

# Thermochemical Model of CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> Mixture at High Temperatures

V.I. Vlasov, G.N. Zalogin, R.V. Kovalev, N.F. Rudin

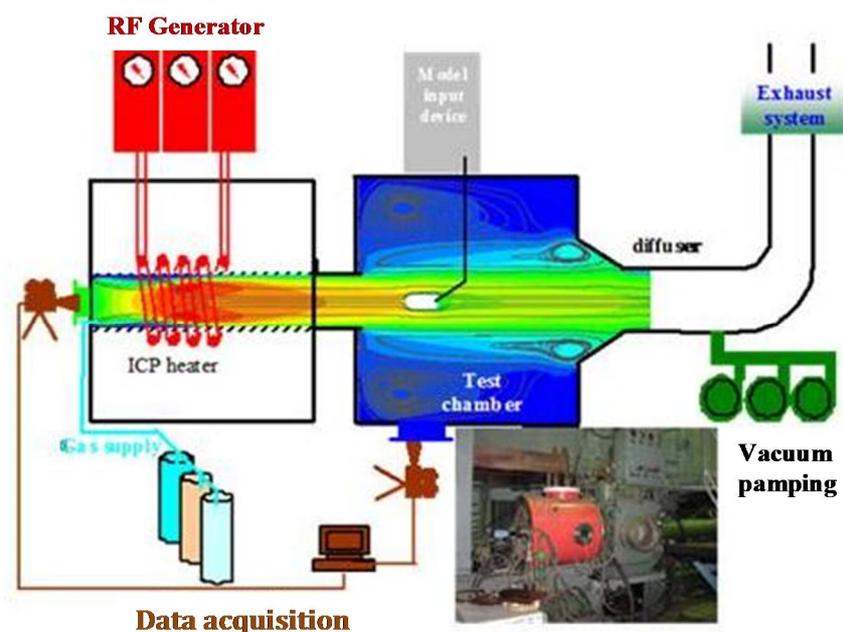
*FGUP «TSNIImash», Korolev, Moscow Region, 141070, Russia*

zalogin\_gn@mail.ru

## Abstract

Thermochemical model for gas phase and heterogeneous processes taking place in high temperature gas mixtures modelling Martian atmosphere is presented. Reaction rates for gas phase reactions as well as mixture transport properties were selected on the basis of analysis of large amount of data presented in the literature. In order to study interaction of high temperature gas mixture referring Mars atmosphere (mixture of carbon dioxide and nitrogen – CO<sub>2</sub>(97%)+N<sub>2</sub>(3%)) with different materials and development of physical model of this kind interactions a number of experiments was conducted in 1 MWt RF-plasmatron using three samples with different catalytic properties (with respect to CO<sub>2</sub> plasma species recombination): silver, quartz and copper at two specific levels of flow enthalpy of 9 and 13.8 MJ/kg (corresponding to entry velocities of  $V = 4.24$  and  $5.25$  km/s) and several values of total pressure within the range of 10 - 80 mbar. These test conditions corresponds to two high-altitude points of steep (stormy) entry trajectory of the EXOMARS probe developed in cooperation between European Space Agency (ESA) and Russia. Validation of the developed model was made on the basis of comparison between computational results and measurements of heat fluxes and total and static pressure differences around water-cooled probes and intended experiments on heat transfer of a model made of glasses reinforced plastics in the flow of carbon dioxide and nitrogen mixture heated in the RF plasma torch.

Keywords: RF-plasmatron, thermochemical model, catalytic activity, heat transfer.



Principal chart and side view of the U13-RFP facility with the megawatt plasmatron

УДК 533.6.011

# Физико-химическая модель смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ при высоких температурах

В.И. Власов, Г.Н. Залогин, Р.В. Ковалёв, Н.Ф. Рудин

*Центральный научно-исследовательский институт машиностроения*

*Россия, Моск. обл., г. Королев, 141070, ул. Пионерская, 4*

*zalogin\_gn@mail.ru*

## Аннотация

Представлена физико-химическая модель газофазных и гетерогенных процессов, протекающих в высокотемпературных газовых смесях, моделирующих марсианскую атмосферу. Константы скоростей газофазных реакций и переносные свойства выбирались на основании анализа весьма многочисленных литературных данных. Для исследования взаимодействия высокотемпературной смеси газа, моделирующей атмосферу Марса (смесь углекислого газа с азотом –  $\text{CO}_2(97\%) + \text{N}_2(3\%)$ ) с различными материалами и разработки модели такого взаимодействия проводились эксперименты в ВЧ плазмотроне мощностью 1 МВт с тремя образцами, обладающими различными каталитическими свойствами (относительно рекомбинации компонентов плазмы  $\text{CO}_2$ ): серебро, кварц и медь для двух характерных уровней энтальпии потока – 9 и 13.8 МДж/кг (соответствующие скорости  $V=4.24$  и 5.25 км/с) и нескольких уровней полного давления в диапазоне от 10 до 80 гПа. Такие экспериментальные условия соответствуют двум высотным точкам пологой (штормовой) траектории входа, разрабатываемого в Европейском космическом агентстве (ЕКА) совместно с Россией зонда EXOMARS. Валидация разработанной модели проводилась на основе сравнения численных расчетов с измерениями тепловых потоков и перепадов полного и статического давлений около охлаждаемых зондов, а также с результатами специально поставленного эксперимента по теплообмену модели из стеклопластика, обтекаемой струей смеси углекислого газа с азотом, нагреваемой в ВЧ-плазмотроне.

Ключевые слова: высокочастотный плазмотрон, физико-химическая модель, каталитическая активность, теплообмен.

## 1. Введение

Исследования планеты Марс с помощью автоматических космических аппаратов (КА) были начаты в 60-х годах прошлого столетия в СССР (КА серии Марс) и США (КА Mariner и Viking) и продолжены последующими успешными запусками марсианских аппаратов Mars Pathfinder, Phoenix, Mars Science Laboratory и др. С начала 60-х годов прошлого века были начаты интенсивные экспериментальные (в основном в ударных трубах) и расчетно-теоретические исследования протекания физико-химических процессов и излучения смесей газов, содержащихся в марсианской атмосфере ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ , аргон).

Применительно к задачам теплообмена в высокоэнтальпийных неравновесных потоках молекулярных газов важную роль играет проблема гетерогенных каталитических реакций рекомбинации атомов. В литературе обсуждаются два основных аспекта данной проблемы. Это, во-первых, создание теплозащитных материалов (ТЗМ) с низкой каталитичностью, и, во-вторых, поиск высококаталитических материалов или покрытий, необходимых при диагностике (определении энтальпии газа) высокоэнтальпийных неравновесных газовых потоков. Оба этих аспекта могут быть успешно решены только путем сочетания экспериментальных и расчетно-теоретических исследований.

Энтальпия газа является одной из важнейших характеристик высокотемпературных газовых потоков. Анализ результатов экспериментов по исследованию теплообмена в диссоциированных потоках воздуха и других молекулярных газов, проводимых в высокоэнтальпийных установках, невозможен без достаточно точного знания этой величины.

Будущие марсианские миссии накладывают на исследователей строгие требования к определению аэродинамических и тепловых нагрузок на спускаемые (десантные) модули (ДМ) при их движении через атмосферу планеты, как для условий прямого входа, так и для входа с аэроторможением. От надёжного определения этих нагрузок во многом зависит успех программ по исследованию и освоению Марса. Низкие уровни давления марсианской атмосферы ( $p \approx 6$  гПа на поверхности планеты), большей частью состоящей из двуокиси углерода (CO<sub>2</sub>), ведут к необходимости учёта влияния неравновесных физико-химических процессов в ударном слое около спускаемого аппарата на большей части траектории атмосферного спуска. По этой причине надёжное предсказание силовых и тепловых нагрузок на десантный модуль будет возможным только при наличии достаточно точной термохимической модели смеси продуктов, образующихся при высокотемпературном разложении углекислого газа. Несмотря на достаточно большое количество работ, посвящённых разработке термохимических моделей высокоэнтальпийных течений CO<sub>2</sub>, объём надёжных экспериментальных данных по поведению смеси CO<sub>2</sub> с продуктами его диссоциации при условиях близких к условиям входа в марсианскую атмосферу всё ещё остаётся недостаточным для адекватного описания протекающих процессов. Поскольку для условий неравновесного обтекания использование низкокatalитических теплозащитных материалов может привести к кратному снижению уровня тепловых нагрузок (сравнительно с высококatalитическими материалами), то задача определения параметров поверхностного катализа также, как и в диссоциированном воздухе оказывается важной для обеспечения необходимого теплового состояния ДМ при минимальных необходимых весах теплозащиты.

В представленной работе рассмотрены вопросы, связанные с выбором параметров физико-химической модели смеси CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, моделирующей состав марсианской атмосферы, необходимой для диагностики параметров таких струй и интерпретации результатов по кatalитичности различных материалов. Эта же модель может быть использована при анализе теплообмена десантных модулей, входящих в атмосферу Марса.

Термохимическая модель марсианской атмосферы (также, как и воздуха) включает в себя несколько основных составляющих:

- термодинамическая составляющая;
- кинетическая модель газозафазных реакций;
- модель для описания энергетического обмена между неравновесно заселёнными внутренними состояниями компонентов (молекулярных, атомных, ионных) смеси;
- модель взаимодействия неравновесного газа с поверхностью аппарата (для неразрушаемой теплозащиты это кatalитичность, для разрушаемой – модель термохимического разрушения материала);
- модель излучения высокотемпературного газа в ударном слое
- модель транспортных свойств (вязкости, теплопроводности, диффузии) высокотемпературной газовой смеси.

Практически все перечисленные процессы проявляются и в диссоциированном и частично ионизованном воздухе. Важными отличиями в свойствах высокотемпературного CO<sub>2</sub> от воздуха являются существенно большая энергия колебательных степеней свободы и интенсивность излучения в ИК-области спектра при относительно низких температурах.

В этой ситуации любые новые надёжные экспериментальные данные, полученные в высокотемпературных условиях имеют существенную ценность и могут давать ощутимый вклад в модификацию и совершенствование термохимической модели смеси CO<sub>2</sub>. В заметной части это касается и скоростей гетерогенных процессов, протекающих на поверхности аппарата.

Обеспечение необходимых параметров потока в рабочей части установки требует проведения дополнительной процедуры диагностики плазменной струи. Если воспроизведение надлежащих уровней давления не вызывает проблем, то обеспечение нужных уровней энтальпии потока является нетривиальной задачей, особенно для случая работы с газами типа  $\text{CO}_2$ . Непосредственное измерение такого параметра как энтальпия потока является трудновыполнимой задачей и, при обычной процедуре диагностики, энтальпия определяется косвенным образом, по измерению теплового потока к калориметрическому зонду с известной (желательно высокой) каталитичностью [1]. Такая процедура определения энтальпии требует наличия материала с хорошо известными каталитическими свойствами для рассматриваемой газовой смеси (эталона) и некоторой достаточно надёжной численной процедуры, позволяющей определять тепловой поток к поверхности с известными каталитическими свойствами при определённых условиях в набегающем потоке. Для диссоциированного воздуха, как показывают многочисленные исследования, приемлемым высококаталитическим эталоном является медь, оксиды которой также имеют достаточно высокую каталитичность в отношении гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота. В этом случае, сравнивая рассчитанный и экспериментальный тепловой поток, можно извлечь величину энтальпии плазменной струи с приемлемой точностью.

Таким образом, процедура диагностики потока оказывается комплексной, включающей как экспериментальные, так и расчётные методы. При этом к погрешностям в определении основных параметров, получаемых в эксперименте, добавляются погрешности численного моделирования, связанные с используемыми газодинамической и термодинамической моделями, используемыми при проведении расчётов. Дополнительная неопределённость складывается из неопределённостей в величинах коэффициентов переноса, в скоростях газофазных реакций, во влиянии сопутствующих эффектов на теплообмен (в первую очередь, излучения) и т.д. Однако, для рассматриваемых условий обтекания основным источником, вносящим наибольший вклад в величину погрешности в определении энтальпии набегающего потока, является неопределённость в вероятностях гетерогенной рекомбинации для материала, используемого в качестве калориметрического зонда – в данной работе в качестве такового использовался серебряный калориметр. Неопределённость в параметрах каталитической рекомбинации для серебра приводит к существенному разбросу в величинах энтальпии набегающего потока, тем большому, чем выше погрешность в каталитичности серебряного зонда, и, как следствие, к погрешности в определении каталитичностей других испытываемых материалов. При таком рассмотрении эксперимент теряет свой количественный характер и позволяет делать выводы только об относительной роли гетерогенной рекомбинации для различных материалов.

Эту ситуацию можно исправить двумя путями: проведением дополнительных измерений (например, оптических), позволяющих сделать независимые выводы об уровнях энтальпии в набегающем потоке, либо посредством анализа по возможности большей совокупности доступных экспериментальных данных, полученных в аналогичных или близких условиях, как на данной установке, так и на других. Последний подход требует наличия достаточного массива экспериментальных данных и разработки специальной процедуры для проведения их анализа. В данной работе, помимо результатов, полученных в данной серии экспериментов на установке У13-ВЧП, при проведении анализа результатов были использованы данные, полученные в установке ВГУ-4 ИПМ РАН в схожих условиях [2] и на плазматроне VKI (близком по характеристикам к плазматрону У13-ВЧП) [3, 4]. Проведение совместного анализа всех этих экспериментальных данных позволило существенно снизить величины неопределённостей в величинах каталитичности рассматриваемых материалов относительно рекомбинации в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Однако, такой анализ осложняется различием в конструкциях и операционных характеристиках различных установок, различием в режимах испытаний (в том числе связанных и с неопределённостью в определении энтальпии потока), различным уровнем тепловых потерь в установках, отличием в методах диагностики и обработки результатов, и, что вносит наибольшую погрешность, различием в самих испытываемых материалах.

Испытания, проводимые в активной окислительной среде, всегда приводят к образованию оксидной плёнки даже на первоначально чистом материале, и фактически производятся измерения каталитических свойств именно оксида материала. Это приводит к возникновению эффекта "старения" материала, когда тепловой поток к образцу изменяется с ростом поверхностной оксидной плёнки [2, 3]. Применительно к карбиду кремния SiC в потоке диссоциированного воздуха этот эффект наблюдался в установке У-13ВЧП [5]. Кроме того, имеет место зависимость теплового потока к образцу от способа изготовления материала, например, изготовлен он из монолитного куска, или же путём нанесения покрытия и т.д. [3]. Всё это делает задачу определения каталитичности материалов весьма сложной, требующей учёта многих дополнительных факторов и обработки больших массивов экспериментальных данных.

## 2. Термохимическая модель смеси CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>

### 2.1. Термодинамическая модель атмосферы

В предлагаемой физико-химической модели смеси CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (97% CO<sub>2</sub> и 3% N<sub>2</sub>) учитываются 10 химических компонентов: CO<sub>2</sub>, CO, O, O<sub>2</sub>, C, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N, NO, CN. Применительно к задачам входа космических аппаратов в атмосферу Марса, процессы ионизации можно не учитывать. Это связано с тем, что скорость входа в атмосферу Марса с подлетной траектории составляет  $V \sim 5 \div 7$  км/с, а с орбиты искусственного спутника  $V \sim 3.6$  км/с. При таких скоростях степень ионизации мала и не вносит заметного вклада в энтальпию газа. В ВЧ разряде вклад энергии высокочастотного поля в газ осуществляется через электроны. Поэтому при численном моделировании ВЧ разряда и течения в разрядной камере ВЧ плазмотрона дополнительно учитывалось образование ионов CO<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup> и электронов в неравновесной постановке. В некоторых работах учитывается содержание в атмосфере небольшого (~ 1 %) количества аргона Ar.

Излучение рассматриваемых смесей газов при  $V \leq 7$  км/с не оказывает влияние на газодинамические параметры течения и в данной работе оно не рассматривается.

Поступательная и вращательная температура молекул всех компонентов считается равной единой температуре  $T$  вследствие быстрого установления больцмановского распределения молекул по возбужденным состояниям. Колебательная температура различных молекул учитывается по-разному. Поскольку молекулы CO, O<sub>2</sub>, CN, C<sub>2</sub> образуются только в результате химических реакций и информация о том, в каких колебательных состояниях образуются эти молекулы отсутствует, для них предполагается равновесное распределение по колебательным состояниям с поступательной температурой. Кроме того, из-за быстрой диссоциации молекул CO<sub>2</sub> за фронтом ударной волны в смеси имеется значительное количество атомов кислорода, которые имеют очень большие сечения в процессах V–T обмена энергией [6].

