

原子氧侵蚀下 SiC 表面形貌演化与催化特性的分子动力学研究 *

陶瑞灵¹⁾²⁾ 王智慧^{1)3)†}

1) (中国科学院大学, 工程科学学院, 北京 100049)

2) (北京空间飞行器总体设计部, 北京 100094)

3) (超常环境非线性力学全国重点实验室, 北京 100190)

超低轨飞行器壁面受到高速原子氧来流侵蚀, 会形成微粗糙结构, 影响气体分子动量/能量适应及催化反应等气-固相互作用, 进而使飞行器的精确气动设计遇到挑战。本文通过分子动力学方法模拟了 SiC 壁面受高速原子氧持续侵蚀直至形成稳定微观粗糙形貌的动态演化过程, 探索了侵蚀产生的纳米尺度粗糙度对催化复合反应机制及化学能适应规律的影响。初步发现, 从洁净状态到粗糙度稳定状态, 壁面会经历七个阶段的演化, 不同阶段壁面上的化学反应主导机制和主要影响因素不同, 其中原子氧在壁面氧化层内的跳跃扩散是形成壁面微粗糙结构的重要机制。在此基础上统计了气-固反应中典型物理化学现象, 计算了定量合理的催化系数和化学能适应系数。研究结果初步反映了纳米尺度粗糙度对化学能适应的影响, 并分析了部分文献中催化数据存在较大差异的可能原因。本研究可加深人们对高速原子氧环境中复杂气-固相互作用的认识, 并为卡门线附近超低轨飞行器的气动设计提供参考。

关键词: 超低轨; 原子氧; 气-固相互作用; 分子动力学; 壁面催化

1 引言

临近空间 (海拔 20 ~ 100km) 与上层大气层 (海拔 100 ~ 300km) 空域一同衔接航空与航天空间, 是陆海空天一体化发展的重要组成部分, 受到世界航天大国的广泛关注和重视^[1-3]。尤其是海拔 100km 卡

† 通信作者. E-mail: wisdom@ucas.ac.cn (通信作者)

第一作者. E-mail: tao_rl@163.com (第一作者)

* 中国科学院战略性科技先导专项 B 类 (批准号: XDB0620203).

门线附近的空天过渡区，既是超低轨（very low Earth orbit, VLEO）飞行器的下探边界，也是很多临近空间滑翔飞行器与助推器的分离区，更是空天一体飞行器的必经区域。然而截至目前，上层大气层底层区域仍然很难被开发利用，美国、欧洲等国家开展的空天飞行器试验项目普遍造价高昂且服役寿命较低，尚未形成成熟技术^[3]。目前的主要困难来自于上层大气层残留的稀薄大气，它对超低轨飞行器的气动阻力不可忽略，却又无法提供足够的气动升力以及推进所需的氧化剂。另外，在海拔 160km 以下空域，气动加热效应也需要进行评估和考虑^[4]。要发展超低轨飞行以及在卡门线附近的穿梭飞行技术，需要解决气动设计和推进技术上遭遇的多重挑战，其背后的关键科学问题之一，是高速稀薄气体——特别是原子氧（atomic oxygen, AO）与飞行器表面材料之间的复杂气-固相互作用（gas-surface interaction, GSI），以及相关的气动力/热传递新机制^[5]。

在上层大气层范围，大量 O_2 受太阳紫外辐射离解生成 AO，成为主要的气体成分之一。参考常用大气模型 NRLMSIS 2.1 的数据，在海拔 150km 处，AO 组分体积分数已达 31%^[6]。AO 化学性质活泼，当 AO 以极高相对速度撞击在飞行器壁面材料上时，如图1所示，会发生一系列物理化学效应^[7,8]，可能的现象具体包括：（1）经过弹性碰撞，AO 以镜面反射方式离开；（2）经过动量/能量交换后，AO 以非弹性漫反射方式离开；（3）AO 吸附在壁面上，并与后续入射的 AO 发生复合反应，以 O_2 形式离开；（4）与壁面材料分子发生化学反应。前两种现象属于分子散射，目前已经得到广泛的研究。后两种现象导致材料表面被覆盖、氧化、侵蚀并形成微观结构，进而影响后续入射分子的质量、动量和能量传递，以及宏观的质量损失率、气动阻力和气动加热预测，其中的规律和机制目前尚未被充分理解，这正是本文所关注的重点。特别是在海拔 100km 的卡门线附近，不同于仅考虑气动阻力的更高轨道飞行，需要同时考虑与减阻/防热相关的分子动量/能量非完全适应、催化反应及化学能非完全适应等复杂 GSI 现象。

工程上常以散射核模型来描述气体分子在壁面的散射过程，由此得到气体分子与壁面相互作用前后的速度变化规律。将合适的散射核模型应用于直接模拟蒙特卡罗（direct simulation Monte Carlo, DSMC）^[9] 等方法中，可计算稀薄大气环境中飞行器表面受到来自气体分子的动量与能量传递，进而预测飞行器所受的气动力和气动热。在散射过程中，气体分子传递给壁面的动量或能量（包括平动能、转动能和振动能）的比例被定义为适应系数（accommodation coefficient, AC）：

$$AC = \frac{\Phi_i - \Phi_r}{\Phi_i - \Phi_s}$$

其中 Φ 表示壁面上动量或相应能量模态的通量，i, r, s 分别表示入射、反射以及与壁面达到热平衡的状态。对于有化学反应参与的 GSI 过程，其中的相互作用更加复杂，因而还可以引入反应系数进行描述，例如催

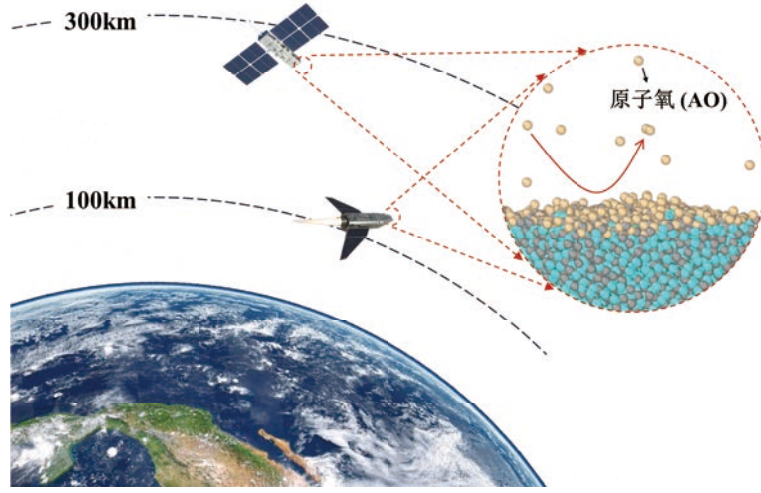


图 1 超低轨卫星表面受原子氧侵蚀示意图

Fig. 1. Schematic illustration of atomic oxygen erosion on the surface of VLEO satellite.

化系数用来表示参与催化反应的入射分子占比，对于来流中的气体组分 a ，其催化系数 γ_a 定义为

$$\gamma_a = \frac{N_{a,rec}}{N_{a,in}} \quad (1)$$

其中， $N_{a,in}$ 表示气体组分 a 入射的粒子数通量， $N_{a,rec}$ 则为气体组分 a 发生了催化反应的粒子数通量。发生反应的 a 分子所释放的能量一部分传递给壁面，另一部分由反应产物分子以振动和电子激发态离开壁面时带走^[10]。这一现象通过化学能适应（chemical energy accommodation, CEA）系数 β_a 描述：

$$\beta_a = \frac{\dot{q}_a}{\dot{q}_{a,tot}} \quad (2)$$

其中， $\dot{q}_a$ 表示气体组分 a 实际传递给壁面的热通量， $\dot{q}_{a,tot}$ 表示气体组分 a 在催化反应中释放的化学能通量。适应系数与反应系数是 GSI 模型非常重要的参数，能够综合反映复杂 GSI 过程中的气-固相互作用和壁面势场范围内的气-气相互作用。

无论是 GSI 模型中非反应性适应系数的获取，还是催化系数与化学能适应过程，国内外学者已开展了不少研究。非反应性适应系数的取值与气体组分、固体材料特性、气固热力学状态、固体壁面微观结构等息息相关^[5,11-13]，例如 Liang 等^[14] 和 Daun 等^[15] 研究了各种稀有气体在不同金属材料上的适应系数，还有不少研究者^[14,16-19] 指出了气-固相互作用强度至关重要的影响；Thomas 等^[20] 和 Reinhold 等^[21] 分别采用实验和分子动力学（molecular dynamics, MD）方法计算了不同温度下气-固相互作用中的适应系数；Yousefi-Nasab 等^[22] 采用了不同的 MD 模拟方案也获得适应系数随气体稀薄程度变化的曲线。还有多篇文献指出^[23-27]，表面粗糙度也是需要考虑的影响因素。我们前期也开展了 GSI 过程中气-气相互作

用影响研究^[28]，并提出了上层大气层极稀薄 AO 环境中反应性 GSI 过程的等效模拟方案^[29]，对二氧化钛壁面受 AO 侵蚀后的初期演化以及侵蚀后微观粗糙壁面上的分子散射规律进行了初步探索。不过，AO 对航天材料的侵蚀与壁面粗糙结构演化的过程复杂，其对气-固反应的影响机理远未得到充分揭示。

事实上，GSI 过程中的气-固反应与气体散射规律有密切关系，且气-固反应本身也是产生壁面粗糙度的重要原因之一，二者相互耦合。早期大量学者通过实验方法开展研究，Halpern 等^[30]开创性地对原子氮（atomic nitrogen, AN）在不同金属表面的催化反应进行了实验，发现表面材料属性显著影响催化系数与化学能适应系数；Chen 等^[31]在实验中采用极低入射频率的 O/O₂ 粒子束对 SiC 壁面进行氧化，发现高速脉冲粒子束与低速连续粒子束氧化 SiC 的机制不同，说明 SiC 的氧化需要考虑多种反应机制的竞争；部分文献^[32-34]则指出壁面粗糙度和微观形貌是影响 AO 催化复合的关键因素，但目前人们尚知之甚少。实验方法能够获得的气-固反应细节与反应机制是有限的，正如 Krech 等^[35]对于他们实验结果的评价，目前实验方法测量化学能适应系数还有很多不确定因素，只能进行初步评估。

近年来，MD 模拟和基于第一性原理的密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）的计算受到关注，数值模拟的优点在于能够直观反映气-固反应的演化过程和反应细节，但之前的研究主要集中在气-固反应途径、产物组分等，大部分研究并未直接讨论其与 VLEO 飞行条件的相关性。例如，Rutigliano 等^[36,37]通过 DFT 方法对 AO 在极小规模 SiO₂ 表面发生的催化反应过程进行仿真，为他们基于 MD 模拟的研究提供势函数；He 等^[38]通过 MD 模拟研究了 AO 和 AN 与 SiO₂ 的反应细节及竞争关系；Li 等^[39,40]发现实验或飞行条件下离解原子的压强较低，这在 MD 研究中难以复现，并可能导致模拟与实验结果的不一致。Ye 等^[41]综合利用 DFT 和 MD 方法研究了 AO 在 SiO₂ 表面的催化反应和化学能适应规律，发现化学能适应系数严重依赖于反应类型和内能模态，但 SiO₂ 晶态结构的影响相对不显著。另外，在有关壁面粗糙度的大量研究中^[42-44]，一般需要人为设置排布规律的粗糙元，部分文献引入了化学沉积、分形等方式构造粗糙元^[45,46]，但这些人为主预设粗糙元与 AO 侵蚀壁面真实粗糙结构的差异影响也值得进一步探讨。

图 2 显示了部分文献中 AO 在 SiC 或 SiO₂ 壁面的催化系数随壁面温度的变化情况^[37,38,40,41,43,47-56]。其中实验上大多是输入 O₂、空气或 O₂/Ar 混合气体，然后在等离子体装置或其他实验设备中离解为纯氧或其他气体的混合物，SSiC、CVD-SiC 等则是不同加工工艺的碳化硅陶瓷材料。可以大致看出，在 1400K 附近存在一个催化系数的峰值。但是，不同研究者采用不同实验设备或模拟方法，研究不同种类的气体和材料之间的催化复合作用，得到的催化系数的数据可能存在量级上的差异，定性的变化趋势也不完

全一致。究其原因，无论是实验方法还是数值模拟都有很多局限性，而实际的气-固反应过程极其复杂，不同研究者基于各自的理解在不同近似假设与妥协程度下进行研究，结果显示的是气-固反应的部分规律。另外，由于早期的飞行器并不需要考虑在 AO 环境高速飞行，且为了保护实验设备，图 2 中的研究限制了来流气体温度在 5000K 以下，对应气体分子速度在 3300m/s 以下，因而图示的数据并不完全适用于 VLEO 飞行器。事实上，由于 VLEO 飞行条件的特殊性，不论是地面实验技术，还是 MD 模拟方法，目前都无法完全复现上层大气层 AO 环境中的反应性 GSI 过程。

