

材料表面催化复合特性的原子光谱法研究

王苏 余西龙 林鑫 胡弘浩 梁金虎

中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室(筹) 北京 100190

摘要 在建立的微波等离子体流动反应管上研究离解空气的主要成分氧原子在材料表面的催化复合过程,利用原子发射光谱测量材料表面原子氧浓度的空间分布,由反应扩散方程获得材料表面催化复合系数。这是一种不同于传统的由测量表面热流率确定材料催化复合系数的非接触测量方法。本实验测定的耐热材料高温催化复合系数为高速飞行器热防护设计提供了重要的数据。

关键词 催化复合系数、氧原子、原子发射光谱、微波等离子

引言

高超声速飞行器的热防护问题依然是航天领域的重大挑战。这类飞行器以极高的速度返回大气层或持续在大气层中飞行时,飞行器周围的空气被激波加热到极高的温度,导致空气分子的振动激发、离解、甚至电离。高温离解气体在飞行器耐热材料表面催化复合可以大幅度增加离解气体边界层的传热率,材料表面催化特性对飞行器热环境有重要的影响,材料高温催化特性研究将为高超声速飞行器的热防护设计提供科学依据^[1,2]。

表面催化特性研究的传统方法是在高焓设备中,通过测量材料表面热流率获得催化系数。在这方面,国内外已经有了开展了大量的研究,国内 29 基地、701 所和力学所等单位都在电弧风洞、高焓激波风洞中开展了相关研究^[3-10]。

上世纪九十年代,国外开展了通过光学方法(原子发射谱、激光诱导荧光等)直接测定材料表面复合原子浓度分布以获得材料催化特性的研究^[11-14]。为了提高测量分辨率,材料表面边界层气体要求为反应冻结,这需要低密度的流动条件。因此这些实验通常是在低焓流动设备中进行,如流动反应管、高真空腔等。这类设备虽然不能完全模拟高超飞行器表面受热的特征环境,但是可以在小样品上模拟材料表面催化过程的局部热环境,具有可控性好(温度、压力变化范围大)、运行成本较低。由于这是一

种光学测量的非接触方法,特别适合因发生烧蚀表面形态有较大变化的材料催化特性研究。采用传统测量热流率研究材料表面催化特性方法,对形态有变化的烧蚀材料研究难度较大。

本研究在微波等离子体流动反应管装置上,采用原子光谱方法测量材料表面原子态组分浓度的空间分布,以获得耐热材料的高温催化复合系数,为高速飞行器热环境分析提供重要数据。

1 实验

1.1 微波等离子体流动反应管

在中科院力学所建立了微波等离子体流动反应管用于材料催化特性的实验研究,该设备由真空系统、微波等离子体系统、辅助加热的 CO₂ 激光器、红外测温仪、流量控制器、以及光谱测量系统组成。真空系统由真空泵、真空计等组成。微波等离子体系统产生所需要的空气解离组分。微波发生器输出的微波经环形器、定向耦合器、三螺钉调配器、短路活塞、波导组合系统传输,微波输出频率为 2450 MHz,最大输出功率 1kW。流动反应管是 50cm 长、直径 5cm 石英管,端口开有砷化锌窗口用于透过 CO₂ 激光。在反应管中部装有样品台用于放置材料样品。在反应管中部管壁开有直径 3cm 的光学测量窗口。实验是在低焓来流条件下进行,为了改变样品表面温度,采用了 CO₂ 激光器辅助