Молекулы CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> поступают в ударный слой из набегающего потока с почти нулевой колебательной энергией, поэтому в ударном слое существует область с колебательной неравновесностью. Молекула CO<sub>2</sub> обладает тремя колебательными модами: симметричной, деформационной (дважды вырожденной) и асимметричной с характеристическими температурами  $\theta_1 = 1920$  К,  $\theta_2 = 960$  К и  $\theta_3 = 3380$  К [7]. В результате очень быстрого межмодового обмена колебательной энергией устанавливается больцмановское распределение с единой температурой  $T_{vCO_2}$ . Таким образом, состояние термодинамически неравновесной смеси газов можно с достаточной точностью описать при помощи всего трех значений температуры:  $T$ ,  $T_{vCO_2}$  и  $T_{vN_2}$ . При этом внутренняя энергия (на 1 моль) различных компонентов смеси определяется следующими соотношениями:

$$\text{для атомов} - E_a = 3/2 RT;$$

$$\text{для молекул, образующихся в химических реакциях} - E_m = 5/2 RT + e_{vm}(T);$$

$$\text{для молекул CO}_2 - E_{CO_2} = 5/2 RT + e_{vCO_2,1}(T_{vCO_2}) + 2e_{vCO_2,2}(T_{vCO_2}) + e_{vCO_2,3}(T_{vCO_2});$$

$$\text{для молекул N}_2 - E_{N_2} = 5/2 RT + e_{vN_2}(T_{vN_2}).$$

Для электронно-возбужденных молекул всех сортов колебания считаются равновесными при поступательной температуре.

## 2.2. Колебательная релаксация

Колебательная температура  $T_{vm}$  находится из уравнения колебательной энергии молекулы сорта  $m$  на единицу массы

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho e_{vm}) + \nabla(\rho \mathbf{U} e_{vm}) = -\nabla \mathbf{q}_{vm} + Q_{Vm}$$

Здесь  $\mathbf{q}_{vm}$  – тепловой поток, переносимый колебательно-возбужденными молекулами.

Источник энергии колебаний молекул  $\text{CO}_2$  (на единицу объема) определяется уравнением

$$Q_{V\text{CO}_2} = \frac{\rho_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} \frac{e_{v\text{CO}_2}(T_v) - e_{v\text{CO}_2}(T)}{\tau_{\text{CO}_2}} + Q_{V-C}$$

Здесь первый член описывает VT–релаксацию молекул, а второй – изменение их колебательной энергии в результате химических реакций. Время колебательной релаксации молекул  $\text{CO}_2$  в смеси газов вычисляется по формуле

$$\frac{1}{\tau_{\text{CO}_2}} = \sum_i \frac{x_i}{\tau_{\text{CO}_2-i}},$$

где  $x_i$  – мольные концентрации, а  $\tau_{\text{CO}_2-i}$  – время VT–релаксации молекул при их столкновениях с частицей  $i$ -го сорта.

Времена колебательной релаксации  $\text{CO}_2$  равны [6, 8–11]

$$\text{CO}_2 - \text{CO}_2: \quad p\tau = 1.4 \times 10^{-3} \exp(46.9T^{-1/3}), \quad \text{Па} \cdot \text{с}$$

$$\text{CO}_2 - \text{CO}: \quad p\tau = 1.5 \times 10^{-4} \exp(48.3T^{-1/3}), \quad \text{Па} \cdot \text{с}$$

$$\text{CO}_2 - \text{O}: \quad p\tau = 2.4 \times 10^{-4} \exp(49.9T^{-1/3}), \quad \text{Па} \cdot \text{с}$$

Атомы углерода присутствуют в смеси в малых количествах и их можно не учитывать.

Для определения величины  $Q_{V-C}$  из-за отсутствия более надежных данных была использована модель, построенная на основе предположения о том, что при исчезновении молекулы  $\text{CO}_2$  в результате химических реакций теряется средняя колебательная энергия  $e_{v\text{CO}_2}(T_v)$ , а при образовании – приобретает энергия, соответствующая поступательной температуре  $T$ ,

$$Q_{V-C} = \frac{\rho_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} [R_{f\text{CO}_2} e_{v\text{CO}_2}(T_v) - R_{b\text{CO}_2} e_{v\text{CO}_2}(T)],$$

где  $R_{f\text{CO}_2}$  и  $R_{b\text{CO}_2}$  1/с – скорость исчезновения – образования молекул  $\text{CO}_2$ .

Для молекул  $\text{N}_2$  времена релаксации колебаний при столкновениях с различными частицами приведены в табл. 2.1.

Колебательно-диссоциационное взаимодействие учитывалось на основе CVDV модели Тринора – Марроуна [12].

## 2.3. Химические реакции

В настоящее время существует несколько термодинамических моделей высокотемпературных потоков  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ , используемых при расчетах аэротермодинамических параметров марсианских десантных модулей. Однако экспериментальная обоснованность таких моделей остаётся всё еще недостаточной и фрагментарной, особенно для таких энтальпий потока, которые

присущи условиям входа в атмосферу Марса. Новые экспериментальные исследования физико-химических процессов в плазменных струях ВЧ плазмотрона в сочетании с уже имеющимися в литературе данными позволяют провести пересмотр и уточнение термодинамических моделей высокотемпературных смесей CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>, включая их транспортные свойства, скорости газофазных реакций и взаимодействие газа с поверхностями. Это позволит проводить более надёжное численное моделирование таких течений.

Таблица 2.1

**Времена релаксации колебаний молекул N<sub>2</sub> при столкновениях с различными частицами**

Молекула	Партнер по столкновению	$p\tau$ (атм·с)
V-T : N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$4.6 \times 10^{-15} T e^{230T^{-1/3}}$
	O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO	$1.1 \times 10^{-16} \frac{T}{1 - e^{-\theta_V/T}} e^{273T^{-1/3}}$
	O	$2.7 \times 10^{-11} T^{2/3} e^{70.3T^{-1/3}}$
	N	$4.7 \times 10^{-11} e^{176.3T^{-1/3}}$

Основная реакция – диссоциация молекул CO<sub>2</sub> и обратная ей исследовались во многих работах для различных третьих частицах: Ar, CO<sub>2</sub>, CO и др. Подробные обзоры этих данных приведены в [13–15].

Выбор константы скорости реакции из всего многообразия экспериментальных данных, имеющих довольно большой разброс, различный в разных температурных диапазонах, представляет весьма нетривиальную задачу. Поэтому ниже приведены данные для прямой и обратной реакций диссоциации молекулы CO<sub>2</sub>, полученные разными авторами, и обосновано использование выбранных констант скоростей для предлагаемой модели.

На рис. 2.1–2.3 приведены зависимости констант скорости реакции диссоциации с участием третьих частиц Ar, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>.

Анализ механизма диссоциации молекул CO<sub>2</sub>, проведенный в [14], показал, что в температурном диапазоне 2500 ÷ 5000 К основной вклад в диссоциацию CO<sub>2</sub> вносит распад по спиново-запрещенному каналу с образованием продуктов CO(<sup>1</sup>Σ) + O(<sup>3</sup>P); с повышением температуры определенную роль начинает играть распад по разрешенному каналу с образованием электронно-возбужденных атомов O(<sup>1</sup>D) и молекул CO(<sup>1</sup>X).

Анализ имеющихся экспериментальных данных о диссоциации CO<sub>2</sub> при соударениях с атомами аргона показывает, что в диапазоне температур  $T = 2500 \div 10000$  К разброс значений  $k_d$  около порядка величины. В модели С. Парка [23] для молекулярных компонентов N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> и других молекул используется выражение, приведенное на рис. 2.1

$$k_d = 6.9 \times 10^{21} T^{-1.5} \exp(-63875/T) \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Для величины  $k_d$  при соударениях с атомами предэкспоненциальный множитель принят равным  $1.4 \times 10^{22}$ . Применительно к атомам аргона используемое выражение для  $k_d$  является несколько заниженным по сравнению с основным массивом экспериментальных данных.

В предлагаемой модели для  $k_d$  используется выражение

$$k_d = 5.8 \times 10^{23} T^{-2} e^{-65775/T} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$$

Эта зависимость построена при использовании условия наименьшего отклонения от имеющейся совокупности экспериментальных данных. На большей части интервала изменения температуры эта зависимость хорошо согласуется с приведенной в [30].

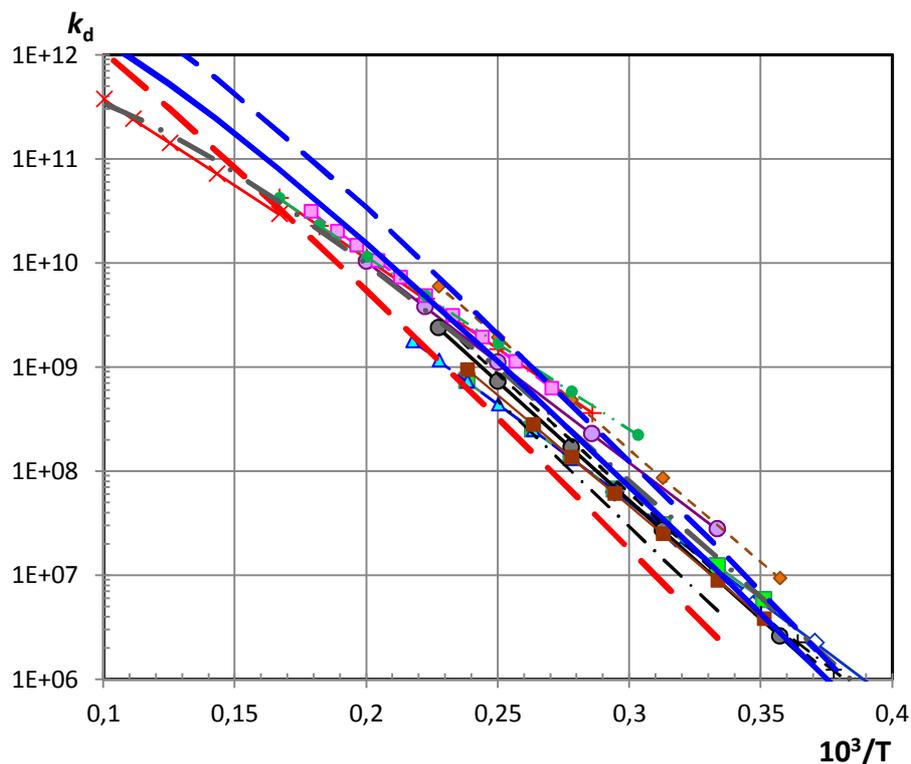


Рис. 2.1. Константа скорости реакции  $\text{CO}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{Ar}$  ( $k_d$  в  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ )  
 Обозначения:  $\diamond$  – [16];  $\triangle$  – [17];  $+$  – [18];  $\bullet$  – [19];  $\square$  – [20];  
 $---$  [21];  $\blacksquare$  – [22];  $---$  [23];  $\blacksquare$  – [24];  $\cdots$  [25];  $\times$  – [26];  
 $\blacklozenge$  – [27];  $\bullet$  – [28];  $\cdots$  [21];  $\bullet$  – [29];  $\cdots$  [30];  $---$  [31]  
 $---$  – выбранная константа скорости

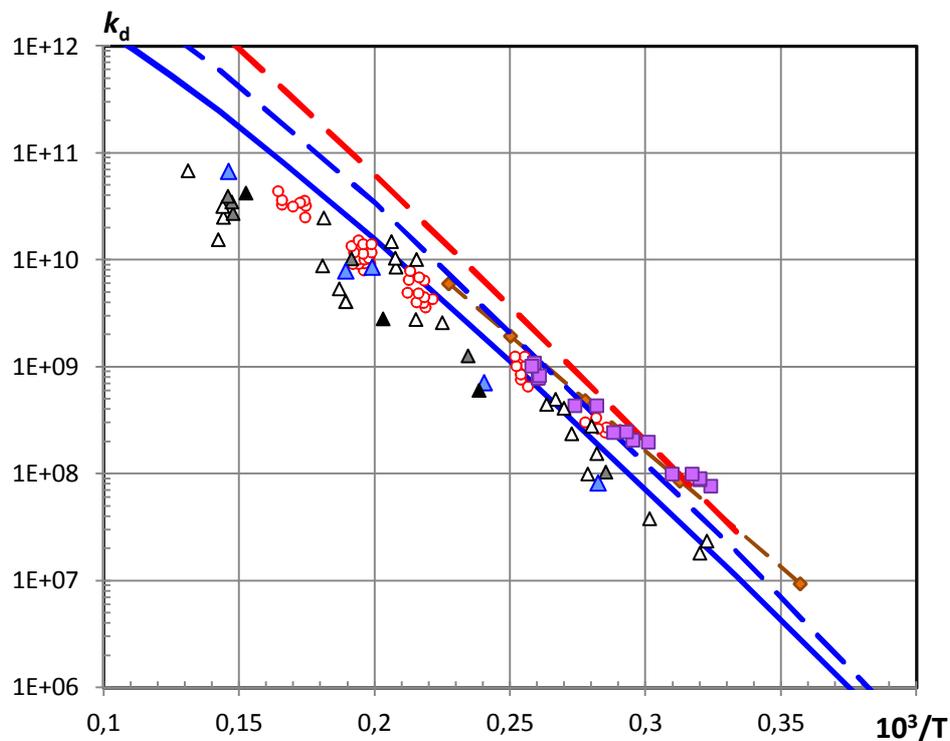


Рис. 2.2. Константа скорости реакции  $\text{CO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{N}_2$  ( $k_d$  в  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ )  
 Обозначения:  $\circ$  – [18];  $\square$  – [19];  $\Delta$  – [29];  $\blacklozenge$  – [27];  $---$  [23];  $---$  [32];  
 $---$  – выбранная константа скорости

Сравнение зависимости  $k_d(T)$  при столкновениях с молекулами N<sub>2</sub> используемой в модели С. Парка [23] с экспериментальными данными, как следует из рис. 2.2, завышены. Различие в значениях  $k_d$  увеличивается с ростом температуры.

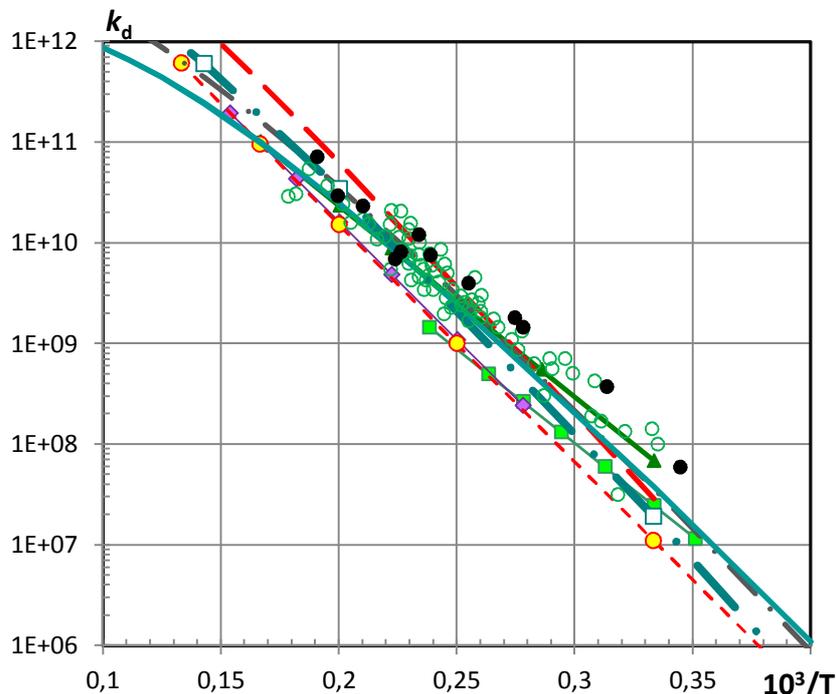
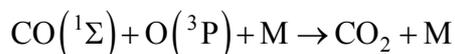


Рис. 2.3. Константа скорости реакции  $\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{CO}_2$  ( $k_d$  в  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ )  
 Обозначения:  $\blacksquare$  — [24];  $\circ$  — [32];  $\blacktriangle$  — [32];  $\blacklozenge$  — [31];  $\bullet$  — [34];  
 $---$  — [23];  $---$  — [30];  $\square$  — [32];  $---$  — выбранная константа скорости

Константа  $k_d(T)$  при столкновениях с молекулами CO<sub>2</sub>, предложенная С.Парком, при  $T \leq 4000$  К достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, но при больших температурах дает завышенные значения.

Следует отметить, что в большинстве экспериментальных зависимостей  $k_d(T)$  наблюдается меньший наклон, чем в аппроксимационной кривой, используемой в модели С. Парка.

Отмеченные в [14] особенности диссоциации молекул CO<sub>2</sub>, связанные с участием реагирующих частиц в возбужденных состояниях, особенно сильно проявляются в обратной реакции рекомбинации молекул СО и атомов О в молекулу CO<sub>2</sub>. Поскольку наиболее эффективным является механизм рекомбинации с участием возбужденных атомов О и молекул СО, реакция



имеет конечную (отличную от 0) пороговую энергию. Величина этой энергии составляет  $E_a = 0.2 \div 0.3$  эВ. Это приводит к появлению на кривой зависимости константы скорости реакции рекомбинации от температуры локального максимума в окрестности  $T = (1 \div 2) \times 10^3$  К (рис. 2.4–2.6).

