, 吴承康

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

**摘要:**分析了在高温气流中材料表面催化复合反应的基本过程及它和各种因素的关系,同时简述了用于研究材料表面催化特性的实验设备-高频感应等离子体风洞。文中给出了在高频感应等离子体风洞中测得的三种材料的催化复合系数及催化复合反应速率常数 $k_w$ ,并对催化材料的选择等有关问题进行了讨论。

**关键词:**材料表面催化特性; 高频感应等离子体; 防热材料

**中图分类号:** O354. 7 **文献标识码:** A

## 0 引言

高温气流中材料表面的催化特性是航天飞机、空天飞机等高超声速飞行器防热层设计中要考虑的一个重要问题。研究表明,采用低催化的表面涂层可以减小防热层的厚度,从而大大减轻防热层的重量,这对于飞行器的设计来说,具有重要意义。航天飞机返回大气层时的马赫数超过20,它头部及机翼前缘的温度超过1500K,因此飞机的全身都覆盖了耐高温的防热材料,头部和机翼前缘采用碳-碳复合材料,其余部分覆盖了陶瓷防热瓦。机身表面的热流主要来自气动加热及激波层中离解气体在防热材料表面复合时放出的热量。第二部分热量在总量中占相当大的比重,因此选用低催化材料,可以减小这部分热量,有利于减小防热层的厚度及重量。

处在高温气流中的材料表面催化特性和许多因素有关,如材料的性质、材料表面的温度、材料表面的光洁度、清洁度、气流的成分及气流的温度等参数。因此催化特性的研究应采用分析和实验研究相结合的办法,而以实验研究为主。本文讨论了材料表面催化特性和各种因素的关系,并在高频感应等离子体风洞中进行了材料表面催化特性试验研究,测出了三种材料的表面催化复合系数及催化复合反应速率常数 $k_w$ 。国外有些材料表面的催化特性试验是在电弧风洞中进行的<sup>[1~3]</sup>,但是由于电弧风洞中的电弧加热器存在着严重的电极烧损现象,这些烧损产物进入气流后,一方面污染了高温气流,同时又污染了被测材料的表面,在这种情况下测得数据的可靠性将大大下降。高频感应等离子体发生器属于无电极放电,不存在电极污染问题,可以大大提高测试数据的可靠性。

收稿日期:2000-12-29;修订日期:2001-04-16.

作者简介:林烈,(1943~),研究员,1967年起一直在中国科学院力学所从事低温等离子体方面的研究工作.

## 1 材料表面催化特性和各种因素的关系

根据我们所研究的对象,这里主要讨论已热离解后的空气在材料表面的催化复合反应过程。在这个过程中主要有以下这五种类型的粒子: $N_2$ 、 $N$ 、 $O_2$ 、 $O$ 、 $NO$ 。整个催化复合过程可以分为以下三个阶段:(1)已离解的原子在材料表面的吸附;(2)已吸附在材料表面的原子和入射到表面的另一个原子或和已吸附在表面的另一个原子复合成分子;(3)已复合的分子从材料表面脱附,并进入气流。下面来讨论每一个阶段的一些具体问题。

材料表面对粒子的吸附可以分为两种情况:

(1) 物理吸附,这是由范德瓦力引起的一种吸附,它的吸附力较弱,吸附焓一般为  $-40\text{kJ/mol}$ 。

(2) 化学吸附,这是由材料表面的悬挂键和原子之间形成化学键引起的吸附,这种吸附较第一种要强得多,它的吸附焓可达  $-400\text{kJ/mol}$ 。

材料表面的催化复合反应有以下两种模型<sup>[4]</sup>:

(a) E-R 模型,这种模型认为,已吸附在材料表面的原子和一个入射到表面的原子发生复合反应,复合过程所释放出来的热量被材料表面所吸收,复合后的分子随即离开材料表面返回气流。

(b) L-H 模型,这种模型考虑了两个被吸附在材料表面的原子,在材料表面移动过程中复合成分子,并把复合过程所放出的热量传给了材料表面,已复合的分子从材料表面脱附进入气流。

已复合的分子在材料表面的脱附过程和许多因素有关,脱附速率可以用下式来表示

$$\frac{dn}{dt} = -n^a \exp\left(\frac{-E_d}{RT_w}\right) \quad (1)$$

上式中  $n$  为表面吸附粒子的密度,  $\nu$  为频率因子,  $E_d$  为脱附活化能,  $a$  为化学动力学中的级数。  $R$  为气体常数,  $T_w$  为材料表面温度。