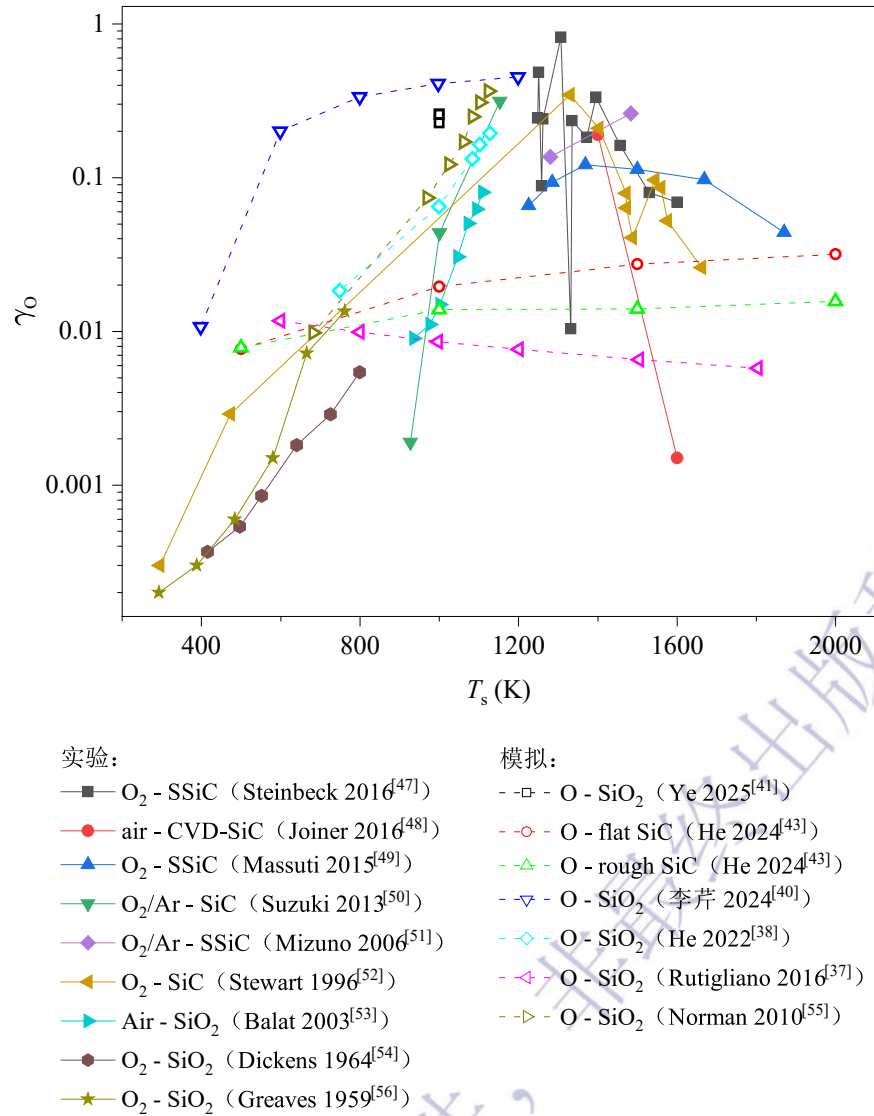


图 2 部分文献中 O/O₂ 在 SiC 或 SiO₂ 壁面的催化系数随壁面温度的变化情况

Fig. 2. Literature data of catalytic coefficients for O/O₂-SiC or O/O₂-SiO₂ at different surface temperatures.

首先,典型的 MD 模拟中,只能以飞秒量级的时间步长,追踪纳米尺度上成千上万个原子的运动和相互干扰,这与真实 VLEO 飞行器几何尺度以及壁面属性或来流条件演化的时间尺度差异巨大。MD 模拟结果在多大程度上能够反应气固界面上哪些真实物理过程,本身就是一件值得探讨的问题。其次,与纯固体或液体的模拟相比, GSI 的 MD 模拟具有更大的挑战性。其核心原因在于,气体分子撞击固体壁面的时间间隔远长于固体分子的特征振动周期。因此,在实际模拟研究中,为减少等待时间,通常不得不人为地提高气体分子的入射频率。这实际上模拟的是高压高密度气体(而非上层大气层中的极低密度气体)与材料表面之间的相互作用。在这样虚拟的高密度气体中,高速气体分子的高频撞击会导致表面温度迅速升高,从而必须引入额外的热弛豫处理^[29,57],否则材料表面会迅速崩溃。然而,由于反应性 GSI 过程严重依赖于壁面温度,不恰当的控温策略反而也会扭曲表面发生的实际物理化学过程。我们在最近的研究^[29]中,提出了此类问题 MD 模拟需遵循的两个准则。即便对于非反应性壁面,针对同一对“气体-材料”组合,来自不同文献或不同模拟方案的适应系数值也可能存在显著差异^[28]。对于反应性壁面,目前极少有研究关注在 AO 吸附和侵蚀下,材料表面结构的演化规律及其对应的动量/能量适应和反应特性。如前所述,现有针对粗糙表面的一些研究通常依赖于人为预设的粗糙结构^[42-44],而非由于原子氧侵蚀效应自然形成的表面。此类模拟在多大程度上能代表真实的底层物理过程,也是一个亟待解决的问题。

简而言之,正如 Crisp 等人^[58]所深刻总结的那样,目前的现状是:“我们既缺乏对 VLEO 条件下控制 GSI 行为的物理机制的认知,也不清楚这些机制如何应用于不同的材料,以及不同机制在真实轨道环境中的耦合作用。”尽管目前已经存在大量的 GSI 模型,但对于这些模型在不同材料、表面处理工艺及流动条件下的适用性和应用范围,我们仍不明确。在众多尚未解决的问题中,原子氧(AO)在典型材料上的吸附与侵蚀,以及由此产生的粗糙表面对动量/能量适应和反应特性的影响,是 VLEO 飞行器研制中一个至关重要的主题。

基于以上对反应性 GSI 研究现状的认识,本文把关注点聚焦于上层大气层底层和临近空间顶层过渡区域的飞行工况,采用 MD 方法研究了 AO 在典型航天材料 SiC 上吸附/侵蚀直至壁面粗糙度达到相对稳定的全过程,通过对比分析不同气-固条件下壁面受侵蚀的演化规律和粗糙结构特征,初步探索了高速 AO 在 SiC 壁面的催化反应机理,并定性分析了不同文献催化系数数据差异的可能原因,获得了少量定量合理的化学能适应系数结果,为进一步系统开展 VLEO 飞行条件下气-固界面复杂物理化学过程研究提供了基础。

2 模型与方法

2.1 催化反应机制和物理量的计算

一般来说，壁面发生的催化反应被分为两种微观反应机制^[59]。图 3(a) 所示的是 Eley-Rideal (ER) 反应机制，一部分反应物粒子被壁面吸附，另一部分反应物粒子入射到壁面后二者碰撞并反应，复合为气相分子后解吸附离开壁面。图 3(b) 所示的是 Langmuir-Hinshelwood (LH) 反应机制，反应物粒子被壁面吸附，并在壁面上扩散的过程中发生接触并反应，生成气相分子并解吸附。“入射-吸附-催化反应-散射”整个过程的净能量变化数值上等于分子离解能 D ，不论是哪种反应机制，本质都是将这些能量进行了再分配，其中占比 β (ER 与 LH 机制可能不同) 的一部分能量会在产物分子解吸附之前传递给壁面，也即化学能适应；剩余能量则一般认为被产物分子以振动能 E_{vib} 的形式带走。

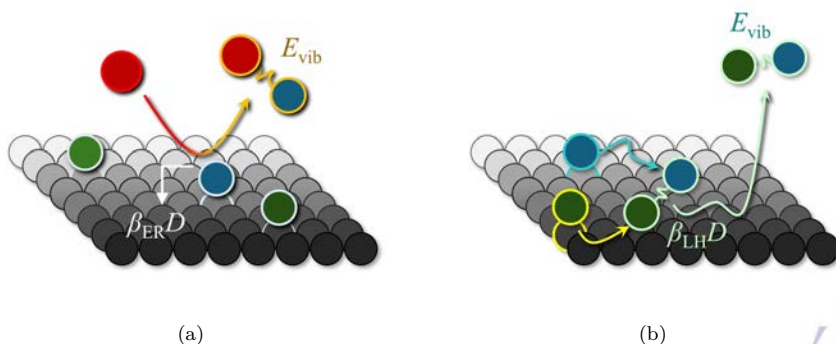


图 3 两种催化反应机制的示意图。(a) ER 机制；(b) LH 机制

Fig. 3. Sketch of two catalytic reaction mechanisms. (a) ER mechanism; (b) LH mechanism.

前人研究^[60]认为，LH 机制中的反应物已在壁面停留较长时间，反应过程只依赖于壁面状态，而与反应物初始入射条件无关，产物分子接近漫反射方式离开壁面；ER 机制反应则在极短时间内迅速发生，不受壁面温度影响，产物分子还保留了部分入射粒子的“记忆”，因此 LH 反应中的化学能适应程度通常会高于 ER 反应。可以说，LH 和 ER 机制在催化反应中是经典但“极端”的理想化反应类型^[60,61]，类似于研究分子动量适应过程中“镜面反射”和“漫反射”的概念。在真实反应中，壁面吸附的原子不一定达到完全热平衡状态，反应产物分子也不一定立刻从壁面解吸。因此，一些研究者^[60,62]提出了“热原子 (hot-atom, HA)”反应机制来描述非完全适应的吸附原子参与反应或反应产物延迟解吸的现象。假如另外考虑到壁面上不同吸附位点的吸附原子发生反应的差异，气-固反应的机制还可以进一步细化。不少文献^[63,64]通过 MD 模拟研究气-固反应路径识别，对 AO 在壁面的吸附进行了更细致的分类，推进了对反

应机理的认识，为基于动力学建模的有限速率模型提供了参考。但目前文献中列举的反应类型，还远不能概括壁面受侵蚀过程中所有物理化学现象和反应途径。工程上目前更实用的方法是给定催化系数和化学能适应系数来计算气-固反应过程中的传质传热，它们只与入射和反射气体分子的种类和能量变化有关，反应过程中的诸多细节影响由催化系数和化学能适应系数综合反映。

由于气-固反应过程的复杂性，目前对催化系数和化学能适应系数的计算方法也存在不同的版本。Scott^[65] 基于实验数据进行 Arrhenius 形式的拟合反推催化系数，所得的其实是等效催化系数；Marschall 等^[66] 考虑了正逆反应与吸附位点等多重因素，建立了催化系数与反应速率的关系式；Massuti-Ballester 等^[67] 和 Nasuti 等^[68] 将催化反应分解为多种反应过程（包括吸附、ER、LH、解吸），对任意时刻壁面吸附氧原子数目保持不变的动态过程，建立了 LH 和 ER 机制的反应通量与催化系数的关系。对于本文关注的 AO 催化问题，入射 AO 如果发生催化反应，则一个 AO 变成 O₂ 的同时伴随另一个 AO 的消失。催化反应发生的概率只与入射 AO 数目 $N_{O,in}$ 和由之产生的 O₂ 数目 N_{O_2} 有关，同时，计算要求吸附的 AO 数目足够反应所需。本研究所有算例均满足入射 AO 吸附概率大于发生催化反应的概率，保证了壁面吸附状态总是足够供来流 AO 反应，因而本质上计算的不是瞬态催化系数。AO 催化系数 γ_O 计算式为：

$$\gamma_O = \frac{2N_{O_2}}{N_{O,in}} = \frac{2(N_{O_2}^{ER} + N_{O_2}^{LH})}{N_{O,in}} \quad (3)$$

其中 $N_{O_2}^{ER}$ 和 $N_{O_2}^{LH}$ 分别表示 ER 机制和 LH 机制产生氧气分子的数目。式(3)的催化系数计算了一个 AO 变成 O₂ 的两倍概率，与 DSMC 方法中的计算逻辑相符。

AO 复合为成 O₂ 并释放离解能，一部分传递给壁面 (E_{sur})，另一部分由产物 O₂ 带走。根据前人^[10,69] 的研究，可以认为双原子分子 O₂ 带走的能量全部以振动能 (E_{vib}) 的形式储存在 O₂ 的化学键中，即有

$$D = E_{sur} + E_{vib} \quad (4)$$

因而，AO 在催化反应中的化学能适应系数 β_O 为：

$$\beta_O = \frac{D - \overline{E_{vib}}}{D} \quad (5)$$

2.2 物理模型与计算设置

本研究模拟的是气体 AO 对 SiC 材料的侵蚀，以及侵蚀后壁面上的催化反应。SiC 和以 SiC 为基底的复合材料是飞行器隔热层常用的材料，具有优越的高比强度、抗氧化性与高温稳定性^[70,71]。SiC 晶体有多种构型，不同晶体结构的物理化学性质会略有差异，这里选择了常见且具有优异抗高温抗辐射能力的晶型

3C-SiC (也被写作 β -SiC) 开展研究^[72], 建立了图 4 所示的壁面, 其中, x 和 y 方向尺度均为 54.5548Å, 两端均设置成周期性边界条件, z 方向厚度约 65Å, 上表面为 SiC(100) 切面 (Si-terminated)。为了更好地模拟化学反应, 本研究采用了 Van Duin 等^[73,74] 开发的 ReaxFF 势开展反应分子动力学 (reactive molecular dynamics, RMD) 模拟。其中, 电荷平衡通过 QTPIE (Charge Transfer with Polarization current Equilibration) 方法^[75,76] 处理, 具体参数可参看 Chen 的论文^[76]。目前已有不少学者通过 RMD 方法研究 AO 或 O₂ 与 SiC 之间的相互作用^[70,71,77-81], 他们的研究验证了使用反应力场模拟 AO 和 SiC 相互作用的可行性。本文选择了 Newsome 等^[81] 为研究 O₂ 与 SiC 相互作用而训练的 ReaxFF 势函数, 它是目前可公开获取的最具代表性的 ReaxFF Si/C/H/O 体系数据, 近几年被国内外学者^[43,79] 广泛应用于 AO-SiC 相互作用的研究。

