

О КАТАЛИТИЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГАЗАХ

В.И. Власов, Г.Н. Залогин, В.В. Лунев

ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт машиностроения»

Аннотация

Исследуются закономерности формирования каталитичности материалов в отношении реакций рекомбинации атомов на их поверхности, в смеси различных газов при высоких температурах для условий гиперзвукового полета летательных аппаратов в атмосфере или в потоке высокотемпературных газов в лабораторных установках. Показана неправомочность (в общем случае) использования констант каталитичности (вероятностей гетерогенной рекомбинации) отдельных компонентов, определенных экспериментально в диссоциированных потоках "чистых" газов, для расчета тепловых потоков к поверхности материалов в многокомпонентных газовых потоках из-за различия заполнения поверхности атомами в чистом газе и смеси. К такому выводу приводит адекватный учет коэффициентов заполнения поверхности материала отдельными компонентами в газовой смеси при их адсорбции [1]. Этот эффект подлежит учету при интерпретации экспериментов – единственному пока источнику сведений по каталитичности материалов в газовых смесях. В противном случае результаты расчетов теплообмена гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) могут оказаться ошибочными. На примере теплообмена сферы, движущейся с гиперзвуковой скоростью на большой высоте, когда пограничный слой заморожен, рассмотрены погрешности, возникающие при использовании в расчетах теплообмена вероятностей рекомбинации, полученных в чистых газах.

ABOUT MATERIAL CATALYCYTY IN HIGH TEMPERATURE MULTICOMPONENT GASES

Nature of material catalycity with respect to atom recombination at the surface is studied for the case of gas mixture at high temperatures for conditions of either hypersonic atmospheric flight of vehicles or flows in high-temperature on-ground facilities. Use of catalycity constants (or heterogeneous recombination probabilities) for individual components specified in experiments with dissociated flows of "pure" gases to predict surface material heat fluxes in multicomponent gas mixtures is demonstrated to be misleading in general case because of difference of surface atom occupation numbers in pure gas and in mixture. This conclusion can be drawn on the basis of adequate consideration of material surface occupation numbers for separate atomic species in gas mixture due to adsorption [1]. This phenomena has to be accounted for under treatment of experiments – still the only source of information on material catalycity in gaseous mixtures. Otherwise the CFD predictions of heat transfer of hypersonic vehicles will appear to be invalid. Errors that are brought about by using recombination probabilities obtained for pure gases are considered by numerical modeling of heat transfer of a sphere moving at hypersonic velocity at high altitude, when boundary layer reactions are frozen.

Физические основы явления влияния каталитичности материала на теплообмен изложены в многочисленных статьях (начиная с работ [2, 3] и др.) и монографиях (например, [4–7]). Это явление связано с высвобождением энергии диссоциации в гетерогенных реакциях рекомбинации при их заморозенности в газовой фазе. Выбор низкокatalитических материалов для теплозащиты ГЛА позволяет значительно (до 250 – 300°C) снизить равновесную температуру поверхности. В теоретическом плане это явление описывается учетом граничных условий на поверхности материалов для атомарных компонентов смеси. В простейшем варианте эти условия имеют вид:

$$\rho D \frac{\partial C_{Ai}}{\partial n} = K_{wi} \rho_w C_{Aiw}, \quad K_{wi} = \frac{2\gamma_i}{2-\gamma_i} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_{Ai}}}, \quad (1)$$

где C_{Ai} – массовая концентрация атомарных компонентов; n – координата по нормали к поверхности, K_{wi} – константа каталитичности данного гетерогенного процесса, а γ_i – его вероятность, определенная как отношение числа актов рекомбинации на единице площади поверхности в единицу времени к полному числу столкновений атомов данного сорта с единицей площади поверхности в единицу времени, ρ , D , T_w , m_{Ai} – плотность, коэффициент диффузии, температура поверхности материала, масса атома.

Важным аспектом в задачах расчета теплообмена является перенос экспериментальных данных по каталитичности, полученных в наземных установках, на условия гиперзвукового полета аппаратов в атмосфере.

На практике анализ теплообмена ГЛА первоначально проводился с использованием одной эффективной константы каталитичности K_{weff} или вероятности γ_{weff} , определяемых экспериментально в потоке диссоциированного воздуха путем сопоставления измеренной величины теплового потока q_w с расчетной $q_w(\gamma_{weff})$ (с использованием известной формулы Гуларда [2] или решением задачи о неравновесном пограничном слое, но в обоих случаях с равновесными условиями на его внешней границе).

Такой подход дает вполне удовлетворительное согласие температур поверхности, измеренных в летных экспериментах, и полученных расчетным путем [8, 9], что подтверждается данными, приведенными на рис.1 и 2 из этих работ. Близкие значения вероятностей гетерогенной рекомбинации на многократных ТЗМ были получены в [10]. Однако такой подход, во-первых, требует максимального подобия условий лабораторного эксперимента с натурными, а, во-вторых, не дает возможности более детального учета многокомпонентности газовой смеси, так как в соответствующих теоретических расчетах предполагает

использование одинаковых констант K_w для всех газов, что, конечно, неверно в общем случае.