表述材料表面催化特性的一个主要参数是催化复合系数,它定义为

$$= \frac{\text{已复合的原子数}}{\text{入射到表面原子的总数}} \quad (2)$$

从上式可看出,对于无催化的材料表面,  $=0$ ,对于完全催化的材料表面,  $=1$ 。对于部分催化的材料表面,  $0 < < 1$ 。在空气气流介质中,在材料表面复合后生成的主要分子是: $N_2$ 、 $O_2$  及  $NO$ 。根据上式的定义,在我们所考虑的分析模型中有以下四种主要催化复合系数

$$O_O = (Z_{LHO} + 2Z_{ERO}) / Z_O \quad (3)$$

$$N_N = (Z_{LHN} + 2Z_{ERN}) / Z_N \quad (4)$$

$$O_N = (Z_{LHO} + Z_{ERNO} + Z_{ERON}) / Z_O \quad (5)$$

$$N_O = (Z_{LNO} + Z_{ERNO} + Z_{ERON}) / Z_N \quad (6)$$

上式中  $O_O$  表示材料表面氧原子复合为氧分子的催化复合系数,  $N_N$  表示材料表面氮原子复合为氮分子的催化复合系数,  $O_N$  表示气流中入射到材料表面的氧原子复合为  $NO$  分子的催化复合系数,  $N_O$  表示气流中入射到材料表面的氮原子复合为  $NO$  分子的催化复合系数。  $Z_{LHO}$ ,

$Z_{LHNN}$ ,  $Z_{LHNO}$  分别为 L-H 型复合为  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  分子后离开材料表面的这些分子的通量。 $Z_{EROO}$ ,  $Z_{ERNN}$ , 分别为 E-R 型在材料表面复合为  $O_2$ ,  $N_2$  后离开材料表面的这些分子的通量,  $Z_{ERNO}$ ,  $Z_{ERON}$ , 分别为 E-R 模型中, 在材料表面分别吸附 N 和 O, 入射原子分别为 O 和 N, 他们复合为 NO 后离开材料表面的通量。 $Z_O$ ,  $Z_N$  分别为入射到材料表面的 O 原子和 N 原子的通量。

根据分子动力学理论,  $Z_O$ ,  $Z_N$  分别可表示为

$$Z_O = \frac{P_O}{\sqrt{2} m_O k T_g} \tag{7}$$

$$Z_N = \frac{P_N}{\sqrt{2} m_N k T_g} \tag{8}$$

上式中  $P_O$ ,  $P_N$  分别为 O 原子和 N 原子的分压,  $m_O$ ,  $m_N$  分别为 O 原子和 N 原子的质量,  $T_g$  为气体的温度,  $k$  为玻尔兹曼常数。和 L-H 模型有关的通量可表示为<sup>[5]</sup>

$$Z_{LHOO} = 2 n_O n_O^2 e^{-\frac{Q_{LHOO}}{RT_w}} \tag{9}$$

$$Z_{LHNN} = 2 n_N n_N^2 e^{-\frac{Q_{LHNN}}{RT_w}} \tag{10}$$

$$Z_{LHNO} = (n_N + n_O) n_O n_N e^{-\frac{Q_{LHNO}}{RT_w}} \tag{11}$$

上式中  $n_O$ ,  $n_N$  分别为 O 原子及 N 原子在材料表面的特征跳跃频率,  $\theta_O$ ,  $\theta_N$  为 O 原子及 N 原子在材料表面的覆盖度。 $Q_{LHOO}$ ,  $Q_{LHNN}$  及  $Q_{LHNO}$  为 L-H 模型中 O-O, N-N, N-O 复合反应中的活化能。在 E-R 模型中的各个通量可以表示为<sup>[5]</sup>

$$Z_{EROO} = (P_{EROO} e^{-\frac{Q_{EROO}}{RT_w}}) \theta_O Z_O \tag{12}$$

$$Z_{ERON} = (P_{ERON} e^{-\frac{Q_{ERON}}{RT_w}}) \theta_O Z_O \tag{13}$$

$$Z_{ERNO} = (P_{ERNO} e^{-\frac{Q_{ERNO}}{RT_w}}) n_N Z_N \tag{14}$$

$$Z_{ERNN} = (P_{ERNN} e^{-\frac{Q_{ERNN}}{RT_w}}) n_N Z_N \tag{15}$$

上式中  $P_{er}$  为位阻因子,  $Q_{EROO}$ ,  $Q_{ERNO}$ ,  $Q_{ERON}$ ,  $Q_{ERNN}$  为 E-R 复合反应模型中 O-O, N-O, O-N, N-N 发生复合反应时的活化能。 $\theta_O$ ,  $\theta_N$  应满足材料表面粒子通量的平衡关系式。在达到动态平衡时, 吸附到材料表面的粒子数和从材料表面脱附后进入气流的粒子数应该相等。