加热材料表面，调节激光器功率，即可改变材料表面温度。材料表面温度由红外测温仪测定。

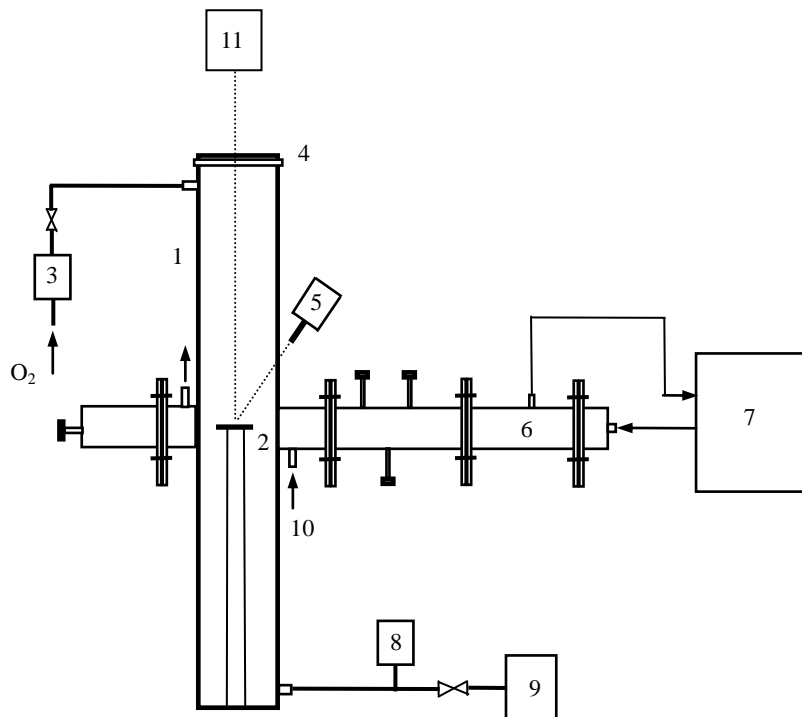


图1 微波等离子体流动反应装置示意图

1 石英流动反应管 2 材料样品 3 流量控制器 4 砷化锌激光窗口 5 红外测温仪
6 波导系统 7 微波发生器 8 压力表 9 真空泵 10 冷却水 11 辅助加热 CO₂激光器

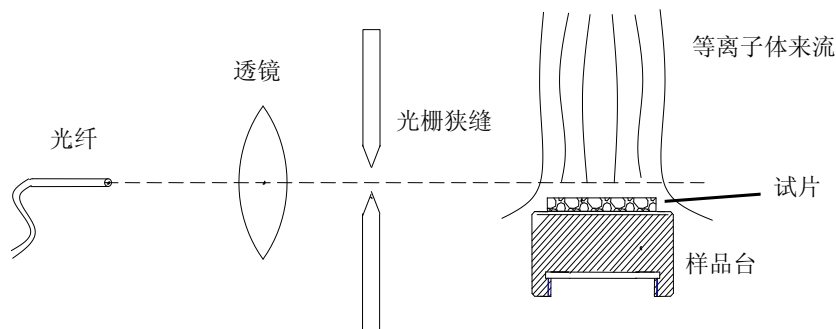


图2 发射光谱测量系统

流动反应装置的气体流动条件为：实验气体流量 1ml/sec，微波功率 830W，流动反应管压力 180–250Pa。图1是实验装置示意图。

光谱测量系统由透镜、光纤、光谱仪等组成。图2给出了发射光谱采集示意图。原子发射光谱从流动反应管光学窗口射出，经光栅、透镜成像，被光纤接收发送给光谱仪分析。光纤、透镜、光栅所在的光具座可作上下自由度

平移，以获得材料表面轴向浓度分布。

1.2 发射光谱测定材料表面原子浓度分布

为了光谱方法测量材料表面原子浓度分布，采用了光能强度对比测定法（actinometry）以获得光谱发射强度与原子浓度之间的关系。该方法是在所研究的等离子体中掺入少量惰性气体（如 Ar）作为对比，测量被研究气体和惰性气体受激原子特定光谱的相对强度，推算被

研究气体的数密度。如果选择的被研究气体和惰性气体原子测量谱线的受激能量接近,说明其所遇到的电子激励过程是相似的,因而依赖于同样的等离子体参数。由于惰性 Ar 原子不发生表面反应且数密度已知,在气流与材料相互作用时保持恒定,通过测定被研究气体原子与惰性气体 Ar 发射光谱强度比值得到被研究气体原子的数密度,即 $C_o/C_{Ar} = K I_o/I_{Ar}$, C_x 、 I_x 分别为组分 x 的原子数密度和光谱发射强度, K 是一个与等离子体参数无关的常数。光能强度对比测定法应用的条件是测量的两条谱线有基本相同的激发阈能,本实验中选取了原子氧的 844.6nm 和 Ar 的 842.4nm 谱线。实验气体是在纯 O_2 中掺混了 6% 的 Ar。

1.3 表面催化复合系数的确定

在原子的平均自由程与气流直径相比很小时,原子浓度的演化由反应扩散方程描述。在本实验条件下,原子的径向浓度梯度与轴向相比可以忽略,反应扩散方程为:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} + \text{div} C_o \cdot U_x + \omega = 0$$

