



УДК (539.196+541.127+ 533.6.011.8)

# Взаимодействие диссоциированного воздуха с поверхностью теплозащитных материалов $\text{SiO}_2$ и $\text{SiC}$ для условий экспериментов в ВЧ-плазмотроне

А. А. Крупнов, М. Ю. Погосбекян, В. И. Сахаров

НИИ механики МГУ им. М. В. Ломоносова,  
Россия, Москва, 119192, Мичуринский пр., 1

kroupnov@imec.msu.ru, pogosbekian@imec.msu.ru, sakharov@imec.msu.ru

## Аннотация

С использованием постадийной гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностями материалов  $\beta$ -кристобалита и карбида кремния выполнено численное моделирование обтекания цилиндрической модели сверхзвуковым многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом в рамках уравнений Навье-Стокса с учетом химических реакций в потоке для условий экспериментов по теплообмену на индукционном ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН). Проведен сравнительный анализ расчетов течения в плазмотроне для рассматриваемых материалов для двух характерных температур поверхности 849 и 1500 К в широком диапазоне параметра плотности центров адсорбции. Определен вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных параметров взаимодействия газа с материалами поверхности. Показано, что процессы гетерогенной рекомбинации оксида азота играют ключевую роль при расчете химического состава газа на поверхности.

Ключевые слова: диссоциированный воздух, оксид азота, гетерогенный катализ, теплообмен, ВЧ-плазмотрон,  $\beta$ -кристобалит, карбид кремния, плотность адсорбционных центров.

## 1. Введение

Важной составляющей безопасности космических полетов является эффективность тепловой защиты поверхности многоразовых космических аппаратов, которая обеспечивается применением современных материалов с наименьшей каталитической активностью при взаимодействии с атмосферной газовой смесью. Возможность прогнозирования интенсивности взаимодействия диссоциированного воздуха с материалом поверхности позволяет точно определять свойства конкретного теплозащитного материала и оптимизировать его эффективную массу, обеспечивая безопасность космических миссий. В наземных экспериментальных установках только индукционные высокочастотные плазмотроны (ВЧ-плазмотроны) позволяют воспроизвести условия входа в атмосферу. Для интерпретации полученных экспериментальных данных необходимо провести численное моделирование течения в камере ВЧ-плазмотрона.

В представленной работе рассматривается задача обтекания образца теплозащитного материала на основе  $\beta$ -кристобалита и карбида кремния в условиях, соответствующих экспериментам, проводимым на ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 [1]. Данный плазмотрон на протяжении многих лет успешно применяется для исследования тепловой нагрузки на поверхность различных материалов в сверхзвуковых потоках высокоэнталпийного диссоциированного газа [2–4]. Для анализа и интерпретации экспериментальных данных разработан программный

комплекс HIGHTEMP, способный совместно рассчитывать течение диссоциированной и частично ионизированной газовой смеси во всех областях плазмотрона, начиная от разрядного канала с индукционным нагревом газа и заканчивая рабочей зоной с образцом исследуемого материала [5, 6].

Численное моделирование тепловой нагрузки на поверхность обтекаемого тела возможно лишь при известных процессах взаимодействия диссоциированных газов с исследуемыми материалами, определяемых их катализитическими свойствами. В последнее время разрабатываются модели гетерогенного катализа на основе квантово-механических и молекулярно-динамических расчетов, позволяющие описывать взаимодействие газовой смеси с идеальным сечением кристаллической структуры теплозащитного материала. Однако реальные поверхности практически никогда не бывают идеальными, а состоят из большого числа областей различных идеальных сечений, а фактическое значение плотности адсорбционных центров может превышать идеальное значение на два порядка [7]. Детальное исследование на атомном уровне структуры удельных поверхностей теплозащитных материалов возможно только с привлечением современного высокоточного оборудования и связано с большими затратами времени и средств, что представляется несоразмерным цели исследуемой задачи и ожидаемым результатам. Но, как отмечают авторы в [8, 9], варьирование величины плотности адсорбционных центров, позволяет описать взаимодействие газа с реальной поверхностью теплозащитного материала.

Учет катализитических процессов на поверхности важен для широкого круга задач высокоскоростной аэродинамики. В [10, 11] граничные условия для сплошной среды выведены в рамках поуровневой кинетики в газовой фазе с частичным учетом гетерогенных процессов на поверхности. Разработка модели поверхности химии для прямого статистического метода Монте-Карло (ПСМ), применимого к неравновесным высокотемпературным течениям около возвращаемых аппаратов, приведена в [12, 13]. В предыдущей работе авторов граничные условия сформулированы с учетом детальной кинетики гетерогенных процессов и показана их роль при обтекании модельного тела высокоскоростным диссоциированным потоком воздуха [9].

Система уравнений для моделирования течения многокомпонентного химически реагирующего газа вблизи поверхности твердого тела содержит, помимо уравнений неразрывности, импульса и энергии, уравнения диффузии. Уравнения диффузии, описывающие сохранение массы отдельных химических компонентов газовой смеси, содержат так называемые источниковые члены, определяющие скорости образования химических компонентов в результате гомогенных химических реакций. Для замыкания уравнений диффузии на обтекаемой поверхности необходимо задать граничные условия. Помимо чисто математической функции замыкания дифференциальных уравнений второго порядка, эти условия должны соответствовать реальным процессам взаимодействия химических компонентов газовой смеси с материалом поверхности. Отметим, что многие распространенные граничные условия, использующие понятие вероятности гетерогенной рекомбинации, являются математической абстракцией и фактически не имеют физического и химического содержания [14–16]. Задачу формирования граничных условий на катализитической поверхности твердого тела можно разделить на два этапа. На первом этапе необходимо определить последовательность элементарных процессов взаимодействия химических компонентов с поверхностной атомной структурой рассматриваемого материала. На втором этапе рассчитываются константы скорости полученной замкнутой системы гетерогенных катализитических реакций. Основные стадии гетерогенного катализа, состоящие из процессов адсорбции/десорбции газофазных частиц на свободных или занятых поверхностных адсорбционных центрах, поверхностной диффузии и рекомбинации/диссоциации адсорбированных частиц, были предложены в работах Ленгмюра [17]. Константы скорости элементарных стадий могут быть найдены по теории переходного состояния, адаптированной к гетерогенным процессам [18]. Граничными условиями на катализитической поверхности для уравнений диффузии являются скорости появления газо-

фазных компонентов на поверхности, определяемые кинетикой гетерогенных каталитических реакций. Скорости отдельных каталитических реакций рассчитываются по закону действующих поверхностей, аналогичному закону действующих масс для газофазных химических реакций.