Предлагаемая в настоящей статье физико-химическая модель смеси [49-53], моделирующей марсианскую атмосферу, сравнивалась с одной из наиболее известных моделей [23]. Во всех используемых моделях коэффициенты скоростей прямых и обратных реакций записываются в обобщенной аррениусовской форме

$$k_f = a_f T^{b_f} \exp\left(-\frac{c_f}{T}\right), \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}}; \quad k_r = a_r T^{b_r} \exp\left(-\frac{c_r}{T}\right), \frac{\text{см}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \quad \text{или} \quad \frac{\text{см}^6}{\text{моль}^2 \cdot \text{с}}$$

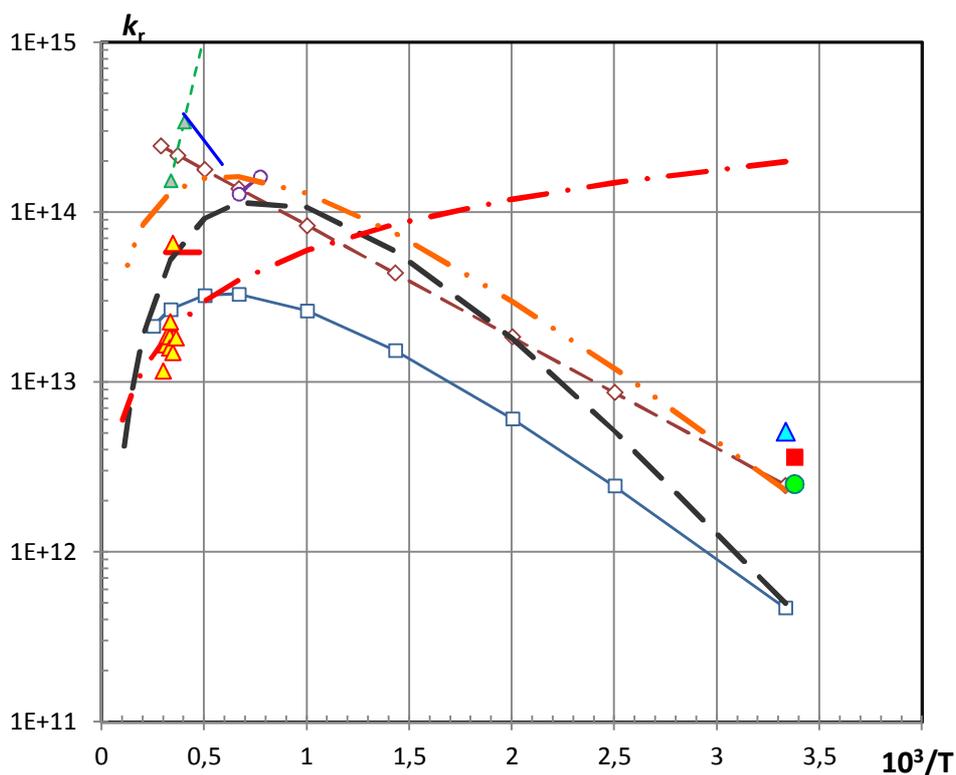


Рис. 2.4. Константа скорости реакции  $\text{CO} + \text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Ar}$   
 Обозначения:  $\square$  — [35];  $\diamond$  — [36];  $\blacktriangle$  — [37];  $\circ$  — [38]; — — [16]; — — [39]  
 $\blacksquare$  — [40];  $\bullet$  — [41];  $\blacktriangle$  — [42]; — — [30]; — — [23];  $\blacktriangle$  — [43];  
 $\text{---}$  — выбранная константа скорости

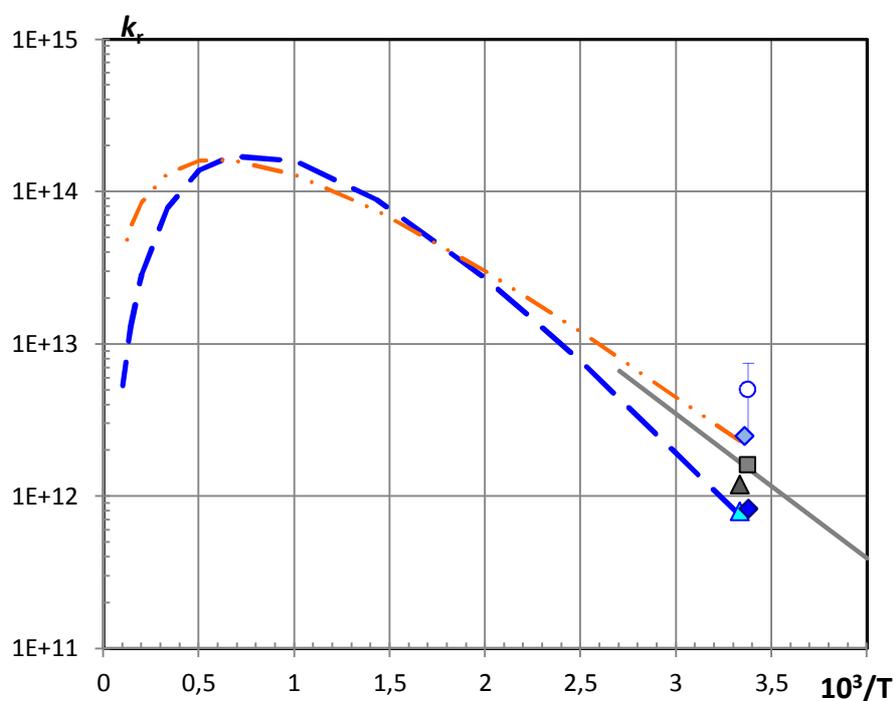


Рис. 2.5 Константа скорости реакции  $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$  ( $\text{M} = \text{N}_2, \text{CO}$ )  
 Обозначения:  $\blacksquare$  — [44];  $\blacktriangle$  — [45]; — —,  $\blacklozenge$  — [41]; — — [30];  $\blacklozenge$  — [46];  $\circ$  — [47]  
 $\text{---}$  — выбранная константа скорости



0.1 ÷ 10 eV ( $T \approx 10^3 \div 10^4$  К, оценка погрешности – 30 %). Для столкновений атома углерода с молекулами CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> приняты оценки Соколовой И.А. [61], а для C–O – расчёты [62] (оценка погрешности – 30 %).

Таблица 2.2

## Выражения для определения скоростей прямых и обратных реакций

	Реакция	Модель Парка	Настоящая модель
		прямая/обратная	прямая/обратная
1	$O_2 + M_1 = O + O + M_1$	$2 \times 10^{21} \cdot T^{-1.5} \cdot e^{-59750/T}$ $1.5 \times 10^{18} \cdot T^{-1}$	$2.1 \times 10^{16} \cdot (1 - e^{-2240/T}) \cdot e^{-59400/T}$ $3 \times 10^{16} \cdot T^{-0.5}$
2	$N_2 + M_2 = N + N + M_2$	$7 \times 10^{21} \cdot T^{-1.6} \cdot e^{-113200/T}$ $3.8 \times 10^{20} \cdot T^{-1.6}$	$2 \times 10^{16} \cdot (1 - e^{-3354/T}) \cdot e^{-113200/T}$ $3 \times 10^{16} \cdot T^{-0.5}$
3	$NO + M_3 = N + O + M_3$	$5 \times 10^{15} \cdot e^{-75500/T}$ $2.1 \times 10^{14} \cdot T^{0.2}$	$1.6 \times 10^{16} \cdot (1 - e^{-2700/T}) \cdot e^{-75400/T}$ $9.3 \times 10^{16} \cdot T^{-0.5}$
4	$CO + M_4 = C + O + M_4$	$2.3 \times 10^{20} \cdot T^{-1} \cdot e^{-129000/T}$ $6.1 \times 10^{17} \cdot T^{-0.75}$	$9 \times 10^{17} \cdot (1 - e^{-3080/T}) \cdot e^{-128900/T}$ $7.1 \times 10^{17} \cdot T^{-0.5}$
5	$CO_2 + M_5 = CO + O + M_5$	$6.9 \times 10^{21} \cdot T^{-1.5} \cdot e^{-63275/T}$ $6 \times 10^{17} \cdot T^{-1}$	$5.8 \times 10^{23} \cdot T^{-2} \cdot e^{-65775/T}$ $5 \times 10^{19} \cdot T^{-1.5} \cdot e^{-2500/T}$
6	$CN + M_6 = C + N + M_6$	$2.1 \times 10^{14} \cdot e^{-89600/T}$ $4.8 \times 10^{11} \cdot T^{0.5}$	$1 \times 10^{17} \cdot (1 - e^{-2960/T}) \cdot e^{-89600/T}$ $4.5 \times 10^{17} \cdot T^{-0.5}$
7	$O + N_2 = N + NO$	$6.4 \times 10^{17} \cdot T^{-1} \cdot e^{-38370/T}$ $7.5 \times 10^{17} \cdot T^{-1.2} \cdot e^{-570/T}$	$1.8 \times 10^{14} \cdot e^{-38160/T}$ $4.1 \times 10^{13} \cdot e^{-300/T}$
8	$O + NO = N + O_2$	$8.4 \times 10^{12} \cdot e^{-19400/T}$ $4.4 \times 10^{14} \cdot T^{-0.3} \cdot e^{-3400/T}$	$2.9 \times 10^9 \cdot T \cdot e^{-19600/T}$ $1.1 \times 10^{10} \cdot T \cdot e^{-3600/T}$
9	$CO + O = O_2 + C$	$3.9 \times 10^{13} \cdot T^{-0.18} \cdot e^{-69200/T}$ $1.3 \times 10^{14} \cdot T^{-0.43}$	$7.5 \times 10^{13} \cdot T^{0.1} \cdot e^{-69860/T}$ $6.6 \times 10^{13} \cdot e^{-320/T}$
10	$CO_2 + O = O_2 + CO$	$2.1 \times 10^{13} \cdot e^{-27800/T}$ $2.1 \times 10^{12} \cdot e^{-23925/T}$	$1.6 \times 10^{14} \cdot e^{-32400/T}$ $3.1 \times 10^{11} \cdot T^{0.5} \cdot e^{-28485/T}$
11	$CO + N = CN + O$	$1 \times 10^{14} \cdot e^{-38600/T}$ $1.6 \times 10^{14} \cdot T^{-0.25}$	$1 \times 10^{14} \cdot e^{-38300/T}$ $1.5 \times 10^{13}$
12	$CN + O = NO + C$	$1.6 \times 10^{13} \cdot T^{0.1} \cdot e^{-14600/T}$ $7 \times 10^{11} \cdot T^{0.4}$	$3.6 \times 10^{13} \cdot e^{-14200/T}$ $2 \times 10^{13}$
13	$N_2 + C = CN + N$	$5.3 \times 10^{13} \cdot e^{-22600/T}$ $1.7 \times 10^{15} \cdot T^{-0.5}$	$4.2 \times 10^{13} \cdot e^{-23600/T}$ $1.6 \times 10^{13}$
14	$N + O = NO^+ + e^-$	$8.8 \times 10^8 \cdot T \cdot e^{-31900/T}$	$3.2 \times 10^{10} \cdot T^{0.5} \cdot e^{-32100/T}$ $2.6 \times 10^{18} \cdot (1 - e^{-3400/T}) \cdot T^{-0.5}$
15	$C + O = CO^+ + e^-$	$8.8 \times 10^8 \cdot T \cdot e^{-33100/T}$	$7.7 \times 10^{10} \cdot T^{0.5} \cdot e^{-33700/T}$ $6.1 \times 10^{18} \cdot (1 - e^{-3140/T}) \cdot T^{-0.5}$
16	$O + e^- = O^+ + e^- + e^-$	$3.9 \times 10^{33} \cdot T^{3.78} \cdot e^{-158500/T}$	$3.2 \times 10^{31} \cdot T^3 \cdot e^{-158030/T}$ $8.2 \times 10^{39} \cdot T^{4.5}$
17	$C + e^- = C^+ + e^- + e^-$	$3.9 \times 10^{33} \cdot T^{3.78} \cdot e^{-130700/T}$	$1.1 \times 10^{31} \cdot T^3 \cdot e^{-130700/T}$ $2 \times 10^{40} \cdot T^{4.5}$

Таблица 2.3

Активность соударений третьих тел для модели Парка

	O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C	N	N <sub>2</sub>	NO	CN
1	4.3	1	1	1	4.3	4.3	1	1	1
2	5	1	1	1	5	5	1	1	1
3	22	1	22	1	22	22	1	22	1
4	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1	1	1
5	2	1	1	1	2	2	1	1	1
6	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Таблица 2.4

Активность соударений третьих тел для настоящей модели

	O	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	C	N	N <sub>2</sub>	NO	CN
1	2.5	1	3	1	2	2	1	1	1
2	2	1	2	1	2	4	1	1	1
3	20	1	7	1.5	20	20	1	20	1.5
4	1.5	1	1	1	1.5	1.5	1	1	1
5	2	1	1	1	2	2	1	1	1
6	10	1	4.5	1	10	22	1	1	1

Можно заключить, что при низких температурах ошибка в определении основных интегралов столкновений (кроме C–O) меньше 20 % (по крайней мере, для чистых газов). Для больших температур расхождение данных, полученных разными методами, не превышает 10 ÷ 15 %. Таким образом, можно полагать, что суммарная ошибка расчёта свойств переноса смеси CO<sub>2</sub> в диапазоне температур 300 ÷ 6000 К окажется порядка 10 ÷ 15 %.

Для расчета коэффициентов диффузии смеси используется самосогласованный метод эффективных коэффициентов бинарной диффузии (SCEBD) [63]. Данный метод позволяет достаточно точно моделировать изменение диффузионных коэффициентов различных компонент, таким образом, что суммарный диффузионный поток тождественно равен нулю, и, как было показано в [64], аккуратно моделирует истинные скорости многокомпонентной диффузии. Модель, основанная на предположении о постоянных числах Шмидта [65], хотя и является менее достоверной, чем модель SCEBD, также может давать достаточно надёжные результаты, если числа Шмидта достаточно точно подогнаны под интересующие условия входа. Однако, в таком подходе отсутствует эффект разделения элементов [66], который может играть заметную роль в моделях химических процессов на поверхности аппарата. Эффекты термо- и бародиффузии обычно пренебрежимы в сравнении с обычной диффузией.

Диффузионные потоки  $J_i$  получаются из уравнений Стефана – Максвелла

$$\frac{M}{\rho} \sum_j \left( \frac{x_i J_j}{M_j D_{ij}} - \frac{x_j J_i}{M_i D_{ij}} \right) = \nabla x_i$$

Молярный градиент может быть выражен через градиент массовых концентраций  $\nabla c_i$

$$\nabla x_i = \frac{M}{M_i} (1 - x_i) \nabla c_i - x_i M \sum_{j \neq i} \frac{\nabla c_j}{M_j}$$

и более удобное для численной реализации соотношение для диффузионных потоков, может быть записано в виде  $i$

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_{im} \nabla c_i + \rho c_i \frac{D_{im}}{(1-x_i)} \sum_{j \neq i} \left( \frac{M}{M_j} \left( \frac{\mathbf{J}_j}{\rho D_{ij}} + \nabla C_j \right) \right),$$

где

$$D_{im} = \frac{1-x_i}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}}$$

эффективный коэффициент диффузии.

В наиболее часто используемом упрощённом подходе Ramshaw J.D. [63] и Gnoffo P. [64] диффузионные потоки записываются с использованием формулы

$$\mathbf{J}_i = -\rho D_{im} \nabla c_i + \rho c_i \sum_j (D_{jm} \nabla c_j)$$

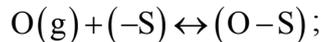
Этот подход, часто даёт великолепные результаты сравнимые с результатами решения более точных уравнений Стефана – Максвелла, ценой существенно меньших затрат.

Таким образом, показано, что данные NASA ARC по интегралам столкновений являются достаточно надёжным источником данных и рекомендуются к применению в программах численного моделирования входа в атмосферу Марса. Оцениваемая точность этих данных (~20%), как показано, не сильно влияет на уровень теплового потока к стенке ( $\leq 10\%$ ). В предлагаемой модели для расчёта коэффициентов диффузии заряженных компонентов используется упрощенная модель амбиполярной диффузии [63]. Более точная модель расчёта таких коэффициентов с использованием уравнений Стефана – Максвелла разработана в [67].

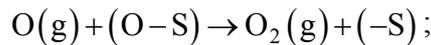
## 2.5. Модель гетерогенной рекомбинации

Модель катализа на поверхности исследуемых материалов включала в себя три основные процесса:

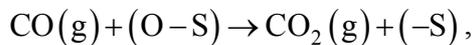
- адсорбцию-десорбцию атомов O, с вероятностью процесса  $\gamma_{ads}$



- рекомбинацию атомов кислорода по механизму Или – Райдилла, с вероятностью  $\gamma_O$



- рекомбинацию молекул CO с адсорбированными атомами кислорода по механизму Или – Райдилла, с вероятностью  $\gamma_{CO}$



где индекс (g) относится к компоненте в газовой фазе, а символ (-S) указывает на поверхностно-адсорбированную частицу (или вакансию).

По аналогии с гетерогенной рекомбинацией атомов в диссоциированном воздухе рекомбинацией атомов по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда при относительно низких температурах поверхности (водоохлаждаемые зонды) пренебрегалось.