为实现本文的研究目标, 需要采取一套特殊的 MD 模拟方案。参照近期关于 AO 侵蚀 TiO₂ 壁面的研究工作^[29], 第一步, 首先让大量 AO 以一定的时间间隔连续不断入射到壁面, 直到壁面达到相对稳定的侵蚀和吸附状态, 然后第二步再在侵蚀后的粗糙壁面上实施多次重复单个 AO 入射、反应和散射的过程, 统计催化反应和能量适应相关数据。连续入射与单个人射方案详细介绍可参考我们前期工作^[28]。如前言中所述, 在上层大气层稀薄大气中, 气体分子碰壁频率很低, 连续两次 AO 入射之间, 壁面有足够的弛豫时间, 因而不会有强烈的加热效应。但在 MD 模拟中, 按照真实物理时间模拟两次 AO 入射就需要等待相当多的时间步, 计算代价无法承受, 人为大幅提高 AO 入射频率则会对壁面显著加热, 就必须对壁面采取一定的温度控制措施。事实上, 假如没有任何温度控制措施, 无论壁面初始温度高低, 都会因高能气体分子连续轰击带来的加热效应而迅速崩溃, 该问题可参考 Cui 等^[71] 采用 NVE (微正则) 系综的模拟研究。在 GSI 研究中, 常见的控制措施包括对壁面分层部分控温和全部强制控温。考虑到本文关注的壁面吸附/侵蚀演化过程对壁温的依赖性, 将壁面作分层控温处理是更合适的^[63], 其中直接作用层需要留出足够的厚度供来流 AO 侵蚀和反应, 如图 4 所示。需要注意的是, 直接作用层越厚, 温度控制需要的弛豫时间越长, 高频高能 AO 撞击壁面的加热效应越难抑制。在实际模拟中的连续入射阶段初期, 直接作用区域的壁面会有短时温升, 直至侵蚀开始后迅速回落至动态稳定值, 这在物理上对应着壁面表层的完美晶格在 AO 轰击下迅速非晶化的过程, 后文将结合化学反应进程和壁面结构对此进一步分析。在壁面名义温度设置为 300K 或 1000K 的时候, 这种加热效应大概会导致 100K 左右的温升。对于名义上的 2000K 壁面, 控温方案还进行了特别调整, 压缩直接作用层范围, 扩展控温层区域, 并在每个时间步动态识别和调整控温层原子, 减小控温操作对气态产物从壁面脱离过程的影响。

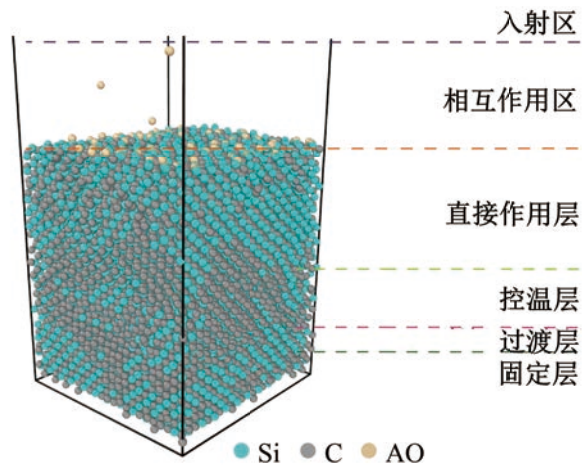


图 4 MD 模拟 AO 侵蚀 SiC 壁面的分层设置

Fig. 4. Layered treatment of SiC surface under AO erosion in MD simulations.

根据前人关于 RMD 模拟方法的研究^[82]，为了对化学键的断裂和生成进行合理描述，RMD 模拟的时间步长 Δt 取值应不大于 0.25fs。为了先观测现象开展定性分析，基于前期研究经验，并参考前人^[43,83]类似研究的设置，以下研究中设置连续两次 AO 入射间隔 Δn_s 为 1000 个时间步。入射 AO 速度与壁面温度设置见表 1，在有限的算例中考虑了高低温、高低速对比，以及与现有文献数据对应条件的部分重叠。另外，前期研究结果也显示^[28]，入射角设置为 45° 一定程度上能够反映有分布入射的规律，因此本研究所有入射角均固定为 45° 。入射 AO 从图 4 所示的入射区随机位置进入， 45° 斜向下经过相互作用区与壁面进行相互作用，若发生散射则以离开相互作用区为判定标准。

表 1 本研究模拟的入射 AO 速度与名义壁面温度

Table 1. Incident AO velocity and nominal surface temperature in this study.

模拟设置	入射 AO 速度/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	名义壁面温度/K
CASE.1	2000	300
CASE.2	5000	300
CASE.3	5000	1000
CASE.4	5000	2000

随着入射 AO 的不断侵蚀，SiC 表面逐渐变得“凹凸不平”。这种由侵蚀造成的粗糙度不同于部分文献^[38,42,43]在壁面规律放置粗糙元的粗糙度，无法以粗糙元尺寸衡量粗糙程度，且在严重受侵蚀的壁面上，表层原子也难以清晰区分。为了直观反映壁面粗糙程度的变化，本研究参考了生物学与材料学中表面识别^[84-87]和原子力显微镜等实验观测中对粗糙度的测量方法^[33]，首先通过 Alpha-Shapes 方法^[88]识别粗

糙壁面的表层原子，如图 5 所示，然后将半径 $R = 1/\alpha$ 的圆（三维则为球）在表面外侧滚动经过的所有点识别为表面上的点。Alpha-Shapes 方法识别表面的模式与入射原子感知壁面粗糙度有相通之处，因此本文选择 C、Si、O 三种原子中最小的氧原子直径（约 $3.1\text{\AA}$ ）作为特征尺度，得到对应的 α 值 0.32。在完成表面识别后，根据式(6) 以粗糙面表层高度的均方根 R_q 来定量反映壁面粗糙程度：

$$R_q = \left(\frac{1}{N_{\text{sur}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{sur}}} (Z(x_k, y_k) - \bar{Z})^2 \right)^{0.5} \quad (6)$$

其中 N_{sur} 表示 Alpha-Shapes 方法识别的表层原子总数， $Z(x_k, y_k)$ 表示表面上第 k 个原子的 z 方向坐标， $\bar{Z}$ 表示所有 z 坐标的均值。本文将入射 AO 没有散射或反应的部分，均统计为吸附 AO。这样定义的吸附，与部分实验 [89] 研究中通过测量气压变化推算吸附量在原理上是一致的。以 5000m/s 的 AO 侵蚀 300K 的 SiC 壁面为例，在壁面状态达到动态稳定后，重复单个 AO 入射阶段的原子散射轨迹如图 6(b) 所示，大量 AO 被壁面吸附于不超过 $15\text{\AA}$ 深的粗糙结构中，因此对 $15\text{\AA}$ 厚的原子层通过 Alpha-Shapes 方法识别表面，结果见图 6(a)。另外，如图 6(c) 所示，越早入射因而序号小的 AO 更深入壁面氧化层中，后续入射的 AO 吸附位置较浅，但仍有少数能够通过孔隙结构深入壁面氧化层内部。

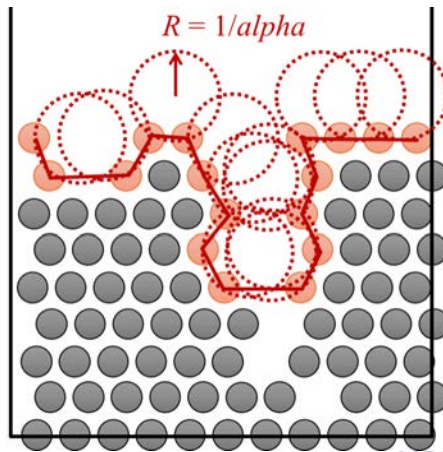


图 5 Alpha-Shapes 方法识别表面的原理示意图

Fig. 5. Schematic diagram of the principle of surface identification using the Alpha-Shapes method.

3 结果与讨论

3.1 AO 吸附/侵蚀 SiC 壁面的粗糙形貌演化过程

我们前期研究 [29] 发现，壁面受 AO 吸附/侵蚀的初始状态会经过三个阶段的演化：(I) 少量吸附、(II) 大量吸附和 (III) 形成松散的氧化层，两个阶段转变节点可通过壁面活性位点数目加以估计，这三个阶段

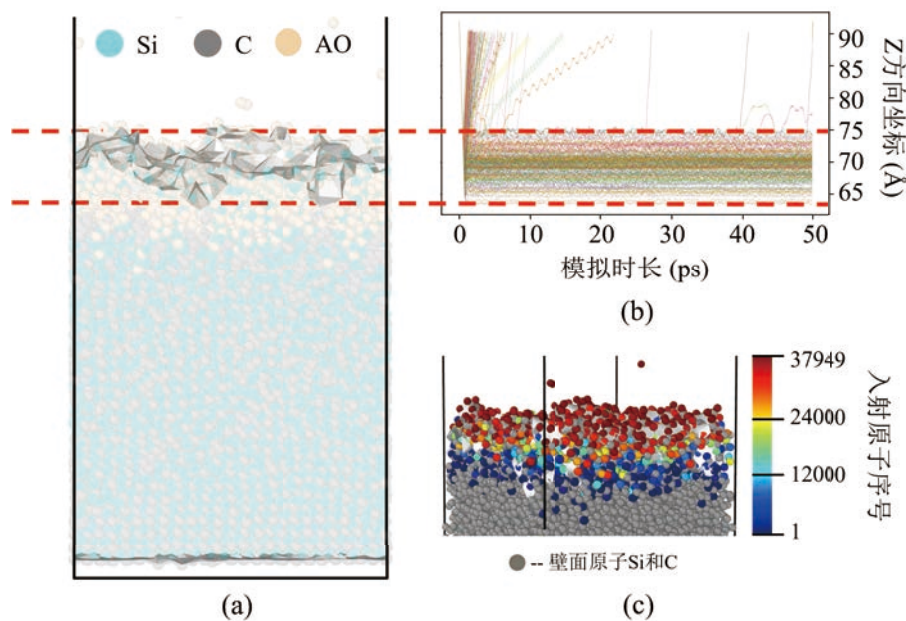


图 6 (a) Alpha-Shapes 方法识别微观粗糙壁面示意图 (CASE.2); (b) AO 入射图 (a) 壁面的 z 坐标随模拟时长变化的曲线; (c) 图 (a) 壁面吸附 AO 的入射序号 (灰色为 SiC 壁面原子, 彩色为入射 AO)

Fig. 6. (a) Sketch of the microscopic rough surface identified by the Alpha-Shapes method (CASE.2); (b) Variations of the z -coordinate of AOs incident on the surface in (a) over simulation time; (c) Incident indices of AO adsorbed on the surface in (a) (gray represents the SiC surface atoms, and colored points represent incident AOs).

在本研究中同样被观察到。图 4 所示的壁面最表层为 576 个 Si 原子有序排布的晶体切面, 每个 Si 原子缺失 2 个化学键, 共计 1152 个活性位点。据此估计, 入射 288 ~ 576 个 AO 时壁面上有一半的区域被 AO 覆盖, 吸附状态从阶段 I 转为阶段 II; 入射 1152 ~ 2304 个 AO 时, 壁面被 AO 完全覆盖, 堆积的 AO 会破坏表层结构, 形成松散的氧化层。以 CASE.3 为例, 图 7 展示了 5000m/s 的 AO 入射到温度 1000K 壁面上, 模拟盒子中主要气态产物的数目随入射 AO 数目的变化曲线, 模拟的初始阶段被放大显示。由于阶段 I 的壁面上密集排布着活性位点, AO 极易吸附, 因此在入射 AO 数目达到 500 多之后 O_2 才开始生成, 这个节点恰好是阶段 I 转向阶段 II 的节点。另外, 本研究建立的 SiC 壁面最表层的原子全部为 Si, 而 C 原子需要在表面结构破坏后才会直接接触 AO, 因此 CO_2 出现在入射 2000 多个 AO 之后, 此时也恰好是阶段 II 转变为阶段 III 的节点。不过, 当松散的氧化层代替整齐排布的晶格后, 活性位点就不再容易判断和计数, 而非晶氧化层凹凸多孔的结构也与晶体切面的性质截然不同了。图 7 显示了壁面从光滑洁净到粗糙程度动态稳定的整个过程, 与之相比, 壁面初始三个阶段的演化时长几乎可以忽略。

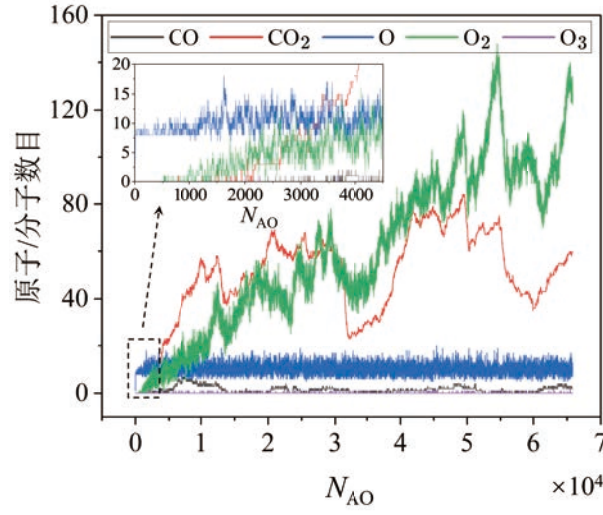


图 7 模拟盒子中气态产物的数目随入射 AO 数目 N_{AO} 的变化情况 (CASE.3)

Fig. 7. Number of gaseous products in the simulation box varying with the number of incident AO particles N_{AO} (CASE.3).

本文将粗糙度动态稳定作为壁面达到稳定状态的标准，而当粗糙度趋于稳定时，壁面吸附 AO 的数目依然在缓慢增长，对比图 8(a) 与 (b) 中的虚线所显示的粗糙度和吸附 AO 面密度变化趋势线可以明显发现二者差异。Chen 等^[90] 在研究静态 O_2 侵蚀 SiC 时也发现类似现象，他们将壁面质量的持续增长归因于该过程中的扩散机制，本文后续部分也会对氧化和扩散现象进行详细说明。

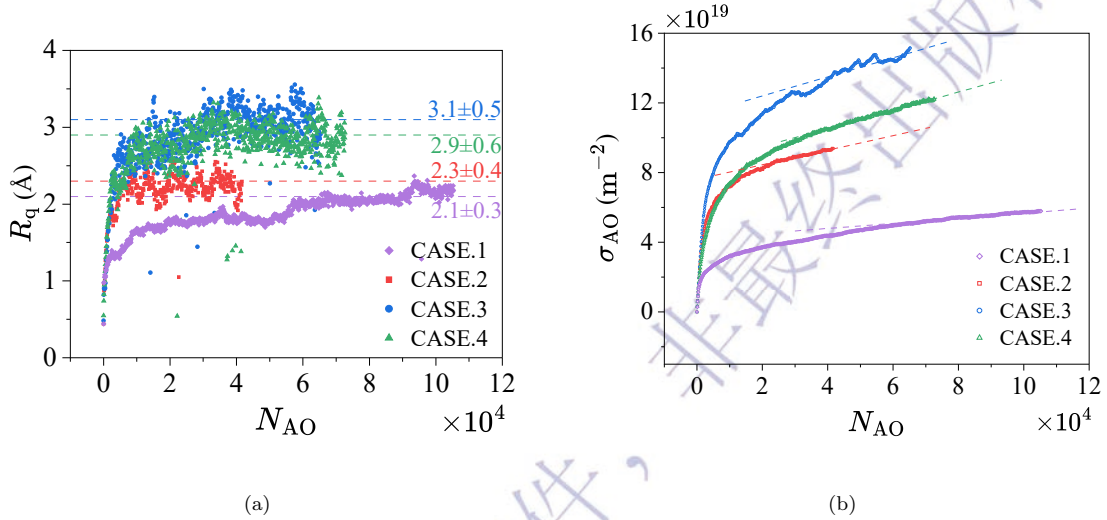


图 8 不同模拟条件下 (a) 壁面粗糙度 R_q 和 (b) 吸附 AO 面密度 σ_{AO} 随入射 AO 数目 N_{AO} 的变化情况

Fig. 8. Evolutions of (a) surface roughnesses R_q and (b) adsorbed AO densities σ_{AO} with incident AO count N_{AO} under different simulation conditions.