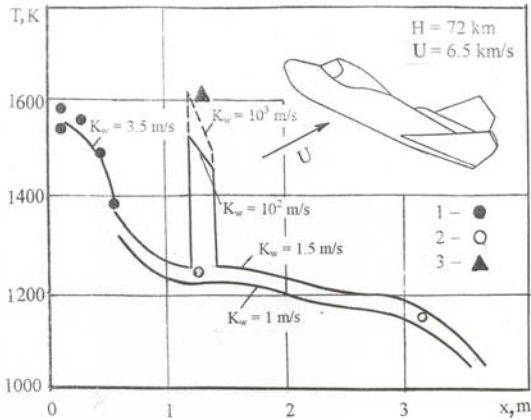


Рис.1. Распределение температуры по образующей аппарата БОР-4. Линии – расчет, значки – летный эксперимент: 1 – углерод, 2 – плитки, 3 – плитка, покрытая платиной

В этой связи казалось бы естественным использование при решении задач пограничного слоя и определения тепловых потоков в газовых смесях вероятности γ_i отдельных компонентов, полученных отдельно в экспериментах с чистыми газами, скажем, в азоте и кислороде или в их смесях с аргоном. При этом в работах [11, 12], например, вероятность γ_N определялась экспериментально в диссоциированном азоте, а γ_O обработкой экспериментов в потоке диссоциированного воздуха при известной уже величине (или функции) γ_N .

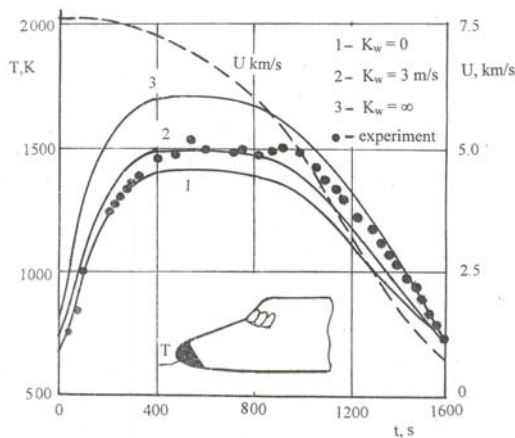


Рис.2 Температура в точке торможения аппарата Буран и его скорость в зависимости от времени спуска

Определенные таким образом в работах [11, 12] значения γ_N и γ_O широко использовались при расчетах теплообмена аппарата "Спейс Шаттл" давая, как правило, существенно завышенные значения тепловых потоков и температур поверхности, по сравнению с полученными в летном эксперименте [14-16]. Совокупность данных о каталитичности плиточной теплозащиты ЛА "Спейс Шаттл" по данным [11-13] (наземные установки) и [14-16] (летный эксперимент) приведены на рис. 3. Здесь же приведены данные, полученные на ЛА "Бор".

Эти же данные использовались для определения недостающих констант при разработке более сложных моделей гетерогенной рекомбинации [6].

Ниже на основании анализа опубликованных ранее экспериментальных исследований по каталитичности плиточной теплозащиты аппаратов "Спейс Шаттл" и

"Буран" показано, что в ряде работ посвященных этому вопросу используется некорректный методический подход, который дает ошибочные значения вероятности рекомбинации атомов кислорода.

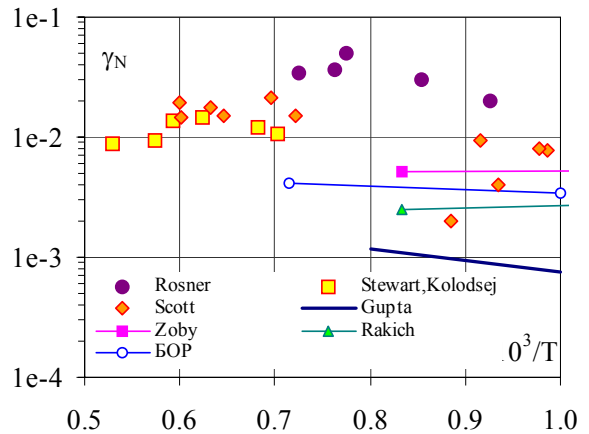


Рис.3. Совокупность данных по вероятностям рекомбинации на плиточной теплозащите

Более того, такой метод определения γ_O в некоторых случаях приводит просто к неразрешимому противоречию. Так при нахождении величины γ_O на карбиде кремния (SiC) по экспериментально измеренным в ВЧ-плазматроне тепловым потокам [17] с использованием описанной выше процедуры, в некоторых случаях не удавалось получить величину теплового потока, равную измеренному значению, даже при $\gamma_O = 0$, поскольку при выбранной в отдельных экспериментах величине γ_N измеренная величина теплового потока q_{exp} оказалась меньше минимальной расчетной величины при любом γ_O .

В этой связи рассмотрим детально механизм гетерогенной рекомбинации атомов в диссоциированном воздухе. Основными гетерогенными реакциями на твердой поверхности, схематично показанными на рис.4, являются: 1) адсорбция десорбция, 2) рекомбинация по механизму Или – Райдила, 3) рекомбинация по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда.

