

# 杂质对尾流化学动力学和电子密度的影响\*

周学华

中国科学院力学研究所, 北京(邮政编码 100080)

**摘要** 本文研究杂质对尾流化学动力学与电子密度的影响。这种影响是通过把杂质(Na、H<sub>2</sub>O、F<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)加入到空气尾流中, 进行数值模拟计算而获得的。化学体系是由26种粒子, 35个化学反应组成的。为了独立地判断各类化学反应(杂质)的作用, 把复杂的化学体系分解为由简到繁的九个化学子体系, 它们是: Air、Air-Na、Air-F<sub>2</sub>、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-F<sub>2</sub>、Air-H<sub>2</sub>O-Na、Air-F<sub>2</sub>-Na、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Na、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-F<sub>2</sub>-Na。计算结果表明, 杂质对尾流电离起着明显的影响, 特别是Na, 它能使纯空气尾流电子密度增加1~3个量级。另外也表明, 与Air-F<sub>2</sub>子体系一样, Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>子体系的电子衰减的主要机理是F<sub>2</sub>、F对电子的吸附反应, 该反应产生大量F<sup>-</sup>离子, 同时消除了尾流中大部分电子。

**关键词** 杂质, 尾流, 电子密度, 烧蚀。

## 引 言

飞行器以高超声速飞行时, 在头前形成强大的弓形激波, 产生高温, 使飞行器热保护层(例如Teflon等)受到烧蚀, 其烧蚀产物流入尾流, 使尾流的化学反应更加复杂。有些烧蚀产物可使尾流的化学动力学过程发生根本的变化。例如在纯空气尾流中<sup>[1-5]</sup>, 控制电子浓度的主要化学反应为 $\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}^+ + \text{e}^-$ , 在有烧蚀产物的情况下, 该反应变为次要的。显然, 这种变化将导致尾流可观察性, 例如光电特性, 发生巨大变化。

目前感兴趣的低温烧蚀体有两类: 环氧树脂与Teflon, 前者烧蚀产物为碳氢氧化合物等, 后者的烧蚀产物为氟化物等。本文研究对象为Teflon, 它本身含有微量杂质: 碱金属。Teflon的烧蚀产物是复杂的, 假如要把所有可能的烧蚀产物都加以考虑并直接进行数值模拟计算, 其结果可能会模糊不清。为能对其进行既初步又较深入的研究, 本文对这种复杂的化学体系, 分解为由简到繁的九个化学子体系。逐个用数值模拟法进行研究, 以便最终达到初步研究Teflon的目的。

各种烧蚀产物常称为杂质。本文仅对两类杂质感兴趣, 即增电子杂质与亲电子杂质。前者是电离势比空气中任何组分的电离势要低得多的物质, 例如碱金属, 它电离时产生大量电子, 可使尾流中的电子密度增大几个量级。后者具有吸附电子的强大亲和力, 能使尾流中电子密度明显地减小, 卤素元素就属于这一类。幸运的是Teflon被烧蚀时也产生F<sub>2</sub>和F以及Na。这样, 本文以Na和F<sub>2</sub>杂质为基础, 组成九个化学子体系: Air、Air-

\* 国家自然科学基金资助项目。

本文于1991年1月1日收到, 1991年11月25日收到修改稿。

Na、Air-F<sub>2</sub>、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Air-Na-H<sub>2</sub>O、Air-F<sub>2</sub>-Na、Air-Na-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Air-F<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Air-Na-F<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>。以纯空气为对照体系, 分别研究上述化学子体系的化学动力学及其对尾流电离特性的影响。本文研究的飞行器为: 半锥角  $\theta = 9^\circ$ , 底部直径  $D_B = 80\text{cm}$ , 飞行速度  $V_\infty = 6.7\text{km/s}$ , 高度为  $60\text{km}$ 。

## 一、计算方程

**边界层方程** 小钝锥高超声速流场中颈部后的流场是本文分析的对象。假定尾流的无粘外流性质可用来流性质来代替; 尾流是轴对称的, 并能用相应的化学非平衡定常边界层方程来描述。用  $x$ 、 $y$  分别表示物理轴向坐标与径向坐标, 并引进 Von Mises 坐标

$$s = x$$

$$\psi(\partial\psi/\partial y) = \rho u y, \quad \psi(\partial\psi/\partial x) = -\rho v y \quad (1)$$

