

# Development and Application of Catalysis Models in Problems of High-Speed Flow of Dissociated Air around Blunt Bodies

A. A. Kroupnov, M. Ju. Pogosbekian, V. I. Sakharov

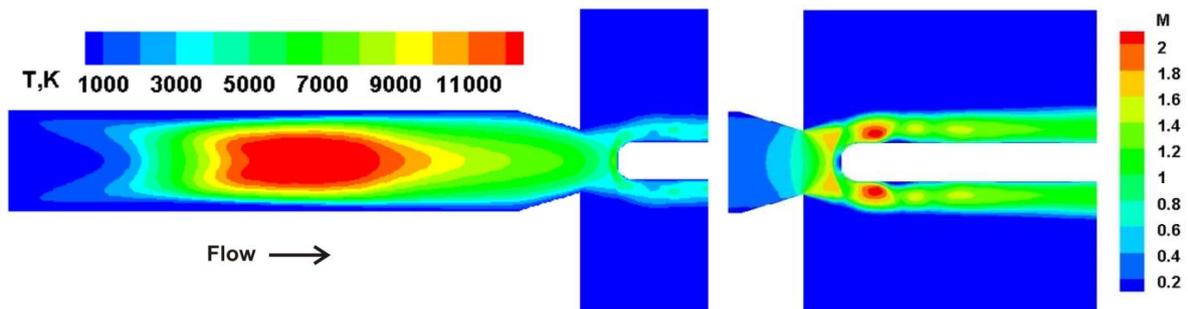
*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University,  
Moscow, 119192, Russia*

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

## Abstract

The paper presents an overview of the main results obtained at the Institute of Mechanics, M.V. Lomonosov Moscow State University over the past 5 years in the study of physical and chemical processes occurring on the surface of thermal protection materials of high-speed aircraft. Based on the methods of quantum mechanics and the theory of the transition state, closed kinetic models of the interaction of dissociated air with catalytic surfaces have been created, which allows for precise setting of boundary conditions in numerical modeling in problems of flow around bodies. The influence of catalytic processes on the heat flux, structure and chemical composition of the shock layer has been studied using the example of high-speed flow around a sphere simulating entry into the Earth's atmosphere and flow in a high-frequency plasmatron.

Keywords: dissociated air, nitrogen oxide, heterogeneous catalysis, heat exchange, HF plasmatron,  $\beta$ -cristobalite, density of adsorption sites.



Computational domain of numerical simulation of flow around a model with a flat sensor in a plasmatron. Color shows the distributions of gas temperature and local Mach number.

УДК 539.196+541.127+ 533.6.011.8

# Разработка и применение моделей катализа в задачах высокоскоростного обтекания затупленных тел потоком диссоциированного воздуха

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

*НИИ Механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Россия, Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1*

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

## Аннотация

В работе приведен обзор основных результатов, полученных в НИИ механики МГУ за последние 5 лет при исследовании физико-химических процессов, протекающих на поверхности теплозащитных материалов высокоскоростных летательных аппаратов. На основе методов квантовой механики и теории переходного состояния созданы замкнутые кинетические модели взаимодействия диссоциированного воздуха с каталитическими поверхностями, что позволяет точно задавать граничные условия при численном моделировании в задачах обтекания тел. Исследовано влияние каталитических процессов на тепловой поток, структуру и химический состав ударного слоя на примере высокоскоростного обтекания сферы, моделирующего вход в атмосферу Земли, и течения в ВЧ-плазматроне.

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

## 1. Введение

Гетерогенные процессы играют ключевую роль в определении тепловых потоков к поверхности многоразовых космических аппаратов при их входе в атмосферу. Выявление механизмов этих процессов и определение их основных кинетических характеристик имеют решающее значение для эффективного конструирования современных теплозащитных систем. Актуальность исследований свойств теплозащитных покрытий возрастает в связи с разработкой новых материалов для перспективных многоразовых космических летательных аппаратов, нуждающихся в эффективной тепловой защите при температурах поверхности около 2000 К. Кроме того, все более насущными становятся вопросы снижения тепловых нагрузок на поверхность космических аппаратов и зондов, предназначенных для спуска в атмосферу Марса с последующим возвращением на Землю.

Основной вклад в теплопередачу при полете многоразовых летательных аппаратов с большими сверхзвуковыми скоростями в атмосфере вносят гетерогенные каталитические реакции с участием образующихся в ударной волне высокоэнергетических частиц – атомов, радикалов, ионов. В земной атмосфере уже при относительно низких скоростях полета главную роль играют продукты диссоциации молекулярного кислорода, в атмосфере Марса – продукты диссоциации  $\text{CO}_2$ . На планирующих траекториях входа, когда реакции в газовой фазе заморожены, рекомбинация, сопровождающаяся выделением значительной энергии, проходит на поверхности. Это позволяет говорить о каталитической активности как одном из основных свойств покрытия, препятствующем эффективной тепловой защите.