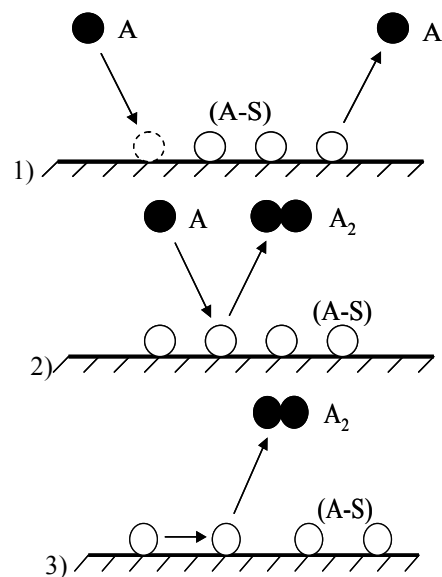


Рис.4 Механизмы гетерогенных реакций

В работе [8] для вероятности γ_i рекомбинации атомов i -го сорта получена общая структурная формула, учитывающая основные процессы

$$\gamma_i = \frac{R_i}{Z_{Ai}} = K_{E-R} N_s \theta_i + K_{L-H} N_s^2 \frac{\theta_i^2}{Z_A}; \quad (2)$$

$$Z_{Ai} = \frac{p_{Ai}}{\sqrt{2\pi m_i kT}}$$

Здесь N_s – количество активных центров на единице площади поверхности; θ_i – их степень заполнения поверхности адсорбированными атомами i -го сорта; p_i – их парциальные давления; K_{E-R} и K_{L-H} – константы скоростей элементарных стадий процессов рекомбинации по механизмам Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда соответственно. Формула (2) использовалась для анализа закономерностей зависимости $\gamma_{weff}(p, T_w)$ для диссоциированного воздуха в предположении неразличимости атомов азота и кислорода, т.е. с некоторыми осредненными входящими в эту формулу величинами. Изменения γ от T и p представлены на рис.5а в виде поверхности. На рис.5б показаны сечения этой поверхности плоскостями $p = \text{const}$. Видно, что кривые $\gamma(1/T)$ имеют три характерных области: 1 – преимущественное влияние первого механизма, 2 – преимущественное влияние второго механизма, 3 – влияние десорбции атомов с поверхности.

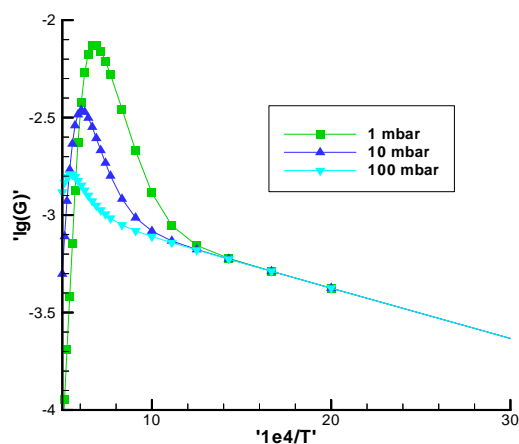
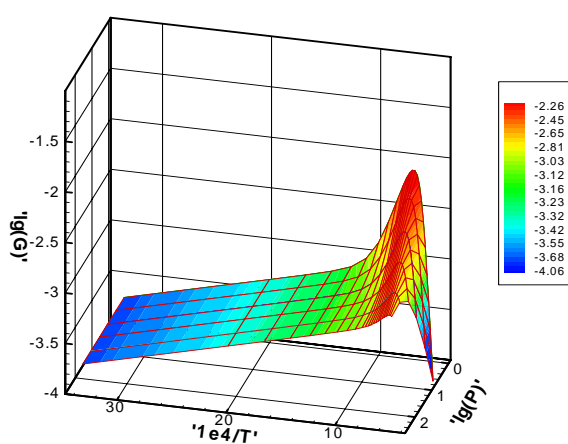


Рис.5. Зависимость вероятности рекомбинации атомов азота (в чистом азоте) от температуры и давления (а) и от температуры при различных давлениях (б)

Из-за большого различия энергий активации реакций, идущих по двум механизмам, их совместное

влияние заключено в узком температурном диапазоне, поэтому приближенный анализ можно проводить для каждого из механизмов в отдельности.

Граничные значения характерных температур смены механизмов рекомбинации и начала десорбции зависят от давления газа, что подтверждается данными, приведенными на рис.6.

На этом рисунке T_1 – начало десорбции (при $E_{des} = 32000$ К), T_2 – температура, при которой сравниваются скорости рекомбинации по первому (Или – Райдил) и второму (Ленгмюр – Хиншельвуд) механизмам рекомбинации, рассчитанные с использованием теории абсолютных скоростей реакций [19]. Для практических приложений наибольший интерес представляет диапазон давлений торможения $10^3 \leq p \leq 10^4$ Па. В этом диапазоне давлений десорбция атомов с поверхности происходит только при $T_w \geq 1500$ К, а рекомбинация идет по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда.

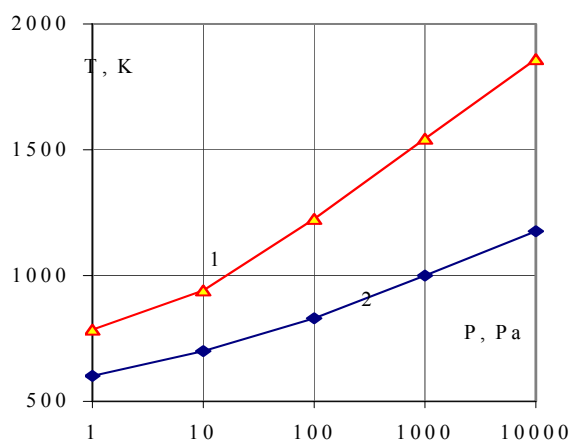


Рис.6. Зависимость температуры начала десорбции атомов (1) и смены механизма рекомбинации (2)

В смеси газов при известных давлениях p_{iA} атомов разного сорта степени их заполнения θ_i различны, определяются конкуренцией совокупности всех реакций протекающих на поверхности, и, естественно, заранее не известны. В экспериментах же с чистыми газами (с азотом, например), степень заполнения поверхности атомами (по крайней мере, для низкокatalитических материалов) близка к единице вследствие, во-первых обычно существенно большей скорости адсорбции газа по сравнению со скоростями рекомбинации, а во-вторых, пренебрежимо малого влияния десорбции атомов в диапазонах $T_w \leq 1500$ К и $10 \leq p_A \leq 100$ мбар. Все это делает сомнительным использование в общем случае значений вероятностей, полученных в чистых газах или их смесях с аргоном, при расчетах теплообмена в воздухе и этот вопрос нуждается в дополнительном анализе, представленном ниже.