При рассмотрении течения многокомпонентной газовой смеси, содержащей как гомоядерные, так и гетероядерные молекулы, важным вопросом является баланс скоростей их появления на обтекаемой поверхности в результате гетерогенных каталитических реакций. Например, при взаимодействии диссоциированного воздуха с каталитической поверхностью образуются молекулы кислорода, азота и оксида азота. Возникает вопрос: в какой степени для исследуемых материалов поверхности учет рекомбинации оксида азота в граничных условиях влияет на тепловые потоки к поверхности и химический состав газа в пристеночной области по сравнению с рекомбинацией гомоядерных молекул кислорода и азота? Эта задача решается в предлагаемой работе на основе численного моделирования в рамках уравнений Навье – Стокса течения диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотроне с использованием ранее полученной авторами полных моделей гетерогенного катализа на поверхности  $\beta$ -кристобалита [16] и карбида кремния.

## 2. Постановка задачи численного моделирования обтекания тела в ВЧ-плазмотроне

Численный расчет проводился с использованием программного комплекса HIGHTEMP [5, 6], основанного на интегрировании полных уравнений Навье – Стокса на многоблочной структурированной криволинейной сетке с использованием метода конечных объемов и предназначенного для расчета внешних и внутренних течений. Рассматривалось течение частично диссоциированного и ионизированного химически неравновесного воздуха, состоящего из следующих компонентов:  $O$ ,  $O^+$ ,  $N$ ,  $N^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $NO$ ,  $NO^+$ ,  $e^-$ . Система газофазных химических реакций и соответствующие константы скоростей реакций были взяты из работы [19, 20], а коэффициенты вязкости, теплопроводности и многокомпонентной диффузии рассчитывались с использованием приближенных формул работы [21–23]. Схема расчетной области, моделирующей течение в плазмотроне [24], представлена на рис. 1, где в качестве иллюстрации показаны распределения температуры газа и локального числа Маха, полученные в расчетах. Для детального учета взаимодействия диссоциированной газовой смеси с поверхностью теплозащитного материала в блок задания граничных условий программного комплекса HIGHTEMP внесены соответствующие изменения.

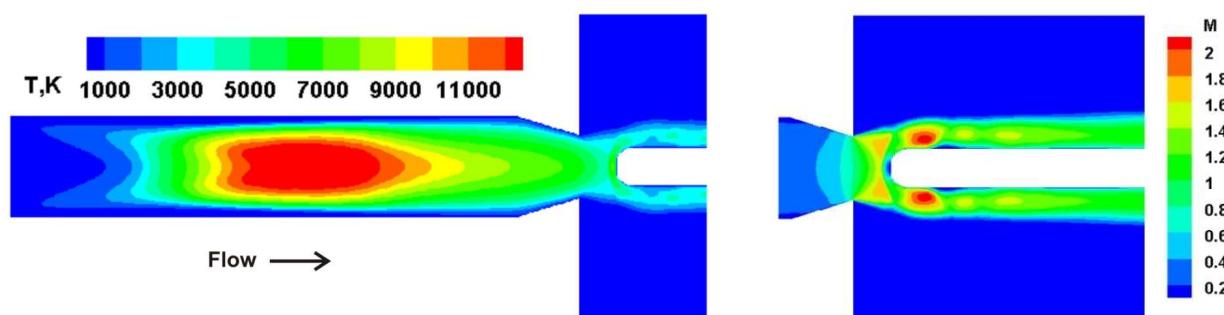
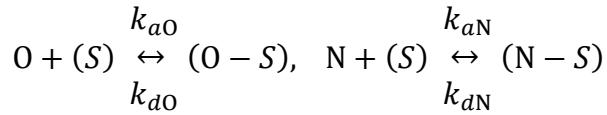


Рис. 1. Расчетная область численного моделирования обтекания модели с плоским датчиком в плазмотроне. Цветом показаны распределения температуры газа и локального числа Маха, полученные в численном расчете.

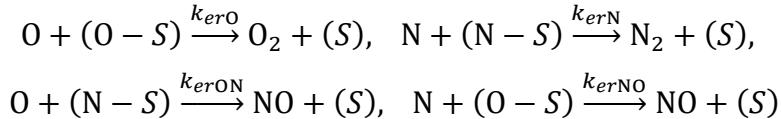
## 3. Границные условия на каталитической поверхности в задаче обтекания тела

Рассматривается следующая система гетерогенных реакций [16]:

Адсорбция/десорбция атомов



Ударная рекомбинация (механизм Или – Ридела)



Оксид азота образуется на поверхности двумя способами: в первом случае газофазный атом кислорода взаимодействует с адсорбированным атомом азота, во втором случае газофазный атом азота взаимодействует с адсорбированным атомом кислорода.

Введем переменные:

$y_{O_*}, y_{N_*}, y_S$  – количество адсорбированных атомов кислорода и азота и свободных мест адсорбции ( $\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$ );  $y_O, y_N$  – концентрация атомов кислорода и азота ( $\frac{\text{моль}}{\text{см}^3}$ ). Концентрации адсорбированных компонентов удовлетворяют соотношению

$$y_{O_*} + y_{N_*} + y_S = S_0,$$

где  $S_0$  – количество мест адсорбции на единицу площади поверхности ( $\frac{\text{моль}}{\text{см}^2}$ ).