SiC 受 AO 侵蚀的主要反应会随着来流压强和反应温度的不同而有所差异^[91]，特别是 AO 浓度会影响气态产物中 CO 和 CO₂ 的比例。从热力学驱动力角度分析，根据文献^[92]中吉布斯自由能的典型数据，Si 与 O 发生反应的吉布斯自由能变 ΔG_{rxn} 远低于 C 与 O 反应，因而 SiC 中 Si 位点表现出比 C 位点更强的亲氧性，AO 侵蚀壁面时会首先形成固态氧化物 SiO₂。而 C 与 O 反应生成 CO 或 CO₂ 的 ΔG_{rxn} 接近，二者相互竞争，气态产物的比例会高度依赖于局部 AO 的化学势，因此，根据来流 AO 的浓度，C 原子可能会形成氧化不彻底的产物 CO 或氧化更充分的 CO₂。本研究模拟的 AO 入射频率较高，因此氧化比较充分，CO₂ 产物明显多于 CO。

侵蚀阶段 III 的氧化层较薄，AO 几乎没有阻碍地迅速氧化 SiC 壁面，大量 AO 与 C 原子接触生成 CO₂，氧化层快速增厚。将 Alpha-Shapes 方法识别的表面最高点与壁面中氧原子所处的最低点之差作为壁面名义的氧化层厚度 Δz_{oxide} ，如图 9(a) 所示。迅速氧化阶段伴随粗糙度的激增，氧化层厚度超过 20Å 时入射 AO 极难直接与 SiC 壁面本身的 Si 原子和 C 原子接触，氧化侵蚀进程显著减缓。阶段 III 快速氧化阶段，产物 CO 的数目也显著增加，而 CO₂ 的数目最终保持在一个定值附近波动。这是因为随着壁面上松散的非晶硅氧化物逐渐增厚，入射 AO 能够直接抵达的深度范围内 C 原子被消耗完，C 原子的氧化由完全氧化逐渐转为非完全氧化。氧化层既能阻碍 AO 直接接触 SiC 壁面，也同时限制了 CO₂ 向外扩散，这一现象被之前研究者^[90,93]认为是 SiC 抗氧化性高的重要原因。后续 Si 和 C 的氧化依赖于 AO 在壁面氧化层孔隙内的扩散，堆积在氧化层中的 CO₂ 也需要在氧化层孔隙中扩散直至脱离壁面。这一阶段氧化过程放缓，我们把其标识为阶段 IV。此阶段的氧化机制处于直接氧化转为扩散氧化的过渡期，壁面内部结构自发调整，粗糙度变化无明显规律，需要综合氧化层厚度、粗糙度变化、产物和壁面 C 含量变化进行分辨。

随着反应的进行，硅氧化物大量堆积，来不及反应的 C 原子积压在氧化层底部。仍然以 CASE.3 为例，图 10 显示了 AO 入射壁面足够长时间后，壁面粗糙结构已达到稳定状态的壁面密度、C-Si 比、O-Si 比和对应的模拟截图，其中 N_{C} 、 N_{O} 和 N_{Si} 分别代表模拟盒子中 C、O、Si 三种原子的数目。氧化层的下方灰色的 C 原子以多条“碳链”团成团的结构堆积。统计壁面内部各处 C-Si 比例的最高值随着入射 AO 数目增加而变化的曲线，如图 9(b) 所示。可以发现，入射 AO 数目在 $10^4 \sim 3 \times 10^4$ 范围，积压的 C 原子形成的“富碳层”基本有稳定的 C-Si 比 2:1。这一阶段 CO₂ 向外扩散脱离壁面并离开模拟盒子，AO 向氧化层内扩散，为富碳层提供稳定的氧化反应物。期间存在短暂的 C-Si 比小幅降低，其原因是 AO 与富碳层的 C 反应生成 CO 与 CO₂ 并逐渐扩散离开壁面。不过富碳层厚度有限，且多条“碳链”组合的结构稀

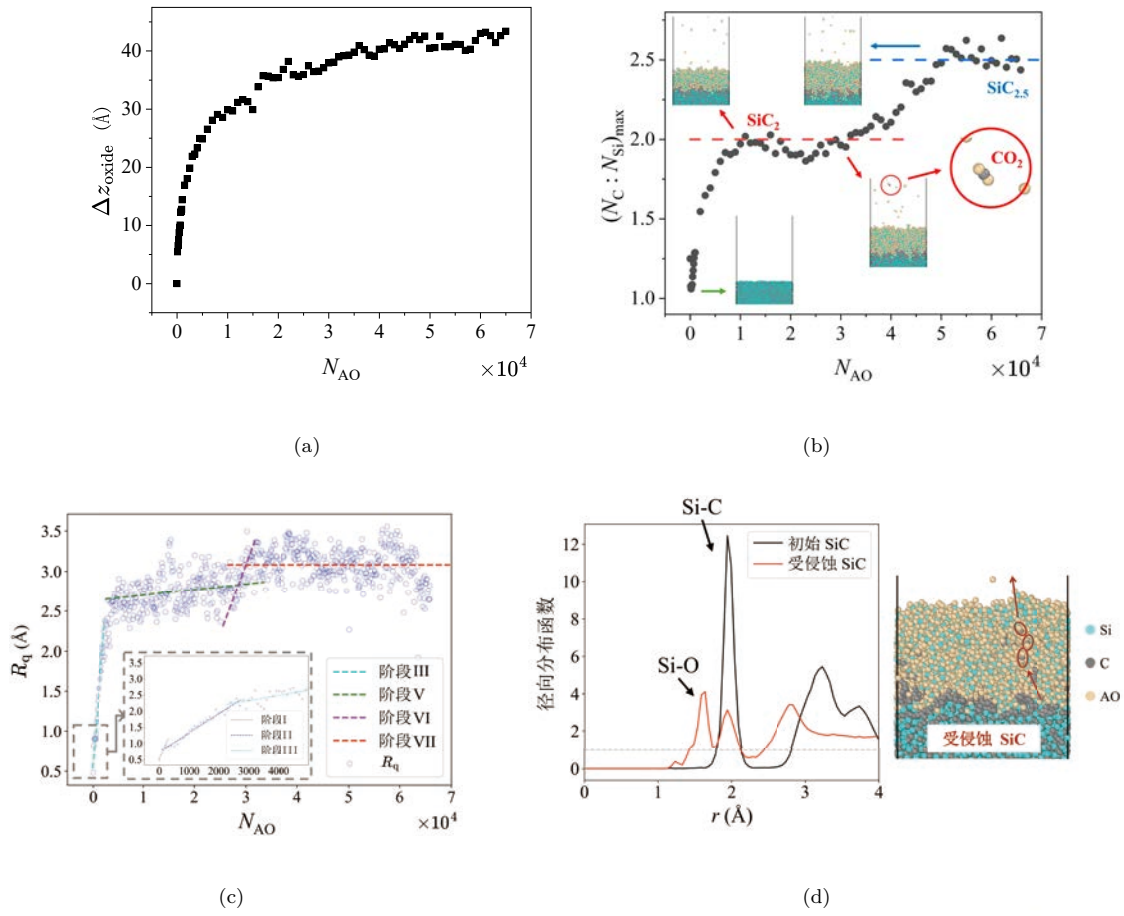


图 9 受 AO 侵蚀 SiC 壁面的结构演化过程与细节 (CASE.3): (a) 氧化层厚度; (b) 壁面 C-Si 比最高值; (c) 壁面演化过程中几个关键阶段的粗糙度随入射 AO 数目 N_{AO} 的变化情况; (d) 受 AO 侵蚀壁面的径向分布函数及 CO_2 在氧化层内部的微通道中扩散逃逸的图像

Fig. 9. Evolution process and details of SiC surface structural under AO erosion (CASE.3): (a) Oxide layer thickness; (b) Maximum C-Si ratio in the surface; (c) Roughness variation during key stages of surface evolution with the number of incident AO particles N_{AO} ; (d) Radial distribution function of the surface eroded by AO, and the corresponding picture of CO_2 diffusion and escape in the oxide layer.

疏, 并不能完全阻碍 AO 侵蚀“富碳层”下方的 SiC。上述过程被总结为阶段 V, “富碳层”受侵蚀, CO 与 CO_2 的产生与溢出基本动态稳定, 粗糙度随着氧化进程缓慢增长。

气相的 AO 与碳氧化物的扩散也是表面氧化层松散的原因之一, 如图 9(d) 所示的是受 AO 侵蚀壁面的径向分布函数 (Radial distribution function, RDF) 以及 CO_2 在氧化层内部扩散的图像。RDF 曲线代表 Si-C 的峰锐减, 说明原本的致密晶格发生破坏和缺陷, 会导致孔隙或空位形成, 而原子间距离 $r > 3\text{\AA}$ 峰值消失, 说明晶体长程有序的结构消失, 不规则的原子堆积和局部密度涨落可能在壁面内部形成微通道,

为气态产物的扩散和释放提供通路。类似现象也存在于扩散主控的静态氧化过程中^[90]，二者有共通之处。随着氧化侵蚀不断发生，“富碳层”大量消耗 C 原子，由于 AO 充足，CO 生产量减少，CO₂ 生产量也逐渐到达极限。随着 CO₂ 的持续扩散释放，模拟盒子中 CO₂ 数目会在一段时间内呈下降趋势。当 AO 开始全面侵蚀“富碳层”以下的 SiC 壁面时，粗糙度在极短的时间内急剧上升，这一阶段（阶段 VI）近似于阶段 III 中 AO 几乎没有阻碍地侵蚀 SiC。阶段 VI 之后，AO 对 SiC 壁面的侵蚀会形成新的“富碳层”，CO₂ 的生产量恢复并达到新的动态稳定，CO 的数目也稳定地动态起伏。实际上，在这一阶段 VII，AO 向内扩散并对“富碳层”与内部 SiC 的侵蚀、CO 和 CO₂ 的生成与扩散以及氧化层增厚等多重物理现象都达到动态平衡，粗糙度也基本达到稳定值。

总之，基于物理分析并结合壁面演化过程中各个物理量的变化情况，本研究将壁面受 AO 侵蚀直至粗糙度达到稳定的整个演化过程划分为七个阶段。以 CASE.3 为例，图 9(c) 标识了壁面受 AO 侵蚀几个关键阶段的粗糙度变化。不少文献^[40,63,94]以 AO 吸附量稳定作为壁面稳定阶段也有其合理性，因为氧化层的存在确实极大减缓壁面侵蚀的发生。图 8(b) 中可见，最终 AO 的吸附量变化幅度已经较起始阶段小了很多，而与之对应的壁面粗糙度达到基本稳定。本研究则围绕壁面结构统计了多个物理量进行综合分析，探索的是壁面受侵蚀至微观结构达到动态稳定的细节过程。Wood^[89]通过实验研究 AO 在金属金和银表面的吸附，入射气体压强为 $1.87 \times 10^{-5} \text{Pa}$ ，两种壁面材料分别在 70min 和 8min 时吸附 AO 数目达到饱和。本研究模拟的等效压强为 $2.2 \times 10^7 \text{Pa}$ ，相同时间入射壁面的分子数比上述实验高 10^{12} 数量级，壁面粗糙度达到稳定的物理时间约 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{s}$ ，刚好也与文献近似相差 10^{12} 数量级。尽管壁面材料不同，但硅基材料的抗氧化能力被认为介于金和银之间^[95]，因此，可认为本文模拟的壁面演化过程与文献实验中观测的氧化速率结果具有可比性，这也侧面反映出本文采取的衡量标准具有定量合理性。不过，前文也提到来流压强、来流温度和壁面温度等会影响气-固反应的产物，进而导致不同条件下壁面微观结构差异，在实际问题中还需结合来流与壁面条件的设置合理选择模型参数。

接下来进一步详细分析壁面达到稳定状态时的结构，如图 10 所示，其中密度图的红色虚线、黑色虚线和灰色块来自于 CRC 化学和物理手册^[96]中的典型数据。在高速 AO 的连续入射下，壁面具有清晰的四层结构：（1）原始的 SiC 材料；（2）富碳层；（3）非晶 SiO_y 层，其中 y 趋近于 2；（4）富氧层。非晶 SiO_y 层中 O-Si 比大于 2，其原因是统计时包括了在氧化层中扩散的 AO 和 CO₂，这也与前文分析及图 10 中壁面 SiO_y 层密度低于文献中无定形 SiO₂ 密度的现象相符。