Атомы кислорода исчезают из газа у поверхности со скоростью

$$R_O = -\gamma_{ads} Z_O (1 - \theta_O) + \theta_O k_{des} - \gamma_O Z_O \theta_O;$$

молекулы CO – со скоростью

$$R_{CO} = -\gamma_{CO} Z_{CO} \theta_O$$

Здесь  $\theta_O$  – доля поверхности, занятая атомами кислорода;  $k_{des}$  – вероятность десорбции атомарного кислорода (связанная с вероятностью адсорбции по принципу детального равновесия), а  $Z_i$  ( $i = O, CO$ ) поток частиц в газе по направлению к стенке –  $Z_i = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8kT_g}{\pi m_i}}$ . Предполагая квазистационарность процесса, получим алгебраическое уравнение баланса, из которого можно найти степень заполнения поверхности атомами кислорода

$$\frac{dn_{Osurf}}{dt} = \gamma_{ads} Z_O (1 - \theta_O) - \theta_O k_{des} - \gamma_O Z_O \theta_O - \gamma_{CO} Z_{CO} \theta_O = 0$$

Тогда диффузионные потоки на поверхности, входящие в граничные условия для концентраций компонентов будут

$$J_i = 0, i \neq O, CO; \quad J_O = m_O R_O, \quad J_{CO} = m_{CO} R_{CO}$$

Использование именно такой модели катализа обусловлено, с одной стороны, тем, что меньшее число элементарных процессов не в состоянии адекватно описать гетерогенную рекомбинацию на стенке, а, с другой стороны, для привлечения большего числа процессов (адсорбции/десорбции CO, реакциям Ленгмюра–Хиншельвуда, ударной десорбции и т.д.) необходим гораздо больший набор экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне изменения параметров течения, который в настоящее время отсутствует.

### 3. Экспериментальная установка, диагностика потока смеси CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> в установке У13-ВЧП и результаты экспериментов

При проведении экспериментов на установке У13-ВЧП [49–53] были выбраны два опорных уровня полной энтальпии набегающего на образец потока  $H_0 = 13.8$  и  $9$  МДж/кг. Для более широкого охвата режимов течения высокоэнтальпийной плазмы CO<sub>2</sub> испытания проводились при четырёх значениях давления: 10, 20, 40 и 80 ГПа. Для исследования взаимодействия плазмы смеси углекислого газа с азотом (CO<sub>2</sub> (97 %) + N<sub>2</sub> (3 %)) с материалом поверхности, каждый эксперимент проводился для трёх различных образцов, изготовленных из различных материалов: серебра, кварца и меди. Таким образом, матрица испытаний включала проведение 24 экспериментов (2 уровня энтальпии, 4 опорных давления и 3 различных материала). Ряд дополнительных экспериментов проводился с целью проведения диагностики потока (серебряным калориметром), а также при некоторых промежуточных значениях энтальпии струи.

На скорость гетерогенных каталитических реакций сильное влияние могут оказывать малые примеси, имеющиеся в реагентах [68]. Эти вещества, адсорбируясь на активных центрах поверхности, препятствуют адсорбции частиц основного реагента (атомов O или молекул CO) и снижают реакционную способность поверхности. В химии этот эффект носит название «отравление катализатора». Для исключения (или по крайней мере уменьшения влияния возможных загрязнений) эксперименты проводились в потоке чистого CO<sub>2</sub>.

Принцип работы установки (рис. 3.1) основан на следующем – рабочий газ с заданным массовым расходом подаётся в разрядную камеру (либо радиально, либо комбинированно – с помощью осевой и радиальной подачи), из которой он истекает в рабочую часть установки под действием системы вакуумирования. В разрядной камере газ нагревается под действием кольцевых токов в рабочем газе, индуцируемых магнитным потоком, который, в свою очередь, вырабатывается высокочастотным электрическим полем в катушке индуктора, подсоединённой к источнику тока – высокочастотному генератору. Такой нагрев позволяет достигнуть высоких значений температур и энтальпий в области разряда, характерных для условий спуска космических аппаратов в атмосферах Земли и других планет (в зависимости от химического состава используемого рабочего газа). Струя высокотемпературной газовой плазмы

истекает из индуктора в рабочую часть установки, в которой вводится модель с образцом исследуемого теплозащитного материала. Система высокочастотного индукционного нагрева позволяет достигать уровней температур газа в рабочей части в диапазоне 3000 – 8000 К; давлений торможения на модели – 5–200 гПа, диапазон энтальпий – 5–30 МДж/кг и диапазон тепловых потоков к образцам – 100 – 8000 кВт/м<sup>2</sup>.

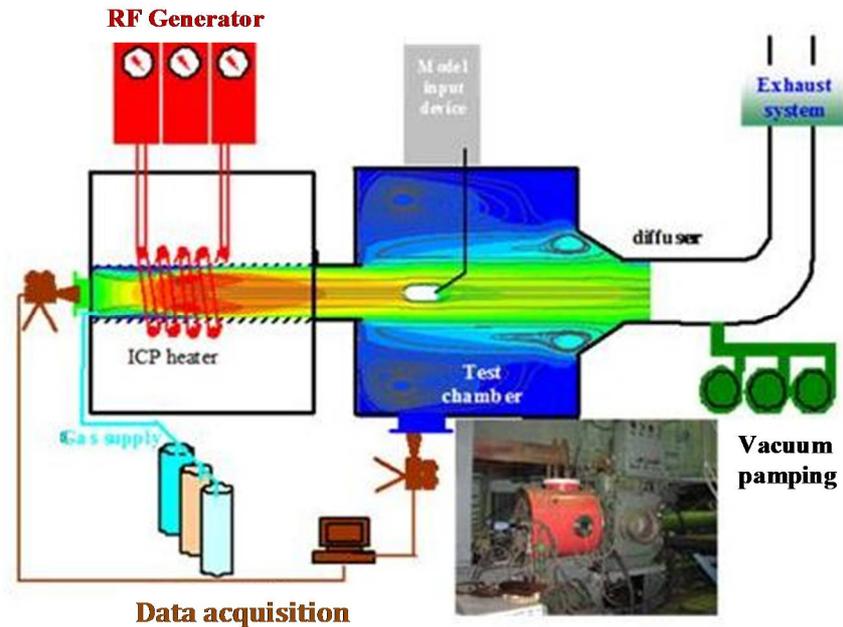


Рис. 3.1. Принципиальная схема и внешний вид установки У13-ВЧП

Такой набор параметров позволяет воспроизводить условия теплообмена (давление, температура, концентрации компонентов) характерные для спуска космических аппаратов в атмосферах Земли и планет. При воспроизведении ещё одного дополнительного параметра (толщины пограничного слоя или, к примеру, коэффициента теплообмена) это даёт полное моделирование течения в пограничном слое в окрестности точки торможения тупого тела [69–71]. С другой стороны, надо отметить, что установки такого типа не дают газодинамического моделирования таких течений, поскольку они функционируют при существенно меньших числах Маха (обычно дозвуковых) и Рейнольдса, что не позволяет моделировать течение в области головной ударной волны и в ударном слое за ней.

Для проведения испытаний используется единая геометрическая форма модели (стандартная ЕКА-модель – рис. 3.2) в виде цилиндрического торца ( $D = 50$  мм) с закругленными кромками ( $R = 11.5$  мм).

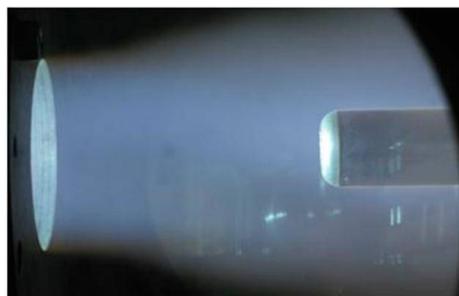


Рис. 3.2. Калориметрическая модель со вставкой из серебра в потоке плазмы CO<sub>2</sub>

Всего в экспериментах использовалось три такие калориметрические водоохлаждаемые модели – сплошная медная модель и модели с водоохлаждаемыми серебряной и кварцевой

вставками в центральную часть модели (рис. 3.3,  $D = 20$  мм). Вставки изолировались от основной поверхности калориметра тонким слоем теплоизоляции. Кварцевая вставка представляет собой выдутый из кварцевого стекла стаканчик с толщиной стенок 0.7 мм. Серебряный калориметр представляет собой стальной диск с гальванически нанесённым тонким слоем серебра.



Рис. 3.3. Чувствительные элементы калориметрической модели из меди и с серебряным и кварцевым покрытием

Как уже отмечалось выше, диагностика потока в высокоэнтальпийных установках представляет собой сложную комплексную задачу. И значение энтальпии потока в области расположения модели определяется косвенным образом, исходя из значения теплового потока к калориметрическому зонду. В этом случае для корректного использования подобной процедуры необходимо знать, как состав газа на внешней границе пограничного слоя около зонда (в случае неравновесного течения), так и вероятности гетерогенной рекомбинации для газовых компонент на поверхности материала, из которого изготовлен зонд. Зная указанные величины, полная энтальпия газа на внешней границе пограничного слоя легко восстанавливается с помощью численного моделирования.

Однако в таком случае выходит, что диагностика потока явным образом зависит от термодимической модели (скоростей химических реакций, коэффициентов переноса газовой смеси и характера её взаимодействия с поверхностью зонда), используемой при проведении расчётов. Это также означает, что изменение физико-химической модели, используемой при численном моделировании, приведёт и к изменению результатов диагностики потока.

В случае течений смесей с заметным содержанием CO<sub>2</sub>, такая вариация модели ещё более затруднена. В отличие от случая воздуха, даже на зонде, изготовленном из абсолютно каталитического материала с вероятностями гетерогенной рекомбинации равными единице, смесь реагирующих газовых компонентов не восстанавливается до своего исходного состояния (т.е. до состояния с начальной концентрацией углекислого газа), а может содержать и другие устойчивые в холодном газе компоненты (CO, O<sub>2</sub>). Концентрации этих компонентов, определённые из расчёта, также явным образом зависят от используемой термодимической модели (кинетики газозфазных и гетерогенных реакций). От величин этих концентраций напрямую зависит значение энтальпии газа у стенки зонда, в которую включается и энтальпия образования этих химических компонентов, а значит (при измеренном значении теплового потока) и энтальпия потока, набегающего на модель.

Величина полной энтальпии набегающего потока является производной от целой совокупности параметров: мощности анодного питания, состава и характеристик рабочего газа, расстояния от индуктора до модели, уровня давления и т.д. Часть потребляемой индуктором мощности (в зависимости от переменной величины к.п.д., зависящей от всех вышеперечисленных параметров установки) вкладывается в плазму и идёт на нагрев рабочего газа, то есть на увеличение его энтальпии. По этой причине при заранее не известной величине к.п.д., для каждого заданного уровня давлений, расстояния до модели и расхода плазмообразующего газа необходимо проведение серии настроечных экспериментов при переменных значениях электрической мощности  $N$ , подаваемой на индуктор. После проведения измерений теплового по-

тока к калориметрическому зонду (в этом случае используется зонд с максимальной предполагаемой каталитичностью материала его поверхности – в нашем случае серебряный) с помощью численного расчета определяется энтальпия потока, набегающего на зонд. При проведении и интерпретации рассматриваемой серии экспериментов вероятности каталитической рекомбинации серебра полагались равными  $\gamma_{\text{O}}=0.01$ ,  $\gamma_{\text{CO}}=0.0$  на основе данных полученных по измерениям в канальных реакторах [72, 73]. При таком выборе вероятностей была проведена оценка энтальпии набегающего потока в зависимости от мощности анодного питания генератора ( $N$ ), что позволило провести испытания при соответствующих уровнях энтальпии. На рис. 3.4–3.7 показаны измеренные уровни тепловых потоков (слева) и перепадов полного и статического давлений (слева) при различных значениях мощности анодного питания ВЧ генератора установки для серебряной, медной и кварцевой модели при давлениях газа  $p=10, 20, 40$  и  $80$  гПа (Сплошные линии – линии тренда). На этих же рисунках приведены расчетные значения тепловых потоков и перепадов давления, полученные с использованием разработанной физико-химической модели. Расчеты проводились при трех значениях каталитичности поверхности: 1)  $\gamma(\text{O})=\gamma(\text{CO})=0$  (нулевая каталитичность); 2)  $\gamma(\text{O})=\gamma(\text{CO})=0.01$  (конечная каталитичность), 3)  $\gamma(\text{O})=0.01, \gamma(\text{CO})=0$  (конечная каталитичность). Помимо проведения калориметрических измерений, было предпринято несколько дополнительных измерений для более точной идентификации параметров потока. В частности, для всех режимов течения проводились спектроскопические измерения, и такой типичный спектр представлен на рис. 3.8.

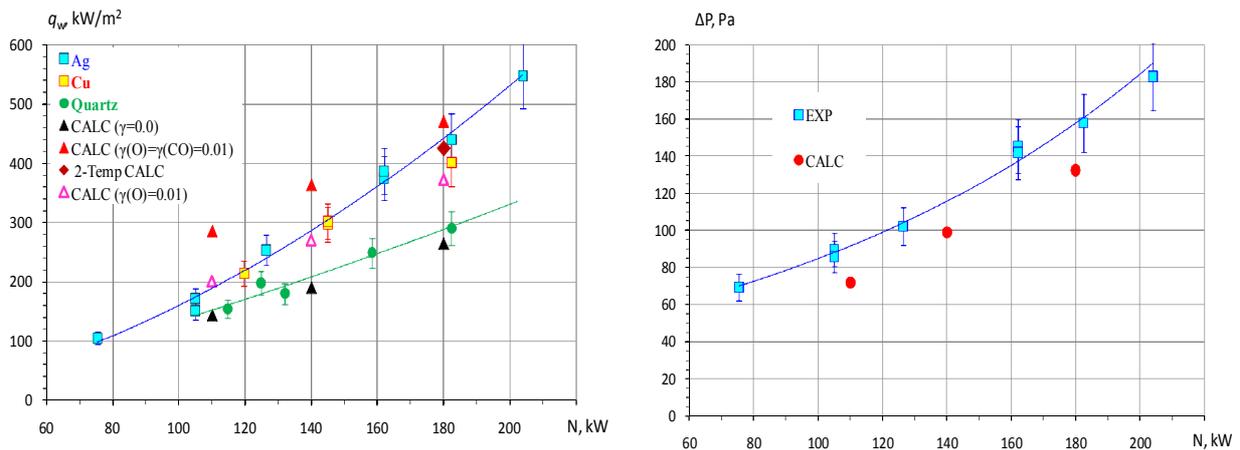


Рис. 3.4. Измеренные и рассчитанные значения тепловых потоков (слева) и  $\Delta p$  в зависимости от мощности (справа),  $p=10$  гПа

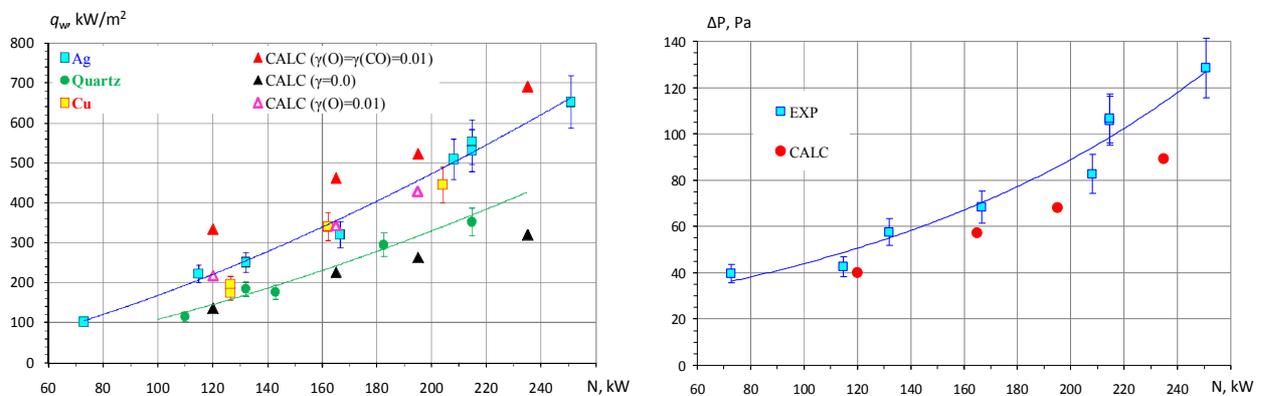


Рис. 3.5. Измеренные и рассчитанные значения тепловых потоков (слева) и  $\Delta p$  в зависимости от мощности (справа),  $p=20$  гПа

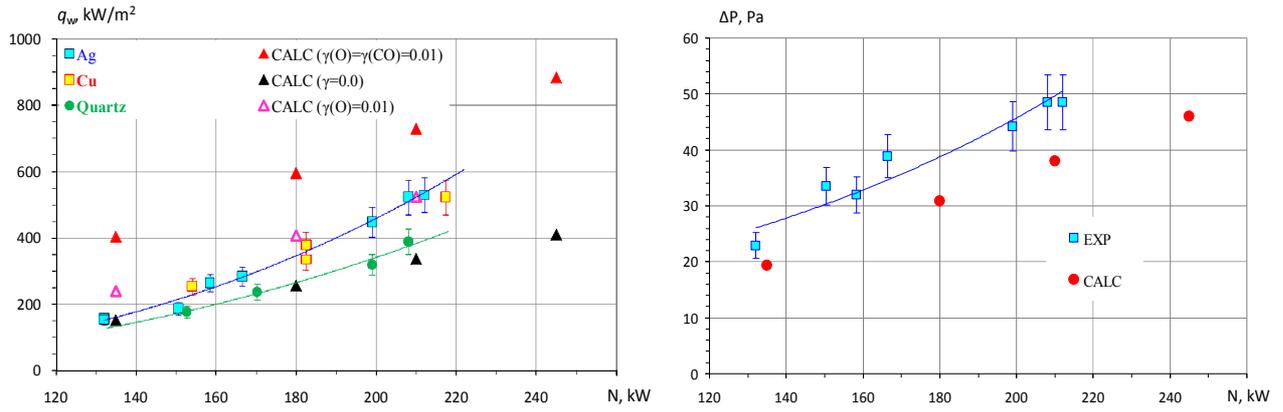


Рис. 3.6. Измеренные и рассчитанные значения тепловых потоков (слева) и  $\Delta p$  в зависимости от мощности (справа),  $p = 40$  гПа

