

典型碳基材料高温界面光谱演化特性实验研究

方思晗^{1,2}, 林 鑫^{1*}, 杨俊娜^{1,2}, 曾 徽³, 欧东斌³, 李 飞¹, 余西龙^{1,2}

(1. 中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049; 3. 中国航天空气动力技术
研究院电弧等离子应用装备北京市重点实验室, 北京 100074)

摘 要: 高焓非平衡环境下防热材料表面特性的科学测试与评价是准确预测飞行器热载荷、热防护材料选择与结构设计的关键。材料表面离解原子数密度与物理化学进程密切相关, 由于在高焓非平衡流场中实现防热材料表面原子数密度定量测量难度极大, 且有效测量手段异常匮乏, 高焓非平衡流场与防热材料特性耦合作用机制仍缺乏清晰认知。为深入探究防热材料表面气-固耦合作用机制, 本研究基于发射/吸收光谱融合测量方法, 并利用大功率高频感应风洞提供高焓等离子体流场环境, 针对典型碳基复合材料开展实验验证。碳基复合材料加热时间为92 s, 气流焓值为20 MJ/kg, 驻点压力为1.8 kPa。实验获得的光谱结果与宏观规律具有一致性, 表明本研究提出的辐射/吸收融合光谱诊断方法具有应用于防热材料与高焓非平衡流高温界面耦合效应研究的潜力。

关键词: 高焓非平衡流; 气-固耦合效应; 电感耦合等离子体风洞; 碳基复合材料; 激光吸收光谱; 发射光谱

中图分类号: V25 文献标识码: A 文章编号: 2097-0714(2023)01-0159-11

DOI: 10.16338/j.issn.2097-0714.20220188

Experimental investigations of spectroscopic characteristics in high temperature interface on carbon-based composite materials

Fang Sihan^{1,2}, Lin Xin^{1*}, Yang Junna^{1,2}, Zeng Hui³, Ou Dongbin³, Li Fei¹, Yu Xilong^{1,2}

(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 Chinese Academy of

Sciences, Beijing 100049, China; 3. China Academy of Aerospace Aerodynamics, Beijing

Key Laboratory of Arc Plasma Application Equipment, Beijing 100074, China)

Abstract: Precise prediction of aerothermal loads and precise design of thermal protection systems are

收稿日期: 2022-11-30; 修回日期: 2023-02-06

基金项目: 国家自然科学基金(92271117; 11802315; 11927803; 11872368; 12072355); 广东省重点领域研发计划(2021B0909060004); 中国科学院青年创新促进会(2022018)

作者简介: 方思晗, 博士研究生, 主要研究方向为基于光谱诊断的防热材料高温界面耦合机制研究。

通讯作者: 林鑫, 高级工程师, 主要研究方向为高焓非平衡流动、激光光谱学测量技术和先进固液动力等。

引用格式: 方思晗, 林鑫, 杨俊娜, 等. 典型碳基材料高温界面光谱演化特性实验研究[J]. 空天技术, 2023(1): 159-169. (Fang Sihan, Lin Xin, Yang Junna, et al. Experimental investigations of spectroscopic characteristics in high temperature interface on carbon-based composite materials[J]. Aerospace Technology, 2023(1): 159-169.)

significantly limited by the unclear interactions between the thermal protection system surface and the surrounding high enthalpy gas. Atomic number density is an important parameter because it is closely related to reaction processes. However, due to limited diagnostic methods, it is hard to quantify atomic number density in the high enthalpy flow. To address this, an optical diagnostic method based on optical emission spectroscopy (OES) and laser absorption spectroscopy (LAS) is proposed to investigate coupling mechanisms of gas-surface interactions. Experiments are conducted on a high power inductively coupled plasma wind tunnel. C/C composite material is heated for 92 s with the enthalpy of 20 MJ/kg and the stagnation pressure of 1.8 kPa. The self-consistent results show that it has the ability to diagnose the gas-surface interactions between high enthalpy plasma and thermal protection materials.

Key words: high-enthalpy non-equilibrium flow; gas-surface interactions; inductively coupled plasma wind tunnel; carbon-based composite material; laser absorption spectroscopy; optical emission spectroscopy

1 引言

高超声速飞行器可以实现空天往返、全球及时到达的飞行目标,近年来已成为国际上关注的空天技术焦点之一。为保证飞行安全和落点准确,气动热防护系统不仅承受严峻的气动热加载,还需保持合理的气动外形,隔热材料的表面特性直接影响飞行器的有效载荷和飞行能力^[1-2]。

当飞行器在临近空间进行高超声速飞行时,高速来流因激波层的强烈压缩和黏性滞止作用而急剧升温,气体内部发生分子振动激发、离解,甚至电离等物理化学过程^[2, 4],离解原子到达材料表面之前来不及完全弛豫,隔热材料表面绕流处于严重的热化学非平衡状态^[4-6]。在该“高温真实气体效应”作用下,飞行器表面不仅承受严重的气动加热,而且边界层内高焓非平衡流场与飞行器热防护系统间存在着表面反应(催化、氧化烧蚀等)-扩散-传热等多物理机制的耦合作用,严重影响机体表面的气动热环境。高焓非平衡流场环境下,该种深度耦合机制对材料特性及流场参数的评价方法提出更高的要求。目前,由于对气-固耦合机理认知不清,热防护系统设计仍存在较高冗余度。

碳基复合材料属于烧蚀型隔热材料,表面物理-化学反应类型复杂,包括材料软化、蒸发、升华、催化复合、氧化烧蚀等^[4, 5, 7-11]。催化效应主要表现为离解原子扩散并吸附于材料表面,与其