其中  $\psi$  为流函数, 自动满足连续方程, 其余方程简化为<sup>[4]</sup>

$$\frac{\partial u}{\partial s} = \frac{1}{\psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \frac{\mu \rho u y^2}{\psi} \frac{\partial u}{\partial \psi} \right) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \bar{C}_p \frac{\partial T}{\partial s} = \frac{1}{\psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left[ \left( \frac{\bar{C}_p}{p_r} \right) \frac{\mu \rho u y^2}{\psi} \frac{\partial T}{\partial \psi} \right] \\ + \frac{\mu \rho u y^2}{\psi^2} \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial \psi} \right)^2 + \frac{L_e}{p_r} \frac{\partial T}{\partial \psi} \sum_{i=1}^k C_{p,i} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} \right] - \frac{1}{\rho u} \sum h_i \dot{\omega}_i \quad (3) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial s} = \frac{1}{\psi} \frac{\partial}{\partial \psi} \left( \frac{L_e \mu \rho u y^2}{p_r \psi} \frac{\partial C_i}{\partial \psi} \right) + \frac{\dot{\omega}_i}{\rho u} \quad (4)$$

$$P = \rho R_0 T (\sum C_i / M_i), \quad M = 1 / (\sum C_i / M_i) \quad (5)$$

其中  $h$  为静焓,  $C$  为质量分数,  $\dot{\omega}$  为生成率。外边界条件:  $\psi \rightarrow \infty$  时  $\partial u / \partial \psi$ 、 $\partial T / \partial \psi$ 、 $\partial C_i / \partial \psi \rightarrow 0$ 。

**电符与粒子质量守恒定律**

$$\sum \frac{C_{x,i}^+}{M_{x,i}^+} = \sum \frac{C_{y,i}^-}{M_{y,i}^-}, \quad \sum C_i = 1$$

**粘性系数公式** 层流粘性系数采用 Sutherland 公式

$$\mu = \mu_0 (T/T_0)^{3/2} (T_0 + 110) / (T + 110)$$

对于湍流采用稍加修正的 Wen 公式<sup>[5]</sup>

$$\mu_e = K \rho_e \delta (u_e - u_c)$$

$$K = \begin{cases} K_i + (K_T - K_i) (x - x_i)^2 (3x_T - x_i - 2x) / (x_T - x_i)^3 & \text{转捩区} \\ K_T & \text{湍流区} \end{cases}$$

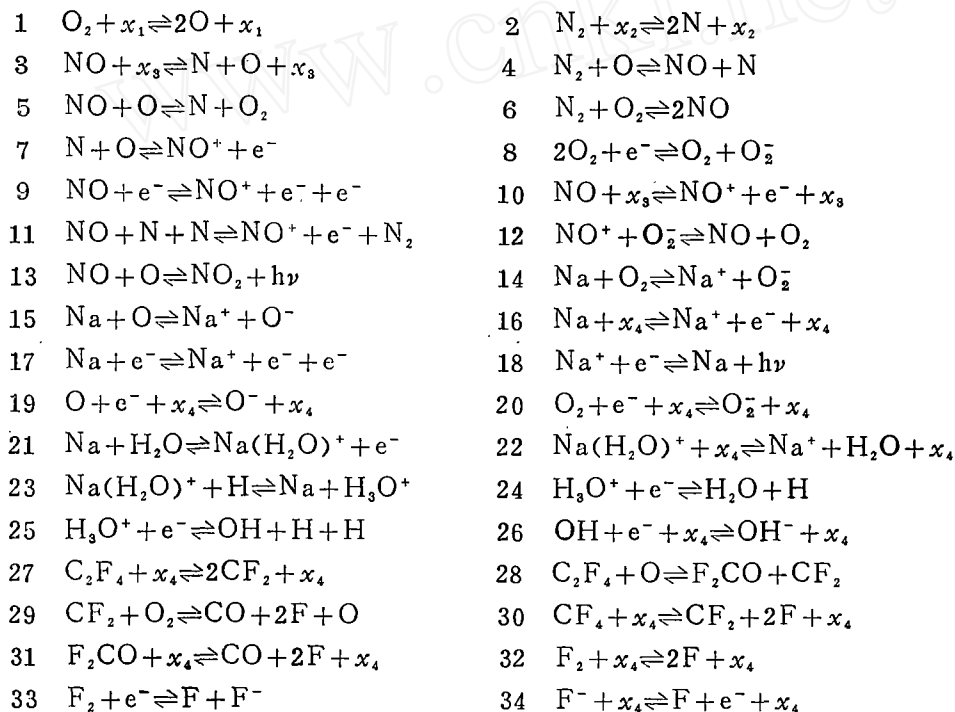
$$K_i = \mu / [\rho_e \delta (u_e - u_c)], \quad K_T = 0.02$$