CASE.4 的模拟结果见图 11。与 CASE.3 的 1000K 壁面不同，CASE.4 的 2000K 壁面原子振动更剧

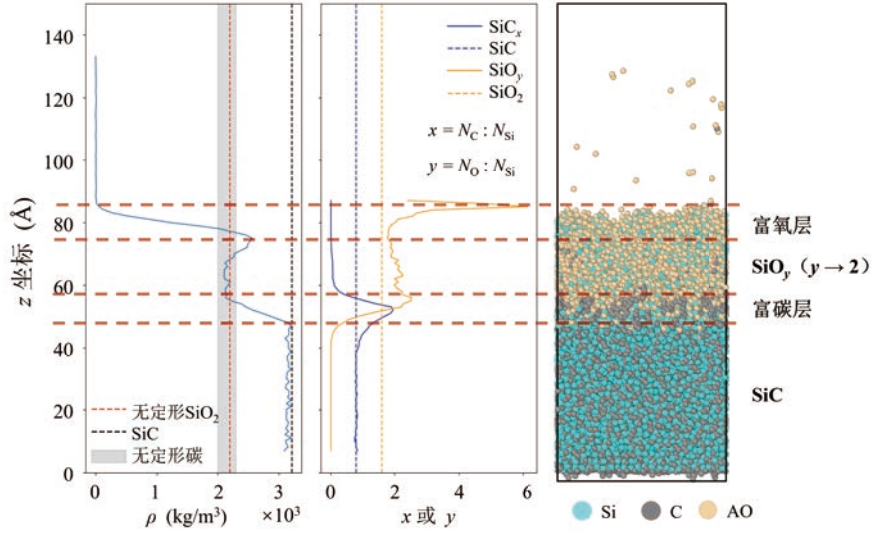


图 10 壁面粗糙度达到稳定时的壁面密度 ρ 、C-Si 数目比、O-Si 数目比分布图，以及壁面四层结构的示意图 (CASE.3)

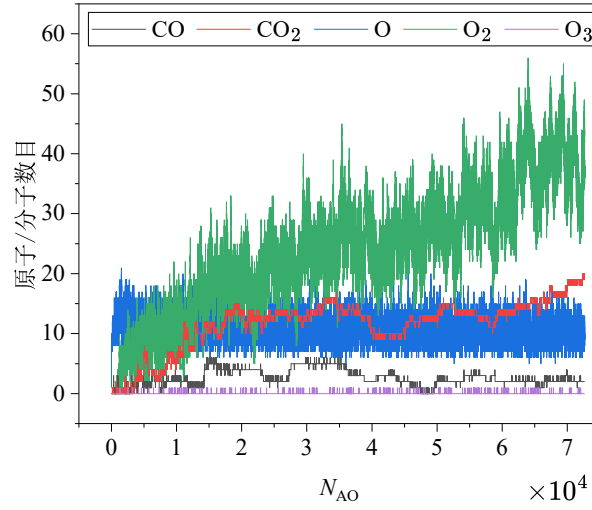
Fig. 10. Distributions of surface density ρ , C-Si count ratio, and O-Si count ratio when surface roughness stabilizes, along with a snapshot of the four-layer structure of the surface (CASE.3).

烈，内部结构的调整和气态原子/分子扩散更加迅速，因此气态原子/分子难以囤积在氧化层内，模拟盒子中整体气态分子数目较少， SiO_y 层已经非常接近常态的无定形 SiO_2 结构，富碳层也相对较薄。另外，体系温度升高，还会促使反应 $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ 发生，使得 C 原子消耗量增加，图 11(a) 相比图 7 也有更多 CO 产物和较少的 CO_2 产物。

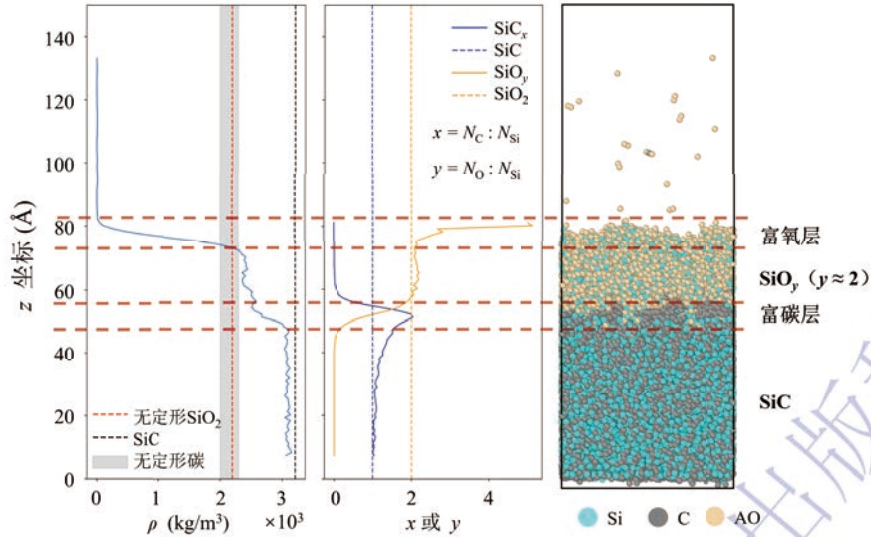
值得注意的是，气态原子和产物分子在壁面内的扩散现象极大影响了壁面微观结构的变化。根据文献 [97] 数据，可以从理论上对 AO 在氧化层中的扩散能力进行估计，AO 在 SiO_2 中扩散活化能 E_{diff} 为 1.3eV，吸附原子在吸附位点附近的振动频率 ν_0 通常在 $10^{12} \sim 10^{13} \text{s}^{-1}$ 数量级，那么 AO 在 SiO_2 壁面的跳跃频率 (hopping frequency) ν 随壁面温度的变化可由下式估算：

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_B T_s}\right) \quad (7)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数。本研究中 AO 入射和吸附的频率在 10^{12}s^{-1} 数量级，吸附 AO 的效率肯定高于 AO 在氧化层跳跃扩散的效率。然而在通常的地面实验或真实飞行中，来流压强 $10 \sim 10^4 \text{Pa}$ 甚至更低，对应的入射和吸附 AO 频率在 $10^6 \sim 10^9 \text{s}^{-1}$ 数量级，如图 12 所示。在壁面温度较低时，壁面温度可能引起扩散效率发生量级变化，并因此影响催化反应机制，本工作对壁面温度的控制比较弱，因此后续图中对部分数据标注了实际模拟的温度范围，以便对比分析和参考。另外需要注意的是，壁面温度在 $1000 \sim 1800 \text{K}$



(a)



(b)

图 11 CASE.4 模拟中 (a) 气态产物的数目随入射 AO 数目的变化与 (b) 壁面最终稳定状态

Fig. 11. (a) Variation of the number of gaseous products with incident AO count and (b) final stable surface state in CASE.4.

范围时 AO 的跳跃扩散频率基本与真实飞行或者实验条件下的 AO 入射和吸附的频率相当，使得入射和吸附的 AO 能够进行最高效的相互作用。非常巧合的是，图 2 所显示的 SiC 与 SiO₂ 材料上 AO 催化系数在壁面温度 1400K 附近达到最高，这一规律与 AO 吸附/扩散现象的关联还有待未来进一步研究。

CASE.1 稳定状态的壁面密度、C-Si 比、O-Si 比和对应的模拟快照见图 13，从壁面俯视图可清晰观察到灰色的 C 原子，这标识了气体产物扩散所需的微孔，与图 14 中 CASE.2 结果相比，即使 CASE.1

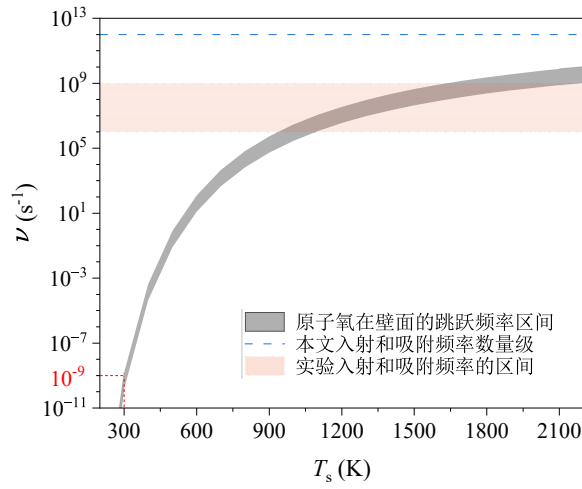


图 12 AO 在 SiO_2 壁面的跳跃频率以及本研究 and 文献实验中入射/吸附 AO 的频率

Fig. 12. The hopping frequency of AO on a SiO_2 surface, along with the frequencies of AO incidence/adsorption in this study and reference experiments.

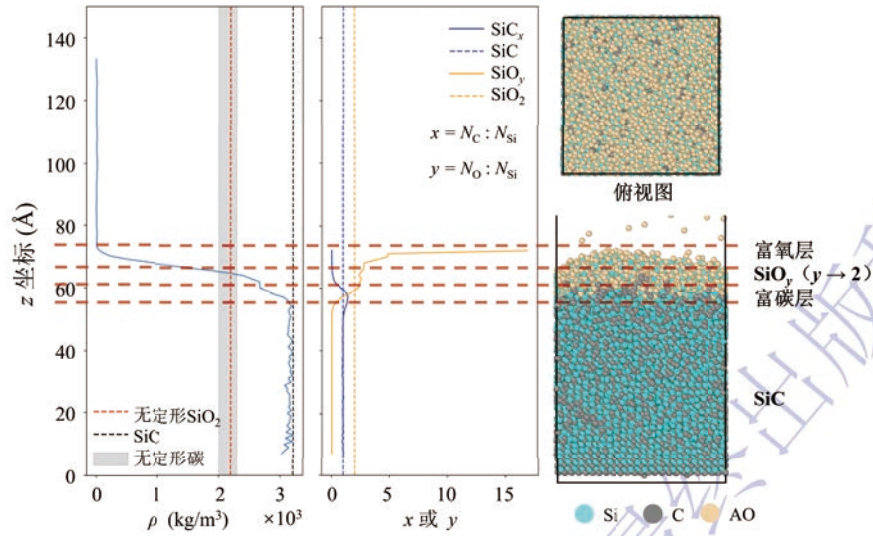


图 13 CASE.1 模拟的壁面最终稳定状态

Fig. 13. Final stabilized surface state in CASE.1.

的 AO 入射数目已经达到 10^5 量级，氧化层依然很薄且结构稀疏。这是因为 CASE.1 入射 AO 的速度 2000m/s 显著低于 CASE.2 的 5000m/s，能量较低的 AO 入射后难以穿透表面的薄氧化层与内部的 Si 或 C 原子反应。即使存在显著的微孔，AO 侵蚀 SiC 依然受到扩散能力的限制，且名义温度 300K 的壁面上原子/分子扩散缓慢，大量 AO 只能聚集在表面。可见，较低的壁面温度和入射能量导致 AO 更难在壁面吸附和反应。

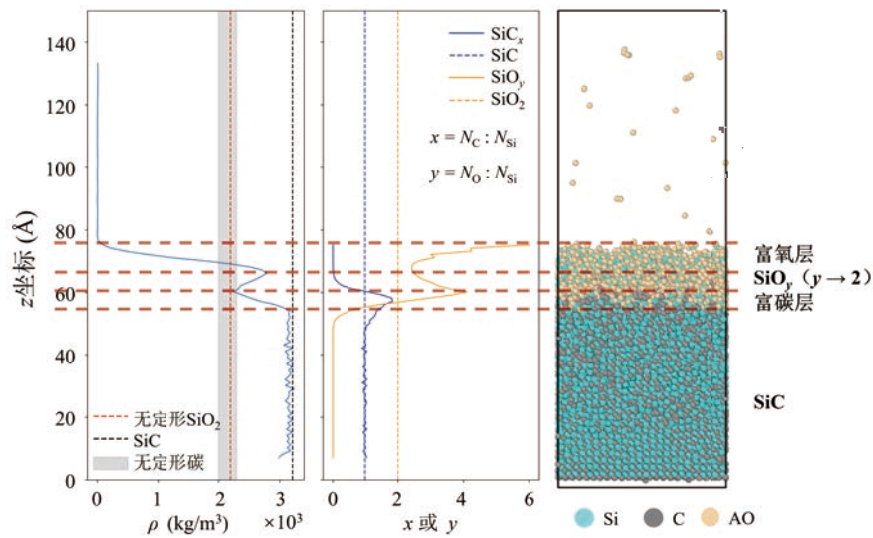


图 14 CASE.2 模拟的壁面最终稳定状态

Fig. 14. Final stabilized surface state in CASE.2.

图 8 显示，CASE.1-4 不同条件下的粗糙度演化与吸附 AO 面密度变化趋势具有一定相似性，图 13、图 14、图 10、图 11 则依次展示了 CASE.1-4 壁面最终稳定状态均为四层结构。由此可合理推断，本小节展示的现象及其变化规律普遍存在于 AO 入射速度 2000 ~ 5000m/s、SiC 壁面温度 300 ~ 2000K 范围内的吸附/侵蚀过程。

3.2 AO 在壁面催化复合的反应机理

在了解了 AO 对 SiC 壁面侵蚀过程和最终的壁面粗糙形貌特征之后，本文接下来分析粗糙面上的催化反应过程。首先，以 CASE.2 的稳定粗糙壁面为例，通过连续入射方案与单个入射方案分别模拟，对比分析 AO 在壁面的催化反应特征。图 15 显示了两种方案分别模拟 50ps 时，AO 在相互作用区域的运动轨迹，统计数据见表 2。由图 15 可见，在没有气体分子间相互干扰的情况下，AO 在壁面的散射基本发生在 10ps 之内，10ps 之外发生散射的 AO 很少（红色线）。而连续入射方案结果的相互作用区域内有其他气体分子存在，更多的 AO 因此受到扰动解吸附或发生反应离开壁面。图 15(b) 中的黄色高亮曲线表示 AO 之间发生碰撞后，运动轨迹显著变化的几个例子。实际上，在相互作用区域内，即使没有直接接触，每个 AO 周围势场范围内都可能存在其他原子带来的微小扰动。而动量/能量的适应或化学反应的发生，都需要充足的碰撞和相互作用来实现，这也是文献 [39] 中高频连续入射导致催化系数显著高于实验数据的原因之一。

表 2 不同模拟方案下 AO 在壁面的运动轨迹分类

Table 2. AO trajectories on the surface via different simulation approaches.