它离解原子发生催化复合反应并释放大量反应热,反应产物脱离材料表面并扩散至气相(图1)。在整个过程中,隔热材料扮演催化剂的角色,材料表面离解原子发生催化复合反应的速率称为催化特性,隔热材料的催化特性直接影响飞行器表面的气动加热。若材料表现为弱催化特性,大量离解原子来不及完成复合反应就流向下游,缓解了飞行器表面的气动热载荷;若材料表现为强催化特性,扩散到材料表面的离解原子立即参与复合反应,释放催化反应热。材料表面原子数密度及其分布是催化效应研究的关键参数^[12]。氧化烧蚀反应是碳基复合材料表面另一重要的化学反应类型,辨析碳基复合材料表面化学反应进程及竞争机制是实现气动热载荷精准预测的关键。高温气体辐射特性蕴含丰富的化学反应流场信息,具有从分子、原子层面辨析高焓非平衡流场内的化学反应路径的优势^[13]。因此,在高焓非平衡环境下,精确量化材料表面原子数密度并解析边界层内高温气流辐射光谱特性,是深入微观原子尺度开展高焓非平衡流场与材料表面耦合机制研究的关键^[10],对飞行器热载荷准确预测、热防护系统精细化设计具有重要意义。

目前,国内外对于高焓非平衡流场与隔热材料表面耦合作用机制的研究主要分为实验研究和模拟研究。

其中,实验研究主要为热流法和浓度测量法。热流法多用于高焓地面风洞流场环境下隔热材料

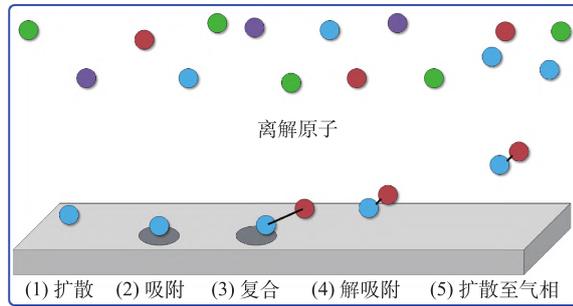


图 1 催化复合效应主要步骤

Fig. 1 Important processes in catalytic recombination effects

表面催化效应的研究。该方法通过测量高焓流场环境下待测材料驻点热流、表面温度的变化,结合参考材料的表面热流率或者迭代程序,根据Fay和Goulard理论公式计算出待测材料的催化复合系数^[9, 13-14]。热流法测量的驻点压力、材料表面温度等宏观参数难以辨析材料表面物理化学反应路径以及各流场参数的影响权重,并且催化复合系数的测量精度严重依赖于参考材料催化复合系数的设定。此外,热流法的时间、空间分辨率较低,难以捕获耐热材料表面物理化学反应进程的有效信息。浓度测量法多用于低密度、低焓等离子体平台的测量,主要分为光能强度对比法^[15]和激光诱导荧光法^[5]。基于材料表面质量守恒定律,两种方法均可以基于光强信号表征材料表面相对原子浓度的轴向分布信息,但由于难以准确定量测量反应流场中电子密度、荧光寿命、光束直径、探测效率等物理量,目标原子数密度及其轴向分布仍难以定量测量。此外,激光诱导荧光法需要大功率激光光源以及复杂的光学系统,其有效光强信号易受到碰撞淬灭的影响。基于以上限制因素,光能强度对比法和激光诱导荧光法难以直接应用于高频感应风洞、电弧风洞等高焓实验设备。

对于高超声速流动中的热化非平衡效应的建模已发展了较多模型,其中影响最广的当属多温度模型。多温度模型在分子能量可分为平动、转动、振动和电子内能模式的基础上,假设这些内能模式可以通过各自不同的温度来描述并且能级服从这个温度的玻尔兹曼分布。多温模型最早是Appleton和Bray提出的,他们用重粒子温度和电子温度对电离气体进行建模^[16]。此后, Park将多

温模型简化为双温度模型,即假设气体的平动能和转动能处于同一温度下的玻尔兹曼分布,而振动能和电子能处于另一温度下的玻尔兹曼分布。双温模型因其物理清晰、求解方便的优势在工程应用中被广泛使用。但在高温流动中,多量子跃迁过程非常重要,基于双温模型的建模无法准确预测相关气动热响应^[17]。除此之外,化学反应模型也相当重要,目前的研究仍然基于早期有限实验数据中总结出的十一组分化学反应模型,其中速率常数的半经验公式仍然存在一定误差,不具有普适性。另外,高焓非平衡流场气-固耦合效应中存在微观反应-宏观流动的物理现象,这对实现全尺寸多物理场耦合效应的高效模拟提出了巨大的挑战。

综上,目前耐热材料表面高温界面气固耦合效应研究的关键问题在于材料表面微观原子数密度的准确定量。为了更全面、更深入地探究耐热材料表面的物理化学过程,本研究提出一种基于发射光谱(OES)和激光吸收光谱(LAS)深度融合、优势互补的诊断方法,并于高功率等离子体风洞上开展实验验证,针对典型碳基复合材料开展目标原子数密度及其轴向分布的在线定量测量以及重要反应产物的同步动态测量。

2 激光吸收光谱

2.1 基本原理

LAS测量技术利用待测气体组分对激光的吸收作用来量化其温度和组分分压,通过测量辐射光强和透射光强得到特定波长处的光强衰减信息,而光强衰减信息由待测气体温度和组分分压决定。当一束波长为 ν 的激光穿过待测气体流场,其辐射光强与透射光强遵循Beer-Lambert定律,在均匀流场中表示为^[18]

$$\left(I_t / I_0 \right)_\nu = \exp(-k_\nu \cdot L) \quad (1)$$

式中, $I_t(\nu)$ 和 $I_0(\nu)$ 分别为透射光强和辐射光强; L 为吸收光程; k_ν 为吸收系数,其表达式如下:

$$k_\nu = S_\nu n_l \varphi_\nu \quad (2)$$

式中, n_l 为低能级原子数密度; φ_ν 为线型函数; S_ν 为线强度,其表达式如下:

$$S_{lu} = \left(\frac{\lambda_0}{8\pi c} \right) A_{ul} \frac{g_u}{g_l} \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_0 k_B T_{ex}} \right) \right] \quad (3)$$

式中, λ_0 为中心波长; c 为光速; A_{ul} 为爱因斯坦辐射系数; g_u 、 g_l 分别为上、下能级简并度; h 为普朗克常数; k_B 为玻尔兹曼常数; T_{ex} 为电子激发温度。