C_o 为氧原子浓度, U_x 是轴向扩散的质量速度, ω 是表面复合导致的浓度变化量。

边界条件: $C_o(x)|_{x=0} = C_o$, C_o 为氧原子来流浓度。

在材料表面 ($x=L$):

$$-D_o \cdot \frac{\partial C_o}{\partial x} \Big|_{x=L} - C_o(x=L) \cdot \frac{\gamma V^*}{4} = 0$$

V^* 为氧原子均方根速度; D_o 为氧原子扩散系数,由 Chapman-Enskog 公式确定; γ 为表面催化复合系数。

稳态条件下,反应扩散方程有解

$$C_o(x) = \frac{-\gamma \cdot V^* \cdot C_o}{4D_o(1 + \frac{\gamma \cdot V^* \cdot L}{4D_o})} \cdot x + C_o$$

在实验材料表面 ($x=L$):

$$C_o(x=L) = \frac{C_o}{1 + \frac{\gamma \cdot V^* \cdot L}{4D_o}}$$

因此,氧原子复合系数

$$\gamma = \left(\frac{C_o}{C_o(x=L)} - 1 \right) \frac{4D_o}{V^*L}$$

考虑浓度边界层内的温度梯度,由光谱强度表示浓度比为

$$\frac{C_o(x=L)}{C_o} = \frac{\frac{I_o}{I_{Ar}} \Big|_{x=L} T_s}{\frac{I_o}{I_{Ar}} \Big|_{x=0} T_g}$$

其中 T_s 、 T_g 分别为材料表面和来流气流温度。

在本实验条件下,气体流量为 1ml/sec,可以认为气流与材料表面基本达到热平衡有相同的温度,因此

$$\gamma = \left(\frac{\frac{I_o}{I_{Ar}} \Big|_{x=0}}{\frac{I_o}{I_{Ar}} \Big|_{x=L}} - 1 \right) \frac{4D_o}{V^*L}$$

所以只要测定了材料表面原子相对发射强度分布,可以推出材料表面催化复合系数 γ 。

1.4 等离子体来流参数对原子光谱测量的影响

为了提高实验观测的准确度,采用在真空低压 (180–250Pa) 条件下实验,此时氧原子平均自由程约为 0.04cm,远小于气流直径 5cm (流动反应管直径)。

在 180Pa 的实验气流条件和不放置防热材料的空流场中,考察了微波输出功率、流动反应管气体流量和测量观察位置对发射光谱测量的影响,见图 3、图 4 和图 5。

图 3 显示微波功率对发射光谱测量有轻微影响,需要在光谱测量时固定微波功率。图 4 显示了气体流量的影响,随着流量增加氧原子相对发射强度减小,这是由于在等离子体放电区驻留时间减小所致。图 5 显示,改变测量窗口中测量观察位置,氧原子相对发射强度基本恒,表明是一均匀来流。

本实验在低密度条件下进行 (压力 180–250Pa),获得的表面催化复合系数是否适用于高密度条件,涉及催化复合系数与压力的关系。催化机理模型研究指出存在两种催化机理:

Eley-Rideal(E-R)机制和 Langmuir-Hinshelwood(L-H)机制。E-R 机制要求参与复合的一个原子首先吸附在材料表面, 另外一个原子从气相与之碰撞并发生复合。L-H 机制要求参与复合的两个原子均要首先吸附在材料表面再复合。E-R 机制催化复合系数不依赖于压力, L-H 机制的复合则与压力有关。在高温条件下, 由于原子容易从材料表面脱附, 原子复合过程是主要按照 E-R 机制进行的, 即不依赖于压力^[16]。