Выражения для источниковых членов появления адсорбированных и газофазных компонентов на поверхности, согласно теории действующих поверхностей,  $w_i \left( \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{см}^2} \right)$  будут иметь вид:

$$w_{O_*} = k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{eroO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*},$$

$$w_{N_*} = k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*},$$

$$w_O = -k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S + k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{eroO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*},$$

$$w_N = -k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S + k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*},$$

$$w_{O_2} = k_{eroO} \cdot y_O \cdot y_{O_*},$$

$$w_{N_2} = k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*},$$

$$w_{NO} = k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}$$

Система уравнений для расчета степеней заполнения и числа свободных мест адсорбции в предположении квазистационарности:

$$w_{O_*} = k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{eroO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*} = 0,$$

$$w_{N_*} = k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} = 0,$$

$$y_{O_*} + y_{N_*} + y_S = S_0$$

Окончательные формулы для исходных условий и степеней заполнения поверхности атомами кислорода и азота:

$$w_{O_2} = k_{eroO} \cdot y_O \cdot y_{O_*},$$

$$w_{N_2} = k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*},$$

$$w_{NO} = k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*},$$

$$w_O = -2 \cdot w_{O_2} - w_{NO},$$

$$w_N = -2 \cdot w_{N_2} - w_{NO}$$

Границные условия на поверхности записываются как

$$J_{wi} = -w_i, \quad i = O, N, O_2, N_2, NO$$

Для ионизованных компонентов использовались некатализитические граничные условия:

$$J_{wi} = 0, \quad i = O^+, N^+, O_2^+, N_2^+, NO^+, e^-$$

Для поверхности  $SiO_2$  ранее была получена полная система констант скоростей элементарных стадий при взаимодействии с диссоциированным воздухом методами квантовой механики и теории переходного состояния [16] Аналогичная система была получена и для поверхности  $SiC$ , которая в настоящее время готовится публикации. В таблице 1 приведены необходимые константы скоростей для упрощенного механизма взаимодействия диссоциированного воздуха с рассматриваемыми поверхностями и их значения для отвечающей условиям эксперимента в плазмотроне температуры поверхности 849 К и 1500 К, выбранной для оценки влияния температуры поверхности на результаты численного моделирования.

Таблица 1

**Константы скорости элементарных стадий для поверхностей  $SiO_2$ ,  $SiC$  в обобщенной форме Аррениуса  $k(T) = AT^n e^{-E_a/R_a T}$  и их значения для  $T=849$  К,  $T=1500$  К**

Реакция	$A$	$n$	$E_a$ , ккал/моль	$k$ , $T=849$ К	$k$ , $T=1500$ К
$SiO_2$ Адсорбция, [см <sup>3</sup> /моль/с]					
$O + (S) \rightarrow (O - S)$	3.015E+07	1.473	0.07	$5.958 \cdot 10^{11}$	$1.403 \cdot 10^{12}$
$N + (S) \rightarrow (N - S)$	2.352E+07	1.462	0.10	$4.238 \cdot 10^{11}$	$9.997 \cdot 10^{11}$
$SiC$ Адсорбция, [см <sup>3</sup> /моль/с]					
$O + (S) \rightarrow (O - S)$	1.827E+07	1.408	0.248	$2.098 \cdot 10^{11}$	$4.983 \cdot 10^{11}$
$N + (S) \rightarrow (N - S)$	3.404E+07	1.476	0.063	$6.902 \cdot 10^{11}$	$1.625 \cdot 10^{12}$
$SiO_2$ Десорбция, [1/с]					
$(O - S) \rightarrow O + (S)$	1.249E+10	0.034	58.34	$1.472 \cdot 10^{-5}$	$4.991 \cdot 10^1$
$(N - S) \rightarrow N + (S)$	1.548E+10	0.024	40.12	$8.401 \cdot 10^{-1}$	$2.602 \cdot 10^4$
$SiC$ Десорбция, [1/с]					
$(O - S) \rightarrow O + (S)$	4.764E+10	0.000	55.772	$2.054 \cdot 10^{-4}$	$3.525 \cdot 10^2$
$(N - S) \rightarrow N + (S)$	5.445E+10	0.000	37.562	$1.51 \cdot 10^1$	$1.820 \cdot 10^5$
$SiO_2$ Рекомбинация Или – Ридела, [см <sup>3</sup> /моль/с]					
$O + (O - S) \rightarrow O_2 + (S)$	1.657E+09	0.929	0.33	$7.200 \cdot 10^{11}$	$1.329 \cdot 10^{12}$
$N + (N - S) \rightarrow N_2 + (S)$	7.506E+07	1.489	0.03	$1.691 \cdot 10^{12}$	$3.975 \cdot 10^{12}$
$N + (O - S) \rightarrow NO + (S)$	9.051E+07	1.461	0.06	$1.671 \cdot 10^{12}$	$3.894 \cdot 10^{12}$
$O + (N - S) \rightarrow NO + (S)$	2.072E+07	1.421	0.21	$2.650 \cdot 10^{11}$	$6.285 \cdot 10^{11}$
$SiC$ Рекомбинация Или – Ридела, [см <sup>3</sup> /моль/с]					
$O + (O - S) \rightarrow O_2 + (S)$	9.057E+08	1.030	0.375	$7.536 \cdot 10^{11}$	$1.492 \cdot 10^{12}$
$N + (N - S) \rightarrow N_2 + (S)$	6.561E+07	1.480	0.053	$1.375 \cdot 10^{12}$	$3.236 \cdot 10^{12}$
$N + (O - S) \rightarrow NO + (S)$	4.009E+07	1.461	0.078	$7.279 \cdot 10^{11}$	$1.706 \cdot 10^{12}$
$O + (N - S) \rightarrow NO + (S)$	1.644E+07	1.448	0.139	$2.637 \cdot 10^{11}$	$6.233 \cdot 10^{11}$

Плотность центров адсорбции для идеальной поверхности  $\text{SiO}_2$  составляет  $S_0 = 4.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $S_0 = 1.2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  для идеальной поверхности  $\text{SiC}$ .

#### 4. Результаты и их обсуждение

Константы скоростей гетерогенных реакций в рассматриваемом диапазоне температур для исследуемых материалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  достаточно близки друг к другу. Различие в величинах соответствующих констант скоростей не превышает одного порядка. Отметим, что с ростом температуры от 849 до 1500 К константы скоростей адсорбции и ударной рекомбинации возрастают не более чем в три раза, а константы скоростей десорбции на 4÷6 порядков оставаясь при этом намного меньше величин остальных констант скоростей.