对于本研究选用的 O 原子 777.19 nm 吸收线, 在对应实验工况下上式可简化为^[19]

$$S_{lu} = \left(\frac{\lambda_0}{8\pi c} \right) A_{ul} \frac{g_u}{g_l} \quad (4)$$

基于吸收线型的归一化特性

$$\int \phi_v dv \equiv 1 \quad (5)$$

低能级原子数密度 n_l 可以由下式获得

$$n_l = \frac{\int k_v dv}{\lambda_0^2 (g_u/g_l) (A_{ul}/8\pi)} \quad (6)$$

在本实验环境中, 多普勒展宽 Δv_D 为主要展宽机制, O 原子的平动温度 T_r 可由下式获得^[20]

$$\Delta v_D = 7.1623 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{T_r/M} \quad (7)$$

式中, M 为待测原子相对原子质量。

通常来讲, 吸收线型轮廓的展宽机制主要包括多普勒展宽、压力展宽和 Stark 展宽。在本研究涉及的实验工况下 (压强 1 kPa、温度 5000 K), 压力展宽比多普勒展宽小两个数量级, 因此压力展宽对吸收线型的影响可以忽略。Stark 展宽来自于带电粒子间的库仑力作用, 与电子数密度成正比

$$\Delta \lambda_{\text{Stark}} = 2 \times [1 + 1.75 \times 10^{-4} n_e^{1/4} \alpha \times (1 - 0.068 n_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \times 10^{-16} \omega n_e \quad (8)$$

图 2 为电子温度为 10000 K 时, O 原子 777.19 nm 吸收线的 Stark 展宽随电子数密度在 10^5 – 10^{13} cm^{-3} 范围内的变化趋势。在本实验工况下, 多普勒展宽的估计值为 5 GHz, 因此在本研究中, 其它展宽机制的吸收线轮廓仅考虑多普勒展宽^[21]。

2.2 吸收线选择

利用 CEA (Chemical Equilibrium with Applications) 计算程序, 获得了 4000~9000 K 离解空气的组分占比情况, 如图 3 所示。O 原子具有较高的占

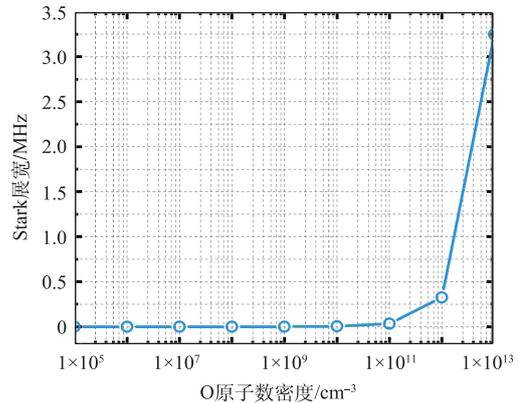


图 2 Stark 展宽随电子数密度的变化趋势 (电子温度 10000 K)

Fig. 2 Stark broadening variations with electron density at $T_e=10000$ K

比。考虑到 O 原子的化学反应活性较强, 对气动加热及材料表面特性具有显著影响, 将 O 原子作为光谱诊断的关键组分。

图 4 为 O 原子简化能级图, 本文最终选用 777.19 nm 吸收线针对 O 原子开展测量, 主要原因如下: (1) 不同于基态跃迁, O 原子电子激发态跃迁对应谱线处于可见光-近红外光谱区域 (777.19 nm), 商业化半导体激光器可实现对该波段激光的输出; (2) 777.19 nm 吸收线的温度灵敏度较高, 且孤立于等离子体中其它组分的吸收线^[18]; (3) 虽然 777.19 nm 吸收线的上能级 (5P1; 2; 3) 为简并能级, 但其间的能级差足以分辨三线态中的单条吸收线; (4) 虽然亚稳态与基态原子数密度有所不同, 但亚稳态 O 原子的结果仍然能够反映流场中的重要物理化学过程, 若结合玻尔兹曼分布, 最终可以获得总原子数密度。O 原子 777.19 nm 吸收线的相关参数列于表 1 中。

3 实验系统

本实验在一高功率高频感应风洞上进行, 实验系统示意图如图 5 所示。该系统主要分为高频感应风洞、融合激光吸收光谱 (LAS) 与发射光谱 (OES) 诊断系统及常规测量系统三部分。典型实验条件为: 高频感应风洞加热器功率为 760 kW, 实验气体为空气, 进气量为 12.84 g/s, 模型加热

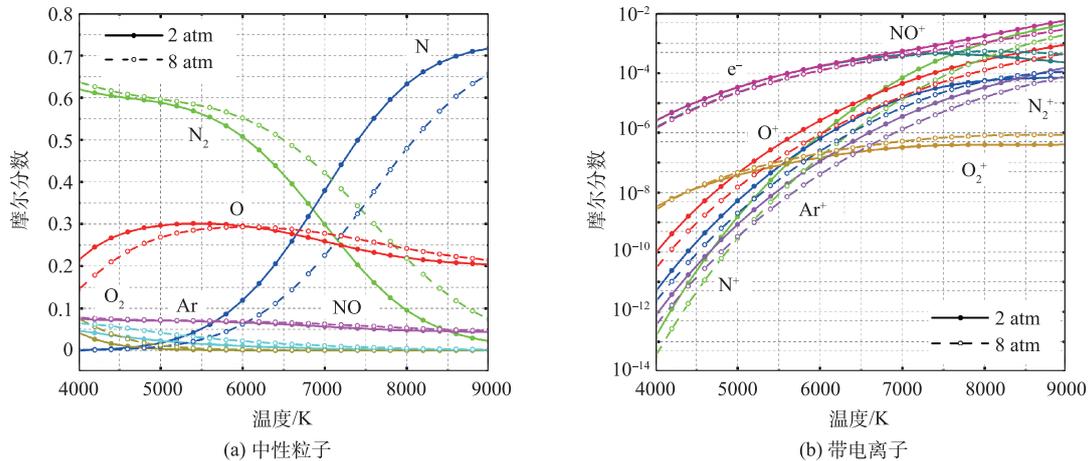


图 3 CEA 计算结果:2 atm 和 8 atm 下离解空气组分占比随温度的变化趋势

Fig. 3 CEA results: Mole fractions of neutral and charged species in the range of 4000~9000 K in dry air at 2 atm and 8 atm