С целью упрощения исходной системы реакций и получения наглядного результата при теоретическом анализе в диссоциированных потоках многокомпонентных газов (например, воздуха) следует иметь в виду имеющиеся экспериментальные факты, полученные на протяжении достаточно длительного промежутка времени. Экспериментальные данные по каталитичности плиточной теплозащиты ЛА "Шаттл"

и "Буря", полученные в потоке диссоциированного азота и воздуха в наземных условиях при различных давлениях имеют большой разброс и, как правило, не согласуются с данными летного эксперимента.

При обработке экспериментальных данных по вероятностям рекомбинации атомов N с учетом давления хаотически расположенные данные (рис.3) ложатся на одну прямую (рис.7).

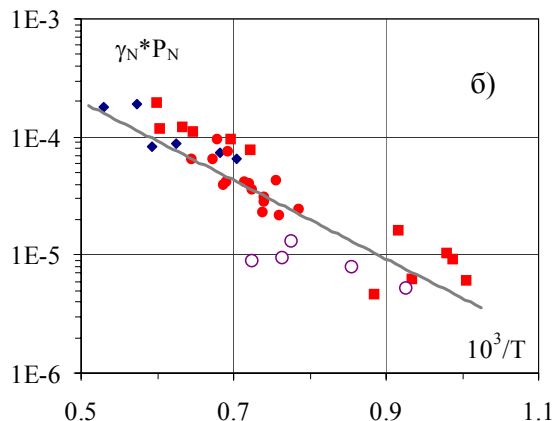


Рис.7. Вероятность γ_N на плиточной теплозащите

Энергия активации реакции рекомбинации в области высоких температур составляет $E/kT \sim (1.0 \div 1.5) \times 10^4$ К. Оба эти факта свидетельствуют в пользу того, что реакция идет по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда, поскольку в соответствии с теоретическими представлениями энергия активации по механизму Или – Райдила существенно ниже ($E/kT \leq 2000$ К). Хотя согласно теоретическим оценкам величина вероятности рекомбинации с повышением температуры начинает уменьшаться за счет процесса десорбции атомов с поверхности, в ряде экспериментальных работ такое уменьшение не наблюдалось [16–18]. Эти данные не противоречат теории, но свидетельствуют о больших значениях энергии десорбции. На рис.8 и 9 приведены данные по вероятностям рекомбинации атомов азота на карбиде кремния и плиточной теплозащите [17, 18]. В диапазоне исследованных температур (SiC до 1800 К, плитки до 1990 К) и давлений ($10 \leq p \leq 50$ мбар) значительного отклонения зависимости $\gamma(1/T)$ не наблюдается.

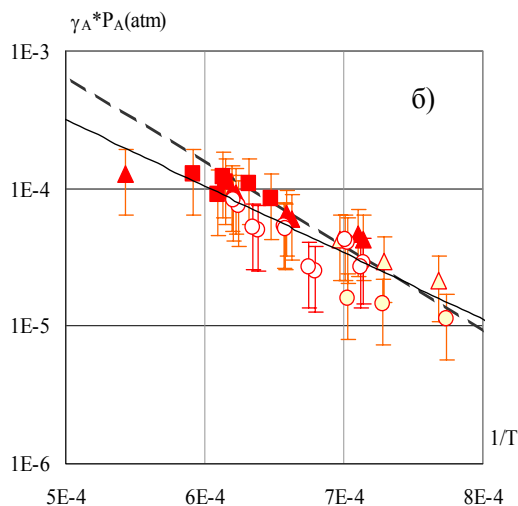


Рис.8. Вероятность рекомбинации атомов на SiC

При наличии в смеси атомов азота и кислорода на поверхности могут идти гетерогенные реакции с образованием NO. Однако количественные данные о скоростях этих процессов в литературе отсутствуют. Поэтому на данном этапе исследований эти реакции из рассмотрения исключаются.

В смеси газов около поверхности наряду с атомами всегда присутствуют молекулы O₂ и N₂, которые также могут адсорбироваться. Однако энергия активации физической адсорбции молекул много меньше соответствующей величины у атомов, адсорбция которых носит химический характер. Поэтому при высоких температурах поверхности, которые реализуются в реальных условиях полета, процесс адсорбции молекул можно исключить из рассмотрения.