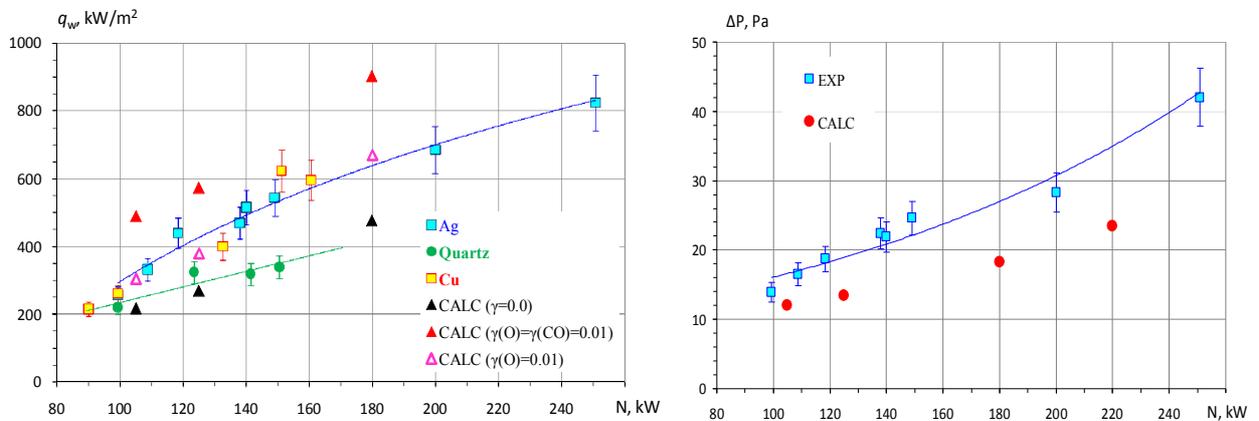


Рис. 3.7. Измеренные и рассчитанные значения тепловых потоков (слева) и  $\Delta p$  в зависимости от мощности (справа),  $p = 80$  гПа

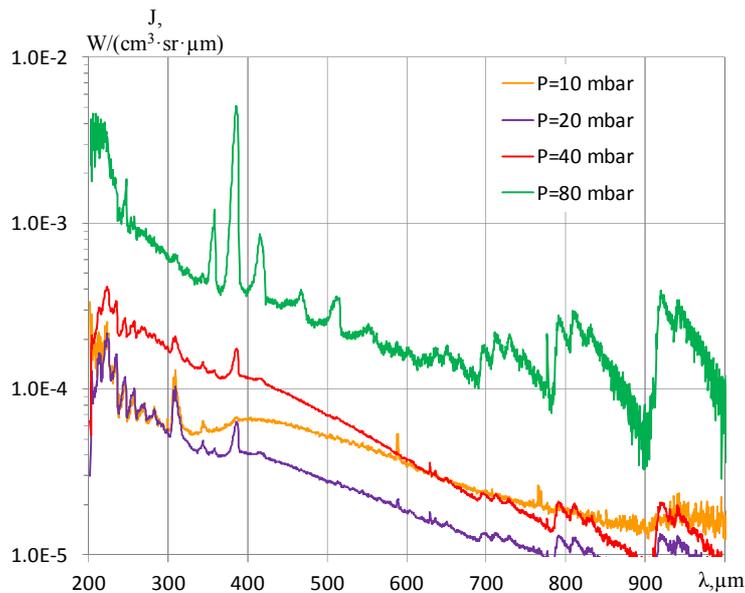


Рис. 3.8. Спектральная интенсивность излучения потока CO<sub>2</sub> в струе в точке расположения модели при мощности анодного питания  $N=200$  кВт и различных давлениях

Достаточно хорошее согласие результатов расчетов и экспериментов при всех значениях давления наблюдается на кварце при нулевой каталитичности ( $\gamma(O) = \gamma(CO) = 0.0$ ). Тепловые потоки к серебряному и медному калориметрам измеренные в установке У-13ВЧП близки по величине и согласуются с расчетными значениями при  $\gamma(O) = 0.01, \gamma(CO) = 0$ . Использование второго условия  $\gamma(O) = \gamma(CO) = 0.01$  дает завышенное значение теплового потока при всех давлениях.

В результате проведенной серии экспериментов было получено, что величины теплового потока к медной поверхности лишь чуть меньше тепловых потоков к серебряной, а тепловые потоки к кварцевой поверхности примерно на 40 ÷ 60 % ниже (принимая уровень теплового потока на кварце за 100%), чем к этим двум. Эти результаты заметно отличаются от относительного распределения тепловых потоков, полученных в аналогичном эксперименте на установке ВГУ-4 ИПМ РАН [3] (рис. 3.9).

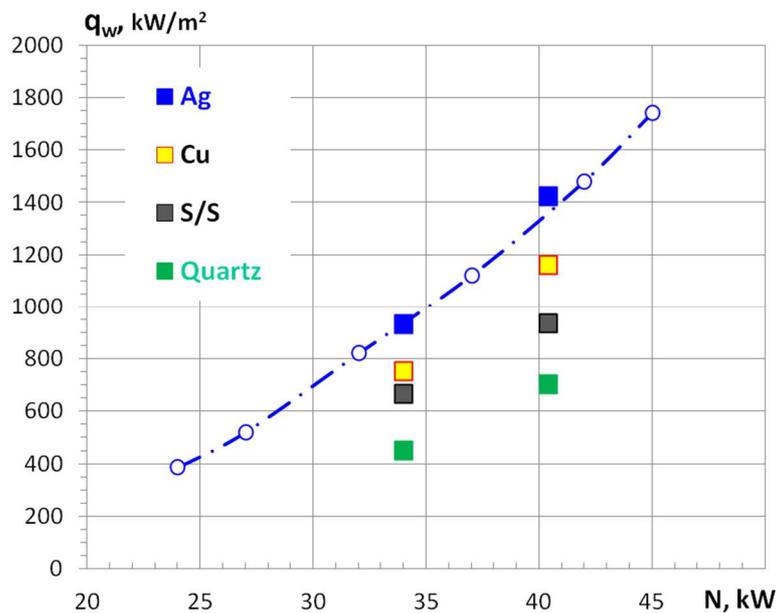


Рис. 3.9. Измеренный тепловой поток к образцам в зависимости от мощности анодного питания при давлении 80 гПа. Плазматрон ВГУ-4 [3]

В этих экспериментах наряду с серебром, медью и кварцем проводились измерения также и на калориметрах из нержавеющей стали. Более высокий уровень тепловых потоков в экспериментах на ВГУ-4 объясняется различием в расстоянии модели от индуктора, другой величиной расхода плазмообразующего газа, меньшими размерами индуктора и пр., что приводит к более высоким коэффициентам теплообмена на модели в этих экспериментах. Основное отличие в экспериментальных результатах, представленных на рис. 3.4 и 3.9 состоит в ощутимом различии абсолютных и относительных уровней теплообмена, полученных для разных материалов. Абсолютный уровень тепловых потоков в установке ВГУ-4 практически вдвое превышает соответствующие значения, полученные в установке У-13ВЧП. Тепловые потоки к медной модели на 50-70% превышают тепловой поток к кварцевой модели, а серебряный калориметр даёт двукратное превышение теплового потока по сравнению с кварцевой моделью. Если отношение тепловых потоков к меди и кварцу на рис. 3.4–3.7 и 3.9 отличается не очень значительно (в пределах экспериментальной ошибки), то различие в относительных тепловых потоках на серебре и кварце столь велико, что не может быть объяснено экспериментальными погрешностями. Однако необходимо учитывать, что поверхности серебряных калориметров в экспериментах в У13-ВЧП и ВГУ-4 различались заметным образом. В испытаниях на У13-ВЧП серебро наносилось электролитическим методом на медную основу, а в

экспериментах в ВГУ-4 использовался цельный приёмный элемент, изготовленный из монолитного куска серебра.

Для лучшего понимания влияния различий в типе калориметра на измеряемый тепловой поток обратимся к рис. 3.10, где представлены уровни тепловых потоков в плазме CO<sub>2</sub> для приёмных элементов из различных металлов, полученные в плазматроне VKI [2, 4].

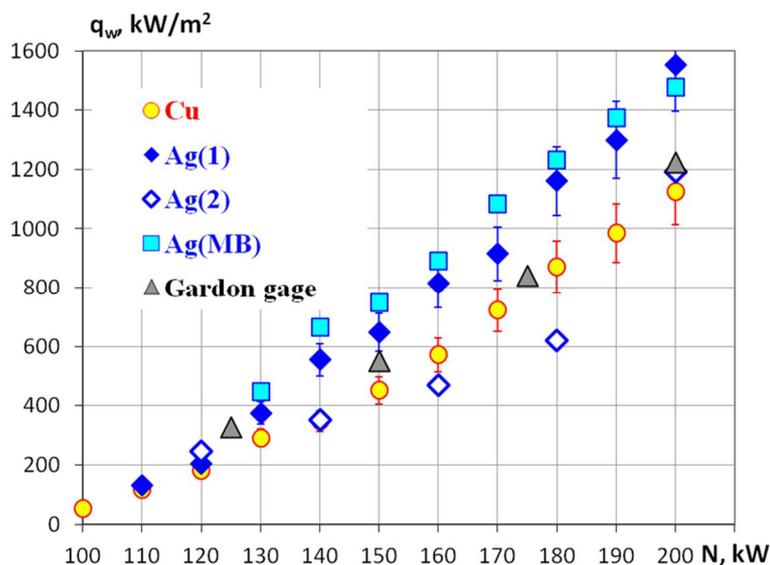


Рис. 3.10. Измеренный тепловой поток к образцам в зависимости от мощности анодного питания при давлении 70 гПа. Плазматрон VKI

В этих экспериментах измерялись тепловые потоки к медным и серебряным моделям, причём рассматривались как монолитные датчики (MB), так и с гальваническим нанесением слоя серебра в двух сериях испытаний (1 и 2). Также приводятся и тепловые потоки к плёночным гардоновским датчикам (с приёмной поверхностью из константана). Как и следовало ожидать, медь и константан дают практически одинаковые уровни тепловых потоков. Датчик с плёночным серебром (в первой серии) даёт в среднем на 10 ÷ 15 % более низкий тепловой поток, чем монолитный материал. В этом случае разница в тепловых потоках к меди и серебру составляет примерно 20 ÷ 30 % при мощностях 130 ÷ 200 кВт. Обращает на себя внимание, что при низких мощностях индуктора (< 130 кВт) тепловые потоки к меди и серебру практически одинаковы. Во второй серии экспериментов (2) на серебряном датчике были зафиксированы тепловые потоки даже более низкие, чем на меди.

Из сравнения данных, приведенных на рис. 3.4–3.7, 3.9 и 3.10 можно сделать, по крайней мере, один вывод. Серебро, хотя по-видимому, и является наиболее каталитичным материалом среди всех рассмотренных, тем не менее, оно является не очень пригодным материалом для проведения диагностики высокоэнтальпийных потоков CO<sub>2</sub>, поскольку оно весьма нестабильно и тепловой поток к нему сильно зависит от способа изготовления датчика. В этом случае медь (а также константан) хоть и менее каталитичны, чем серебро, но дают гораздо более стабильные результаты, проще в изготовлении и экономичнее. Этот вывод подтверждается также экспериментами, проведенными на установке ВГУ-4 [3], которые показывают увеличение теплового потока от времени нахождения калориметра в плазменном потоке.

Вместе с тем, все рассмотренные результаты дают пока лишь относительную картину зависимости тепловых потоков от материала калориметрического датчика, но не дают количественных данных о величинах каталитичностей исследуемых материалов. Для определения скоростей гетерогенной рекомбинации в CO<sub>2</sub> из данных экспериментов необходимо проведение количественного анализа совокупности экспериментальных данных с привлечением численного моделирования.

#### 4. Численное моделирование высокоэнтальпийного потока смеси $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ в индукционных плазматронах

Для численного моделирования течения в индукционных плазматронах использовалась методика, основанная на моделировании течения в кварцевой разрядной камере (на основе совместного решения уравнений Навье–Стокса и Максвелла) и в рабочей части (на основе уравнений Навье–Стокса) [74, 75]. Экспериментальные исследования каталитической активности материалов в  $\text{CO}_2$  и смесях  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ , а также их интерпретация с использованием численного моделирования, проводились в ИПМех РАН [76–82].

Разработанный численный алгоритм и физико-химическая модель смеси, моделирующей состав атмосферы Марса, использовались при расчетах течения в разрядной камере, струе и около зонда. Расчеты проводились применительно к ВЧ плазматрону ЦНИИмаш У-13 ВЧП. Экспериментальные исследования теплообмена и численное моделирование проводились при расходе газа  $G = 5$  г/с, который подавался в разрядную камеру через газоформирователь с закруткой с углом  $\sim 35^\circ$  к оси разрядной камеры. Целью расчетов было получение значений энтальпии газа на выходе из сопла, соответствующих входу десантного модуля в атмосферу Марса со скоростью  $V = 5.2$  км/с. Заданные (достаточно низкие) значения энтальпии в экспериментах при давлениях  $p = 10, 20$  и  $40$  гПа достигались за счет установки металлической трубы длиной  $L = 500$  мм между разрядной камерой и соплом. Снижение энтальпии газа происходило за счёт тепловых потерь в металл. Отдельные результаты расчетов приведены в [49–53].

На рис. 4.1–4.4 показаны распределения изолиний функции тока и температуры газа в разрядной камере для четырех вариантов расчета: 1)  $p = 10$  гПа,  $N = 110$  кВт; 2)  $p = 20$  гПа,  $N = 120$  кВт; 3)  $p = 40$  гПа,  $N = 135$  кВт; 4)  $p = 80$  гПа,  $N = 125$  кВт (КПД принимался равным 0.6). Для первых трех режимов на выходе из канала были получены близкие значения энтальпии  $H_0 = 13.2, 13.7$  и  $14.1$  МДж/кг. Температура на оси струи составляла  $T \approx 3500$  К. При давлении  $p = 80$  гПа энтальпия газа в варианте без вставки составила  $H_0 = 16.9$  МДж/кг. Максимальные значения температуры в зоне разряда во всех расчетах составляют  $T \approx 7000$  К. В первых трех случаях модель была расположена на оси потока на расстоянии  $L = 1.06$  м от среза кварцевой разрядной камеры, а в четвертом ( $p = 80$  гПа) это расстояние составляло  $L = 0.6$  м.