Для поверхностей методами квантовой механики и теории переходного состояния ранее были получены наборы констант скоростей для системы гетерогенных химических реакций. Эти модели можно использовать в численном моделировании течения многокомпонентного газа около твердой поверхности и сравнить соответствующие полученные результаты для различных температур поверхности, которые определяют конкретные величины констант скоростей элементарных стадий модели катализа. Помимо констант элементарных стадий модель катализа характеризуется также и поверхностной плотностью центров адсорбции. Для идеального сечения кристаллической структуры теплозащитного материала плотность центров адсорбции обратно пропорциональна площади элементарной ячейки, отвечающей центру адсорбции. Как отмечается в работе [7], плотность центров адсорбции реальной поверхности из-заnanoструктурированности может превышать идеальную на два порядка. Точное определение этого параметра представляет собой очень сложную и дорогостоящую задачу. Наиболее доступным способом определения поверхностной плотности центров адсорбции и ее влияния на интенсивность катализических процессов является варьирование этой величины в разумных пределах. Очевидно, что при уменьшении плотности центров адсорбции будет реализоваться выход на некатализический режим взаимодействия газовой фазы с твердой поверхностью для любой модели гетерогенного катализа.

Сравнение моделей состоит из двух моментов – сравнение параметров потока при плотностях центров адсорбции, отвечающим идеальным сечениям для каждого материала, и анализ их изменения при варьировании плотности центров адсорбции. При идеальных  $S_0$  и температуре поверхности 849 К тепловой поток для  $\text{SiC}$  превосходит тепловой поток для  $\text{SiO}_2$  на 10 % (за счет диффузионной части полного теплового потока), а при повышении температуры до 1500 К тепловые потоки практически сравниваются (рис. 2). Характер зависимости теплового потока от плотности центров адсорбции одинаков для  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  во всем рассматриваемом диапазоне температур поверхности. Отметим, что при больших значениях  $S_0$  диффузионная составляющая теплового потока, которая определяется катализическими процессами на поверхности, существенно превосходит теплопроводную часть полного теплового потока (вплоть до 50 %).

Тепловой поток к поверхности обтекаемого тела является достаточно консервативной величиной по отношению к константам скоростей системы гетерогенных химических реакций, определяющие граничные условия на теле в задаче численного моделирования течения многокомпонентного газа около твердой поверхности. Поэтому более интересно рассмотреть состав газа около поверхности, скорости возникновения молекул  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  в результате гетерогенной рекомбинации и степени заполнения поверхности адсорбированными частицами.

Как видно на рис. 3, концентрации газофазных атомов кислорода и азота и молекул азота на поверхности достаточно близки для обоих рассматриваемых материалов во всем диапазоне изменения параметра  $S_0$ . На материале  $\text{SiO}_2$  газофазные концентрации молекул окиси азота превосходят газофазные концентрации молекул кислорода для обоих температур поверхности. Но на материале  $\text{SiC}$  при низкой температуре поверхности (849 К) величина газофазной концентрации молекул кислорода больше соответствующей величины для молекул окиси азота. Нужно обратить внимание на усиление роста концентрации газофазных

молекул окиси азота с ростом плотности центров адсорбции на обоих материалах при температуре поверхности 1500 К.

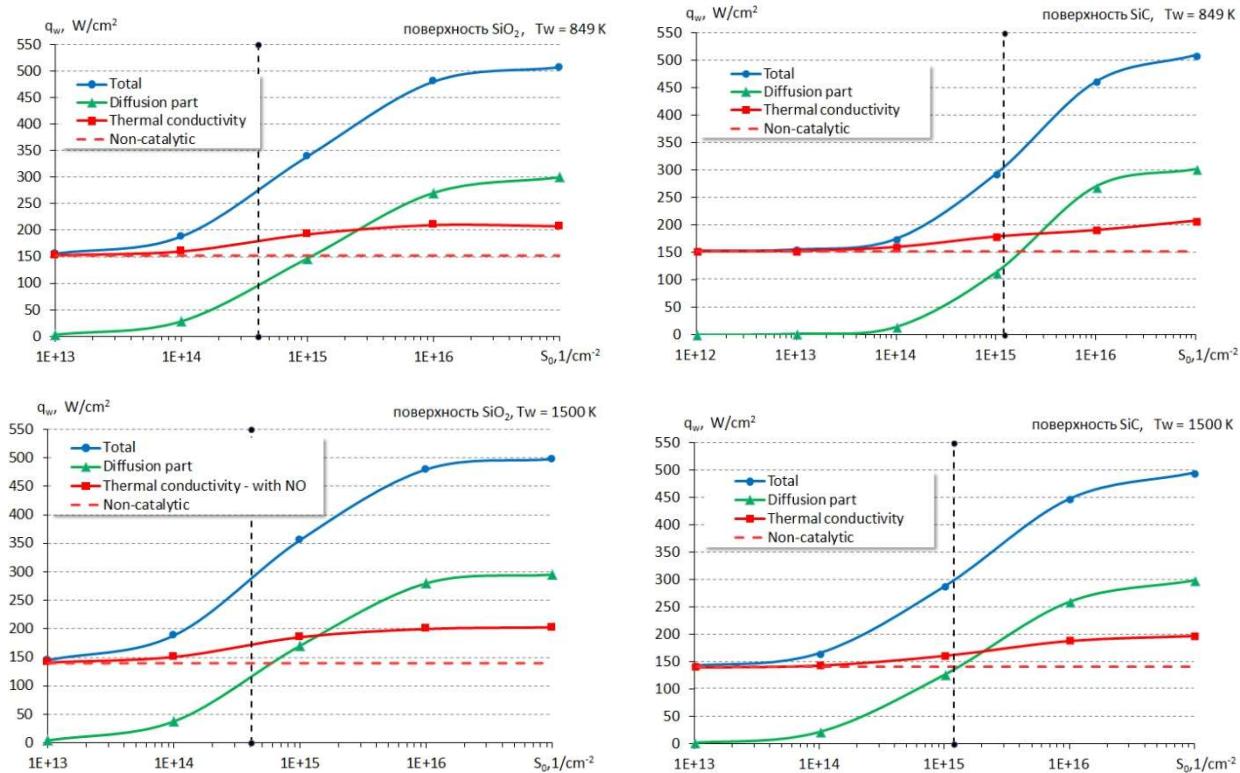


Рис. 2. Зависимость теплового потока к поверхности от плотности адсорбционных центров для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  при  $T_w = 849 \text{ K}$  и  $1500 \text{ K}$