其中  $u_e$ 、 $\rho_e$  为外流速度和密度,  $u_c$  为轴上速度,  $\delta$  为边界层厚度,  $x_i$  为尾流失稳起始点,  $x_T = x_i + n D_B$  为尾流转捩结束点,  $n$  为可调参数, 本文根据实验拟合值<sup>[5]</sup>取为 30,  $D_B$  为

底部直径。

## 二、化学体系

研究九个化学子体系,它们是: Air、Air-Na、Air-F<sub>2</sub>、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、Air-H<sub>2</sub>O-Na、Air-F<sub>2</sub>-Na、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-Na、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-F<sub>2</sub>、Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-F<sub>2</sub>-Na。总共考虑26个组分: O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、NO、O、N、NO<sup>+</sup>、e<sup>-</sup>、O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>、F、F<sup>-</sup>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CF<sub>2</sub>、F<sub>2</sub>CO、CO、CF<sub>4</sub>、Na、Na<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O、H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、H、OH、OH<sup>-</sup>和Na(H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>; 35个化学反应,方程式如下



其中  $x_1 = O_2^-$ ,  $NO^+$ ,  $e^-$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $O_2$ ;

$x_2 = O_2$ ,  $NO^+$ ,  $e^-$ ,  $N_2$ ,  $O$ ,  $NO$ ;

$x_3 = O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ ,  $N$ ,  $O$ ;

$x_4 = O_2$ ,  $N_2$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $CO$ ,  $H$ ,  $OH$ ,  $H_2O$ ,  $NO$ ,  $CF_4$ ,  $CF_2$ ,  $C_2F_4$ ,  $F_2$ ,  $F$ ,  $F_2CO$ 。 $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ 和 $x_4$ 均为第三碰撞体。反应速率系数取于文献[6~10]。

## 三、初始计算条件

要计算化学非平衡的粘性尾流,就要给出初始计算截面和该截面上的流动条件与组分浓度等参数以及粘性尾流的外缘条件。由于身部边界层与底部回流区的理论计算<sup>[11]</sup>与实测值,至今还不能为有烧蚀产物的化学非平衡尾流提供满意的起算条件。为了对含有烧蚀产物的尾流进行各种条件下的化学动力学和光电特性规律性的研究,本文只能采用独立于烧蚀边界层和底部回流区的计算结果的尾流起算方法。其内容包括尾流起算截面

宽度、温度和组分浓度分布的经验确定方法。

**颈部宽度** 本文采用的起算截面为尾流颈部截面。小钝锥尾流主要来自物面边界层, 而后者的厚度与 $\sqrt{Re_\infty}$ 成反比, 如果忽略底部流的剪切层的粘性效应, 尾流半径将与轴对称流边界层厚度的均方根成正比, 根据这一思想, Pallone 等<sup>[12]</sup>提出下列理论公式

$$\left[ \frac{\partial \delta}{D_B} (Re)_{D_B}^{1/4} \right]_{neck} = \left( \frac{\gamma}{2} M_\infty \right)^{1/4} f(M_\infty, T_w, \phi)$$

$$f(M_\infty, T_w, \phi) = \left\{ \frac{(\delta/L) Re_L^{1/2} [(1-\delta^*/\delta)]_{cone}}{[1-(\delta^*/\delta)^2]_{neck}} \right\}$$