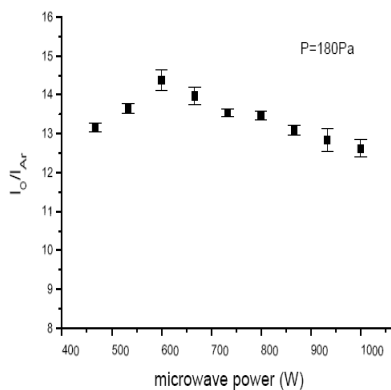


图3 微波输出功率的影响

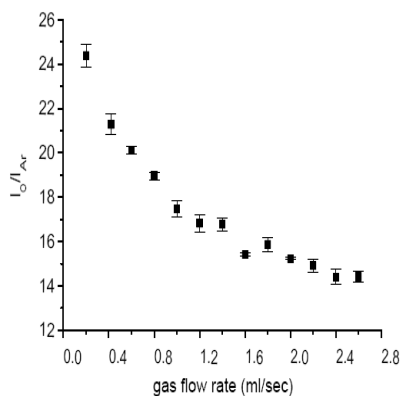


图4 气体流量的影响

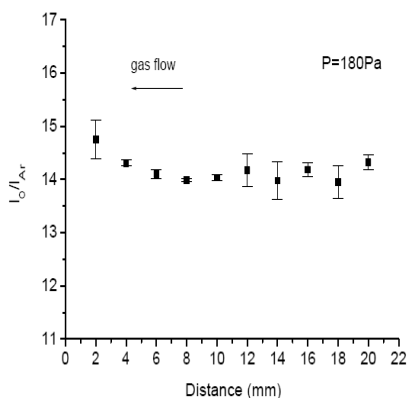


图5 测量观察位置的影响

2 材料对氧原子复合催化系数

首先, 不用激光器辅助加热, 只在微波等离子体来流的温度下进行测量。在选定的实验条件下, 采用光能强度对比法分别对耐热材料表面氧原子浓度轴向分布进行测量。为了对比同时也对石英和金属 Pt 进行了实验测定。然后, 增加 CO_2 激光器辐照辅助加热, 以改变材料表面温度。采用 20W、30W、60W 功率的 CO_2 激光器辐照材料表面, 由红外测温仪测定表面温度。这里介绍对 SiO_2 和金属 Pt 的实验结果。

图 6 是在 SiO_2 和金属 Pt 材料表面氧原子相对浓度 (相对于当地 Ar) 随材料表面距离变化的测量结果, 图中清楚地显示了材料表面轴向的氧原子浓度梯度。

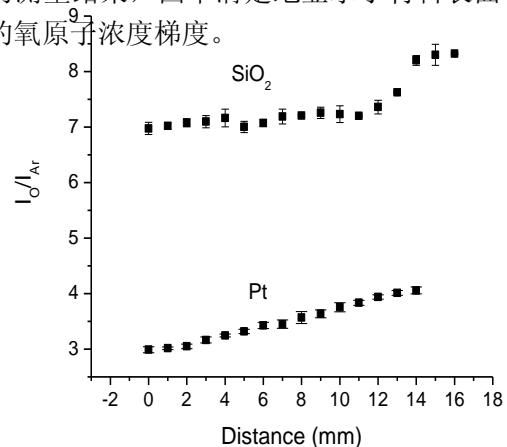


图6 石英和 Pt 材料表面氧原子相对浓度轴向分布 (T=623K, P=180Pa)

与耐热材料相比, 石英催化复合系数最小, Pt 最大。对石英, $T=623K$, 氧原子复合系数 $\gamma_O=0.00134$; $T=810K$, $\gamma_O=0.00448$; $T=930K$, $\gamma_O=0.00699$ 。对金属 Pt, $T=623K$, $\gamma_O=0.00746$ 。

为了验证本文实验装置和测量方法的可靠性, 选取了文献中易于获得的在石英材料表面氧原子催化复合系数, 与本文实验结果进行比较, 显示在图 7 中。其中 Balat-Pichelin^[15]采用了与本实验相同的光谱测量方法和相同的实验条件, 其它均为热流测量方法的结果^[4-7]。图中直线为 Balat-Pichelin 实验结果的拟合曲线。本实验的结果与 Balat-Pichelin 的拟合公式非常一