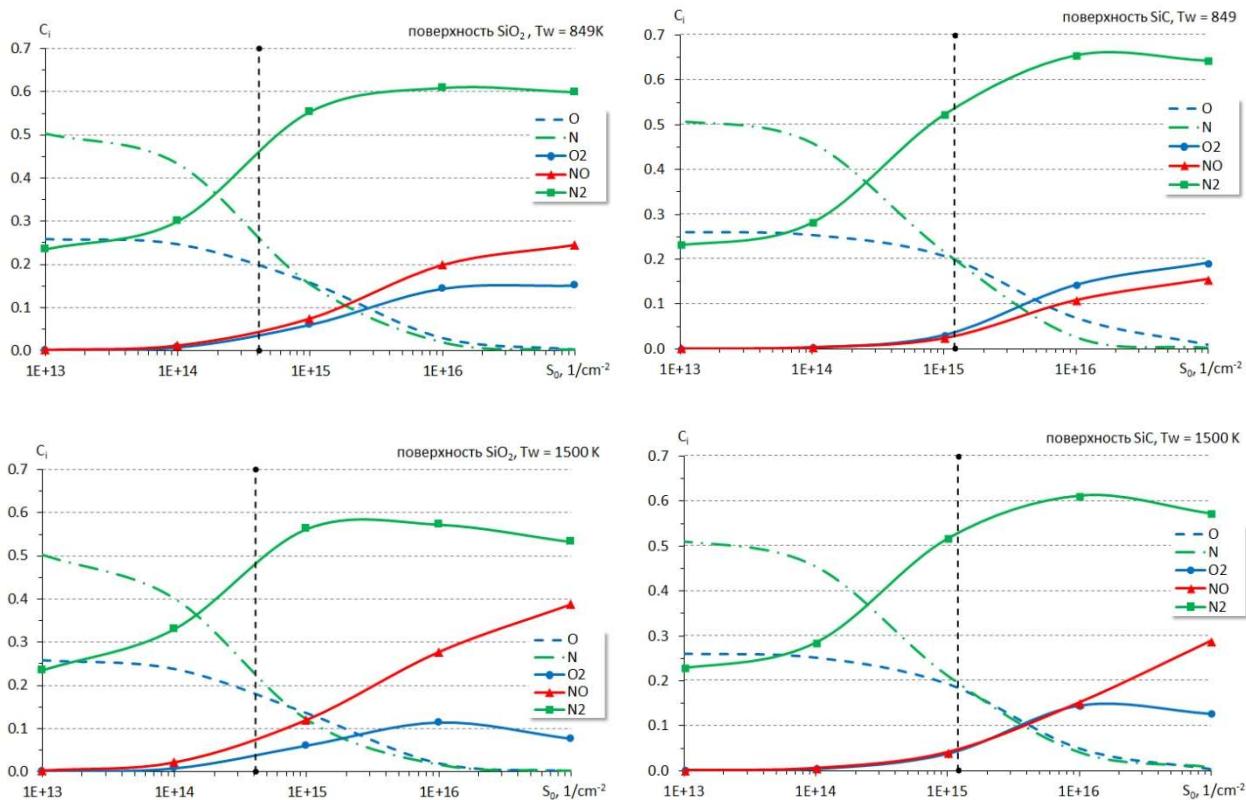


Рис. 3. Зависимость концентраций компонентов газовой фазы вблизи поверхности от плотности центров адсорбции для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  при  $T_w = 849 \text{ K}$  и  $1500 \text{ K}$

Анализ степеней заполнения поверхности представлен на рис. 4.

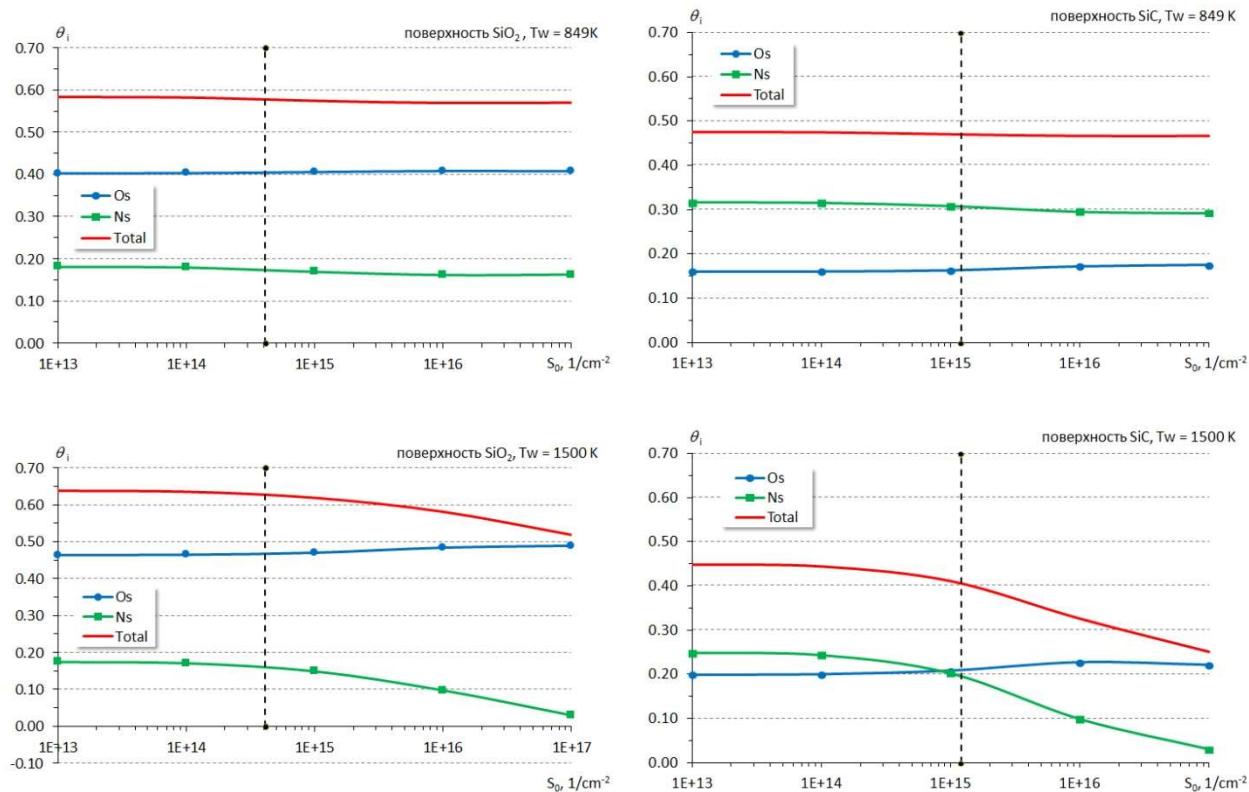


Рис. 4. Зависимость степеней заполнения поверхности  $\theta_i$  ( $i=\text{O}, \text{N}$ ) от плотности мест адсорбции для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  при  $T_w=849 \text{ K}$  и  $1500 \text{ K}$