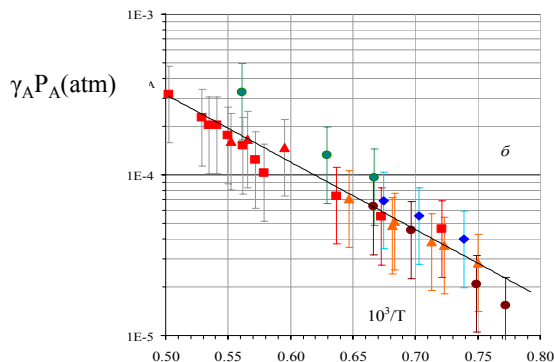


Рис.9. Вероятность рекомбинации атомов на плиточной теплозащите

Энергия рекомбинации, выделяющаяся при гетерогенной рекомбинации атомов, может не полностью передаваться поверхности за счет образования молекул в возбужденных состояниях [5]. В экспериментах по определению каталитичности по измеряемому тепловому потоку находится произведение двух величин – вероятности рекомбинации и коэффициента аккомодации энергии. При построении моделей гетерогенных процессов это надо учитывать. Однако количественные данные об этом эффекте практически отсутствуют.

Учитывая вышеизложенное, скорости реакций адсорбции – десорбции и гетерогенной рекомбинации по двум механизмам запишутся в виде:

$$R_1 = K_0^{(+)} n_O \theta_s - K_0^{(-)} \theta_O, \quad R_2 = K_N^{(+)} n_N \theta_s - K_N^{(-)} \theta_N, \quad (3)$$

$$R_3 = K_1 n_O \theta_O + K_1^* \theta_O^2, \quad R_4 = K_2 n_N \theta_N + K_2^* \theta_N^2$$

Здесь R_1 и R_2 – скорости реакций адсорбции-десорбции атомов O и N, а R_3 и R_4 – скорости рекомбинации, верхние индексы (+) и (-) обозначают адсорбцию и десорбцию соответственно; K_1, K_2 – константы скорости рекомбинации по механизму Или – Райдила; K_1^*, K_2^* – по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. При такой записи скоростей реакций количество активных центров на единице площади поверхности N_s включено в константы скоростей. $\theta_s = 1 - \theta_O - \theta_N$ – свободная доля поверхности. В рассматриваемых условиях для низко каталитических материалов $\gamma \ll 1$ величина $\theta_s \ll 1$. Константы скоростей процесса адсорбции $K_i^{(+)} \sim a_i$, где a_i – вероятности адсорбции, величины которых для атомов различного сорта близки, но степени их заполнения могут быть и различными вследствие различных скоростей гетерогенной рекомбинации.

Ограничиваясь стационарным случаем, для нахождения степеней заполнения поверхности атомами О и N получим систему уравнений:

$$R_1 = R_3; R_2 = R_4$$

с дополнительным условием $\theta_s = 1 - \theta_O - \theta_N$, которое для низкокatalитических материалов можно записать в виде $\theta_O + \theta_N = 1$.

Т.к. константы скоростей рекомбинации по двум механизмам имеют сильно отличающиеся энергии активации ($E/kT \sim (1 \div 2) \times 10^3$ К, $E^*/kT \sim (10 \div 15) \times 10^3$ К) их совместное влияние реализуется в узком темпе-

$$\theta_N = \frac{K_N^{(+)} n_N (K_O^{(-)} + K_1 n_O)}{K_N^{(+)} n_N (K_O^{(-)} + K_1 n_O) + (K_N^{(-)} + K_2 n_N) K_O^{(+)} n_O + (K_O^{(-)} + K_1 n_O) (K_N^{(-)} + K_2 n_N)},$$

$$\theta_O = \frac{K_O^{(+)} n_O (K_N^{(-)} + K_2 n_N)}{K_N^{(+)} n_N (K_O^{(-)} + K_1 n_O) + (K_N^{(-)} + K_2 n_N) K_O^{(+)} n_O + (K_O^{(-)} + K_1 n_O) (K_N^{(-)} + K_2 n_N)}.$$

Если скорости десорбции атомов малы по сравнению со скоростью рекомбинации, т.е.

$$K_O^{(-)}, K_N^{(-)} \ll K_1 n_O, K_2 n_N,$$

получаем

$$\theta_N = \frac{K_N^{(+)} K_1}{K_N^{(+)} K_1 + K_O^{(+)} K_2}; \quad \theta_O = \frac{K_O^{(+)} K_2}{K_N^{(+)} K_1 + K_O^{(+)} K_2} \quad (5)$$

В случае смеси какого-либо рекомбинирующего газа (например, кислорода) с аргоном для θ_{Ar} получим выражение

$$\theta_{Ar} = \frac{K_{Ar}^{(+)} K_1}{K_{Ar}^{(+)} K_1 + K_O^{(+)} K_2} \quad (6)$$

Поскольку атомы аргона на поверхности не рекомбинируют ($K_2 = 0$), то в отсутствие десорбции они покроют всю поверхность, препятствуя доступу к ней атомов кислорода.

К рассмотренным закономерностям процесса гетерогенной рекомбинации атомов непосредственное отношение имеет вопрос о влиянии малых примесей в газе на кatalитическую активность материала. Из вышеизложенного следует, что если один из компонентов не десорбируется и не вступает в реакцию, т.е. в чистом газе $\gamma^* = 0$, то и в смеси $\gamma = 0$. Причем, такая ситуация имеет место независимо от концентраций компонентов в газе. Сильно адсорбируемая малая примесь покрывает всю поверхность, препятствуя доступу к ней другого компонента, и кatalитичность материала становится нулевой. В химии такое явление называется «отравление кatalизатора» [20].

Полученные выражения для θ не зависят от концентраций компонентов в газовой фазе. Поскольку значения $K_N^{(+)} \approx K_O^{(+)}$, получаем выражения

$$\theta_O = \frac{K_2}{K_1 + K_2}; \quad \theta_N = \frac{K_1}{K_1 + K_2} \quad (7)$$

Из этих формул следует, что чем меньше вероятность рекомбинации атомов какого-либо сорта в чистых газах, тем выше степень заполнения ими поверхности в смеси.