其中 $\delta$ 、 $\delta^*$ 分别为尾流颈部半宽度和动量厚度。 $2\delta(Re)_{D_B}^{1/4}/D_B$ 对 $M_\infty$ 作图, 其理论曲线是一条直线, 且与 $M_\infty < 16$ 的实验数据符合得比较好。当 $M_\infty > 16$ 时, 该公式无实验数据验证。本文在应用此公式试算时, 发现当 $M_\infty > 16$ 时, 颈部宽度大于底部直径, 这显然是不合理的。此时, 应用此公式, 需用实验测得的颈部宽度 $0.7 \sim 0.9 D_B$ 之间的经验值进行校正。即对上述公式乘上一个经验校正系数。应用该公式到有烧蚀产物尾流时, 还必须加上假设: 微量杂质的加入, 不影响尾流颈部宽度。

**颈部焓值和浓度分布** 根据实验<sup>[13]</sup>测得的尾流颈部轴线上总焓与来流总焓的比值; 静焓与总焓的比值, 假设边界层能量方程 Crocco 关系式,  $H_{s,c}/H_{s,\infty} = A + Bu/u_\infty$ , 在颈部成立; 再应用尾流外缘条件等于来流参数的假设<sup>[5]</sup>就可以求出焓值在颈部的径向分布。同时根据 Wen 假设: 起算截面上的组分与当地温度、压力达到瞬时的局部平衡, 就可近似求出颈部空气各组分的浓度分布。对于杂质的浓度, 假定它们是从颈部以中性分子状态开始加入尾流的, 随后参与各种化学反应。杂质浓度有四种: 10、100、1000 和 10000PPm。

大量计算结果指出: 只要流场和化学模型是正确的, 初值的选择基本上是合理的, 那么, 不同初值仅影响物理量(例如电子密度)的绝对值大小而不影响它的变化规律与速率<sup>[5]</sup>。相反, 如果求得的某物理量的变化规律与实测相同, 仅仅是绝对值不一致, 那么只要改变初值就可以得到满意的一致。应指出, 本文计算是以纯空气为参考体系的, 初值对纯空气尾流与含有杂质尾流的影响基本上是一致的, 这样由于杂质的加入而引起的各种物理量变化的相对值(与纯空气相比)受初值的影响是小的。从而它不会影响含杂质尾流的电子密度规律性研究结果的主要倾向。

#### 四、计算结果与机理分析

纯空气的计算结果见文献[1~3], 余下 8 个含杂质的化学体系的计算结果分别分析如下。

**空气-钠体系** 图 1 为该体系中, 钠的初始含量对尾流电子密度沿轴向分布的影响。从图中可以看到, 钠使电子密度明显地增加, 并具有两个特点: ① 当钠的含量由零增加到 100PPm 时, 每增加一个量级, 电子密度的最大值约增加 5~7 倍; ② 当钠的含量再增加时, 电子密度增加趋势减弱, 例如由  $10^3$ PPm 增加到  $10^4$ PPm 时, 电子密度仅在颈后层流初始阶段增加较多, 约为 3 倍, 在颈后  $x \geq 50 D_B$  时, 其增加量很少。由此可以得知, 杂质钠至多可使电子密度增加 3 个量级左右。微量金属对颈部烧蚀电离边界层电子密度

的影响也得到相近的结果<sup>[14]</sup>。钠使电子密度增加的另一个特点是,电子密度在颈后层流初始阶段发生明显的增加且很快达到最大值,随后开始下降,下降速度由快变慢,但当层流转换为湍流时,下降速度又加快。图2是钠含量为100PPm时,带电粒子浓度随