模拟方案	散射/%	超过 10ps 散射/%	吸附/%
单个人射	51.5	1.1	48.5
连续入射	62.2	9.4	37.8

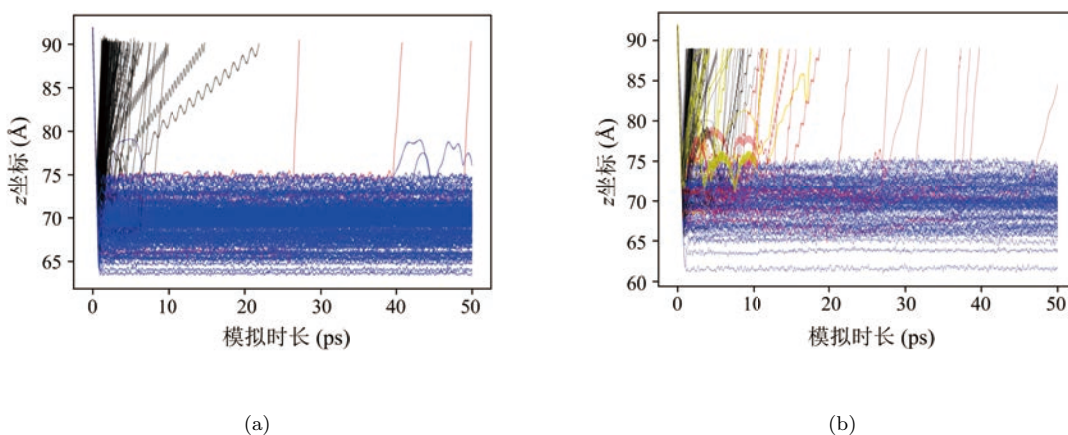


图 15 不同模拟方案下入射 AO 的 z 坐标变化 (a) 单个人射方案与 (b) 连续入射方案 (蓝色 - 吸附; 黑色 - 10ps 内散射; 红色 - 长于 10ps 散射; 黄色 - AO 碰撞导致运动轨迹突变)

Fig. 15. Variations of z -coordinate for incident AO under different approaches: (a) Single scattering approach; (b) Continual scattering approach (blue - adsorption; black - scattering within 10 ps; red - scattering beyond 10 ps; yellow - abrupt changes in motion due to AO collisions).

对单个 AO 在壁面上反应和散射的机理进行分析, 图 16 显示了本研究中观察到的四种典型的催化复合过程, 其中, 图 16(a) 是入射 AO 与壁面吸附的 AO 反应生成 O_2 , 也即 ER 反应机制; 图 16(b) 是入射 AO 与壁面吸附的 AO 反应生成 O_2 后吸附于壁面; 图 16(c) 中两个吸附在壁面的 AO 反应生成 O_2 , 在本研究中被标记为“LH1”反应机制; 图 16(d) 是入射 AO 在壁面吸附一段时间后, 与壁面吸附的 AO 反应生成 O_2 , 记为“LH2”反应机制。需要说明的是, LH1 与 LH2 没有本质区别, 均满足 LH 反应机制的定义, 只是由于模拟计算中将壁面演化过程 (CS 方案) 与稀薄来流 AO 在壁面的适应过程 (SS 方案) 通过两种模拟方案的结合进行解耦处理, SS 方案模拟盒子中 AO 包括已经吸附于壁面的 AO 和入射 AO 两种来源, 导致 LH 反应统计也需要分别考虑。另外还有一种情况, 两个吸附在壁面的 AO 反应生成 O_2 , 且所生成的 O_2 依然吸附在壁面上。考虑到壁面上吸附的 O_2 还可能在壁面中扩散或参与反应, 在散射过程完成之前不能确保该吸附 O_2 的能量一定完全传递给壁面。而且, 这种情况既不符合常规 ER 和 LH 反

应的定义（生成的 O_2 发生解吸附），实验中也很难统计壁面吸附的 AO 是否生成了吸附的 O_2 ，所以计算催化系数和化学能适应系数时对此不做统计。

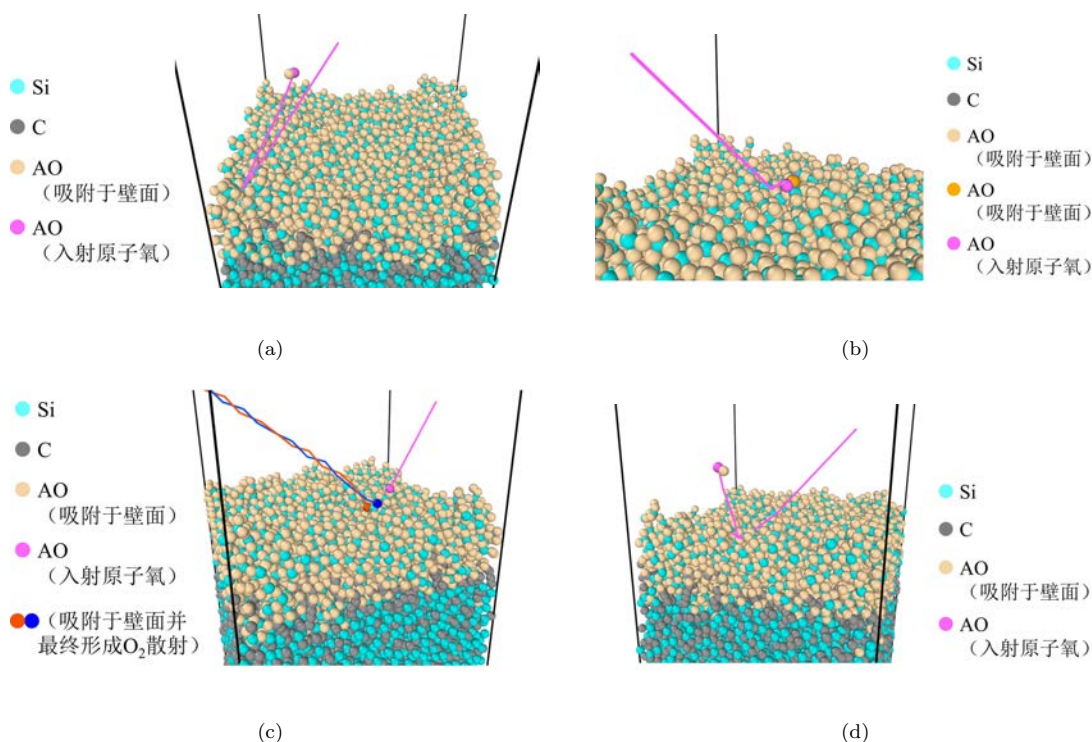


图 16 本研究催化复合四种反应过程分类：(a) ER 机制；(b) 吸附；(c) LH1 机制；(d) LH2 机制

Fig. 16. Four reaction processes of catalytic recombination in this study: (a) ER mechanism; (b) Adsorption; (c) LH1 mechanism; (d) LH2 mechanism.

提取图 15 模拟不同时间节点的 LH1 反应数据，发现向壁面入射 AO 后的 10ps、20ps、……、50ps 时刻，由 LH1 过程生成 O_2 的数目完全一致。这说明，LH1 的发生非常依赖于壁面受到的扰动，如果没有入射 AO 带来扰动，那么 LH1 反应的发生将完全依赖壁面吸附 AO 的随机跳跃，需要在更长的时间尺度上才会显出规律，很难通过 MD 模拟体现出来。反之，想要统计入射 AO 发生 LH1 的概率，模拟时长截止在 10ps 就已足够。因而，在稳定粗糙壁面上采用单个入射方案并在 10ps 时长截断算例，是综合考虑了计算效率和模拟真实场景的选择。

将各粗糙壁面上发生的所有催化反应机制及 AO 入射后的运动轨迹进行统计，结果总结在图 17 中，据此可采用式(3) 计算催化系数，其中 CASE.1-4 单分子入射算例样本数分别为 1275、1735、1932 和 1724。图 18 所示的是 5000m/s 高速入射的 AO 在粗糙度稳定壁面 (CASE.2-4 三种条件) 的总催化系数 γ_O 、ER 和 LH (包括 LH1 和 LH2) 机制分别的催化系数，以及对应的壁面粗糙度结果。作为对比，图 18 中也包含了最近 Ye 等^[41] 的模拟结果，他们研究的是不同切面的 SiO_2 表面的催化系数和化学能适应系数，壁面

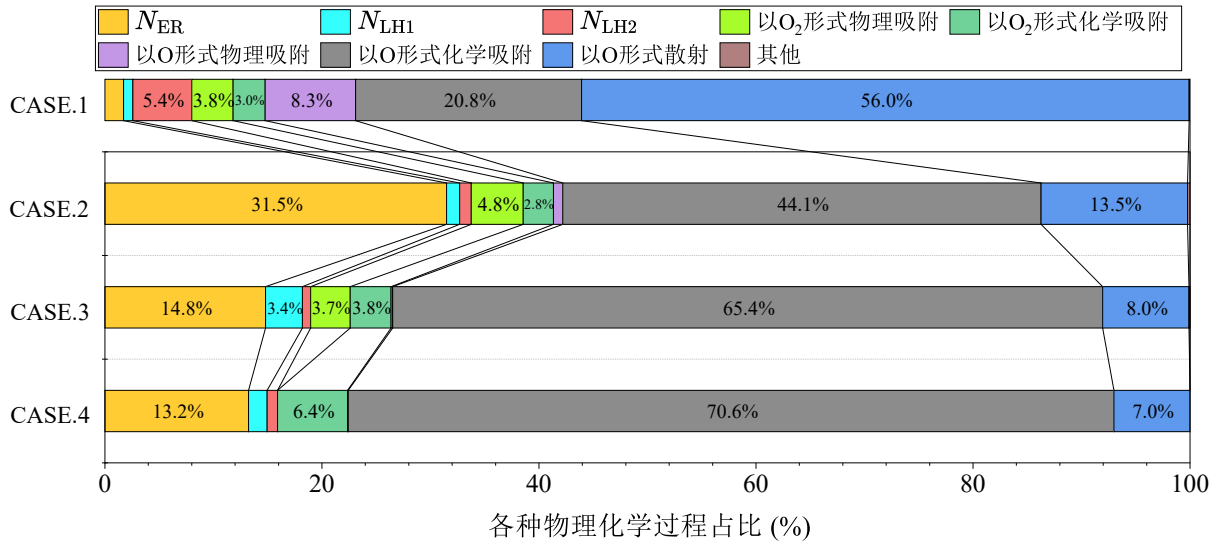


图 17 不同模拟条件下，入射 AO 在壁面各种物理化学过程的占比

Fig. 17. Proportions of various physical and chemical processes of incident AO on the surface under different simulation conditions.

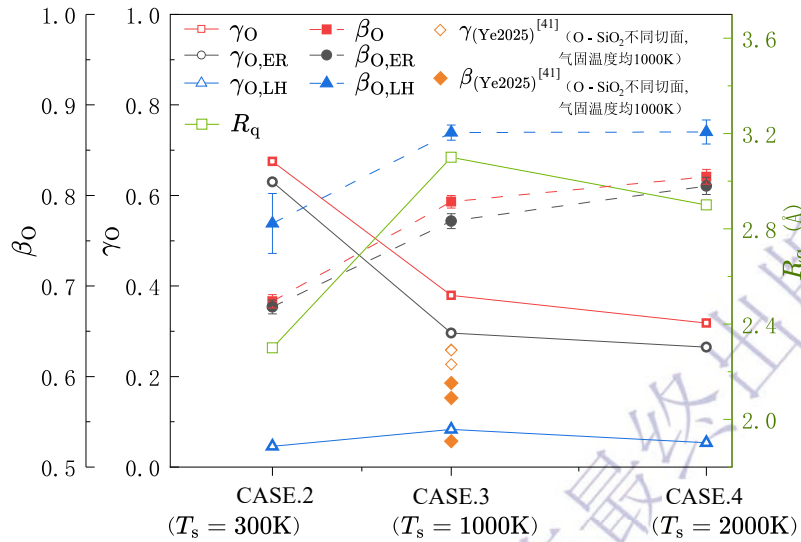


图 18 催化系数、化学能适应系数和粗糙程度随壁面温度的变化 (CASE.2-4)

Fig. 18. Variations of the catalytic coefficient, chemical energy accommodation coefficient, and surface roughness with surface temperature (CASE.2-4).