上面我们简单讨论了两种催化复合模型中的催化复合过程及和各种因素的关系, 下面我们推导催化复合系数 的表达式。我们将(7)、(9)、(12)、代入(3)式, 可以得到

$$\theta_{OO} = \frac{2 n_O \sqrt{2} m_O k T_g}{P_O} (n_O n_O e^{-\frac{Q_{LHOO}}{RT_w}} + P_{EROO} Z_O e^{-\frac{Q_{EROO}}{RT_w}}) \tag{16}$$

用同样的方法也可以推导出  $\theta_{NN}$ ,  $\theta_{ON}$ ,  $\theta_{NO}$  的表达式

$$\theta_{NN} = \frac{2 n_N \sqrt{2} m_N k T_g}{P_N} (n_N n_N e^{-\frac{Q_{LHNN}}{RT_w}} + P_{ERNN} Z_N e^{-\frac{Q_{ERNN}}{RT_w}}) \tag{17}$$

$$\theta_{ON} = \frac{\sqrt{2} m_O k T_g}{P_O} (n_N + n_O) n_O n_N e^{-\frac{Q_{LHNO}}{RT_w}} + P_{ERNO} e^{-\frac{Q_{ERNO}}{RT_w}} n_N Z_N + P_{ERON} e^{-\frac{Q_{ERON}}{RT_w}} \theta_O Z_O \tag{18}$$

$$P_{NO} = \frac{\sqrt{2 m_N k T_g}}{P_N} \left( (n_N + n_O) n_O n_N e^{-\frac{Q_{LHNO}}{RT_w}} + P_{ERNO} e^{-\frac{Q_{ERNO}}{RT_w}} n_N Z_N + P_{ERON} e^{-\frac{Q_{ERON}}{RT_w}} n_O Z_O \right) \quad (19)$$

材料表面总的催化复合系数为

$$= k_O n_O + k_N n_N + k_{NO} n_{NO} + k_{ON} n_{ON} \quad (20)$$

上式中  $k_O$ 、 $k_N$  分别为氧原子及氮原子在总原子数中所占的比例。从上面的分析可看出,催化特性和材料表面的晶结构 ( $n_O$ 、 $n_N$ )、和材料表面原子和气体中原子之间结合时的键能 ( $Q_{LHNN}$ 、 $Q_{LHOO}$ 、 $Q_{LHNO}$ 、 $Q_{ERNN}$ 、 $Q_{ERNO}$ 、 $Q_{EROO}$ 、 $Q_{ERON}$ )、和气流参数 ( $P_O$ 、 $P_N$ 、 $T_g$ )、和材料表面温度 ( $T_w$ ) 等一系列的因素有关,要用上述的关系式来计算催化复合系数是很困难的,因为有许多实际情况是无法考虑进去的,如材料催化表面被污染的情况,有些系数也无法精确确定。所以实验研究是一种比较可靠的办法。下面我们将讨论用实验研究的方法来测量材料表面催化特性的设备及方法。实验中只考虑各种反应引起的综合效应,不对具体每种复合反应进行单独测量。

## 2 材料表面催化特性的实验研究

材料表面催化特性的实验测定是根据处在高温气流中试件头部驻点的热流和材料的催化特性有关这一点来设计的。在已知试验段高温气流参数的情况下,可以通过测定试件驻点表面的热流及表面温度来计算材料表面的催化复合系数及催化复合反应速率常数。根据 Fay 及 Goulard 的工作<sup>[6,7]</sup>,我们可以通过下述的一组公式来计算  $k_w$  及  $\bar{q}$ 。