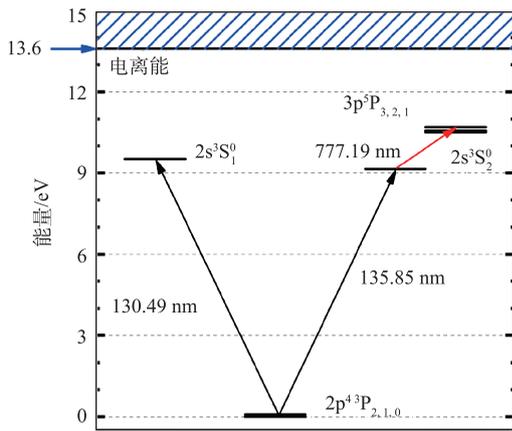


图 4 O 原子简化能级

Fig. 4 Simplified energy diagram of atomic oxygen

表 1 O 原子 777.19 nm 吸收线参数

Table 1 Transition parameters of atomic oxygen at 777.19 nm

跃迁	λ_0/nm	E_l/eV	E_u/eV	g_l	g_u	$A_{ul}/10^7 \text{ s}^{-1}$
A5	777.19	9.146	10.741	5	7	3.69

时间为 92 s, 材料模型位于离喷管出口 140 mm 轴线位置。TDLAS 诊断系统选用一台分布式布拉格反射式激光器 (Photodigm) 作为激光光源, 该激光器输出功率稳定在 10 mW 附近, 带宽小于 1 MHz。信号发生器输出扫描频率为 500 Hz 锯齿波信号, 使单个扫描周期覆盖 O 原子 777.19 nm 吸收线。输出的激光经分束器分成两路, 其中一路光束通过 Fabry-Perot 干涉仪 (Thorlabs, Model: SA200-6A-1, 自由光谱区为 1.5 GHz) 实时标定激光波长, 实现平动温度和原子数密度的定量测

量; 另一路经激光整形系统后紧贴待测模型端面穿过流场, 依次经过窄带滤波片、聚焦透镜后由光电探测器 (Thorlabs, PDA36A2) 接收后转化为电信号。OES 诊断系统由长焦镜头 (焦距为 1.5 m, Gigahertz-Optik, LDM-9811)、多模光纤、光谱仪 (QE 和 Avantes 光谱仪同时采集) 组成, 辐射信号由镜头接收经多模光纤传输至光谱仪进行采集, 利用标准石英卤素钨灯 (Model 63945, Oriel Instruments, Stratford, CT) 校准光谱强度分布。常规测量系统由红外高温计 (Fluke Process Instruments, E1MH-F0-L-0-0)、测压探头、测热探头组成。

图 6 和图 7 分别为模型安装位置及光谱测量位置现场图。高焓非平衡离解气体由右侧喷管喷出, 如箭头所示流经模型表面后由左侧真空段收集。吸收光谱系统输出片光的一端紧贴模型表面, 另一端位于距离模型表面 10 mm 处的轴心流场, 这里选取距离表面 0 mm 的数据展开分析, 记为 $x=0 \text{ mm}$ 。

4 结果及讨论

4.1 视频截图及表面温度

图 8 和图 9 分别是实验录像截图及材料表面温度时序图。随着加热时间的增加, 碳基复合材料表面辐射强度逐渐增大, 加热 60 s 时, 表面发光呈亮橙色; 发光位置由材料表面逐渐轴向深入材