ратурном диапазоне и для получения наглядных результатов их можно рассматривать отдельно.

При относительно низких температурах, когда реакции по первому механизму преобладают, из системы уравнений (3) следует, что θ_O и θ_N связаны соотношением

$$\theta_O = \frac{(K_N^{(-)} + K_2 n_N) K_O^{(+)} n_O}{(K_O^{(-)} + K_1 n_O) K_N^{(+)} n_N} \theta_N. \quad (4)$$

Учитывая это соотношение, имеем

Согласно введенному определению γ , получаем выражения для вероятностей гетерогенной рекомбинации, реализующихся в диссоциированном воздухе:

$$\gamma_O = \frac{K_1 n_O}{Z_O} \frac{K_2}{K_1 + K_2}; \quad \gamma_N = \frac{K_2 n_N}{Z_N} \frac{K_1}{K_1 + K_2} \quad (8)$$

Поскольку $n_O/Z_O \approx n_N/Z_N$ имеем $\gamma_O = \gamma_N$ независимо от значений констант скоростей рекомбинации K_1 и K_2 , и концентраций атомов в газовой фазе. В то же время отношение величин γ , экспериментально определенных в чистых газах

$$\frac{\gamma_O^*}{\gamma_N^*} = \frac{K_1}{K_2}$$

Проводя аналогичные выкладки для случая преимущественного влияния механизма Ленгмюра-Хиншельвуда (константы скоростей K_3 и K_4 , для атомов О и N соответственно), получим для степеней заполнения поверхности (в отсутствие десорбции) следующие выражения:

$$\theta_O = \frac{\sqrt{K_4 p_1}}{(\sqrt{K_4 p_1} + \sqrt{K_3 p_2})}; \quad \theta_N = \frac{\sqrt{K_3 p_2}}{(\sqrt{K_4 p_1} + \sqrt{K_3 p_2})} \quad (9)$$

Для вероятностей рекомбинации в смеси имеем

$$\gamma_O = \frac{K_3}{p_O} \theta_O^2; \quad \gamma_N = \frac{K_4}{p_N} \theta_N^2$$

или

$$\gamma_O = \gamma_N = \frac{K_3 K_4}{(\sqrt{K_4 p_O} + \sqrt{K_3 p_N})^2}$$

Так же, как и в случае преимущественного влияния первого механизма, и в этом случае вероятности рекомбинации в смеси приобретают равные значения, независимо от их величин в чистых газах.

Из формул, полученных выше, следует также, что в отсутствие десорбции, по известным значениям γ^* , определенным в чистых газах, можно вычислить соответствующие значения γ в смеси по формулам

$$\gamma_{эфф} = \gamma_O = \gamma_N = \frac{\gamma_O^* \gamma_N^*}{\gamma_O^* + \gamma_N^*} \quad (10)$$

для случая преимущественного протекания реакций по первому механизму, или

$$\gamma_{эфф} = \gamma_O = \gamma_N = \frac{\gamma_O^* \gamma_N^*}{(\sqrt{\gamma_O^*} + \sqrt{\gamma_N^*})^2} \quad (11)$$

в случае протекания реакций по второму механизму. Здесь звездочками помечены значения вероятностей рекомбинации в чистых газах.

При определении γ_O по методике [8, 9], использование значений γ_N , полученных в чистом газе, существенно завышает вклад рекомбинации атомов N в тепловой поток из-за не учитываемого при таком подходе уменьшения в смеси степени заполнения поверхности атомами N по сравнению с чистым газом. Действительно, прирост теплового потока за счет каталитической рекомбинации при традиционном подходе

$$q_d = K_w^{(O)} \rho_w C_{OW} h_O^0 + K_w^{(N)} \rho_w C_{NW} h_N^0$$

где h_O^0, h_N^0 – энтальпии образования атомов O и N соответственно.

Если за счет значения $K_w^{(N)}$ завышается вклад в тепловой поток рекомбинации атомов N, то при фиксированном q_d уменьшается вклад рекомбинации атомов O, и на некоторых режимах возникает ситуация, когда $K_w^{(N)} \rho_w C_{NW} h_N^0 > q_d$, а $K_w^{(O)} \rho_w C_{OW} h_O^0 < 0$, что физически невозможно.

Из вышеизложенного ясно, что величина γ_O не может быть определена из данных о теплообмене в воздухе с использованием найденного из экспериментов в азоте значения γ_N . Из этого следует также, что традиционный подход, использующий при расчетах теплообмена уравнения пограничного слоя, Навье – Стокса или вязкого ударного слоя с граничными условиями для концентраций компонентов вида (1) применим только в случае, когда в экспериментах измеряется $K_{эфф} = K_w^{(O)} = K_w^{(N)}$. Казалось бы, уточняющее предположение, что $K_w^{(O)} \neq K_w^{(N)}$, не может дать правильный результат.