完全催化壁的表面驻点热流表达式为

$$q_{k_w} = 0.763 Pr^{-0.6} (\mu_w)^{0.4} (\mu_w)^{0.1} \sqrt{\left(\frac{du}{dx}\right)_s} \times (h - h_w) \left[ 1 + (L_e^{0.52} - 1) \left(\frac{h_D}{h}\right) \right] \quad (21)$$

上式中  $Pr$  为普朗特数,  $\rho_w$  分别为试件前方来流及试件壁面上的气流密度,  $\mu$ ,  $\mu_w$  分别为试件前方来流及试件壁面上气体的粘性系数,  $u$  为试件前方的气流速度,  $x$  为试件的轴向坐标,  $h$ 、 $h_w$  为试件前方来流及试件壁面上气体的焓值,  $L_e$  为路易斯数,  $h_D$  为空气的形成焓。部分催化及完全催化的驻点热流之比为

$$\bar{q} = \frac{q}{q_{k_w}} = 1 - \frac{L_e^2 \frac{h_D}{h}}{1 + (L_e^2 - 1) \frac{h_D}{h}} (1 - \dots) \quad (22)$$

上式中  $q$  为部分催化时材料表面的驻点热流。  $\bar{q}$  的表达式为

$$= \frac{1}{1 + 0.47 Sc^{-\frac{2}{3}} \frac{(2 \mu \frac{du}{dx})^{\frac{1}{2}}}{\rho_w k_w}} \quad (23)$$

上式中  $Sc$  为施密特数,  $k_w$  为催化复合反应速率常数。速度梯度可表达为

$$\left(\frac{du}{dx}\right)_s = \frac{1}{R_1} \sqrt{2(P_r - P)} \quad (24)$$

上式中  $R_1$  为试件的头部半径,  $p_r, p$  分别为试件驻点及来流的压力。壁面催化复合系数  $\beta$  和催化复合反应速率常数  $k_w$  的关系为

$$\beta = \frac{k_w}{\sqrt{2} M} \sqrt{\frac{RT_w}{M}} \tag{25}$$

上式中  $M$  为气体分子的质量。

从上述的这组关系式可以看出,如果事先测出高温气流的主要参数,然后再测量此材料在驻点处的壁面热流及表面温度,就可以通过上述关系式计算出该材料表面的催化复合系数及催化复合速率常数。实验所用的高温气流由高频感应等离子体发生器产生。等离子体发生器功率为 30kw,在试验段的一侧装有二维测量支架,催化传感器可以安装在支架上,并可以在试验段中作二维移动。图 1 给出了材料催化特性试验装置简图。催化传感器本质上是一种测热流的装置,它的头部设计成有一定的曲率半径,在头部的表面可以涂上一层薄薄的被测材料,改变不同的头部材料或上面的涂层,就可以测出这些材料表面的催化特性。风洞试验段的流场参数是通过测量气流温度、速度及压力等参数,然后计算而得。图 2 给出了测量所得的风洞试验段气流温度的径向分布曲线。图 3 给出了用实验测得的风洞试验段核心区气流速度的径向分布曲线。它在径向的分布曲线比温度分布曲线稍陡,但在直径为 10mm 的范围内,还比较均匀,不会影响测量的精度。

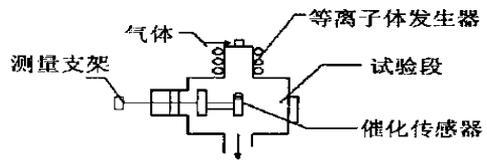


图 1 材料催化特性试验装置  
Fig. 1 Experimental setup of catalytic effect of materials

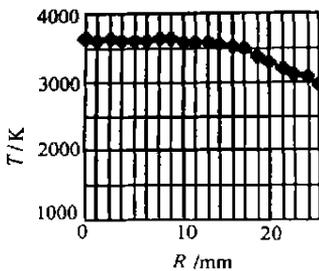


图 2 气流温度的径向分布曲线  
Fig. 2 Temperature distribution of gas flow in the radial direction

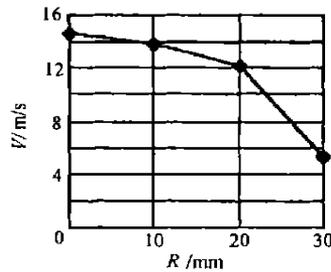


图 3 气流速度的径向分布曲线  
Fig. 3 Velocity distribution of gas flow in the radial direction