**Основные вопросы:** 1) почему при низкой температуре 849 K степени заполнения фактически не зависят от плотности центров адсорбции на обоих материалах; 2) почему при высокой температуре 1500 K степень заполнения поверхности атомами азота существенно падает при увеличении плотности центров адсорбции, а атомами кислорода по прежнему не изменяется; 3) почему значения степеней заполнения атомами кислорода и азота меняются местами для материалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$ , но при 1500 K с увеличением плотности центров адсорбции их порядок одинаков.

**Ответ на первый вопрос.** При бесконечном увеличении плотности центров адсорбции степени заполнения всегда будут стремиться к нулевым значениям. В рассматриваемом диапазоне плотности центров адсорбции (на два порядка больше и меньше идеального значения) степени заполнения поверхности определяются балансом величин констант скоростей элементарных стадий и значения плотности центров адсорбции. Такая ситуация объясняется тем, что интенсивность процессов поверхностной рекомбинации при низкой температуре недостаточна для влияния на изменение степеней заполнения поверхности во всем диапазоне изменений плотности центров адсорбции. В данном случае, степени заполнения поверхности определяются в основном процессами адсорбции/десорбции (замечание – когда есть только процессы адсорбции/десорбции, то степени заполнения очень слабо зависят от плотности центров адсорбции, а при равновесном протекании реакций полностью не зависят).

**Ответ на второй вопрос.** Уменьшение степени заполнения поверхности атомами азота для обоих материалов с увеличением плотности центров адсорбции определяется сильным ростом интенсивности образования на поверхности окиси азота в результате взаимодействия газофазных атомов азота с адсорбированными на поверхности атомами кислорода. Это приводит к уменьшению числа газофазных атомов азота, которые могут адсорбироваться на поверхности.

**Ответ на третий вопрос.** Атомы кислорода на поверхности материала SiC адсорбируются с меньшей скоростью чем на материале  $\text{SiO}_2$ , но скорость десорбции больше. Для атомов азота другая ситуация. Атомы азота на поверхности материала SiC адсорбируются с большей скоростью чем на материале  $\text{SiO}_2$ , но и скорость десорбции намного больше. В то же время скорость десорбции атомов азота на SiC всего на три, четыре порядка меньше скорости адсорбции (на  $\text{SiO}_2$  – восемь, двенадцать порядков для рассматриваемых температур).

Анализ скоростей образования молекул на поверхности (рис. 5). Как показывают графики, суммарная массовая скорость образования молекул на поверхности имеет для разных материалов схожую качественную зависимость от параметра  $S_0$  и практически не меняется в рассматриваемом диапазоне температур. На поверхности материала  $\text{SiO}_2$  образование окиси азота дает главный вклад в процесс поверхностной рекомбинации как при низкой температуре поверхности, так и при высокой. Но, на материале SiC при температуре 849 К массовая скорость образования молекулы  $\text{N}_2$  превосходит скорость образования и NO и  $\text{O}_2$  на всем диапазоне параметра  $S_0$ . Однако, при повышении температуры массовая скорость образования NO с ростом параметра  $S_0$  начинает превосходить скорости образования гомоядерных молекул. Для обоих материалов при температуре 1500 К резкий рост производства молекул NO при увеличении плотности центров адсорбции вызывает уменьшение скорости образования молекул азота и кислорода.