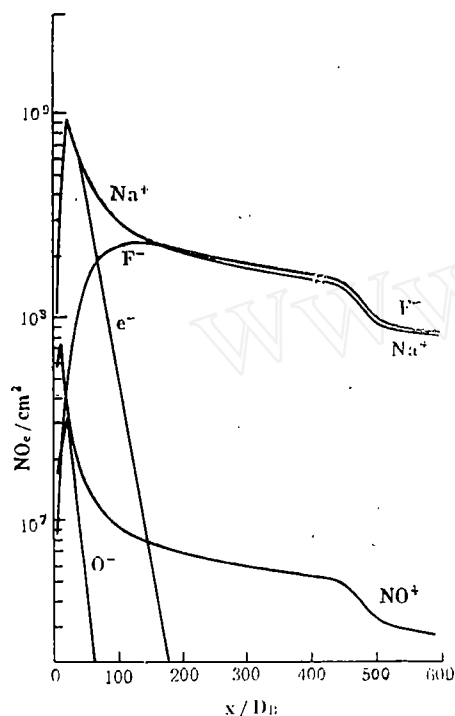


图1 Air-Na体系,电子密度随Na含量的变化  
Fig.1 Effect of sodium concentration upon wake electron density

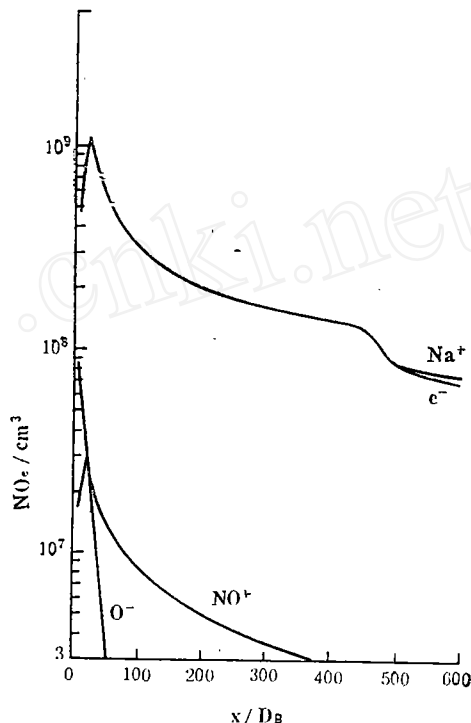


图2 Air-Na体系,带电粒子浓度随轴向坐标的变化  
Fig.2 Variation of species ionized concentrations with axial distance

轴向坐标的变化。从图2可见,NO<sup>+</sup>离子浓度比Na<sup>+</sup>离子浓度要低1~2个量级。这就是说在纯空气尾流中,产生电子的主要反应 $N + O \rightleftharpoons NO^+ + e$ ,在钠存在的情况下降到不重要的地位。NO<sup>+</sup>浓度减小的原因是由于Na电离产生的大量电子使上述反应的逆向速度快速增加之故。从图2还可以看到:钠离子浓度与电子浓度几乎相同,仅在尾流转换之后,电子密度下降速度较钠离子略有快一点。由此可得出:钠电离产生钠离子并放出大量电子是造成尾流电子密度大幅度增加的原因。

空气-钠-水体系 计算指出,在空气-钠体系中水的含量增加2个量级时,电子密度仅下降约0.7个量级,由此可知水是一种较弱的亲电子物质。

空气-氟体系 由理论分析可知,F原子核的最外层有7个电子,为达到8个电子的稳定电子壳层结构,它必然显示出强大的电子亲和力。它应该是消除电子的有效杂质。图3是该体系电子密度随F<sub>2</sub>含量的变化。曲线1表示纯空气尾流电子密度随轴向坐标的变化,其变化速率很慢,例如当 $x = 60D_B$ 时,电子密度仅减少0.2个量级。加入杂质F<sub>2</sub>以后,在颈后层流初始阶段的电子密度与纯空气相差不多,但随着轴向距离的增加,电子密度衰减速率加快,F<sub>2</sub>含量愈高,衰减速率愈大,例如当F<sub>2</sub>含量为10<sup>3</sup>PPm时,在 $x = 60D_B$ 处,电子密度就衰减了2个量级以上。由此可知,F<sub>2</sub>能使尾流电子密度衰减速度