При экспериментальном определении каталитичности материалов или при анализе процессов теплообмена ГЛА в потоке диссоциированного воздуха при условии $K_w^{(O)} \neq K_w^{(N)}$, в качестве граничных условий для упомянутых выше уравнений необходимо использовать систему уравнений, определяющих степени заполнения поверхности материала атомами различного сорта. При этом значения $K_w^{(O)}$ и $K_w^{(N)}$ (или вероятности рекомбинации γ_O и γ_N будут вырабатываться в процессе решения задачи. Поскольку в систему уравнений, определяющую степени заполнения поверхности, входят константы скоростей элементарных стадий реакции гетерогенной рекомбинации, их экспериментальное определение необходимо проводить в первую очередь. В этом случае для правильной интерпретации экспериментальных данных необходимо установить механизм рекомбинации. Он может быть выявлен путем проведения экспериментов при различных давлениях.

В качестве примера рассмотрим гиперзвуковое ($V = 7$ км/с) обтекание сферы радиуса $R = 1$ м, на вы-

соте $h = 66$ км. В этих условиях пограничный слой близок к замороженному и снижение теплового потока за счет каталитических эффектов хорошо описывается формулой Гуларда [2]. На рис.10 и 11 представлено отношение тепловых потоков q_0/q_{ER} и q_0/q_{LX} , рассчитанных по формуле Гуларда при различных механизмах рекомбинации: q_0 – значение, полученное с различными γ_O^* и γ_N^* для чистых газов, q_{ER} и q_{LX} – значение, полученное при $\gamma = \gamma_{эфф}$ (формулы (10) и (11)).

Максимальное различие в тепловых потоках, рассчитанных по двум методикам может быть очень велико (до 2.5 раза) и наблюдается в случае, когда $\gamma_O^* \ll \gamma_N^*$. При этом, в смеси реализуется величина $\gamma_{эфф}$ близкая к меньшему из значений (характерных для атомов O). В этом случае снижение теплового потока, по сравнению с равновесным, максимально. В то же время тепловой поток, рассчитанный с использованием значений γ_O^* и γ_N^* , полученных в чистых газах при большой каталитичности в отношении атомов азота, мало отличается от равновесного. Минимальное различие наблюдается в случае высоких и низких значений γ_O^* и γ_N^* , когда эти значения близки.

В простейшем случае, когда $\gamma_O^* = \gamma_N^*$ (диагонали квадрата на рис. 10 и 11) в смеси будут реализовываться значения $\gamma_O = \gamma_N = 0.5\gamma_O^*$ для реакции Или – Райдила и $\gamma_O = \gamma_N = 0.25\gamma_O^*$ для реакций Ленгмюра – Хиншельвуда. Обычно, для теплозащитных материалов различие в вероятностях рекомбинации атомов азота и кислорода не превышает 10 раз. Эти области обозначены на рис. 10 и 11 штриховыми прямыми. В выделенных областях различие значений тепловых потоков, рассчитанных с использованием двух подходов, отличается до 1.5 раз при рекомбинации по механизму Или – Райдила и до 1.9 раз при рекомбинации по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. Значения равновесных тепловых потоков на носовом затуплении планирующих ГЛА составляет 400 – 600 кВт/м², а температур поверхности до 1700–1900 К. Ошибка в определении температуры поверхности при традиционном подходе может быть весьма значительной (до 250 К), что совершенно неприемлемо.

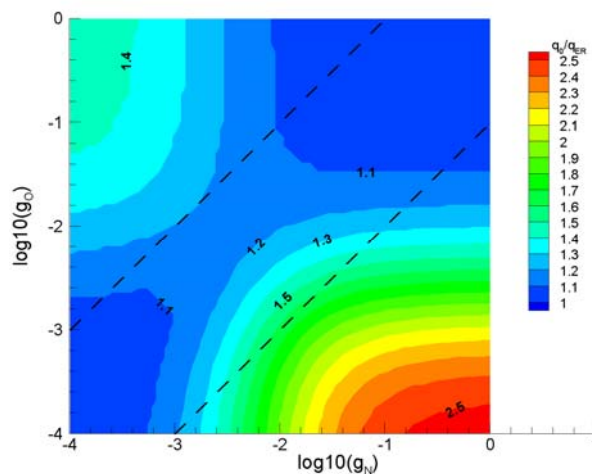


Рис. 10 Отношение тепловых потоков при различных значениях вероятностей рекомбинации азота и кислорода (механизм Или – Райдила)

В первых работах по анализу теплообмена летательных аппаратов «Space Shuttle» и "Буран" исполь-

зовались значения каталитичности $K_w^{(O)} = 10.4$ м/с и $K_w^{(N)} = 3.12$ м/с, которые давали относительно небольшое снижение температуры стенки по сравнению со случаем идеально каталитической поверхности. Пересчет этих значений с использование (10) и (11) дает значения 2.4 м/с и 1.3 м/с соответственно. Эти значения (особенно второе) хорошо соответствуют данным, полученным из летных экспериментов аппаратов «Space Shuttle».

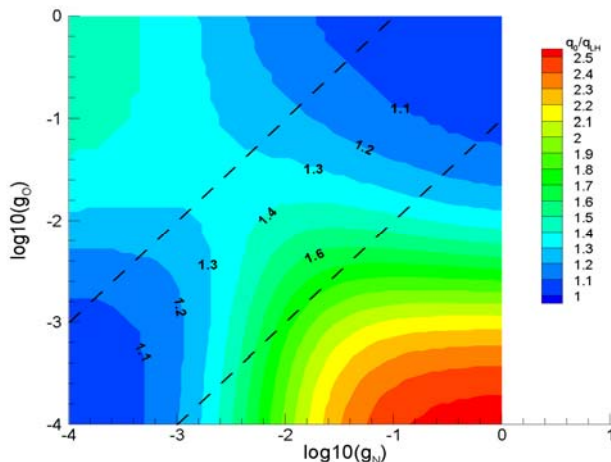


Рис. 11 Отношение тепловых потоков при различных значениях вероятностей рекомбинации азота и кислорода (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда)