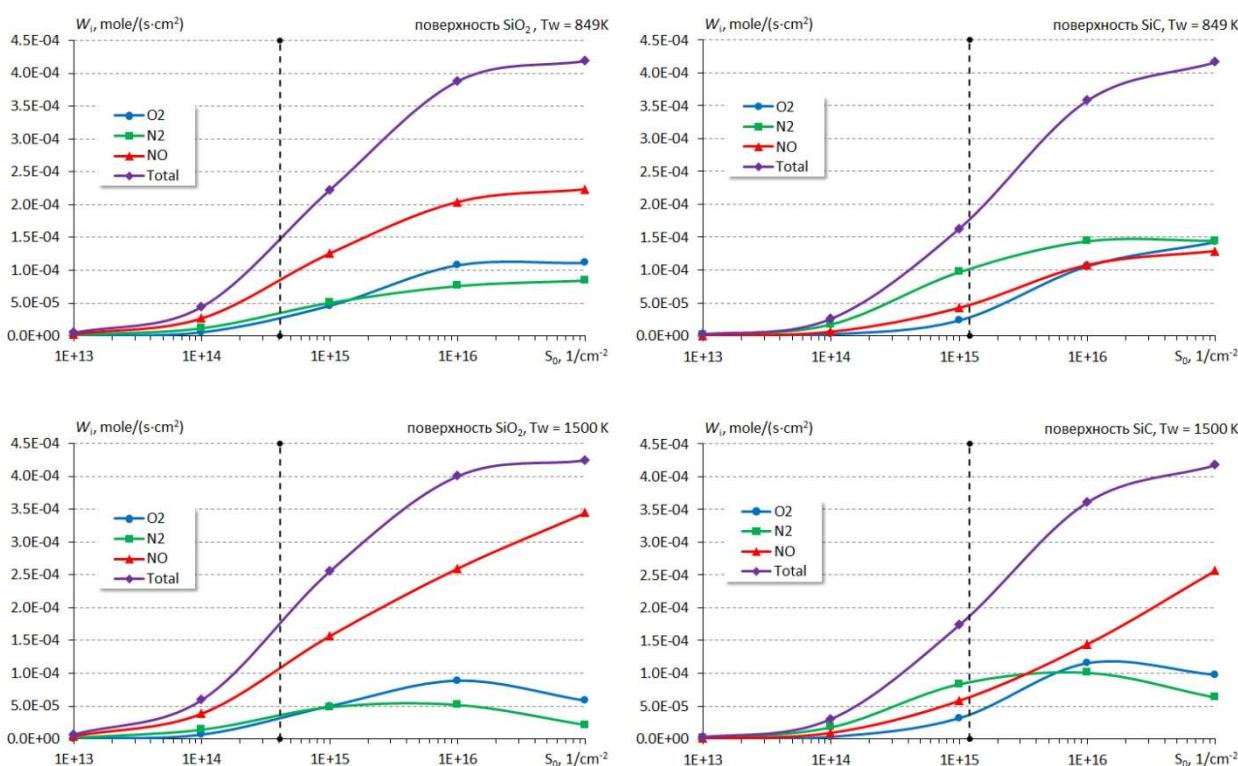


Рис. 5. Зависимости скорости образования молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , NO на поверхности от плотности мест адсорбции для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и SiC при  $T_w = 849$  К и 1500 К

В рассматриваемой системе реакций окись азота может образовываться на поверхности двумя путями – взаимодействием газофазного атома кислорода с адсорбированным атомом азота и газофазного атома азота с адсорбированным атомом кислорода (рис. 6). Рекомбинация окиси азота на поверхности  $\text{SiO}_2$  практически полностью протекает по механизму, когда газофазный атом азота взаимодействует с адсорбированным на поверхности атомом кислорода для обеих температур. Для карбида кремния при высоких температурах структура образования NO аналогична структуре для  $\text{SiO}_2$ . Но при низких температурах с увеличением параметра  $S_0$  вклады различных механизмов образования NO меняются местами.

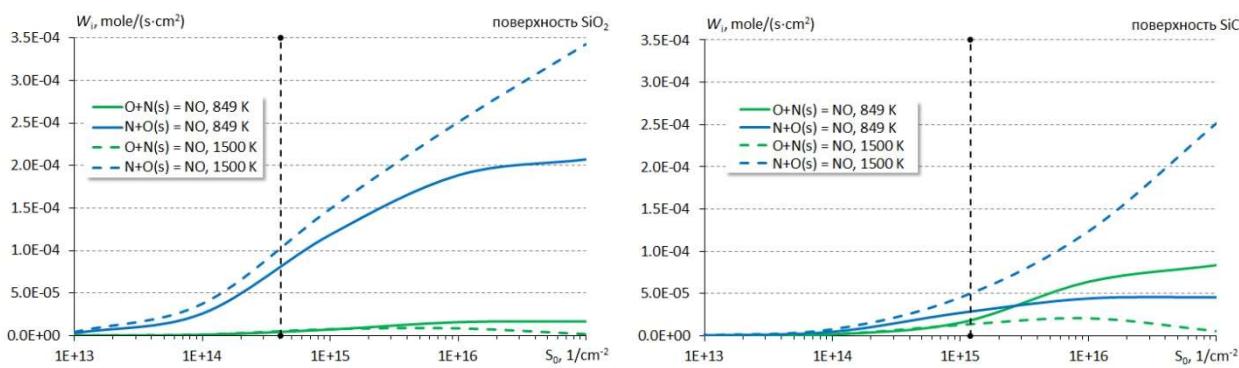


Рис. 6. Зависимости скорости образования молекул NO в реакциях ударной рекомбинации от плотности мест адсорбции для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiC}$  при  $T_w = 849$  К и  $1500$  К

## 5. Заключение

В работе представлено численное моделирование обтекания образцов теплозащитного покрытия на основе  $\beta$ -кристобалита и карбида кремния недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнталпийного воздуха, соответствующими условиям в индукционном ВЧ-плазмотроне. Расчеты выполнены в рамках уравнений Навье-Стокса на многоблочной расчетной сетке для течения многокомпонентного химически реагирующего газа. В качестве граничных условий на обтекаемой поверхности использована ранее разработанная авторами постадийная модель гетерогенного катализа на основе квантово-механического подхода. В результате расчетов получены концентрации компонентов газовой фазы вблизи поверхности, степень заполнения поверхности атомами кислорода и азота, конвективные тепловые потоки к поверхности и их структура (вклад теплопроводности и диффузии). Определены численные скорости образования молекул кислорода, азота и оксидов азота в результате гетерогенных катализитических реакций. Определены зависимости перечисленных характеристик течения в широком диапазоне плотностей адсорбционных центров. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалами поверхности. Если понимать под катализитичностью суммарную массовую скорость производства всех молекул на поверхности, то оба материала близки по этому параметру. Однако, вклады процессов рекомбинации различных молекул для этих материалов существенным образом отличаются, что приводит к отличию в химическом составе газа на поверхности.

## Благодарности и ссылки на гранты

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В. Ломоносова.

## Литература

- Гордеев А. Н., Колесников А. Ф. Высокочастотные индукционные плазмотроны серии ВГУ // Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов. М.: Наука. 2010. С. 151–177.
- Васильевский С. А., Гордеев А. Н., Колесников А. Ф., Сахаров В. И., Чаплыгин А. В. Экспериментальное и численное исследование теплового эффекта катализа на поверхностях металлов и кварца в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2018. Т. 19, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-4/articles/779/>
- Simonenko E. P., et al. Effect of 2 vol % Graphene Additive on Heat Transfer of Ceramic Material in Underexpanded Jets of Dissociated Air // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. Vol. 67. No. 12. Pp. 2050–2061.