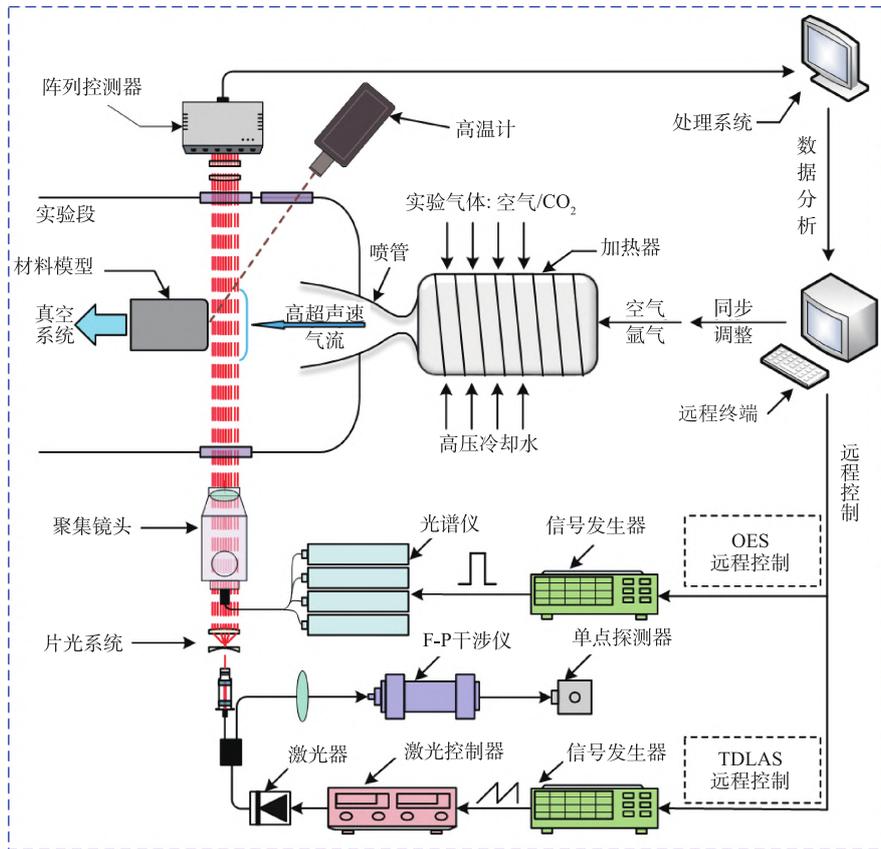


图 5 融合发射光谱(OES)与吸收光谱(LAS)诊断方法实验系统图

Fig. 5 Schematic diagram of experimental system based on OES/LAS method



图 6 实验模型安装位置

Fig. 6 Image of installation position of the tested material

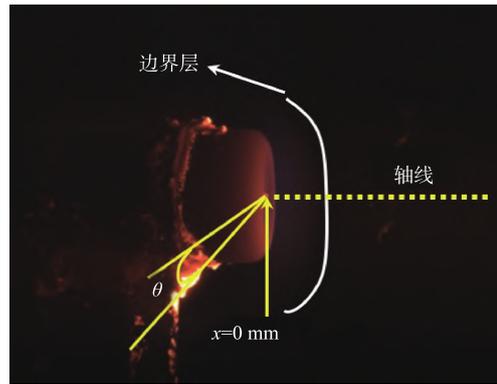


图 7 光谱诊断系统测量位置

Fig. 7 Detected position of OES system and LAS system

料内部，加热 60 s 时，发光轴向深度达到材料模型厚度的一半。模型进入流场瞬间，表面温度陡升至 1250 K；在 0~20 s 加热时间内，表面温度上升幅度较小；20~40 s 内，表面温度快速上升，表明这一加热时间段内材料表面发生较多释热反应；40~60 s 时间段表面温度上升速率显著减缓，材料表面化学反应整体释热量减少；加热时间达到 60 s 后，表面温度开始逐渐趋于稳定，稳定段碳

基材料表面温度最终达到 2050 K。

4.2 发射光谱

图 10 (a) 中碳基复合材料模型表面存在较强的 CN 谱，O 原子 777. 19 nm 谱线强度与背景辐射强度相当。CN 自由基是一种重要化学反应产物，其 C 原子来源于碳基复合材料，N 原子来源于高焓

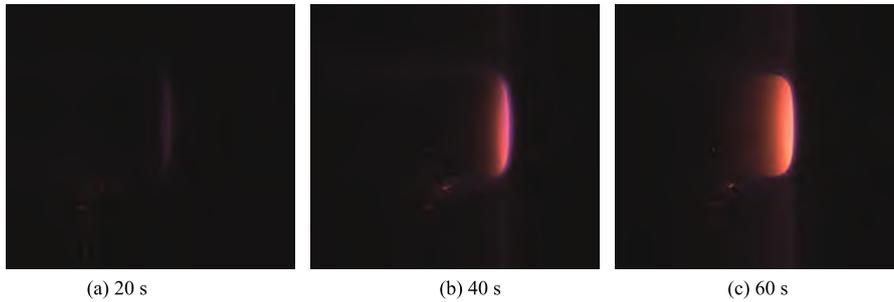


图 8 实验录像截图

Fig. 8 Snapshots from the video

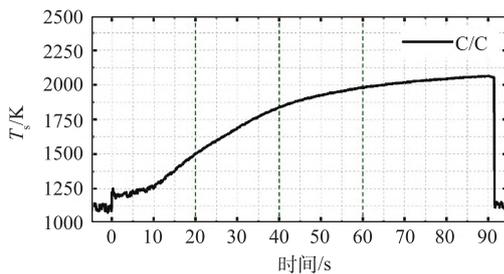


图 9 材料表面温度时序图

Fig. 9 Time variations of surface temperature

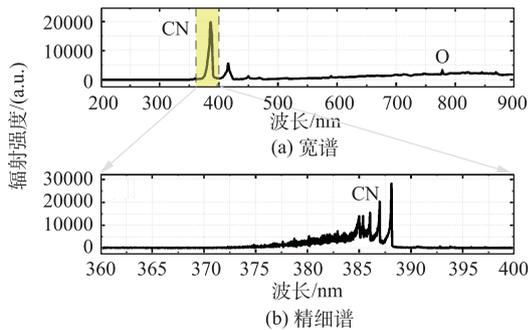


图 10 碳基复合材料表面辐射光谱

Fig. 10 Emission spectra in arbitrary units

离解气流, CN 自由基的出现标志着该材料与高温离解气流间发生了相互作用。图 10 (b) 为 360~400 nm 范围内 CN 自由基的精细谱, 可以看到清晰的振动谱带。图 11 和图 12 分别为 O 原子和 CN 自由基辐射积分强度的时序图。在 0~20 s, O 原子辐射强度大幅下降, CN 辐射强度仅有小幅上升, 表明碳基材料表面 C 原子与离解气体中的 O 原子化学反应活性更高, 而与离解气流中的 N 原子的结合较少。此外, 由于此阶段材料表面温度尚未达到较高值, 碳基材料表面还存在 O 原子的催化复合反应; 20~40 s 内, 该阶段材料表面温度逐渐上

升, 各化学反应类型的反应活性逐渐被激活, 碳基材料的氧化、氮化以及 O 原子的催化复合反应相互竞争。此阶段 O 原子辐射强度小幅上升, CN 强度上升趋势逐步减缓, 达到短暂稳定, 表明此阶段碳基材料的耗氧量逐渐减少, 随表面温度的升高, 碳基材料的氮化反应逐渐占据优势; 加热 40 s 后, O 原子辐射强度逐渐稳定并在 80 s 开始逐渐下降, 直至模型撤离风洞; CN 自由基在 40~60 s 内辐射强度迅速上升, 并于 60 s 时达到辐射强度峰值, 材料表面以氮化反应为主; 60 s 后 CN 辐射强度逐渐下降, 直到模型撤离风洞。此阶段材料表面温度达到 2000 K 的高温, 材料表面的 O 原子催化复合反应活性减弱, 材料表面发生微量退移 (具体分析见 4.3 节), 测量位置点逐渐远离材料表面, 化学反应强度低于材料高温界面, CN 辐射强度显著降低。