Результаты, приведенные на рис.10 и 11 показывают также, что методика определения вероятности рекомбинации γ_O из экспериментов в диссоциированном воздухе путем сопоставления измеренного и расчетного (с известным значением γ_N^*) теплового потока к образцу ТЗМ не может дать правильного результата. С использованием экспериментальных данных по тепловым потокам в диссоциированном воздухе правильные результаты могут быть получены следующим образом. По этим данным обычным образом определяется величина $\gamma_{эфф}$. Далее, считая известными значения γ_N^* и $\gamma_{эфф}$, используя формулы (10) и (11) определяется величина γ_O^* . Выражения для определения γ_O^* имеют вид:

– механизм Или – Райдила

$$\gamma_O^* = \frac{\gamma_N^* \gamma_{эфф}}{\gamma_N^* - \gamma_{эфф}}$$

– механизм Ленгмюра – Хиншельвуда

$$\gamma_O^* = \frac{\gamma_N^* \gamma_{эфф}}{(\sqrt{\gamma_N^*} - \sqrt{\gamma_{эфф}})^2}$$

Основываясь на вышеизложенном, можно заключить, что результаты целого ряда работ, относящихся к теплообмену в неравновесном диссоциированном потоке воздуха на поверхностях с конечной каталитичностью, не могут быть признаны достоверными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При переносе данных по каталитичности ТЗМ, экспериментально полученных в наземных условиях, на условия спуска ЛА в атмосфере следует учитывать влияние давления.

2. В смеси газов (воздухе) при температурах, исключая заметную десорбцию атомов с поверхности, величина каталитичности (вероятности рекомбинации), вырабатывается в процессе взаимодействия газов с поверхностью таким образом, что независимо от значений γ в чистых газах и концентраций компонентов в газовой фазе их значения в смеси становятся равными.

3. Значения γ , определенные экспериментально в чистых газах, не могут быть использованы при расчетах теплообмена летательных аппаратов или моделей в наземных установках в диссоциированном воздухе. Обычно используемое при расчетах теплообмена граничное условие $J_i = K_{iw} \rho_w C_{iw}$, ($i = O, N$) можно использовать только в случае, когда в экспериментах определяется эффективное значение $\gamma_{эфф}$ для диссоциированного воздуха.

4. Наличие даже очень малых примесей в газе, имеющих большую энергию десорбции, может сильно изменять каталитическую активность материала.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 07-01-00327).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Власов В.И., Залогин Г.Н., Лунев В.В. О влиянии каталитичности материалов в многокомпонентной смеси газов на теплообмен гиперзвуковых летательных аппаратов. European Conference for Aerospace Sciences (EUCASS). Москва. 2005.
2. Goulard R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation on Heat Transfer. *Jet Propulsion*, Vol.28, N 11, p.737-745, 1958.
3. Inger G.R. Nonequilibrium Hypersonic Stagnation Flow with Arbitrary Surface Catalicity Including Low Reynolds Number Effect // *Int/ J/ Heat and Mass Transfer*. 1966. V. 9. pp. 755-772.
4. Агафонов В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А., Полянский О.Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике.–М: Машиностроение. 1972.
5. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат. 1990. 400с.
6. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике.–М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 224 с.
7. Лунев В.В. Течение реальных газов с большими скоростями.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. 760 с.
8. Залогин Г.Н., Лунев В.В. О каталитических свойствах материалов в неравновесном потоке воздуха// *Изв. РАН, МЖГ*, 1997, №5.
9. Воинов Л.П., Залогин Г.Н., Лунев В.В., Тимошенко В.П. Сравнительный анализ лабораторных и натурных данных о каталитичности материалов теплозащиты ЛА “Бор” и “Буран” // *Космонавтика и ракетостроение*, 1994, № 2, с. 51-57.
10. Баронец П.И., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля “БУРАН” на индукционных плазматронах // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990, 1991гг. – М.: Наука. 1991. С.41–52.
11. Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen recombination on high - temperature reusable surface insulation and the analysis of its effect on surface catalysis. *AIAA Paper* 87-1637,1987.
12. Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high temperature reusable surface insulation. *AIAA Paper* 80-1477, 1980.

13. *Breen J., Delgass W.N., Nordine P.C. Rosner D.E.* Catalysis study for Space Shuttle vehicle thermal protection systems // NASA. Report. CR-134124. 1973.
14. *Zoby E.V.* Analysis of STS-2 experimental heating rates and transition data. *AIAA Paper* 82-0822, 1982.
15. *Gupta R.N.* Reevaluation of flight-derived surface recombination-rate expressions for oxygen and nitrogen. *J. Spacecraft and Rockets* Vol. 33, № 3. pp.451–454, 1996.
16. *Rakish J.V., Stewart D.A., Lanfranco M.J.* Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield. *AIAA Paper* 82-944, 1982.
17. *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.
18. *Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б.* Методика и результаты экспериментального определения каталитической активности материалов при высоких температурах // Изв. АН, МЖГ, 2003, № 5, 178-189.
19. *Glasstone S., Laidler K., Eyring H.* *Theory of Rate Processes.* McGraw Hill, NY, 1941.
20. *Боресков Г.К.* Гетерогенный катализ. Из-во Наука, Москва, 1986, 304 с.