和 AO 气体温度都固定为 1000K，未考虑 AO 侵蚀和壁面形貌演化等因素，因而相应系数略低于本文模拟所得结果。

对 AO 在壁面的催化反应机制与催化系数结果的理解需要对各个反应机制进行细致分析。ER 反应

机制的定义决定了它受 AO 入射速度与频率的影响很大，直接受壁面温度影响较小。由于 AO 入射频率高，壁面升温后 AO 在氧化层的扩散能力增强，致使壁面上堆积了过量的 AO，这使得入射 AO 与壁面吸附 AO 碰撞并发生 ER 反应的概率会大幅提升。名义壁面温度较低时这一影响会被凸显，因此图 17 中 CASE.2 发生 ER 反应的概率高，催化系数 $\gamma_{O,ER}$ 较高。这一现象普遍存在于 MD 模拟研究中，如李芹等^[40]研究 AO 在 SiO₂ 表面的催化机理时也注意到压强越大时 MD 模拟所得结果中 ER 反应占比越多的现象。对比之下，CASE.1 发生 ER 反应的比例小了很多，这是因为 2000m/s 的 AO 能量较低，催化复合反应较难在入射 AO 与吸附 AO 碰撞的瞬间完成。

LH2 反应的发生则更多受到入射速度与粗糙度的影响，具体规律可由图 17 中的 CASE.1 和 CASE.2 对比显示。二者壁面粗糙程度相差不大，且都堆积有大量吸附 AO，但 CASE.1 发生 LH2 的概率相对大了很多。这是因为 CASE.1 入射 AO 能量较低，容易被困于壁面表层势阱，且其中不少处于并不紧密的物理吸附状态，而壁面氧化层又比较浅，一旦发生 LH2 反应生成分子，稍有扰动就容易解吸附。CASE.2 情况则不同，由于入射 AO 能量较高，能够深入粗糙度内部，即使在壁面内部发生了 LH2 反应，也可能由于生成的 O₂ 能量较高而更重新离解，或者受到周围原子的干扰无法立刻离开壁面。CASE.2-4 三种情况下的 AO 入射速度都很高，高能 AO 从被壁面捕获到完全与壁面热平衡需要一段弛豫时间，在此期间一旦其接触到吸附 AO 依然很容易反应，壁面温度影响较小，此时粗糙度越小，入射 AO 越难深入壁面，LH2 反应生成的 O₂ 越容易解吸附。

LH1 的发生与壁面温度和粗糙度密切相关。高壁温会带来两方面影响：一方面，高温壁面原子的剧烈振动使内部原子的跳跃扩散频率增加，反应生成 O₂ 的可能性提高，在氧化层靠外的富氧层内生成的 O₂ 也更容易解吸；另一方面，扩散效应越显著，反应生成的 O₂ 与壁面原子的相互作用越充分，氧化层内部生成的 O₂ 在向外扩散的途中可能被壁面捕获甚至离解，解吸附受到阻碍。较大的粗糙度也具有双重影响：一方面，凹凸不平的壁面结构增大了 O₂ 与壁面原子相互作用的机会，一定程度上阻碍了 O₂ 解吸附和散射；另一方面，粗糙度越大，气相分子在氧化层内扩散的微通道越通畅，壁面内部生成的 O₂ 在一定程度上会更容易解吸。由于参与 LH1 反应的两个氧原子都长时间吸附在壁面上，它受到壁面温度和粗糙度的影响最显著，多重影响导致了图 17 所示的 CASE.3 中 LH1 反应更容易发生。综合 AO 入射速度、壁面温度和粗糙度对 LH1 和 LH2 的作用，图 18 中 $\gamma_{O,LH}$ 呈现出在壁面温度 1000K 时较高而两端低的趋势，并表现出与粗糙度 R_q 在变化趋势上的一致性。

与催化反应类似，AO 在壁面的吸附也受到入射速度、壁面温度和粗糙度多重影响。首先，高壁温的

原子振动导致浅层入射位置的 AO 容易解吸，而较深入射位置的 AO 则更容易与壁面原子相互作用以及在壁面内部扩散，从而更容易达到热力学平衡状态。因此，对于入射速度高、AO 能够深入壁面氧化层的 CASE.2-4 三个算例，壁面温度越高，入射 AO 会越容易发生化学吸附。与之相对，CASE.1 入射的 AO 则更多吸附在表层，在较低的壁面温度下受扰动也较小，不容易发生化学反应，而物理吸附占比显著。其次，粗糙度促进入射 AO 与更多的壁面原子相互作用，从而使其更易与壁面达成热平衡状态，但对于入射速度低或者入射位置较浅的 AO，在未达到完全适应时可能具有切向运动的“记忆”，这时粗糙度的存在亦可能对其产生扰动而促进散射。对于入射速度较高的 AO，除非深入壁面粗糙结构或形成化学键，否则很难被壁面捕获，即物理吸附很难发生。不过，粗糙度更高的情况下，壁面氧化层内部的微通道更通畅，某种程度上也为入射 AO 提供了解吸附的可能性。综合以上分析，从 CASE.1 到 CASE.4，依次表现出了化学吸附 AO 占比升高，而物理吸附 AO 占比下降的规律。

接下来分析催化反应中的化学能适应系数 β_O 的变化特征。它一方面与发生催化反应的两个 AO 状态有关，另一方面也与产物 O_2 在解吸前与壁面的相互作用有关。对于反应前 AO 的状态，前文有介绍，LH 和 ER 反应在定义中是比较理想化的两种“极端”机制，因而理论上认为 ER 反应与壁面温度无关，而 LH 反应近乎于完全适应^[60]。但在实际物理过程中，吸附的气体原子需要一段时间才能与壁面达成热力学平衡状态，而产物分子也可能需要一段时间才能从壁面解吸，因而本研究中的 LH 和 ER 机制的差异并不十分显著。由图 18 中的数据可见，LH 和 ER 的反应特点在本研究的判定方式下被削弱，表现为 $\beta_{O,LH}$ 更接近 1 以及 $\beta_{O,LH} > \beta_{O,ER}$ 的现象。由于入射速度会影响 O_2 生成时的深度，以及壁温升高和粗糙度增大会促进 O_2 与壁面原子的相互作用，因此 CASE.2-4 的几个适应系数都呈现出随壁面温度升高而增大的趋势，如图 18 所示。不过，壁面内部产生的 O_2 扩散至表面并解吸附过程中，其能量传递特征受壁面结构影响非常复杂，有待后续开展更深入的机理研究和定量分析。

值得再次强调的是，本研究的模拟条件与真实飞行以及地面实验存在差异。总结部分文献^[47-50]的实验条件，壁面附近 AO 分压在 6 ~ 5330Pa 范围，来流气体速度在 3300m/s 以下，考虑到壁面附近的流场结构，实际入射壁面的气体分子速度会更低，并具有一定分布。图 19 展示了最近几年文献中催化系数数据（不包括等效催化系数）与本文所得 γ_O 和 $\gamma_{O,LH}$ 初步结果的对比。注意，考虑到本文模拟中连续入射阶段的动态稳定温度比名义温度稍高，图中把该稳定温度作为误差带加以显示。

如前文分析，高速高能 AO 非常容易在碰撞瞬间发生化学反应，而较低入射速度情况下，ER 机制发生的概率大大降低，相应地 γ_O 也会降低。另外，通过 CASE.1 与 CASE.2 对比，可以发现低速 AO 与高

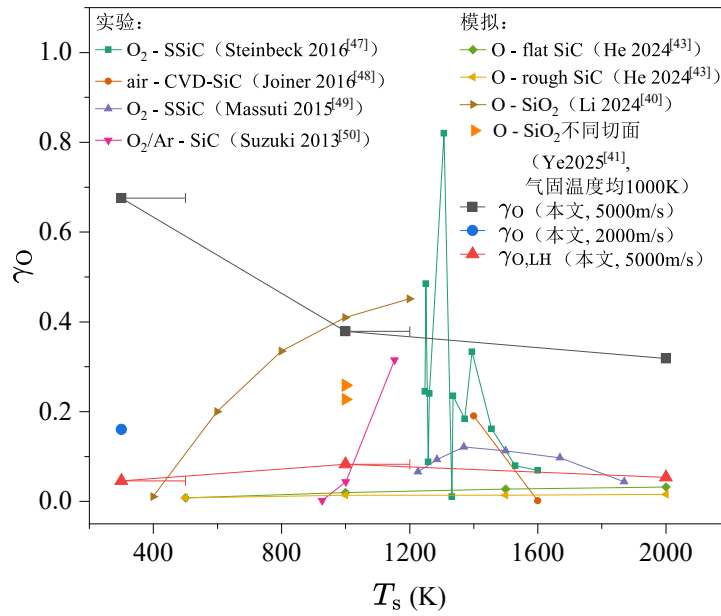


图 19 CASE.1-4 的催化系数 γ_O 和 $\gamma_{O,LH}$ 随壁面温度的变化以及与文献数据对比

Fig. 19. Variation of γ_O and $\gamma_{O,LH}$ for CASE.1-4 with surface temperature, along with comparison with literature data.

速 AO 在壁面的催化复合机制存在较大差异，相应催化系数的差异显示在图 19 中。文献中地面实验中较低的压强也导致 SiC 氧化不完全，气体产物以 CO 为主^[91]，这种情况下，壁面上不会堆积大量 AO，能够通过 ER 反应机制生成 O_2 的可能性很小，催化反应由 LH 机制占主导，这一推论与文献^[40,47]相符。因而，地面实验的 γ_O 与本文的 $\gamma_{O,LH}$ 在数值上更加接近。考虑修正温度范围后的催化系数与 Steinbeck^[47]、Ye^[41]等的结果部分吻合，说明了本文结果的合理性。图 19 也显示了 He 等^[43]MD 模拟所得 AO 在光滑和粗糙两种 SiC 壁面上发生催化反应的规律。与本文结果不同，他们求得的催化系数极小，与实验数据存在量级差异，可能的原因包括他们入射 AO 能量低、壁面还处于侵蚀初期快速氧化阶段、人为排布粗糙元与真实粗糙度存在差异等，这些因素导致不同的壁面状态，也相应展现出不同的催化特性。另外，实验中的来流可能是夹杂了 O_2 、 N_2 、Ar 等气体的混合物，而根据前期针对上层大气层环境的研究^[29]，即使混合气体中的其他成分不参与或极少参与反应，依然可能影响 GSI 过程，从而导致适应系数和催化系数等结果出现偏差。实验中的壁面也通常不是完美的 SiC 晶体，而是经过了一定处理的 SiC 材料或 SiC 陶瓷，这也可能导致催化系数测量结果的偏差。

总的来说，过去的材料催化特性研究主要围绕临近空间中低层飞行器的飞行条件，但目前工程上开始关注长时间飞行在海拔 100km 附近飞行器的研发，不同的飞行速度下，壁面催化复合的机制和规律存在

差异。该问题的影响因素众多且复杂，模拟成本巨大，本研究所获得的少量数据主要用于新现象的探索和初步的定量分析讨论，部分高速条件下的模拟目前尚未见到文献同类报道，未来还需要更为系统的研究和证实。

4 结论

超低轨原子氧环境中的气-固相互作用现象极其复杂，开展实验和计算研究的难度都很大。特别是在 100km 卡门线附近上下穿梭的飞行器，需要同时关注壁面侵蚀、气动力和气动热相关的一系列新问题。本文采用基于物理建模的分子动力学方法，对高速原子氧侵蚀 SiC 壁面及相关的气-固反应过程与机理进行了初步探索。

(1) 研究发现 SiC 壁面从洁净状态开始至微观粗糙度达到稳定状态会经历七个阶段，最终形成四层结构，不同阶段的化学反应主导机制和影响因素存在差异。对原子氧吸附/侵蚀材料壁面全过程的了解，有助于理解入射原子氧在壁面上发生气-固反应的细节机理，也可为分析不同文献来源的反应系数散差提供思路。

(2) 识别和分析了原子氧在不同状态壁面上发生催化复合反应的基本机制，发现高频入射原子氧及其附带的加热效应促使生成的微粗糙壁面，吸附了过多原子氧，大幅提高了 ER 反应发生的比例，而 LH 反应则依赖于入射原子对壁面的扰动，定性规律与实验结果更加一致。

(3) 计算了不同条件下的催化系数和化学能适应系数，探究了入射分子速度、壁面温度以及微粗糙度对它们的影响规律，进一步分析了部分文献所得的催化系数存在较大散度的原因。高壁温算例所得催化系数处于 0.3~0.4 范围，与文献实验结果相符，而低壁温情况下，本文高速入射条件下所得催化系数 (0.68) 则显著高于文献中通常的低速条件下的值。化学能适应系数则随着壁温升高从 0.67 升高至 0.81，略高于文献中光滑壁面的结果，其变化趋势与物理分析相符。

本文的讨论可为卡门线附近飞行器气动力/热设计提供参考，所采用的方法和部分结论也可在后续延伸到更为细致和系统的超低轨环境气-固相互作用研究中，其中高速条件下的模拟数据目前还未见到同类报道。由于目前问题的复杂性和分子动力学方法计算成本限制，本研究中同时兼顾了物理真实性和计算效率，获得的定量数据是有限的，因而部分结果讨论具有一定的局限性，特别是关于壁面受侵蚀演化至稳定粗糙结构的过程尚属初步探索，其中的演化机理及定量判据还需要后续研究中更多数据支撑。

参考文献

- [1] Jin X, Li Z, Shi W, Liu Y 2026 *Acta Aeronaut. Astronaut. Sin.* **47** 132158 (in Chinese) [靳旭红, 李子玮, 石伟龙, 刘奕豪 2026 航空学报 **47** 132158]
- [2] Yang J, Yang J, Liu D, Li L 2024 *SSCAE* **26** 137 (in Chinese) [杨君琳, 杨静帆, 刘东旭, 张文清, 李立京 2024 **26** 137]
- [3] Tang S, Zhang J 2017 *Space Int.* **10** 30 (in Chinese) [唐绍锋, 张静 2017 国际太空 **47** 30]
- [4] Huang J, Chang L, Dong B, Liu Z, Han S, Si C 2023 *Chin. J. Space Sci.* **43** 711 (in Chinese) [黄劲, 常亮, 董伯扬, 刘泽宇, 韩圣星, 斯朝铭 2023 空间科学学报 **43** 711]
- [5] Han Q, Xia H, Chang W, Wei Z, Hu Y, Jin X 2025 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **57** 2886 (in Chinese) [韩权, 夏海涛, 常文刚, 魏志勇, 胡远, 靳旭红 2025 力学学报 **57** 2886]
- [6] Emmert J T, Drob D P, Picone J M, Siskind D E, Jones M, Mlynczak M G, Bernath P F, Chu X, Doornbos E, Funke B, Goncharenko L P, Hervig M E, Schwartz M J, Sheese P E, Vargas F, Williams B P, Yuan T 2021 *Earth Space Sci.* **8** 1
- [7] Banks B A, Rutledge S K 1988 In *Fourth European Symposium on Spacecraft Materials in Space Environment* (Toulouse, France), p 372
- [8] De Groh K, Banks B, McCarthy C, Rucker R, Roberts L, Berger L 2008 *High Perform Polym.* **20** 388
- [9] Bird G A 1994 *Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows* (Oxford: Clarendon Press), p 118
- [10] Di Benedetto S, Bruno C 2013 *Prog. Flight Phys.* **27** 457
- [11] Filatyev A, Golikov A, Erofeev A, Khartov S, Lovtsov A, Padalitsa D, Skvortsov V, Yanova O 2023 *Prog. Aerosp. Sci.* **136** 100877
- [12] Hu Y, Chen Q, Zhang W, Jiang D, Li J, Qiao C 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 011002 (in Chinese) [胡宇辉, 陈琦, 张伟, 江定武, 李锦, 乔晨亮 2026 物理学报 **75** 011002]