上述辐射强度变化曲线具有高动态特性, 蕴含了丰富的化学反应信息, 揭示了碳基材料高温

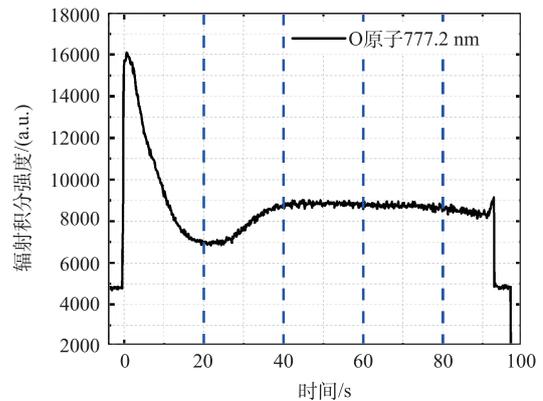


图 11 O 原子(777.19 nm)辐射积分强度时序图

Fig. 11 Dynamic integrated emission intensity of atomic oxygen at 777.19 nm

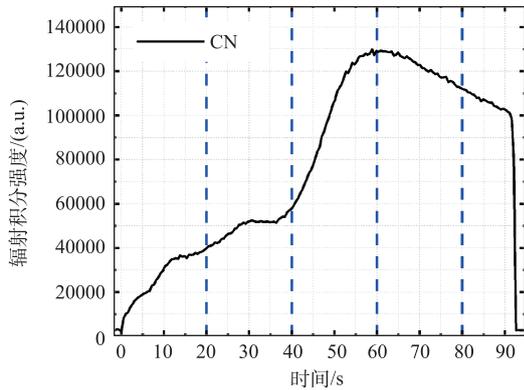


图 12 CN 自由基辐射积分强度时序图

Fig. 12 Dynamic integrated emission intensity of CN (violet system)

界面处在不同加热时段的化学反应竞争及演变趋势，其中材料表面温度是影响材料表面化学反应进程及路径的重要参数。

4.3 吸收光谱

图 13 为吸收光谱原始光强时序图。根据 LAS 的原始光强变化时序，可以明确材料表面的轴向尺寸变化。0 时刻，碳基复合材料模型进入流场，由于 LAS 探测点紧贴材料表面， $x=0$ mm 位置以材料表面遮挡住一半的激光光斑时为基准，因此在 0 时刻，光强出现突变值。模型进入流场后，光强逐渐减小，入射光斑逐渐被模型表面遮挡住更多的面积，表明材料表面有微量膨胀；在加热达到 30 s 后，光强逐渐上升，入射光斑被模型表面遮挡的面积逐渐减小，表明材料表面有微量退移；

加热时间达到 92 s 时，模型被撤离等离子体流场，突增后的光强与模型测量前的光强差值小于模型进入流场时刻的差值，表明在经过 92 s 的高焓气流吹扫后，碳基材料表面发生了亚毫米级的退移。图 14 为典型吸收峰信号及线型拟合结果，由图 14 (a) 可见吸收峰轮廓明显，测量信噪比较高，图 14 (b) 中高斯线型拟合误差均在 2% 以内，由此计算得到原子数密度的相对不确定度在 0.3% 左右；吸收谱线展宽的拟合误差在 $1e^{-4}$ nm 量级，由此计算得到的平动温度相对不确定度约为 30% (平动温度在 4500 K 时)。

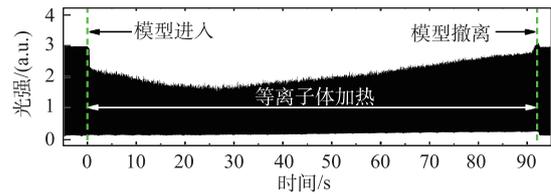
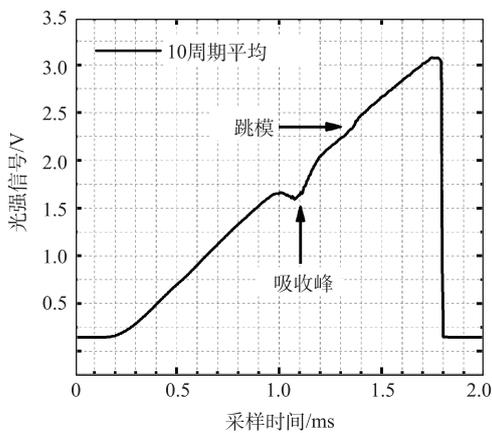


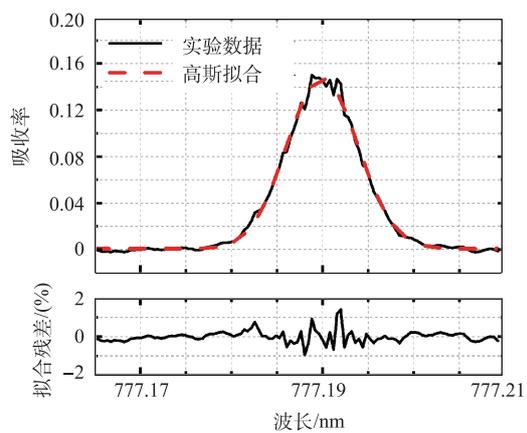
图 13 LAS 原始光强时序图

Fig. 13 LAS raw data trace covering the whole experiment process

图 15 为 C/C 复合材料模型表面 O 原子平动温度和数密度时序图。0~20 s 内，由于材料表面受热膨胀，LAS 探测点位置向材料表面偏移，O 原子平动温度小幅下降，30~60 s 时间段内，随着材料表面氧化、氮化及 O 原子催化复合反应的进行，表面释热量增加，O 原子平动温度逐渐上升；60 s 时，材料表面发生显著退移，LAS 探测点远离材



(a) 典型吸收峰轮廓图



(b) 线型拟合结果(上)和拟合残差结果(下)