增加 1~2 个量级。其原因可由图 4 说明, 在颈后层流初始阶段, 电子密度是由  $\text{NO}^+$  离

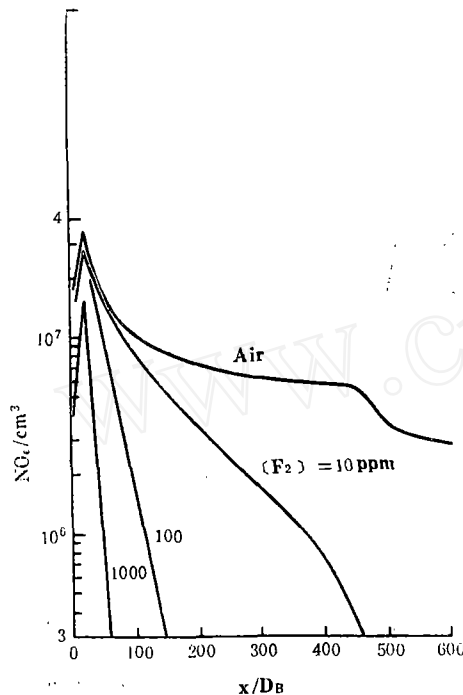


图 3 Air- $\text{F}_2$  体系, 电子密度随氟含量的变化  
Fig.3 Effect of  $\text{F}_2$  concentration upon wake electron density

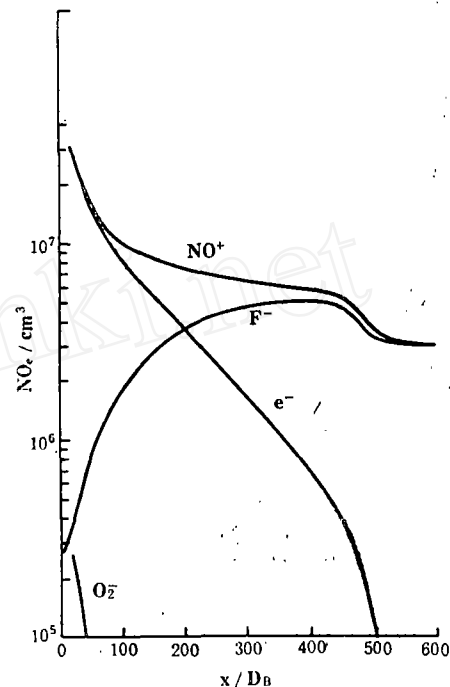


图 4 Air- $\text{F}_2$  体系, 带电粒子浓度随轴向坐标的变化  
Fig.4 Variation of species ionized concentrations with axial distance [ $\text{F}_2$ ]=10PPm

子决定的。该体系的初始阶段与纯空气一样, 反应 7 是产生电子的主源, 所以它的浓度与纯空气尾流的电子密度相差不多。但随着颈后轴向距离的增加, 氟元素的电离反应加快, 快速吸附电子, 从而使电子密度迅速降低。当  $\text{F}^-$  离子浓度与  $\text{NO}^+$  离子浓度相等时, 电子就会消失。总之, 由于伴随着  $\text{NO}^+$  离子产生而释放出来的电子, 很快被氟元素吸附而成为  $\text{F}^-$ , 这就是电子浓度快速衰减的机理。由此可见,  $\text{NO}^+$  与  $\text{F}^-$  离子共同控制了电子浓度变化的整个过程, 其它离子的作用可以忽略。

空气-四氟乙烯和空气-四氟乙烯-氟分子体系 计算结果指出: ① 这两个体系的电子密度衰减机理与空气-氟体系一样, 都是由产生  $\text{F}^-$  离子的反应所控制; ② 空气-四氟乙烯体系中, 电子密度衰减速率比其它两个体系要慢得多。由此可知,  $\text{C}_2\text{F}_4$  与  $\text{F}_2$  相比, 它是一个较弱的亲电子物质。