表 1 给出了试验中测得的数据及根据这些数据计算出来的三种材料的表面催化复合系数及催化复合反应速率常数  $k_w$ 。

表 1 三种材料的表面催化特性实验数据

Table 1 The data of catalytic effects for three materials							
材 料	气体介质成分	气流焓值 (kJ/kg)	表面温度 (K)	热 流 (kJ/m <sup>2</sup> ·s)			$k_w$ (cm/s)
cu	Air	$6.64 \times 10^3$	586	$2.41 \times 10^3$	0.032		534
石 墨	Air	$6.64 \times 10^3$	549	$2.27 \times 10^3$	0.029		481
硼硅酸盐 玻璃涂层	Air	$6.64 \times 10^3$	852	$1.30 \times 10^3$	0.015		256

### 3 结 论

由于材料表面的催化特性与许多因素有关,很难用一种定量的方法来进行精确计算,通常用实验方法来测定。电弧风洞是一种常用的等离子体试验设备,但是存在电极污染。高频感应等离子体风洞由于没有电极污染,比电弧风洞更适合于开展这方面的实验研究工作。在本项研究中,我们进行了三种材料的表面催化特性试验,利用测量驻点热流,再用有关公式进一步计算的方法,得到了三种材料的表面催化复合系数及催化复合反应速率常数。其中,金属材料的表面催化复合系数较大,而非晶态玻璃类材料的表面催化复合系数较小。因此,如果在陶瓷防热瓦的表面涂一层耐高温的玻璃涂层,如硼硅酸盐玻璃,这将有利于减小防热瓦表面的热流,减轻防热层的重量。上述关于催化特性的实验研究还是初步的,有些问题还有待进一步研究。国外文献中有关材料表面催化特性的实验数据很少,能找到的少量数据相互之间的差别也很大。但是用同一种方法测量不同材料的表面催化特性时,它可以正确地区分出不同材料催化特性的相对大小,这对于设计人员来说,是选用时的重要依据。

总之,材料表面的催化特性在航天飞机的防热层设计中是必须考虑的一个重要问题,催化作用产生的热流有时可以占总热流相当大的比分。在设计航天飞机的防热层时,应根据航天飞机不同部位受热情况的不同,来选择防热材料,如飞机的头部和机翼的前缘温度最高,这些部位要采用碳-碳复合材料,其余部位可采用由陶瓷纤维压制而成的陶瓷防热瓦,在瓦的表面涂一层类似瓷器表面的色釉一样的低催化涂料,以降低防热瓦表面的热流。理论分析及实验研究结果都表明,非晶态玻璃类材料的表面催化复合系数较小,是可实用的低催化材料。

### 参 考 文 献:

- [1] SLEZIONA P C, et al, Evaluation of an air driven plasma wind tunnel source[R]. 1996, AIAA 96-1854.
- [2] WATANABE Y, et al, Computational and experimental studies on an electrostatic probe and catalytic effect sensor for a reentry experiment[R]. 1993, AIAA 93-0479.
- [3] CHEN Y K. Analysis of hypersonic arc jet flow fields and surface heating of blunt bodies[R]. 1993, AIAA 93-0272.
- [4] GASSER R P H. 金属的化学吸附和催化作用导论[M], 赵壁英, 吴念祖, 卜乃瑜译, 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [5] NASUTI F, BRUNO C. Material-dependent catalytic recombination modeling for hypersonic flows[R]. 1993, AIAA 93-2840.
- [6] FAY J A, RIDDELL F R. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air[J]. *Journal of the Aerospace Sciences*, 1958, 25(2): 73-85.
- [7] COULARD R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer[J]. *Jet Propulsion*, 1958, 28(11): 733-745.

## Studies on surface catalytic effect of materials in a high-temperature gas flow

LIN Lie , WU Bin , WU CHeng-kang

( *Institute of Mechanics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100080 , China* )

**Abstract :** A small RF inductively heated plasma wind tunnel has been developed for the purpose of testing materials , especially with respect to the catalytic behavior of their surface when heated by a dissociated gas stream. This plasma wind tunnel can avoid contamination of the gas stream by electrode materials , so it can be used for the experimental studies on surface catalytic effect of materials. Catalytic behavior of three materials have been measured with the plasma wind tunnel and measurement setup. The relationship between the catalytic effect of material and various factors (characteristics of material , temperature and pressure of gas and surface temperature of material) has been discussed.

**Key words :** RF heated plasma wind tunnel ; catalytic behavior of materials ; thermal protection materials