4. Chaplygin A. V., et al. Short-Term Oxidation of HfB<sub>2</sub>-SiC Based UHTC in Supersonic Flow of Carbon Dioxide Plasma // Plasma. 2024. Vol. 7. No. 2. Pp. 300–315.
5. Afonina N. E., Gromov V. G., Sakharov V. I. HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations // Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Space Vehicles. Cologne, 2004. Pp. 323–328.
6. Сахаров В. И. Численное моделирование термически и химически неравновесных течений и теплообмена в недорасширенных струях индукционного плазмоторона // Известия РАН Механика жидкости и газа РАН МЖГ. 2007. № 6. Pp. 157–168.
7. Романовский Б. В. Основы катализа. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 172 с.
8. Крупнов А. А., Погосбекян М. Ю., Сахаров В. И. Применение моделей гетерогенного катализа при решении задач струйного обтекания моделей из меди для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазмotronе // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Т. 24, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>
9. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J. The influence of heterogeneous catalytic processes on the heat flux to the surface and the chemical composition of the shock layer at high-speed flow around blunt bodies // Acta Astronaut. 2024. Vol. 219. Pp. 517–531.
10. Shakurova L., Kustova E. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime // Phys. Rev. E. 2022. Vol. 105, № 3. P. 034126.
11. Shakurova L., Armenise I., Kustova E. State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment // Phys. Fluids. 2023. Vol. 35. No. 8.
12. Molchanova A. N., Kashkovsky A. V., Bondar Y. A. Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method // Phys. Fluids. 2018. Vol. 30. No. 10.
13. Litvintsev A. S., Molchanova A. N., Bondar Y. A. NO production on the reentry spacecraft thermal protection system surface in the direct simulation Monte Carlo method // Journal Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1404. No. 1.
14. Лунев В. В. Течение реальных газов с большими скоростями. Москва: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 760 с.
15. Anderson J. D. Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics – Second edition. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006. 811 p.
16. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J. Interaction of dissociated air with the surface of  $\beta$ -cristobalite material // Acta Astronaut. 2023. Vol. 203. Pp. 454–468.
17. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Am. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. No. 9. Pp. 1361–1403.
18. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Third, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH VerlagGmbH&Co, 2017. 524 p.
19. Losev S. A., et al. Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air // 6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994.
20. Лосев С. А., Макаров В. Н., Погосбекян М. Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1995. № 2. С. 169–182.
21. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. The Properties of Gases and Liquids. New York: McGraw-Hil, 1977. 688 p.
22. Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B. Thermodynamic Properties of Individual Substances. Begell House Inc., 1994. 716 с.
23. Park C., et al. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries // J. Thermophys. Heat Transf. 1994. Vol. 8. No. 1. Pp. 9–23.

24. Крупнов А. А., Погосян М. Ю., Сахаров В. И. Разработка и применение моделей катализа в задачах высокоскоростного обтекания затупленных тел потоком диссоциированного воздуха // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2024. Т. 25, вып. 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-6/articles/1161/>

## References

1. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., High-Frequency Induction Plasmatrons of the VGU Series, *Topical Problems in Mechanics. Physico-Chemical Mechanics of Liquids and Gases*. Moscow: Nauka, 2010, pp. 151–177 [in Russian].
2. Chaplygin A. V., Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., Sakharov V. I., Vasil'evskii S. A., Experimental and numerical study of thermal effect of catalysis on the surfaces of metals and quartz in underexpanded jets of dissociated air, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2018, vol. 19, iss. 4. [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-4/articles/779/>
3. Simonenko E. P., et al., Effect of 2 vol % Graphene Additive on Heat Transfer of Ceramic Material in Underexpanded Jets of Dissociated Air, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, no. 12, pp. 2050–2061. DOI:10.1134/S0036023622601866
4. Chaplygin A. V., et al., Short-Term Oxidation of HfB<sub>2</sub>-SiC Based UHTC in Supersonic Flow of Carbon Dioxide Plasma, *Plasma*, 2024, vol. 7, no. 2, pp. 300–315. DOI:10.3390/plasma7020017
5. Afonina N. E., Gromov V. G., Sakharov V. I., HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations, *Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Space Vehicles*. Cologne, 2004, pp. 323–328.
6. Sakharov V. I., Numerical simulation of thermally and chemically nonequilibrium flows and heat transfer in underexpanded induction plasmatron jets, *Fluid Dynamics*, 2007, vol. 42, pp. 1007–1016. <https://doi.org/10.1134/S0015462807060166>
7. Romanovski B. V., *Basics of Catalysis*, Binom, Moscow, 2015, 175 p. [in Russian].
8. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. Ju., Sakharov V. I., Application of Heterogeneous Catalysis Models in Solving Problems of Jet Flow around Copper Models for Experimental Conditions on Induction HF Plasmatron, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, iss. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>
9. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., The influence of heterogeneous catalytic processes on the heat flux to the surface and the chemical composition of the shock layer at high-speed flow around blunt bodies, *Acta Astronaut.*, 2024, vol. 219, pp. 517–531. DOI:10.1016/j.actaastro.2024.03.044
10. Shakurova L., Kustova E., State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime, *Phys. Rev. E.*, 2022, vol. 105, no. 3, pp. 034126. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126>
11. Shakurova L., Armenise I., Kustova E., State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment, *Phys. Fluids*, 2023, vol. 35, no 8. DOI: <https://doi.org/10.1063/5.0161025>
12. Molchanova A. N., Kashkovsky A. V., Bondar Y. A., Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method, *Phys. Fluids*, 2018, vol. 30, no. 10. DOI: 10.1063/1.5048353
13. Litvintsev A. S., Molchanova A. N., Bondar Y. A., NO production on the reentry spacecraft thermal protection system surface in the direct simulation Monte Carlo method, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2019, vol. 1404, no. 1. DOI: 10.1088/1742-6596/1404/1/012118
14. Lunev V. V., *Flow of real gases at high speeds*, Fizmatlit, Moscow, 2007, 760 p. [in Russian].
15. Anderson J. D., *Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics – Second edition*, Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006. 811 p. DOI: 10.1017/S0001924000086899
16. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., Interaction of dissociated air with the surface of  $\beta$ -cristobalite material, *Acta Astronaut.*, 2023, vol. 203, pp. 454–468. DOI: 10.1016/j.actaastro.2022.12.027

17. Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>
18. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Third, Completely Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH VerlagGmbH&Co, 2017, 524 p.
19. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekyan M. Ju., Shatalov O. P., Nikol'sky V. S., Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air, AIAA Paper 94-1990. <https://doi.org/10.2514/6.1994-1990>
20. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekyan M. Yu., Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air, *Fluid Dynamics*, 1995, vol. 30, pp. 299–309. <https://doi.org/10.1007/BF02029844>
21. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hil, 1977, 688 p.
22. Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Begell House Inc., 1994, 716 pp.
23. Park C., et al., Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries, *J. Thermophys. Heat Transf.*, 1994, vol. 8, no. 1, pp. 9–23. DOI: 10.2514/3.496

Статья поступила в редакцию 6 октября 2025 г.