空气-氟-钠体系 在空气-氟体系中, 加入不同含量的钠所引起的电子密度随轴向坐标的变化示于图 5。该图的特点是, 钠具有大幅度增加电子的能力, 但它不能减慢电子密度衰减的速率。由曲线 2 可以看出, 当  $x < 30D_B$  时, 电子密度快速增加约 2 个量级, 但当  $x \approx 160D_B$  时, 电子密度下降约 3 个量级。图 6 可以充分说明产生这种特点的机理。颈后层流初始阶段,  $\text{Na}$  迅速电离产生大量电子, 而此时, 氟元素吸附电子的反应刚刚开始,  $\text{NO}^+$  离子浓度又很低, 所以在该区域内电子密度是由产生  $\text{Na}^+$  离子的反应所控制, 电子密度也就大幅度增加。但随着轴向距离的增加,  $\text{F}^-$  离子迅速形成, 吸附了大量电子, 于是电子密度衰减速率猛增, 其它负离子在这种流场条件下浓度又很低, 由

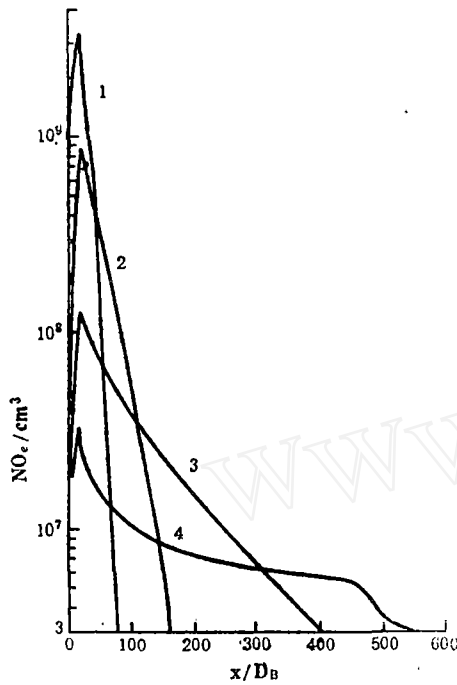


图5 Air-F<sub>2</sub>-Na 体系, 电子密度随 F<sub>2</sub> 和 Na 含量的变化  
Fig.5 Variation of electron density with F<sub>2</sub> and Na concentrations

1—[F<sub>2</sub>]=[Na]=10<sup>2</sup>PPm, 2—[F<sub>2</sub>]=[Na]=10<sup>1</sup>PPm,  
3—[F<sub>2</sub>]=[Na]=10PPm, 4—Air

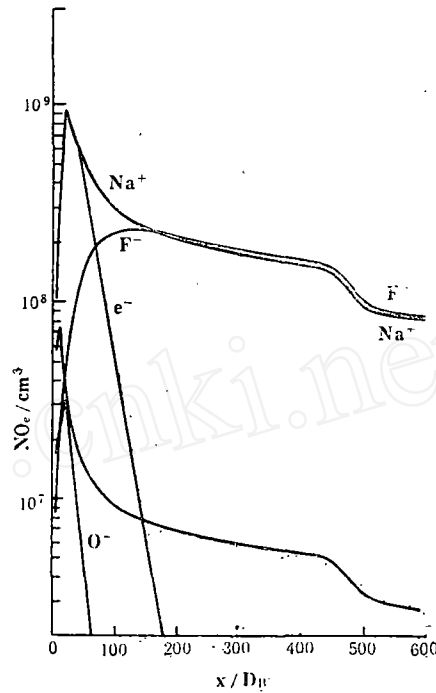


图6 Air-F<sub>2</sub>-Na 体系, 带电粒子浓度随轴向坐标的变化 [F<sub>2</sub>]=[Na]=10<sup>2</sup>PPm

Fig.6 Variation of species ionized concentrations with axial distance

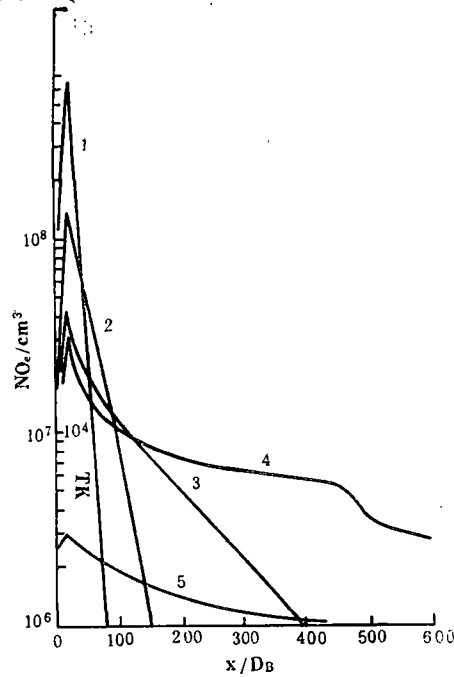


图7 Air-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>-F<sub>2</sub>-Na 体系, 电子密度随 C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、F<sub>2</sub> 和 Na 含量的变化  
Fig.7 Variation of electron density with C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, F<sub>2</sub> and Na concentrations