图 14 典型吸收峰信号及线型拟合结果

Fig. 14 Typical absorption peak signals and linear fitting results

料表面, O 原子平动温度逐渐上升, 直至材料撤离等离子体流场。

O 原子数密度的时序变化与 O 原子辐射光强时序变化有一致的趋势。0~20 s 内, 材料表面温度

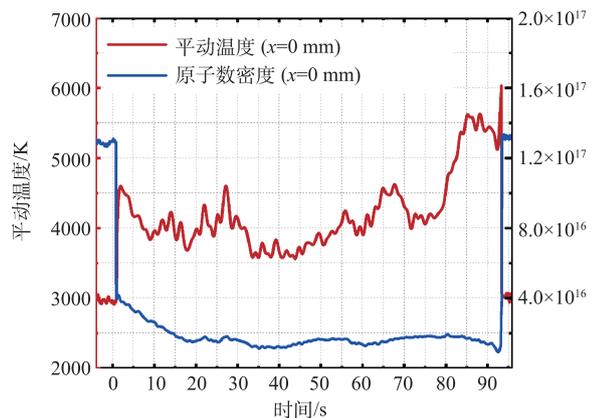


图 15 C/C 复合材料模型表面 O 原子(777. 19 nm)平动温度和数密度时序图

Fig. 15 Temporally resolved LAS results adjacent to the surface for the C/C composite material (catomic oxygen at 777. 19 nm).

上升缓慢, 最高温度接近 1500 K, 此时碳基材料表面化学反应以材料氧化反应和 O 原子的催化复合反应为主, 此温度区间内氧化反应的反应速率随表面温度上升而加快, 催化反应速率随表面温度上升而小幅减弱, 因此在 0~20 s 阶段, 氧原子下降速率较为稳定; 20~40 s 内, O 原子数密度呈现小幅上升和小幅下降的波动趋势, 这与材料表面多种反应的竞争过程有关; 40~60 s 内, 材料表面温度上升到 2000 K 左右的极高值, O 原子的催化复合反应活性显著降低, 材料表面以碳基材料的氮化反应为主, O 原子数密度有上升趋势; 60 s 后, 材料表面逐渐退移, LAS 探测点远离材料表面, 化学反应活性降低, O 原子消耗量减小, O 原子数密度参数呈现上升趋势。80 s 后, O 原子数密度有显著下降趋势, 这可能是由于碳基材料表面烧蚀层对 O 原子的消耗。

4.4 扫描电镜及能谱分析

图 16 为碳基复合材料实验前后扫描电镜结果。

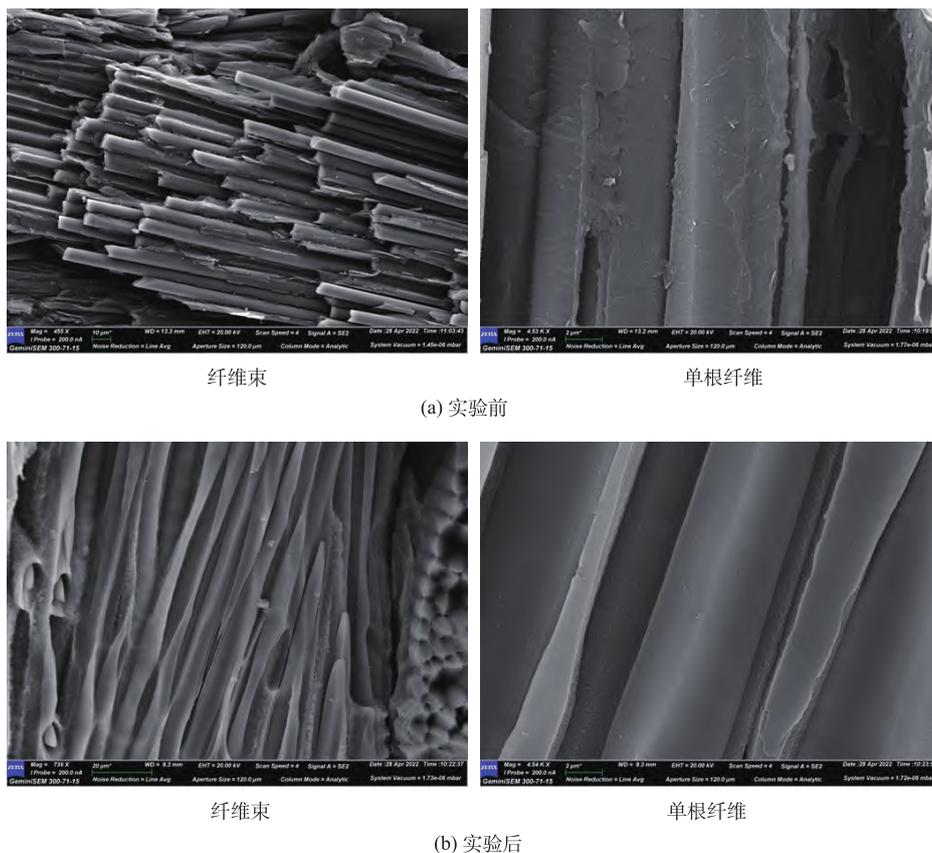


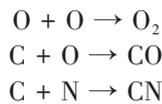
图 16 扫描电镜结果

Fig. 16 SEM images of the quartz sample

可见实验前碳纤维排列整齐且纤维截面为圆形,单根纤维表面粗糙度较高,有明显凸起;实验后,碳基复合材料纤维结构显著变细,呈现出“尖笋”状和“凹坑”状,且烧蚀后的单根纤维更加光滑。该现象与其它文献结果具有一致性^[3, 22]。能谱分析的结果表明,实验前后材料内碳元素的占比均在90%以上,表明实验前后碳基材料组成成分无显著变化。

4.5 表面化学反应路径

综合以上辐射/吸收光谱结果,可以归纳出碳基复合材料表面存在以下化学反应路径^[23-25]:



其中,0~20 s内,材料表面温度较低,碳基复合材料表面以O原子的催化复合反应和氧化反应为主导;20~40 s内,碳基材料表面的O原子催化复合反应、氧化反应与氮化反应相互竞争,其中氮化反应活性随表面温度的升高逐渐增强;40~60 s内,材料表面温度达到较高值,催化反应强度显著下降,表面反应以氮化反应为主;60~80 s内,材料表面退移对物理/化学反应进程的影响逐渐显著,探测点逐渐远离壁面反应区;80 s后直至模型撤离等离子体流场,探测点处于材料表面烧蚀层,O原子参与烧蚀层的氧化反应,O原子辐射强度及数密度小幅下降。