- [13] Zhang Y, Zhang R, Lai J Q, Li H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 224702 (in Chinese) [张烨, 张冉, 赖剑奇, 李桦 2019 物理学报 **68** 224702]
- [14] Liang Z, Keblinski P 2014 *Int. J. Heat Mass Transfer* **78** 161
- [15] Daun K J, Sipkens T A, Titantah J T, Karttunen M 2013 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **112** 409
- [16] Yamaguchi H, Matsuda Y, Niimi T 2017 *Phys. Rev. E* **96** 1
- [17] Kammara K K, Kumar R 2020 *Microfluid. Nanofluid.* **24** 70
- [18] Sun J, Li Z X 2008 *Mol. Phys.* **106** 2325
- [19] Léonard C, Brites V, Pham T T, To Q D, Lauriat G 2013 *Eur. Phys. J. B* **86** 1
- [20] Thomas L B, Olmer F 1943 *J. Am. Chem. Soc.* **65** 1036
- [21] Reinhold J, Veltzke T, Wells B, Schneider J, Meierhofer F, Colombi Ciacchi L, Chaffee A, Thöming J 2014 *Comput. Fluids* **97** 31
- [22] Yousefi-Nasab S, Safdari J, Karimi-Sabet J, Norouzi A, Amini E 2019 *Appl. Surf. Sci.* **493** 766
- [23] Ozhgibesov M, Leu T, Cheng C, Utkin A 2013 *J. Mol. Graphics Modell.* **45** 45
- [24] Wu H, Chen W, Jiang Z 2022 *Phys. Fluids* **34** 082007
- [25] Chen Y, Li J, Datta S, Docherty S Y, Gibelli L, Borg M K 2022 *Fuel* **316** 123259
- [26] Wu H, Chen W, Jiang Z 2023 *Chin. J. Aeronaut.* **36** 239
- [27] Zhang S, Wang Z 2023 *J. Fluid Mech.* **965** A21
- [28] Tao R, Wang Z 2024 *Chin. J. Aeronaut.* **37** 228
- [29] Tao R, Wang Z 2025 *Chin. J. Theor. Appl. Mech.* **57** 65 (in Chinese) [陶瑞灵, 王智慧 2025 力学学报 **57** 65]
- [30] Halpern B, Rosner D E 1978 *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 F* **74** 1883

- [31] Chen D Z, Xu C, Murray V J, Recio P, Miossec C, Balucani N, Casavecchia P, Minton T K 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 2928
- [32] Massuti-Ballester B, Herdrich G 2021 *J. Thermophys. Heat Transfer* **35** 459
- [33] Kim I, Park G, Na J J 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **138** 916
- [34] Kim I, Yang Y, Park G 2020 *Acta Astronaut.* **166** 260
- [35] Krech R H, Gauthier M J, Caledonia G E 1993 *J. Spacecr. Rockets* **30** 509
- [36] Cacciatore M, Rutigliano M, Billing G D 1999 *J. Thermophys. Heat Transfer* **13** 195
- [37] Rutigliano M, Cacciatore M 2016 *J. Thermophys. Heat Transfer* **30** 247
- [38] He L, Cui Z, Sun X, Zhao J, Wen D 2022 *Nanomaterials* **12** 1
- [39] Li Q, Yang X, Dong W, Wang Z, Du Y, Gui Y 2023 *Phys. Fluids* **35** 012105
- [40] Li Q, Yang X, Dong W, Du Y 2024 *Acta Aerodyn. Sin.* **42** 84 (in Chinese) [李芹, 杨肖峰, 董威, 杜雁霞 2024 空气动力学学报 **42** 84]
- [41] Ye X, Zhang G, Wang G, Chen Y, Zhang Y, Yang C, Sun Q, Lin X, Hu Y 2025 *Phys. Fluids* **37** 086119
- [42] Yu H, Zhang Y, Yang F, Li H 2020 *AIP Adv.* **10** 095028
- [43] He L, Zhao J, Yao G, Tang J, Cao Y, Wen D 2024 *Appl. Surf. Sci.* **664** 160263
- [44] He L, Ye Z, Cao Y, Tang J, Zhao J, Wen D 2023 *Phys. Fluids* **35** 042108
- [45] Panczyk T 2007 *J. Comput. Chem.* **28** 681
- [46] Chen Y, Zhang C, Shi M, Peterson G P 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 1
- [47] Steinbeck A 2016 *Ph.D. Dissertation* (Stuttgart: Universität Stuttgart)
- [48] Joiner N, Esser B, Fertig M, Gülhan A, Herdrich G, Massuti-Ballester B 2016 *CEAS Space J.* **8** 237
- [49] Massuti-Ballester B, Pidan S, Herdrich G, Fertig M 2015 *Adv. Space Res.* **56** 742

- [50] Suzuki S, Mizuno M, Takayanagi H, Fujita K, Matsui M, Yamagiwa Y 2013 *51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 2013* 3
- [51] Mizuno M, Ishida K, Ito T, Kurotaki T, Matsuzaki T 2006 *Trans. Jpn. Soc. Aeronaut. Space Sci.* **49** 49
- [52] Stewart D 1996 In *31st Thermophysics Conference*, vol. 11 (Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics), p 1
- [53] Balat-Pichelina M, Badie J M, Berjoan R, Boubert P 2003 *Chem. Phys.* **291** 181
- [54] Dickens P G, Sutcliffe M B 1964 *Trans. Faraday Soc.* **60** 1272
- [55] Norman P E 2010 *M.S. Thesis* (Twin Cities: University of Minnesota)
- [56] Greaves J C, Linnett J W 1959 *Trans. Faraday Soc.* **55** 1355
- [57] Morrissey L S, Rahnamoun A, Nakhla S 2020 *Adv. Space Res.* **66** 1495
- [58] Crisp N H, Roberts P C, Livadiotti S, Rojas A M, Oiko V T A, Edmondson S, Haigh S, Holmes B, Sinpetru L, Smith K, et al. 2021 *Acta Astronaut.* **180** 85
- [59] Pilinski M D 2011 *Ph.D. Dissertation* (Boulder: University of Colorado at Boulder)
- [60] Zaharia T, Kleyn A W, Gleeson M A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 053201
- [61] Harris J, Kasemo B 1981 *Surf. Sci.* **105** L281
- [62] Pétuya R, Larrégaray P, Crespos C, Aurel P, Busnengo H F, Martínez A E 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 3171
- [63] Ye X, Hu S, Zhang G, Yan Y, Sun Q, Hu Y 2025 *J. Phys. Chem. C* **129** 219
- [64] Norman P, Schwartzentruber T E, Leverentz H, Luo S, Meana-Pañeda R, Paukku Y, Truhlar D G 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 9311
- [65] Scott C 1980 In *15th Thermophysics Conference* (Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics), pp 1–9

- [66] Marschall J, MacLean M, Norman P E, Schwartzentruber T E 2015 In *Hypersonic nonequilibrium flows: Fundamentals and recent advances* (American Institute of Aeronautics and Astronautics, Inc.), pp 239–327
- [67] Massuti-Ballester B, Herdrich G 2018 *J. Thermophys. Heat Transfer* **32** 353
- [68] Nasuti F, Barbato M, Bruno C 1996 *J. Thermophys. Heat Transfer* **10** 131
- [69] Zhang S, Wang Z 2022 *Chin. J. Aeronaut.* **35** 165
- [70] Chen X, Sun Z, Chen Z, Song Y, Niu X 2021 *Comput. Mater. Sci.* **191** 110341
- [71] Cui Z, Zhao J, Yao G, Li Z, Wen D 2022 *Phys. Fluids* **34** 052101
- [72] Zhang Z, Li M, Chen K, Zhao Q, Huang M, Ouyang X 2021 **190** 110267
- [73] Van Duin A C, Dasgupta S, Lorant F, Goddard W A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 9396
- [74] Aktulga H M, Fogarty J C, Pandit S A, Grama A Y 2012 *Parallel Comput.* **38** 245
- [75] Chen J, Martínez T J 2007 *Chem. Phys. Lett.* **438** 315
- [76] Chen J 2009 *Ph.D. Dissertation* (Champaign-Urbana: University of Illinois at Urbana-Champaign)
- [77] Wang G, Peng J, Ye X, Yang C, Zhang Y, Sun Q, Lin X, Hu Y 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 100302 (in Chinese) [王光硕, 彭锦龙, 叶鑫斌, 杨超, 张勇豪, 孙泉华, 林鑫, 胡远 2026 物理学报 **75** 100302]
- [78] Cao Y, Ye Z, Tang J, Wen D 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]
- [79] Capaldi L, Sansoz F 2023 *Acta Mater.* **258** 119229
- [80] Park T, Park C, Jung J, Yun G J 2020 *J. Spacecr. Rockets* **57** 1328
- [81] Newsome D A, Sengupta D, Foroutan H, Russo M F, Duin A C T V, Md-force R, van Duin A C T 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 16111
- [82] Knight C, Lindberg G E, Voth G A 2012 *J. Chem. Phys.* **137**

- [83] Jung J, An J, Kwon S, Kim B J, Yun G J 2026 *Chin. J. Aeronaut.* **39** 103902
- [84] Yang X, Wu M, Jian M, Zhu S, Jiang J, Yang L 2024 *Appl. Surf. Sci.* **654** 159401
- [85] Liang J, Edelsbrunner H, Fu P, Sudhakar P V, Subramaniam S 1998 *Proteins* **33** 1
- [86] Gardiner J D, Behnsen J, Brassey C A 2018 *BMC Evol. Biol.* **18** 1
- [87] Stukowski A 2014 *JOM* **66** 399
- [88] Edelsbrunner H, Mücke E P 1994 *ACM Trans. Graphics* **13** 43
- [89] Wood B J 1971 *J. Phys. Chem.* **75** 2186
- [90] Chen S, Zeng Y, Xiong X, Lun H, Ye Z, Jiang T, Yang L, Zhang J, Liu L, Wang G, Jing L, Xie X, Yan C 2021 *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 5445
- [91] Varadachari C, Bhowmick R, Ghosh K 2012 *ISRN Thermodynamics* **2012** 1
- [92] Chase M W 1998 *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. 4th edn. (Washington, D.C.: American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology)
- [93] Gao H, Wang H, Niu M, Su L, Fan X, Wen J, Wei Y 2019 *Appl. Surf. Sci.* **493** 882
- [94] Norman P, Schwartzentruber T, Cozmuta I 2011 In *42nd AIAA Thermophysics Conference*, June (Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics), p 1
- [95] Banks B A, Rutledge S K, Paulsen P E, Steuber T J 1989 In *Annual symposium on applied vacuum science and technology*, NASA-TM-101971
- [96] Haynes W M 2016 *CRC handbook of chemistry and physics* (CRC Press), pp 4–55
- [97] Hoshino T, Hata M, Neya S, Nishioka Y, Watanabe T, Tatsumura K, Ohdomari I 2003 *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 3560

Molecular Dynamics Study of SiC Surface Morphology Evolution and Catalytic Performance under Atomic Oxygen Erosion*

TAO Ruiling¹⁾²⁾ WANG Zhihui^{1)3)†}

1) (*School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing
100049, China*)

2) (*Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing 100094, China*)

3) (*State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Beijing 100190, China*)

Abstract

Erosion caused by high-speed incoming atomic oxygen (AO) on the surfaces of Very Low Earth Orbit (VLEO) vehicles creates micro-roughness, which significantly affects gas-surface interactions such as gas-molecule momentum/energy accommodation and catalytic reactions, thereby posing challenges to accurate aerodynamic design of such vehicles. At present, the catalytic coefficients and corresponding chemical energy accommodation coefficients obtained by different researchers using different experimental equipments or simulation methods exhibit considerable discrepancies. This is partly due to the lack of understanding of the mechanisms underlying AO-induced erosion of aerospace materials and the evolution of surface micro-roughness.

In this paper, the molecular dynamics method, combining the previously-introduced continual and single scattering approaches, is employed to simulate the dynamic evolution process in which a SiC surface

* Project supported by the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB0620203).

† Corresponding author. E-mail: wisdom@ucas.ac.cn

The First Author. E-mail: tao_rl@163.com

undergoes sustained erosion by high-speed AO until a stable micro-roughness morphology is formed. The influence of the nanoscale roughness on the catalytic reaction mechanism and chemical energy accommodation behavior is explored.

The results indicate that, from the pristine state to the roughness-stabilized state, the surface undergoes seven stages of evolution, progressively forming a four-layer structure, in which the hopping diffusion of AO within the surface oxide layer is an important mechanism for the formation of the micro-rough surface structure. The dominant chemical reaction mechanisms and the principal influencing factors differ across various stages, which could lead to different reaction coefficients in specific studies if these details of surface evolution are not properly accounted for. On this basis, the typical physicochemical phenomena occurring in gas-surface reactions are statistically analyzed, quantitatively reasonable catalytic coefficients and chemical energy accommodation coefficients are calculated, and the patterns by which incident molecular velocity, surface temperature, and micro-roughness affect them are investigated. At high surface temperatures, the obtained catalytic coefficients range from 0.3 to 0.4, consistent with experimental results reported in the literature. At low surface temperatures, however, the catalytic coefficient (0.68) obtained under high-speed incidence markedly exceeds typical literature values reported for low-speed conditions. The chemical energy accommodation coefficient increases from 0.67 to 0.81 with increasing surface temperature, slightly higher than literature results for smooth surfaces, consistent with the related physical analysis. The results underline the influence of nanoscale roughness on chemical energy accommodation, and help explain possible reasons for the considerable discrepancies in catalytic data reported in some of the literature.

This study deepens the understanding of complex gas-surface interactions in high-speed AO environments, and provides a reference for the aerodynamic design of VLEO vehicles operating near the Kármán line. Owing to the limitations imposed by computational cost, this study has obtained only limited quantitative data, and some conclusions tend to be qualitative. In this research direction, there remain a number of issues worthy of further exploration in future work.

Keywords: Very low Earth orbit; Atomic oxygen; Gas-surface interaction; Molecular dynamics; Surface catalysis