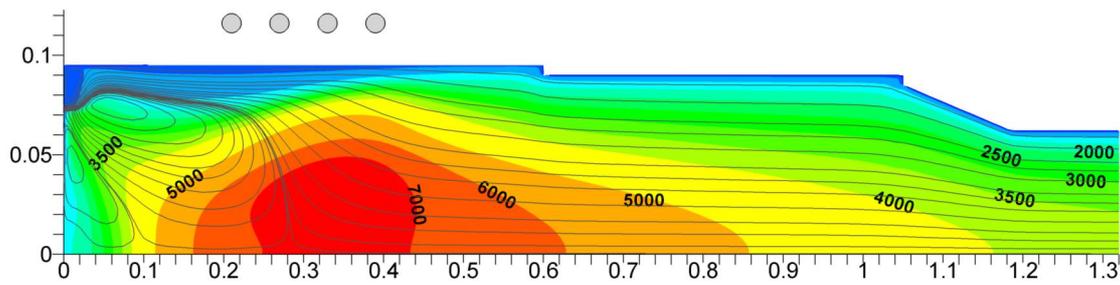


Рис. 4.1. Распределения изолиний функции тока и температуры газа в разрядной камере при  $p = 10$  гПа,  $N = 110$  кВт, энтальпия газа в выходном сечении сопла  $H_0 = 13.2$  МДж/кг

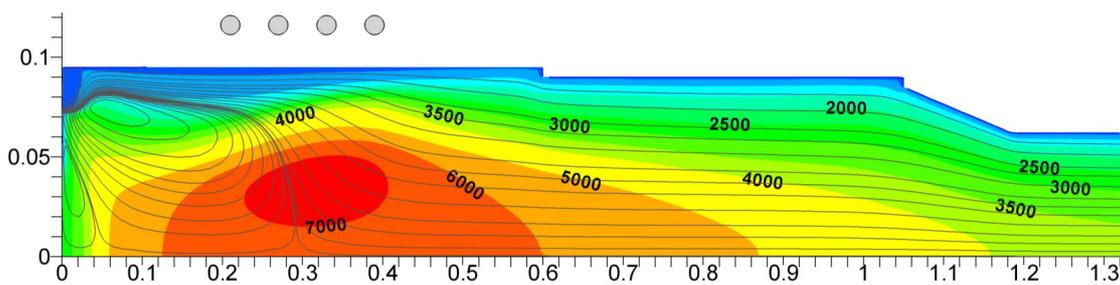


Рис. 4.2. Распределения изолиний функции тока и температуры газа в разрядной камере при  $p = 20$  гПа,  $N = 120$  кВт, энтальпия газа в выходном сечении сопла  $H_0 = 13.7$  МДж/кг

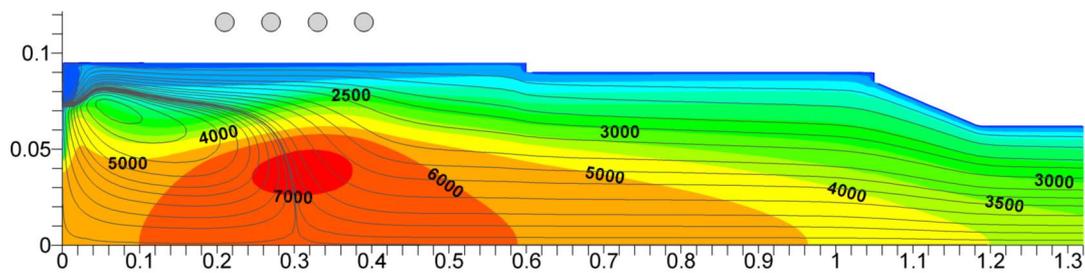


Рис. 4.3. Распределения изолиний функции тока и температуры газа в разрядной камере при  $p = 40$  гПа,  $N = 135$  кВт, энтальпия газа в выходном сечении сопла  $H_0 = 14.1$  МДж/кг

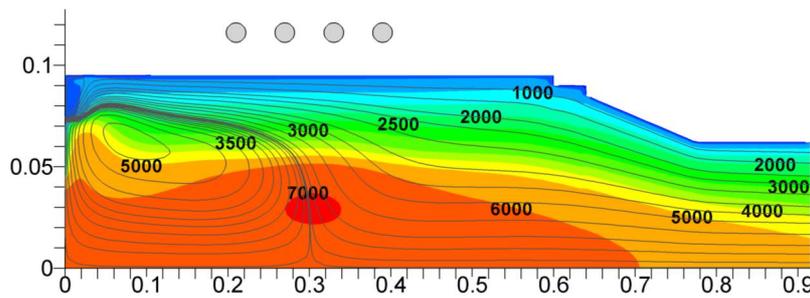


Рис. 4.4. Распределения изолиний функции тока и температуры газа в разрядной камере при  $p = 80$  гПа,  $N = 125$  кВт, энтальпия газа в выходном сечении сопла  $H_0 = 16.9$  МДж/кг

Результаты расчетов были использованы далее при расчетах течения в струе и около зонда. На рис. 4.5–4.8 приведены линии тока и распределения температуры в струе и около зонда для четырех режимов работы ВЧ-плазмотрона.

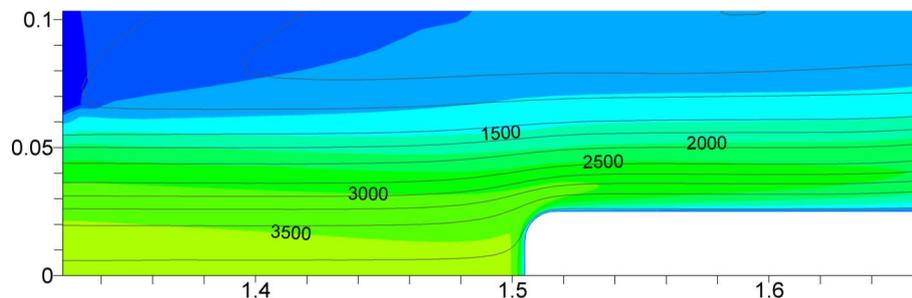


Рис. 4.5. Расчетные распределения температуры и изолиний функции тока около зонда при  $p = 10$  гПа,  $N = 110$  кВт,  $H_0 = 13.2$  МДж/кг

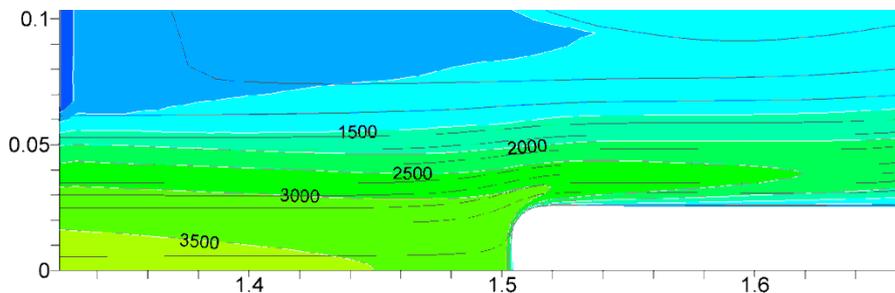


Рис. 4.6. Расчетные распределения температуры и изолиний функции тока около зонда при  $p = 20$  гПа,  $N = 120$  кВт,  $H_0 = 13.7$  МДж/кг

Во всех расчетах на поверхности зонда для вероятности гетерогенной рекомбинации O и CO задавались значения  $\gamma_O = \gamma_{CO} = 0.01$ , а коэффициент аккомодации принимался равным  $\gamma_{ads} = 0.2$ . На внешней границе пограничного слоя при  $p = 10, 20$  и  $40$  гПа задавалось значение температуры  $T = 3000 \div 3500$  К, а при  $p = 80$  гПа –  $T = 4000$  К.

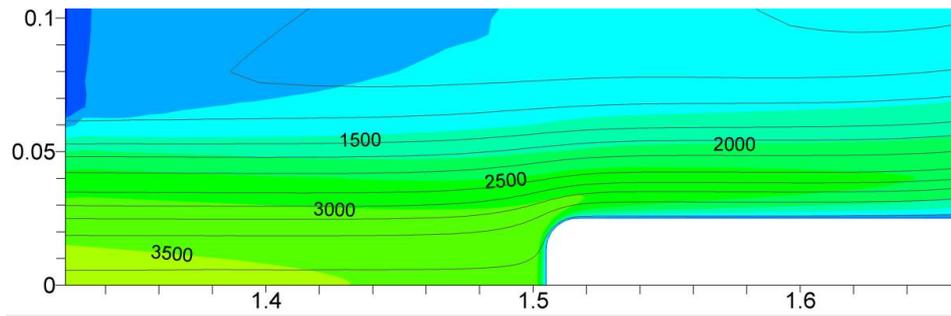


Рис. 4.7. Расчетные распределения температуры и изолиний функции тока около зонда при  $p=40$  гПа,  $N=135$  кВт,  $H_0=14.1$  МДж/кг

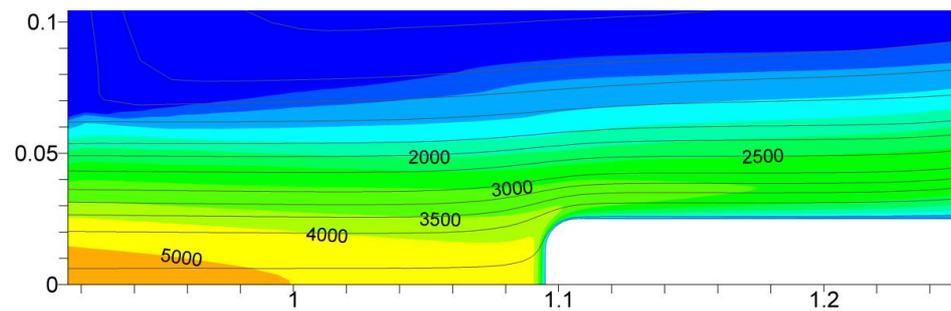


Рис. 4.8. Расчетные распределения температуры и изолиний функции тока около зонда при  $p=80$  гПа,  $N=125$  кВт,  $H_0=16.9$  МДж/кг

На рис. 4.9–4.12 приведены расчетные распределения массовой концентрации атомов кислорода.

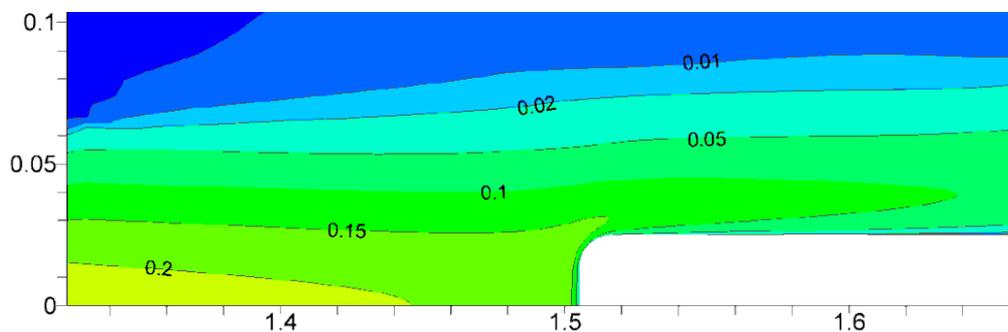


Рис. 4.9. Расчетное распределение массовых концентраций атомов О в условиях эксперимента при  $p=10$  гПа,  $N=110$  кВт,  $H_0=13.2$  МДж/кг

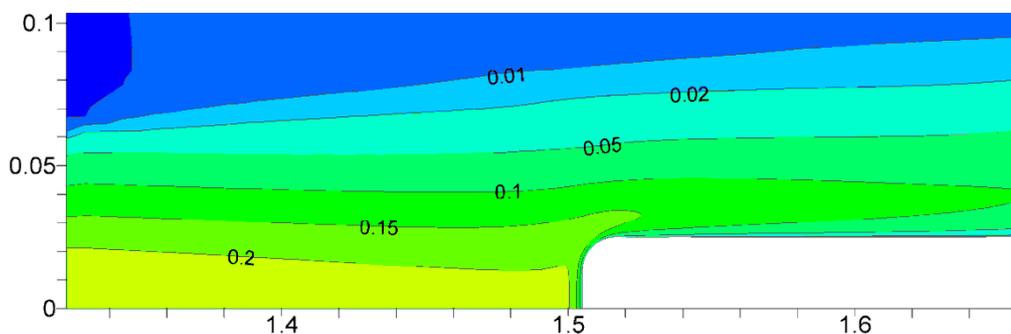


Рис. 4.10. Расчетное распределение массовых концентраций атомов О в условиях эксперимента при  $p=20$  гПа,  $N=120$  кВт,  $H_0=13.7$  МДж/кг

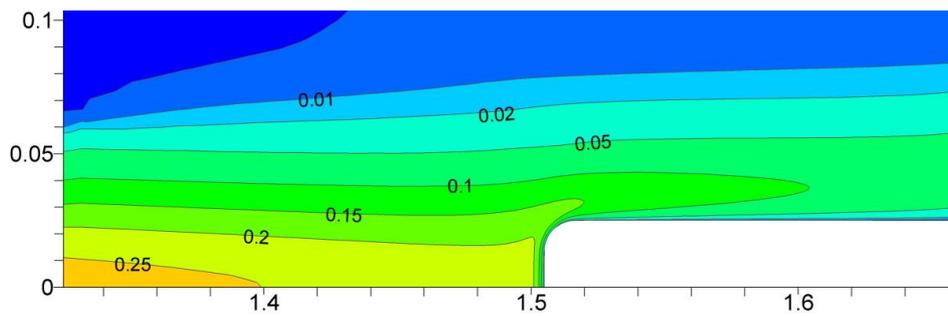


Рис. 4.11. Расчетное распределение массовых концентраций атомов O в условиях эксперимента при  $p=40$  гПа,  $N=135$  кВт,  $H_0=14.1$  МДж/кг

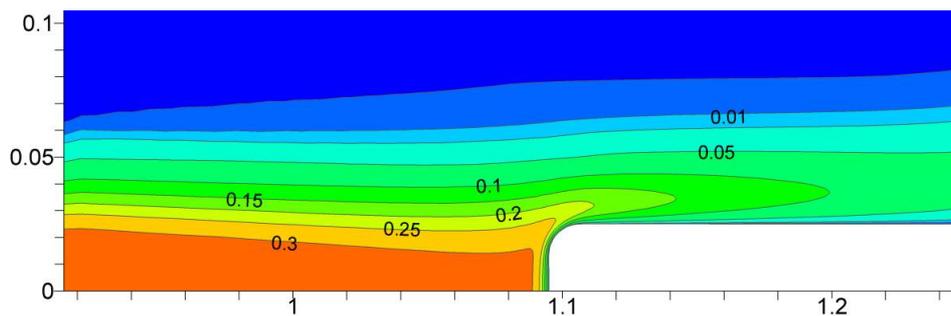


Рис. 4.12. Расчетное распределение массовых концентраций атомов O в условиях эксперимента при  $p=80$  гПа,  $N=125$  кВт,  $H_0=16.9$  МДж/кг

Профили температуры, энтальпии и массовых концентраций основных компонентов на критической линии тока перед зондом ( $T_w=300$  К) для рассматриваемых случаев приведены на рис. 4.13–4.16. Для одного из рассмотренных режимов течения ( $p=40$  гПа,  $N=135$  кВт,  $H_0=14.1$  МДж/кг) были проведены исследования влияния на теплообмен различных моделей коэффициентов переноса, химических реакций в газовой фазе и каталитических свойств поверхности. Расчеты проводились для трех моделей диффузии: Стефана–Максвелла, модели SCBD и с постоянными числами Шмидта, полученными с помощью аппроксимации имеющихся данных, для двух моделей газовой кинетики (табл. 4.1) и двух значений каталитической активности поверхности.

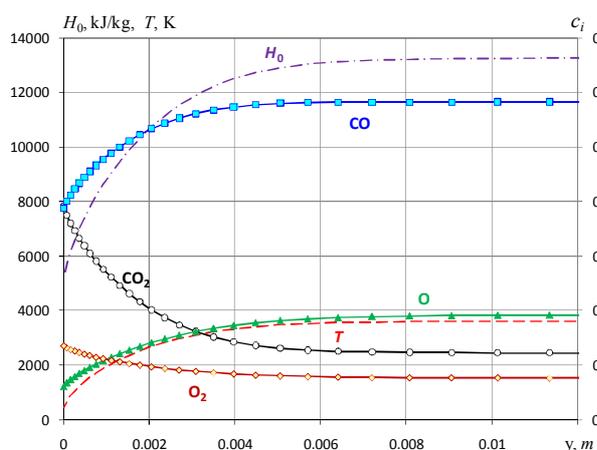


Рис. 4.13. Распределение энтальпии, температуры (левая ось) и массовых концентраций компонентов (правая ось) при  $p=10$  гПа,  $N=110$  кВт,  $H_0=13.2$  МДж/кг

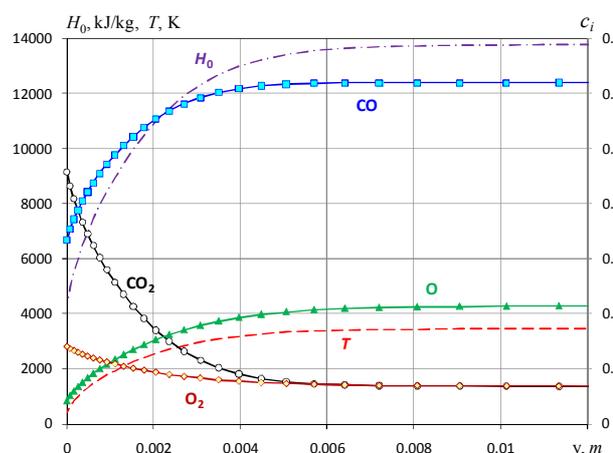


Рис. 4.14. Распределение энтальпии, температуры (левая ось) и массовых концентраций компонентов (правая ось) при  $p=20$  гПа,  $N=120$  кВт,  $H_0=13.7$  МДж/кг

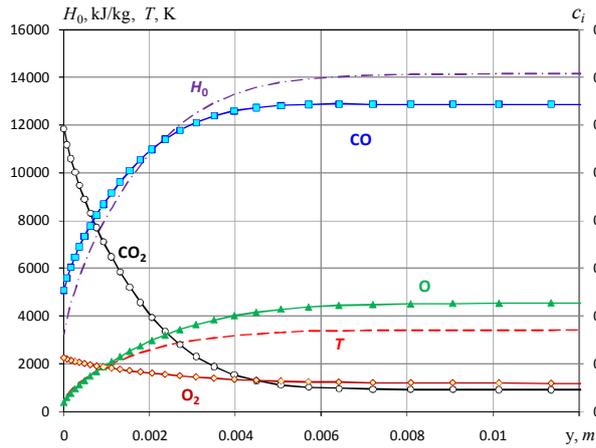


Рис. 4.15. Распределение энтальпии, температуры и массовых концентраций компонентов при  $p = 40$  гПа,  $N = 135$  кВт,  $H_0 = 14.1$  МДж/кг

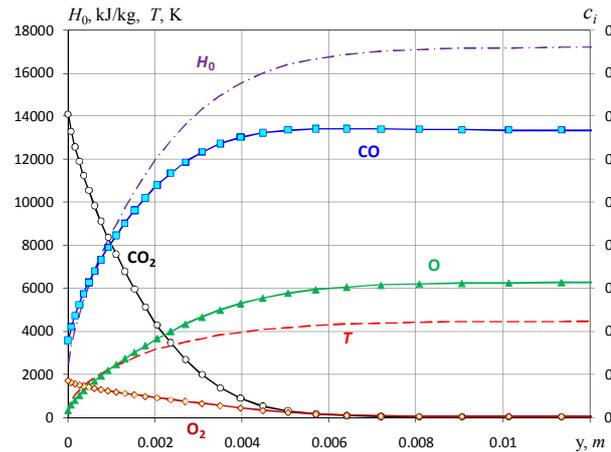


Рис. 4.16. Распределение энтальпии, температуры и массовых концентраций компонентов при  $p = 80$  гПа,  $N = 125$  кВт,  $H_0 = 16.9$  МДж/кг

Результаты сравнения тепловых потоков в критической точке зонда, полученных при использовании различных газофазных моделей, приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Расчетные значения теплового потока при различных газофазных моделях ( $p = 40$  гПа,  $H_0 = 14$  МДж/кг)**

№	$q_w$ , кВт/м <sup>2</sup> (предлагаемая модель)	$q_w$ , кВт/м <sup>2</sup> (данные [23])	Каталитичность поверхности зонда
1	149.3	183.3	Некаталитическая стенка ( $\gamma_{O} = 0, \gamma_{CO} = 0$ )
2	243.4	248.4	Конечная каталитичность поверхности зонда ( $\gamma_{O} = 0.01, \gamma_{CO} = 0$ )

Как следует из полученных данных, на некаталитической поверхности используемые модели газофазных реакций оказывают существенное влияние на величину теплового потока (различие  $\sim 18\%$ ). В то же время на поверхности с конечной каталитичностью величины теплового потока близки (различие  $\sim 2\%$ ).