1—[C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]=[F<sub>2</sub>]=[Na]=10<sup>2</sup>PPm, 2—[C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]=[F<sub>2</sub>]=[Na]=10<sup>1</sup>PPm,  
3—[C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>]=[F<sub>2</sub>]=[Na]=10PPm, 4—Air, 5—T

此推知: 电子密度衰减速率是由 $F^-$ 离子形成速率所控制, 整个化学动力学过程是由 $Na^+$ 和 $F^-$ 离子共同决定的。

空气-四氟乙烯-钠和空气-四氟乙烯-氟-钠体系 在空气-四氟乙烯和空气-氟-四氟乙烯体系中加入杂质钠所引起的电子密度变化规律与空气-氟-钠体系相同(见图7与图5)。由此可以推知, 上述两个体系中, 电子密度增加与衰减机理与空气-氟-钠体系相同。

### 参 考 文 献

- 1 赵国英. 力学学报, 1985, 17 (2): 114
- 2 周学华, 赵国英. 空气动力学学报, 1989, 7(2): 240
- 3 周学华. 第三届全国多相流体力学非牛顿流体力学物理化学流体力学学术会议论文集, 中国力学学会, 杭州, 1990.
- 4 Zeiberg S L and Blich G D. *AIAA J.*, 1964, 2 (8): 1396
- 5 Sutton E A. *AIAA J.*, 1968, 6 (10): 1873.
- 6 Wen K S, et al.. *AIAA paper 67-21*, 1967.
- 7 Wray K L. *Chemical Kinetics of High Temperature Air. Hypersonic Flow Research*, Academic Press, 1962.
- 8 Bortner M H. AD-418159, 1963.
- 9 Langan, et al.. *AIAA paper 65-54*, 1965.
- 10 Hecklen J. *AIAA J.*, 1967, 5 (1): 4
- 11 Greenberrg R A, et al.. *AIAA J.*, 1970, 8 (4): 619
- 12 Pallone A, et al.. *AIAA J.*, 1964, 2 (2): 855
- 13 Todisco A and Pallone A. *AIAA paper 67-30*, 1967.
- 14 严龙华等. 第三届全国再入物理会议报告, 长沙大庸, 1989.



## Effects of Impurities on Wake Chemical Kinetics and Electron Density

Zhou Xuehua

(*Institute of Mechanics, Academia Sinica*)

**Abstract** The present paper studies the effects of impurities on wake chemical kinetics and wake ionization. Such effects are examined through computation of wake flows composed of  $H_2O$ ,  $F_2$ ,  $C_2F_4$  and Na-containing species added to the air constituents. A 26 species, 36 reactions chemical system is considered. An exact finite difference method for solving the axisymmetric boundary layer equations for chemical nonequilibrium wake flow is employed for both laminar and turbulent flows region. In order to ascertain a variety of effects separately, nine different chemical subsystems of increasing complexity are treated. These are pure air, air-Na, air- $F_2$ , air- $C_2F_4$ , air- $F_2$ - $C_2F_4$ , air- $H_2O$ -Na, air- $F_2$ -Na, air- $C_2F_4$ -Na and air- $C_2F_4$ - $F_2$ -Na. Calculated results demonstrate that impurities exert significant influences on wake ionization. Especially sodium can enhance electron concentration of pure air by 1~3 order of magnitude and that as with the air- $F_2$  subsystem, electron decay mechanism of air- $C_2F_4$  chemical subsystem is the electron attachment reactions of fluoren molecules, fluoren atoms which results in production of negative F ions and removes most of electron.

**Key words** impurity, wake, electron density, ablation.