5 结论

本文搭建了融合发射光谱/吸收光谱诊断系统,针对耐热材料表面高焓离解气体开展了光谱诊断,实验获得了高时空分辨率O原子数密度和平动温度结果,结合发射光谱动态结果及表面SEM和EDS检测结果辨析了典型耐热材料碳基复合材料表面化学反应阶段及机理,测量结果表明本工作提出的融合吸收/发射光谱诊断方法具有应用于高焓非平衡气流与材料表面耦合作用机制研究的能力。在未来的研究中,将加入更多的待测粒子,获取更多化学反应信息;另外,为了探索不同类型耐热材料气-固耦合效应机制,在之后的工作中将利用本文提出的辐射/吸收融合测量方法

针对其它典型耐热材料(如热解材料、陶瓷基材料等)开展研究工作。

[参 考 文 献]

- [1] Meyers J, Owens W, Dougherty M, et al. Laser spectroscopic investigation of surface-catalyzed reactions for Mars exploration vehicles [C]. 27th AIAA Aerodynamic Measurement Technology and Ground Testing Conference. Chicago: AIAA Conference, 2010: AIAA 2010-4915.
- [2] Massuti-Ballester B, Herdrich G. Experimental methodology to assess atomic recombination on high-temperature materials [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2017, 32 (2): 353-368.
- [3] Panerai F, Helber B, Chazot O, et al. Surface temperature jump beyond active oxidation of carbon/silicon carbide composites in extreme aerothermal conditions [J]. Carbon, 2014, 71: 102-119.
- [4] Kim I, Yang Y, Park G, et al. Catalytic recombination assessment on carbon in dissociated shock tube flow [J]. Acta Astronautica, 2021, 181: 52-60.
- [5] Fletcher D, Meyers J. Surface catalyzed reaction efficiencies in oxygen plasmas from laser-induced fluorescence measurements [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2016, 31 (2): 410-420.
- [6] Takahashi Y, Nakasato R, Oshima N. Analysis of radio frequency blackout for a blunt-body capsule in atmospheric reentry missions [J]. Aerospace, 2016, 3 (1).
- [7] Stewart D. Determination of surface catalytic efficiency for thermal protection materials - Room temperature to their upper use limit [C]. 31st Thermophysics Conference, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1996.
- [8] Pidan S, Auweter-Kurtz M, Herdrich G, et al. Determination of recombination coefficients and spectral emissivity of thermal protection materials [C]. 37th AIAA Thermophysics Conference, Portland: AIAA conference, 2004.
- [9] Herdrich G, Fertig M, Petkow D, et al. Experimental and numerical techniques to assess catalysis [J]. Progress in Aerospace Sciences, 2012, 48-49: 27-41.
- [10] Anna A, Boyd I D. Numerical analysis of surface chemistry in high-enthalpy flows [J]. Journal of Thermophys-

- ics and Heat Transfer, 2015, 29 (4): 653–670.
- [11] Cui Z L, Zhao J, Yao G, et al. Competing effects of surface catalysis and ablation in hypersonic reentry aerothermodynamic environment [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 35 (10): 56–66.
- [12] Thoemel J, Tirtety S, Birjmohan S, et al. Development of an in-flight catalysis experiment within the EXPERT program [C]. 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, California: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2008: AIAA 2008–637.
- [13] Park C. Calculation of stagnation-point heating rates associated with Stardust vehicle [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2007, 44 (1): 24–32.
- [14] Pidan S, Auweter-Kurtz M, Herdrich G, et al. Recombination coefficients and spectral emissivity of silicon carbide-based thermal protection materials [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2005, 19 (4): 566–571.
- [15] Bedra L, Balat P, Marianne J H. Comparative modeling study and experimental results of atomic oxygen recombination on silica-based surfaces at high temperature [J]. Aerospace Science and Technology, 2005, 9 (4): 318–328.
- [16] 洪启臻. 高温热化学非平衡流动的精细模拟研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2022: 5–7.
- [17] Capitelli M, Ferreira C M, Gordiets B F, et al. Plasma kinetics in atmospheric gases [M]. 2000th edition. Berlin: Springer Science & Business Media, 2000.
- [18] Nations M, Chang L S, Jeffries J B, et al. Characterization of a large-scale arcjet facility using tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. AIAA Journal, 2017, 55 (11): 3757–3766.
- [19] Penache C, Miclea M, Bruning-Demian A, et al. Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy [J]. Plasma Sources Science and Technology, 2002, 11 (4): 476–483.
- [20] Suzuki S, Mizuno M, Tajayanagi H, et al. Experimental study for atomic oxygen catalytic efficiency on TPS surfaces using microwave discharged plasma [C]. 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting, Texas: AIAA conference, 2013: AIAA 2013–0742.
- [21] Fang S, Lin X, Zeng H, et al. Gas-surface interactions in a large-scale inductively coupled plasma wind tunnel investigated by emission/absorption spectroscopy [J]. Physics of Fluids, 2022, 34 (8): 082113.
- [22] Panerai F, Helber B, Chazot O, et al. Aerothermal response of ceramic matrix composites to nitrogen plasma at temperatures above 2000 K [J]. Aerospace Science and Technology, 2014, 39: 1–5.
- [23] Ravichandran R, Lewis S W, James C M, et al. Graphite ablation and radiation on interaction with hypervelocity earth-entry flows [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2020, 35 (2): 335–348.
- [24] Zhiliang C, Jin Z, Guice Y, et al. Competing effects of surface catalysis and ablation in hypersonic reentry aerothermodynamic environment [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2021, 35 (10): 56–66.
- [25] Mizuno M, Suzuki T, Fujita K, et al. Experimental and numerical study of thermal response of ablator in an arc-jet facility [C]. 45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Nevada: AIAA Conference, 2007: AIAA 2007–415.

(编辑: 肖晶)