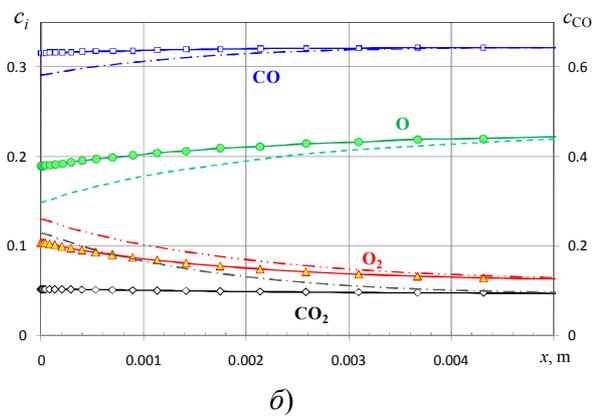
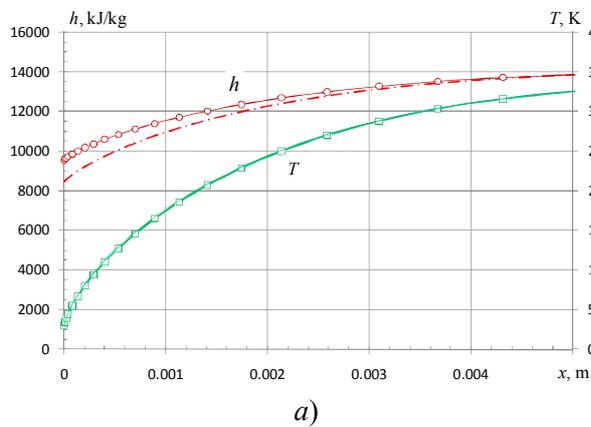


Рис. 4.17. Влияние газофазных реакций на распределения температуры и энтальпии (а) и массовых концентраций компонентов (б). Некаталитическая стенка. Сплошные линии – предлагаемая модель, штриховые – реакции из [23]

Профили параметров в окрестности зонда, полученные при расчетах зонда с некаталитической стенкой, приведены на рис. 4.17. Профили температуры практически совпадают для двух наборов газофазных реакций. В то же время значения энтальпии газа отличаются для двух случаев на  $\Delta H_0 \sim 1$  МДж/кг. Это обусловлено различием в константах скорости реакции  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$ . Скорость рекомбинации в модели Парка выше.

Влияние различных моделей диффузии на теплообмен продемонстрировано в табл. 4.2.

Таблица 4.2

**Влияние на тепловые потоки различных моделей диффузии**

№	$q_w$ , кВт/м <sup>2</sup>	Каталитичность	Модель диффузии
1а	243.4	(а) Конечная каталитичность $\gamma_{\text{O}} = 0.01, \gamma_{\text{CO}} = 0$	Уравнения Стефана – Максвелла
2а	241.7		Модель SCBD [63]
3а	226.0		Постоянные числа Шмидта $Sc = 0.7$
1б	419.6	(б) Высокая каталитичность $\gamma_{\text{O}} = 0.1, \gamma_{\text{CO}} = 0.1$	Уравнения Стефана – Максвелла
2б	424.1		Модель SCBD [63]
3б	367.0		Постоянные числа Шмидта $Sc = 0.7$

Были использованы три модели диффузии:

- наиболее простая, с постоянными числами Шмидта  $Sc = 0.7$  для всех компонентов (модель 3);
- усовершенствованная модель бинарной диффузии SCBD, предложенная в [63] (модель 2);
- модель с использованием для расчета диффузионных потоков уравнений Стефана – Максвелла (модель 1).

При конечной каталитичности поверхности зонда  $\gamma_{\text{O}} = 0.01, \gamma_{\text{CO}} = 0$  различие в тепловых потоках, полученных с использованием моделей 1 и 2 не превышает 1 %, а для третьей модели (постоянные числа  $Sc$ ) отличаются на 7 % (в меньшую сторону). Для высококatalитической стенки  $\gamma_{\text{O}} = 0.1, \gamma_{\text{CO}} = 0.1$  значения тепловых потоков, полученные в расчетах по первым двум моделям, отличаются незначительно, а по третьей занижены на 12 %.

## 5. Валидация физико-химической модели по данным экспериментальных исследований теплообмена

Для валидации предложенной газодинамической модели расчета течения в разрядной камере, струе и в окрестности модели и физико-химической модели высокотемпературной смеси CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> были поставлены и проведены эксперименты по обтеканию модели, повторяющей форму калориметрического датчика теплового потока («евростандарт»). Модель устанавливалась на оси струи на расстоянии  $L = 90$  мм от среза сопла. Для нахождения распределения теплового потока по поверхности модели использовалась ИК-камера FLIR A40-M. Для корректного восстановления теплового потока по зарегистрированному излучению и сопоставлению результатов экспериментов по теплообмену с расчетами при такой методике регистрации предъявляются достаточно жесткие требования к материалу модели [83]. В диссоциированном газе (воздухе или CO<sub>2</sub>) дополнительным требованием к материалу модели является его известная каталитичность в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов. Согласно литературным данным (например, [84]) низкую каталитичность, по крайней мере, при низких температурах  $T_w = 300 \div 400$  К имеют материалы на основе кварцевого стекла (SiO<sub>2</sub>). Поэтому модель в данных экспериментах была изготовлена из прессованного стеклопластика (материал АГ-4В) с хорошо известными теплофизическими свойствами и высоким коэффициентом черноты  $\varepsilon = 0.93 \div 0.95$ .

С целью уменьшения энтальпии набегающего потока до требуемых величин  $H_0 = 9 \div 14$  МДж/кг, соответствующих условиям входа десантного модуля в атмосферу Марса, между разрядной камерой и рабочей частью устанавливалась дополнительная стальная цилиндрическая секция длиной  $\sim 0.5$  м. Цилиндрическая секция заканчивалась сужающимся конусом соплом с диаметром выходного сечения  $D = 124$  мм и выравнивающей цилиндрической частью.

Эксперименты проводились при давлении газа  $p = 20$  гПа (мбар) и мощности по анодному питанию  $N = 125$  кВт ( $N_{pl} = 75$  кВт). При таких параметрах измеренная энтальпия торможения  $H_0 = 13.7$  МДж/кг.

Модель вводилась в поток на короткое время, чтобы предотвратить разложение связующего (смолы) модели из АГ-4В. Расшифровка данных проводилась для момента времени  $t = 1.66$  с, отсчитываемого от достижения моделью оси струи. При этих условиях температура поверхности не превышала 500 К.

На рис. 5.1, а, б приведены общий вид модели на державке и распределения температуры по поверхности модели.

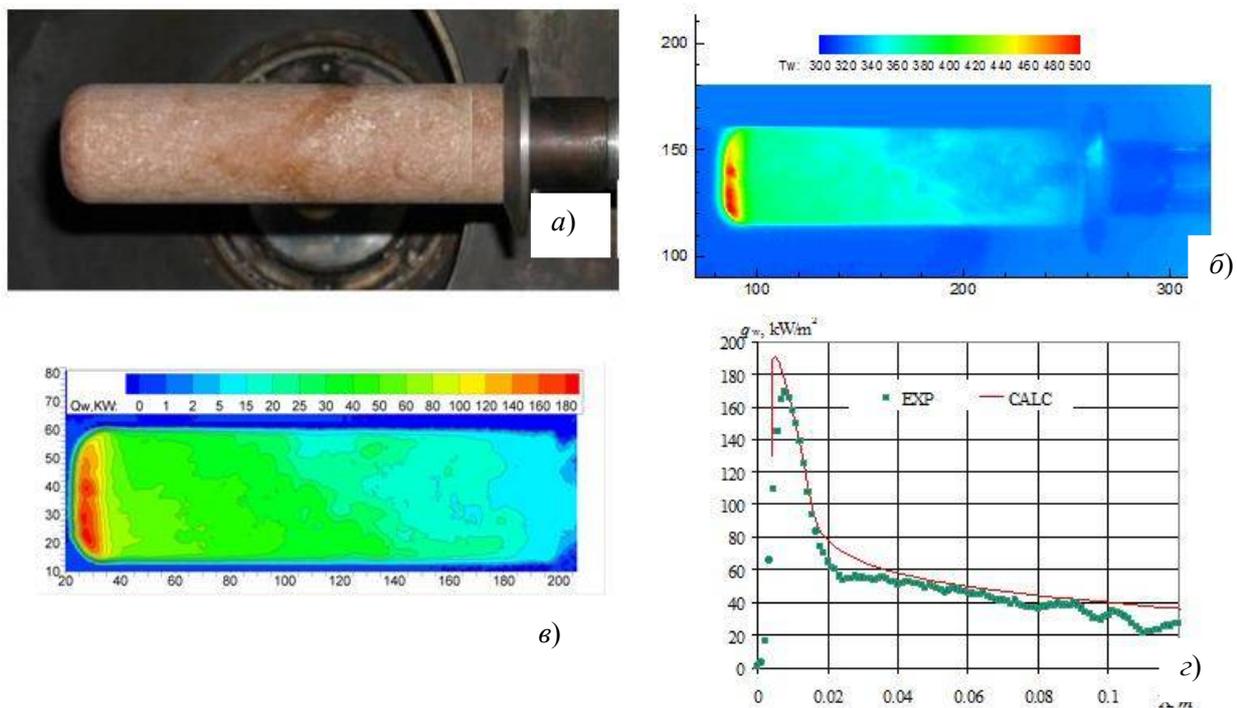


Рис. 5.1. Термовизионные измерения на модели из АГ-4В

а) – общий вид модели на державке; б) – распределение температуры по поверхности модели; в) распределение теплового потока по поверхности модели; г) – расчетное и экспериментальное распределение теплового потока вдоль оси модели ( $p = 20$  гПа,  $N = 125$  кВт,  $t = 1.66$  с)

Небольшая асимметрия поля температур модели связана с конечным временем ввода модели в рабочий поток ( $\Delta t = 0.5$  с). На рис. 5.1, в, г приведены восстановленные значения теплового потока и сравнение экспериментального и расчетного распределения теплового потока по образующей в осевом сечении модели. Согласие результатов можно признать вполне удовлетворительным. В окрестности затупления рассчитанный тепловой поток несколько больше измеренного, что может быть связано с началом разложения смолы и вдувом продуктов разложения в пограничный слой, а также с увеличением погрешности измерения температуры вблизи границы (контура модели) описанным способом.

В целом проведенное сравнение результатов экспериментов и расчетов показывает их достаточно хорошее согласие.

## 6. Заключение

Проведен анализ достаточно многочисленных экспериментальных данных по определению констант скоростей реакций диссоциации CO<sub>2</sub> и рекомбинации CO и O. Наиболее эффективным является механизм рекомбинации с участием возбужденных атомов O и молекул CO.

Реакция  $\text{CO}(^1\Sigma) + \text{O}(^3\text{P}) + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$  имеет конечную (отличную от 0) пороговую энергию  $E_a = 0.2 \div 0.3$  эВ, что приводит к появлению на кривой зависимости константы скорости реакции рекомбинации от температуры локального максимума в окрестности  $T = (1 \div 2) \times 10^3$  К (см. рис. 1.4–1.6).

Этот эффект приводит при низких температурах к существенному отличию константы скорости рекомбинации этой реакции (в сторону завышения), принятой в модели С. Парка, от экспериментально измеренных значений (при  $T \sim 300$  К более 100 раз). В то же время при высоких температурах константа скорости рассматриваемой реакции в упомянутой модели удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, при расчетах теплообмена марсианских аппаратов, имеющих достаточно высокую температуру стенки ( $T \geq 1000$  К) может быть использована модель С. Парка. При анализе теплообмена на охлаждаемых зондах в высокотемпературных установках, определении энтальпии торможения газа и кинетических параметров гетерогенных каталитических реакций в смесях CO<sub>2</sub>+N<sub>2</sub> модель С. Парка может давать значительную погрешность. Это приводит к существенным трудностям при интерпретации экспериментов по определению каталитичности различных материалов при низких температурах при использовании разных физико-химических моделей. В физико-химической модели, приведенной в представленной статье, этот недостаток устранен.

Сравнение расчетных значений теплового потока и перепада давлений, полученных с использованием разработанной модели с экспериментальными данными в широком диапазоне давлений газа ( $p = 10 \div 80$  гПа) показало, что тепловой поток на кварце хорошо воспроизводится в численных расчетах при нулевой каталитичности. Низкие значения каталитичности кварца получены также в установке ВГУ-3 ИПМ РАН. Экспериментально измеренные в различных установках значения тепловых потоков на высококаталитических металлах (медь и серебро) не позволяют сделать однозначного вывода о значениях вероятности гетерогенной рекомбинации CO и O. В установке У-13ВЧП (датчик, покрытый серебром гальваническим способом) не наблюдалось различия в тепловых потоках на этих металлах. В установке ВГУ-3 тепловой поток к серебряному калориметру из монолитного серебра был выше, чем к медному, и изменялся в процессе эксперимента. Наконец, в установке VKI тепловой поток довольно сильно различался на датчиках, изготовленных из монолитного серебра и с гальваническим покрытием. Тепловой поток к медному калориметру и серебрянному (монолитному) также заметно отличался.

Таким образом, серебро, хотя по-видимому, и является наиболее каталитичным материалом в отношении рекомбинации CO и O среди всех рассмотренных, не очень пригодно для проведения диагностики высокоэнтальпийных потоков CO<sub>2</sub>, поскольку оно весьма нестабильно и тепловой поток к нему сильно зависит от способа изготовления датчика.

Сравнение влияния различных моделей диффузии на величину конвективного теплового потока показало, что усовершенствованная модель бинарной диффузии SCBD и модель с использованием для расчета диффузионных потоков уравнений Стефана – Максвелла дают практически совпадающие результаты (различие не превышает 1 %) при разных значениях каталитичности поверхности. Упрощенная модель с постоянными числами Шмидта дает заниженное значение тепловых потоков по сравнению с более точными моделями и, при высокой каталитичности, различие достигает 12 %.

Проведенное сравнение измеренных тепловых потоков к затупленному по сфере цилиндру в плазменном потоке ВЧ плазмотрона и расчетных значений, проведенных с использованием разработанной физико-химической модели (валидация), показало достаточно хорошие результаты.