致，表明本实验结果的可靠性。

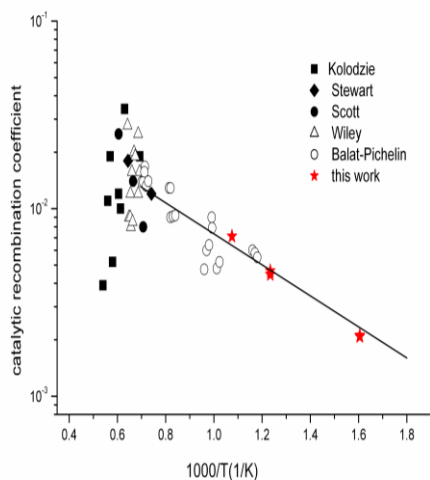


图7 石英催化复合系数比较

3 结论

在建立的微波等离子体流动反应管上，研究离解空气的主要成分氧原子在材料表面的催化复合过程，利用原子发射光谱测量材料表面原子氧浓度的空间分布，由反应扩散方程获得材料表面催化复合系数。这是一种不同于传统热流率测定的非接触式研究方法，可以在我国航天领域耐热材料催化特性研究中得到进一步应用。实验获得的耐热材料高温催化复合系数为我国高超飞行器热环境分析提供了重要数据。实验中获得的材料表面原子浓度分布，同时可以为耐热材料传热、烧蚀模型的建立提供实验数据，以验证模型的合理性。

参考文献

1 卞荫贵, 徐立功. 气动热力学, 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1997

- 2 Anderson J.D. Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics, McGraw-Hill Co, 1989
- 3 Anderson L.A. Effect of surface catalytic activity on stagnation heat-transfer rates, AIAA J., 11 (1973) 649-656
- 4 Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen recombination on high temperature reusable surface insulation and the analysis of its effects on surface catalysis, AIAA 87-1637, 1987.
- 5 Stewart D.A., Rakich J.V., Lanfranco M.J. Catalytic surfaces effects on space shuttle thermal protection system during Earth entry of flights STS-2 through STS-5, NASA CP- 2283, Part 2 (1983) 827-845.
- 6 Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high-temperature reusable surface insulation, in: A.L. Crosbie(Ed.), Aerothermodynamics and Planetary Entry, in: Progr. Astronautics Aeronautics, vol. 77, AIAA, New York, 1981, pp. 192-212.
- 7 Willey R.J. Comparison of kinetics models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation, J. Thermophys. Heat Transfer 7 (1993) 55-62.
- 8 刘伟雄, 贺伟, 曾来荣., 激波管驻点传热试验研究, 第七届全国激波管会议论文集, p.216, 1998.8, 北京平谷
- 9 林烈, 吴彬, 吴承康. 高温气流中材料表面催化特性研究, 空气动力学学报 19 (2001) 407-413
- 10 王苏, 崔季平, 范秉诚, 何宇中. 离解气体驻点表面催化复合的激波管实验研究, 第 12 届全国高超声速气动(热)学术交流会议论文集, p.374, 2003.9, 吉林
- 11 Kim Y.C., Boudart M. Recombination of O, N and H atoms on silica: kinetics and mechanism, Langmuir 7 (1991) 2999-3005.
- 12 Marschall J. Experimental determination of oxygen and nitrogen recombination coefficients at elevated temperature using laser-induced fluorescence, AIAA 97-3879, 1997.
- 13 Pallix J.B., Copeland R.A. Measurement of catalytic recombination coefficients on quartz using laser-induced fluorescence, J. Thermophys. Heat Transfer 10(1996) 224-233.
- 14 Balat M., Czerniak M., Badie J.M. Thermal and chemical approaches for oxygen catalytic recombination evaluation on ceramic materials at high temperature, Appl. Surf. Sci. 120 (1997) 225-238.
- 15 Balat-Pichelin M., Badie J.M., Berjoan R., Boubert P. Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under Earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy, Chem. Phys. 291 (2003)181-194.
- 16 Bedra L., Balat-Pichelin M.J.H. Comparative modeling study and experimental results of atomic oxygen recombination on silica-based surfaces at high temperature, Aerospace Sci. and Tech. 9 (2005) 318-328

Catalytic recombination characteristics of atomic oxygen on material surfaces by optical emission spectroscopy

Wang Su, Yu Xilong, Lin Xin, Hu Honghao, Liang Jinhui

State Key Laboratory of High Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, CAS, Beijing 100190, China

Abstract Catalytic recombination of atomic oxygen, the main species of air ionization, on heat shield material surfaces was studied in a microwave plasma flow reactor, developed to measure the atomic oxygen concentration profiles above material sample by optical emission spectroscopy. The catalytic recombination coefficients on material surfaces were deduced by the diffusion equation. This procedure is a non-contact measurement, different from the traditional heat flux measurement to determine catalytic recombination coefficients. The catalytic recombination coefficients for the heat shield materials at high temperature obtained in the present experiment are very important parameters for thermal shield design of space vehicles.

Keywords catalytic recombination coefficient, atomic oxygen, optical emission spectroscopy, microwave plasma