## Литература

1. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кнотько В.Б. Диагностика неравновесного плазменного потока высокочастотного индукционного плазмотрона с применением двойного каталитического зонда // *Космонавтика и ракетостроение*. 2000. № 19. С. 22–32.
2. Kolesnikov A., Gordeev A., Vasil'evskii S. Results of experimental study in the IPG-4 facility, D5.4. [www.dlr.de/as/SACOMAR](http://www.dlr.de/as/SACOMAR).
3. Baumgart J. Magin T. Rini P. Degrez G. Chazot O. Simulation of Entry in the True Martian Atmosphere // *Proceedings of the 5th European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, 8–11 November, 2004, Cologne, Germany.
4. Rodriguez Carmona P., 2003, Investigation of Plasmatron Performance for Mars Entry // *Tech. rep.*, von Karman Institute for Fluid Dynamics, VKI PR 2003-30.
5. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. Экспериментальное определение каталитичности карбида кремния и анализ данных, полученных в ходе летного эксперимента спускаемого аппарата OREX // *Космонавтика и ракетостроение*. 2005. № 2 (39). С. 8–17.
6. Center R.E. Vibrational Relaxation of CO by O Atoms // *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 5230.
7. Термодинамические таблицы индивидуальных веществ. Под ред. Глушко В.П. М.: Изд-во АН СССР, 1978, т.2.
8. Camac, M. CO<sub>2</sub> Relaxation Processes in Shock Waves // *Fundamental Phenomena in Hypersonic Flow*, edited by J. G. Hall, Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, 1966.
9. Hodgson J.P. Hine R.J. Measurement of the relaxation frequency of the asymmetric stretching mode of carbon dioxide // *Journal of Fluid Mechanics*. 1969. V. 35, part 1.
10. Eckstrom D.J. and Bershader D. Vibrational Relaxation of the Bending Mode of Shock-Heated CO<sub>2</sub> by Laser-Absorption Measurements // *Journal of Chemical Physics*. 1972, V. 57, No. 2.
11. Simpson C.J.S.M. Chandler T.R.D. Strawson A.C. Vibrational Relaxation in CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-Ar Mixtures Studied Using a Shock Tube and a Laser-Schlieren Technique // *Journal of Chemical Physics*. 1969. V. 51, No. 5.
12. Marrone P.V. Treanor C.E. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels // *Phys. Fluids*. 1963. V. 6, No. 9, pp. 1215–1221.
13. Ибрагимова Л.Б. Константы скорости химических реакций в высокотемпературном газе CO<sub>2</sub> // *Математическое моделирование*. 2000, т. 12, № 4. С. 3–19.
14. Ibragimova L., Shatalov O. Non-equilibrium Kinetics behind Shock Waves. Experimental Aspects // *in High Temperature Phenomena in Shock Waves*, ed. R. Brun, Springer, 2012.
15. Jaffe R. Vibrational and Rotational Excitation and Dissociation of CO<sub>2</sub> Reexamined // *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition*, 4–7 January 2011. Orlando, Florida. AIAA Paper No.2011-447, 2011.
16. Fujii N., Sagawai S., Sato T. et al. Study of the thermal dissociation of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> using O(<sup>3</sup>P) atomic resonance absorption spectroscopy // *J Phys. Chem.* 1989, v. 93, N 14, pp. 5474–5478.
17. Oehlschlaeger M.A., Davidson D.F., Jeffries J.B., Hanson R.H. Carbon Dioxide Thermal Decomposition: Observation of Incubation // *Z. Phys. Chem.* 2005, 219, pp. 555–567.
18. Davies W.O. Carbon dioxide dissociation at 3500 to 6000 K // *J. Chem. Phys.* 1964 v. 41, p. 1846-1852.
19. Fishburne E.S., Belwakesh K.R., Edse R. Gaseous reaction rates at high temperature. I. The dissociation of CO<sub>2</sub> // *J. Chem. Phys.* 1966, v. 45, N 1, pp.160–166.
20. Dean A.M. Dissociation of carbon dioxide behind reflected shock waves // *J Chem. Phys.* 1973 v. 58, N 12, pp. 5202–5208.
21. Hardy J.E., Vasatko H., Wagner N.G. et al. Neuere Untersuchungen zum thermischen Ztrfall von CO<sub>2</sub>. Teil I. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1974. Bd. 78, N 1, S. 76–82.
22. Забелинский И.Е., Ибрагимова Л.Б., Шаталов О.П. Диссоциация молекул углекислого газа за фронтом ударной волны // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. Из-во МГУ. 1986. С. 126–133.
23. Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II: Mars entries // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 1994. V. 8, No. 1.
24. Ерёмин А.В., Зиборов В.С., Шумова В.В. Кинетика диссоциации CO<sub>2</sub> в условиях многомодовой колебательной неравновесности // *Кин. и кат.* 1997, т. 38, № 1. С. 5–12.
25. Brabbs T.A, Belles F.E., and Zlatarich S.A. Shock-tube study of carbon dioxide dissociation rate // *Journal of Chemical Physics*. 1963. V.38, no.8, pp.1939–1944.

26. Davies W.O. Carbon dioxide dissociation at 6000 to 11000 K // *J. Chem. Phys.* 1965, v. 43, pp. 2809–2818.
27. Michel K.W., Olschewsky H.A., Richering H. et al. Untersuchung des thermischen Zerfalls von CO<sub>2</sub> in Stosswellen // *Zeit. fur Phys.Chem. N.F.* 1965. Bd. 44, N 3/4, S. 161–172.
28. Burmeister M., Roth P. ARAS Measurements on the Thermal Decomposition of CO<sub>2</sub> Behind Shock Waves // *AIAA J.* 1990. V. 28. Pp. 402–405.
29. Steinberg M. // National Aeronautics and Space Administration. Rep. CR-166. 1965.
30. Ибрагимова Л.Б. Диссоциация и рекомбинация молекул углекислого газа // *Хим. физика.* 1990. Т. 9. № 6. С. 785.
31. Saxena S., Kiefer J.H., Tranter R.S. Relaxation, Incubation, and Dissociation in CO<sub>2</sub> // *Journal of Physical Chemistry A* 2007, v.111, no.19, pp.3884–3890.
32. Генералов Н.А, Лосев С. А. Возбуждение колебаний и распад молекул кислорода и углекислого газа за фронтом ударной волны // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer.* 1965, v.6, pp.101–125.
33. Ebrahim N.A., Sandeman R.J. Interferometric studies of carbon dioxide dissociation in a freepiston shock tube // *J. Chem. Phys.* 1976. V. 65. N 9. Pp. 3446–3453.
34. Галактионов М.И., Коровкина Т.Д. Исследование кинетики диссоциации молекул CO<sub>2</sub> // *ТВТ.* 1969. Т. 7, №6, с. 1211–1213.
35. Wagner H.G., Zabel F. Neuere Untersuchungen zum thermischen Zerfall von CO<sub>2</sub>. Teil II // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1974, D. 78, N 7, S. 705–712.
36. Baldwin R.R., Jackson D., Melvin A., Rossiter B.N. *International Journal of Chemical Kinetics.* 1972, v.4, pp. 277–292.
37. Lin M.C., Bauer S.H. Bimolecular Reaction of N<sub>2</sub>O with CO and the Recombination of O and CO as Studied in a Single-Pulse Shock Tube. *J. Chem. Phys.* 1969, v.50, no.8, pp.3377–91.
38. Hardy J.E., Gardiner W.C., Burcat A. Recombination of carbon monoxide and oxygen atoms // *Int. J. Chem. Kinet.* 1978. V.10, pp. 503–517.
39. Dean A.M., Steiner D.C. A shock tube study of the recombination of carbon monoxide and oxygen atoms // *J. Chem. Phys.* 1977. V.66, N 2, pp. 598–604.
40. Inn E.C.Y. Rate of recombination of oxygen atoms and CO at temperatures below ambient // *The Journal of Chemical Physics.* 1974, v.61, p. 1589.
41. Slanger T.G., Wood B.J., Black G. Kinetics of O(<sup>3</sup>P)+CO+M recombination // *J. Chem. Phys.* 1972, v.57, N 1, pp. 233–238.
42. Donovan R.J., Husain D. and Kirsch L.J. Reactions of oxygen atoms. Part 3.- Reaction of O(<sup>2</sup><sup>3</sup>P<sub>1</sub>) and O(<sup>2</sup><sup>1</sup>D<sub>2</sub>) with CO and CO<sub>2</sub> // *Trans. Faraday Soc.* 67(1971), pp.375-81.
43. Brabbs T.A., Belles F.E. Recombination of CO and O at high temperatures // *Symposium of Combustion.* 1967, v.11, pp.125–135.
44. Inn E.C.Y. Rate constant for the reaction CO(<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) + O(<sup>3</sup>P) + CO<sub>2</sub> → 2CO<sub>2</sub> // *The Journal of Chemical Physics.* 1973, v.59, pp.5431–5433.
45. Stuhl J., Niki H. Measurements of rate constants for termolecular reactions of O(<sup>3</sup>P) with NO, O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> using a pulsed vacuum-UV photolysis-chemiluminescence method // *J. Chem. Phys.* 1971, v. 55, N 8, pp. 3943–3953.
46. DeMore W.B. Pressure dependence and mechanism of the reaction of atomic oxygen and carbon monoxide // *The Journal of Physical Chemistry.* 1972, 76(24), 3527–3532
47. Slanger T.G., Black G. Reaction Rate Measurements of O(<sup>3</sup>P) Atoms by Resonance Fluorescence.\* II O(<sup>3</sup>P)+CO+M→CO<sub>2</sub>+M; M=He, Ar, N<sub>2</sub> // *The Journal of Chemical Physics.* 1970, v.53, no.9, pp. 3722–3725.
48. Toby S., Sheth S., and Toby F.S. Reaction of Carbon Monoxide with Oxygen Atoms from the Thermal Decomposition of Ozone // *The Chemistry of Combustion Processes.* 1983, pp. 267–276.
49. Kovalev R.V., Vlasov V.I., Zalogin G.N., Numerical Studies of CO<sub>2</sub> Flows in U-13 RF-plasmatron // *Proceedings of the 7th European Aerothermodynamics Symposium, 9-12 May, 2011, Brugge, Belgium.*
50. Kovalev R.V., Vlasov V.I., Zalogin G.N. Numerical Rebuilding of CO<sub>2</sub> Flows in U-13 RF-plasmatron for Martian Atmosphere Entry Conditions // *Proceedings of 8<sup>th</sup> Sino-Russia High-speed Flow Conference. November 21-23, 2011, Shanghai, China.* Pp. 145–153.
51. Kovalev R.V., Vlasov V.I., Gorshkov A.B., Zalogin G.N. Rudin N.F. Experimental and Numerical Simulation of Martian Entry Conditions // *9<sup>th</sup> International Planetary Probe Workshop. Toulouse, France. June 18-22, 2012.*

52. Власов В.И., Залогин Г.Н., Ковалёв Р.В. Экспериментальное и численной моделирование гетерогенной рекомбинации в условиях входа в марсианскую атмосферу // *Космонавтика и ракетостроение*. 2013. № 3(72). С. 116–124.
53. Kovalev R.V., Vlasov V.I., Zalogin G.N. Experimental and Numerical Modelling of Heterogeneous Recombination for Martian Entry Conditions // 5<sup>th</sup> European Conference for Aeronautics and Space Sciences (EUCASS), 1–5 July 2013, Munich, Germany.
54. Wright M.J., Bose D., Palmer G.E., Levin E. Recommended Collision Integrals for Transport Property Computations I: Air Species // *AIAA Journal*, Vol. 43, No. 12, 2005, pp. 2558–2564.
55. Wright M.J., Hwang H.H., Schwenke D.W. Recommended Collision Integrals for Transport Property Computations II: Mars and Venus Entries // *AIAA Journal*, Vol. 45, No. 1, 2007, pp. 281–288.
56. Bzowski J., Kestin J., Mason E.A., Uribe F.J. Equilibrium and Transport Properties of Gaseous Mixtures at Low Density // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 19, No. 5, 1990, pp. 1179–1231.
57. Levin E., Partridge H., Stallcop J.R. Collision integrals and high temperature transport properties for N-N, O-O and N-O // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 4, No. 4, October 1990, pp. 469–477.
58. Stallcop J.R., Partridge H., and Levin E. Effective Potential Energies and Transport Cross Sections for Interactions of Hydrogen and Nitrogen // *Physical Review A*, Vol. 62, No. 6, 2000, 062709.
59. Stallcop J.R., Partridge H., and Levin E. Effective Potential Energies and Transport Cross Sections for Atom Molecule Interactions of Nitrogen and Oxygen // *Physical Review A*, Vol. 64, No. 4, 2001, 042722.
60. Leonas V.B. Studies of Short Range Intermolecular Forces // *Soviet Physics Uspekhi*, Vol. 15, No. 3, 1973, pp. 266–281.
61. Magin T., Degrez G., and Sokolova I.A. Thermodynamic and transport properties of Martian atmosphere for space entry application // *AIAA Paper 2002-2226*, May 2002.
62. Capitelli M., and Ficocelli E. Collision Integrals of Carbon-Oxygen Atoms in Different Electronic States // *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, Vol. 6, No. 9, 1973, pp. 1819–1823.
63. Ramshaw J.D. Self-Consistent Effective Binary Diffusion in Multicomponent Gas Mixtures // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, Vol. 15, No. 3, 1990, pp. 295–300.
64. Sutton K. and Gnoffo P. Multi Component Diffusion with Application to Computational Aerothermodynamics // *AIAA Paper No. 98-2575*, Jun. 1998.
65. Papadopoulos P., Prabhu D., Olynick D., Chen Y.-K., and Cheatwood F.M. CFD Code Comparisons for Mars Entry Simulations // *AIAA Paper No. 98-0272*, Jan. 1998.
66. Rini P. and Degrez G. Elemental Demixing in Air and Carbon Dioxide Stagnation Line Flows // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 18, No. 4, 2004, pp. 511–518.
67. Колесников А.Ф. Соотношения Стефана-Максвелла для амбиполярной диффузии в двухтемпературной плазме с приложением к задаче об ионно-звуковой волне // *Известия РАН. МЖГ*, 2015, № 1, С. 170–181.
68. Власов В. И., Залогин Г. Н., Лунев В. В. О каталитичности материалов в высокотемпературных многокомпонентных газах // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2008. Т. 7. <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-7/articles/437/>
69. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. и др. Высокочастотный плазматрон - установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // *Космонавтика и ракетостроение*, 1994, № 2. С. 22–32.
70. Колесников А.Ф. Условия моделирования в дозвуковых течениях теплопередачи от высокоэнтальпийного потока к критической точке затупленного тела // *Изв. РАН, МЖГ*. 1993, № 1. С. 172–180.
71. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. О моделировании натуральных условий при обработке в высокочастотном плазматроне материалов для теплозащиты гиперзвуковых летательных аппаратов // *Космонавтика и ракетостроение*, 2001, № 23, с.8.
72. Marschall J., Copeland R.A., Hwang H.H., Wright M.J. Surface Catalysis Experiments on Metal Surfaces in Oxygen and Carbon Monoxide Mixtures // 44<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 9-12 January, 2006, Reno, Nevada, AIAA Paper 2006-181.
73. Cauquot P., Cavadias S., and Amouroux J., Thermal Energy Accommodation from Oxygen Atoms Recombination on Metallic Surfaces // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 12, No. 2, 1998, pp. 206–213.

74. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочей камерах ВЧ-плазмотрона // *Космонавтика и ракетостроение*. 2001, № 23. С.18–26.
75. Власов В.И. Численное моделирование неравновесного течения в разрядной камере ВЧ-плазмотрона // *Фундаментальные проблемы высокоскоростных течений. Тезисы докладов международной конф. ЦАГИ*. 2004.
76. Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil'evskii S.A., Yakushin M.I. Study of Quartz Surface Catalycity in Dissociated Carbon Dioxide Subsonic Flows // *J. Spacecraft and Rockets*, 2000, V. 37, No. 5, pp. 573–579.
77. Kolesnikov A.F., Yakushin M.I., Pershin I.S., Vasil'evskii S.A., Bykova N.G., Gordeev A.N., Chazot O., Muylaert J. Comparative analysis of the inductive plasmatrons capabilities for thermochemical simulation at the Earth and Mars atmospheric entry conditions // *XI International Conference on the Methods of Aerophysical Research - ICMAR' 2002. Proceedings, part 3*. Novosibirsk: Publishing House "Nonparel". 2002. Pp.114–119.
78. Kolesnikov A.F., Gordeev A.N., Vasilevskii S.A. Study of heat transfer and predicting surface catalycity for metals and quartz for ExoMars entry conditions // *17th International Conference on the Methods of Aerophysical Research (ICMAR)*. June 30 – July 6, 2014, Novosibirsk, Russia. Proceedings. Novosibirsk: Inst. Theor. and Appl. Mech. SB RAS, 2014. ISBN 978-5-9905592-8-8. [http://www.itam.nsc.ru/users/libr/eLib/confer/ICMAR/2014/pdf/Kolesnikov%20et%20al\\_269.pdf](http://www.itam.nsc.ru/users/libr/eLib/confer/ICMAR/2014/pdf/Kolesnikov%20et%20al_269.pdf)
79. Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil'evskii S.A. Predicting catalycity of Si-based coating and stagnation point heat transfer in high-Enthalpy CO<sub>2</sub> subsonic flows for the Mars entry conditions // *Proc. Int. Workshop "Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science"*, Lisbon, Portugal. 2004. ESA SP-544, pp. 77–83.
80. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Васильевский С.А. Моделирование условий входа спускаемого аппарата EXOMARS в атмосферу Марса на индукционном плазмотроне ВГУ-4 // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2013. Т.14. вып. 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2013-14-2/articles/384/>
81. Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Сахаров В.И. Теплообмен в недорасширенных неравновесных струях углекислого газа: эксперимент на индукционном плазмотроне и экстраполяция на условия входа в атмосферу Марса // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2014. Т.15. вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2014-15-4/articles/238/>
82. Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Васильевский С.А. Эффекты каталитической рекомбинации на поверхностях металлов и кварца для условий входа в атмосферу Марса // *ТВТ*. 2016. т.54. №1. С. 32–40.
83. Землянский Б.А., Лунёв В.В., Власов В.И. и др. Конвективный теплообмен летательных аппаратов. Под редакцией Б.А. Землянского. – М.: ФИЗМАТЛИТ. 2014, 380 с.
84. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. – М.: Энергоатомиздат. 1994, 400 с.

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2018 г.