Моделирование полета аппарата в атмосферах планет предполагает сопряжение задач аэродинамики и теплопереноса с учетом диссипативных явлений, обусловленных вязкостью, диффузией, теплопроводностью и физико-химическими процессами в газе и на поверхности. При решении этой многомасштабной проблемы для описания химической кинетики на поверхности, как правило, стремятся ограничиться простыми схемами, основанными на классических механизмах Или – Ридила и Ленгмюра – Хиншельвуда с использованием экспериментальных данных для коэффициентов элементарных стадий. Кажущаяся простота такого подхода не должна вводить в заблуждение. Главной проблемой является скудость экспериментальных данных. Летные эксперименты, проведенные с использованием аппаратов «Спейс Шаттл», «Буран», «Бор» и др. дают информацию лишь об ограниченном наборе материалов. Специально созданные установки не воспроизводят все условия летных режимов и часто содержат неопределенность в составе газовой смеси, связанную с наличием возбужденных молекул и продуктов их распада, а изучение поверхности и адсорбционного слоя невозможно из-за жесткого температурного режима и короткого времени жизни реакционно-способных частиц. Кинетика гетерогенной рекомбинации интенсивно изучается в контексте технологий плазменной обработки материалов, в частности, травления, при низких температурах и давлениях. Однако нет гарантий, что установленные здесь механизмы и кинетические параметры можно экстраполировать на условия летных экспериментов.

Особое значение в этой ситуации приобретают теоретические методы оценки энергетических и кинетических параметров гетерогенных процессов. До недавнего времени в них преобладал эмпирический подход, в котором коэффициенты скоростей элементарных стадий механизмов ИР и ЛХ подгонялись под результаты летного или наземного измерения тепловых потоков и других макроскопических характеристик. Подавляющее большинство таких работ выполнено для практически используемых покрытий на основе  $\text{SiO}_2$ . Многопараметрический характер задачи делает эмпирический подход неоднозначным. Лишь в последние годы в эту область стали внедряться молекулярно-динамические и квантово-химические подходы, разрабатываемые в теоретической химии и материаловедении. Кластерные или твердотельные (периодические) модели поверхности используются для расчета энергетических параметров, путей реакции и фрагментов потенциальной поверхности для последующей оценки коэффициентов статистическими методами теории химических реакций или для параметризации потенциальной поверхности в виде, удобном для проведения молекулярно-динамического (МД) моделирования. Использование таких подходов позволяет рассмотреть реалистичные кинетические схемы, более точно учесть особенности химического состава и структуры материала, найти пути его модификации для достижения оптимальных теплозащитных схем.

## **2. Модель катализа для описания взаимодействия воздуха с поверхностью теплозащитного материала**

### **2.1. Основные понятия гетерогенного катализа и подходы к его моделированию**

Атомы и молекулы газа, находящиеся около поверхности твердого тела, всегда тем или иным способом с ней взаимодействуют. Проходят процессы адсорбции и десорбции, поверхностной рекомбинации и диссоциации, возбуждения и релаксации внутренних степеней свободы в результате столкновений с поверхностными структурными элементами. Наиболее ярко и существенно влияние этих гетерогенных процессов проявляется при входе многоразовых космических аппаратов в атмосферу Земли, когда конвективные тепловые потоки к их поверхности в носовой части возрастают более чем в полтора раза [1]. Поэтому, при численном моделировании течения многокомпонентного газа около спускаемых космических аппаратов, необходимо ставить адекватные граничные условия, учитывающие реальные гетерогенные процессы, протекающие на поверхности теплозащитного покрытия [2–4]. Если

рассматривать задачу обтекания твердого тела в рамках модели сплошной среды, то граничным условием для уравнений диффузии на каталитической поверхности будет соотношение

$$J_{wi} = -\dot{r}_i,$$

выражающее диффузионный поток  $i$ -й компоненты на поверхности тела  $J_{wi}$  через ее скорость возникновения  $\dot{r}_i$  в результате всех гетерогенных процессов, протекающих на каталитической поверхности. Проблема заключается в определении системы элементарных стадий гетерогенных процессов и знании констант их скоростей. Когда решаются уравнения Больцмана в области, ограниченной твердой поверхностью, необходимо задавать в качестве граничного условия для функции распределения ядро рассеивания, характеризующее истинное взаимодействие частиц газа с поверхностью [5–8]. Обычно используются различные феноменологические модели ядер рассеяния, например, зеркально диффузного отражения Максвелла, модель Черчиньяни – Лампис – Лорда и т.д. [9], так как информация о реальных ядрах рассеивания практически не может быть получена в экспериментах. На современном этапе развития компьютерной техники и программных вычислительных комплексов есть возможность определять как ядра рассеивания, так и константы элементарных стадий гетерогенных процессов, методами квантовой механики и молекулярной динамики. Алгоритм расчета состоит из трех этапов. Сначала формируется атомарная структура, моделирующая стехиометрию материала поверхности и валентное состояние поверхностного слоя. Далее проводится квантово-механический расчет взаимодействия атомов и молекул газовой фазы с полученной поверхностной структурой и находятся соответствующие поверхности потенциальной энергии (ППЭ). На последнем этапе молекулярно-динамическими методами с использованием полученных ППЭ можно рассчитать ядра рассеивания и константы скоростей поверхностных реакций. Последние могут быть найдены и по теории переходных состояний, специально адаптированной для описания гетерогенного взаимодействия [10], в которой влияние поверхностной структуры на адсорбированную частицу учитывается через энергию адсорбции и частоты ее колебаний.

В экспериментальных установках практически невозможно напрямую измерять константы скоростей поверхностных реакций. Обычно во время экспериментов определяют распределение температуры, тепловой поток к поверхности и концентрации компонент газовой смеси на некотором расстоянии от каталитической поверхности. Далее проводится численный расчет течения, соответствующего условиям данной экспериментальной установки, что требует создания математической модели гетерогенного химического взаимодействия газа с поверхностью. Полные кинетические модели содержат достаточно большой набор определяющих параметров (констант скоростей элементарных стадий). Поэтому для уменьшения числа неизвестных параметров при обработке экспериментальных данных ранее применялся феноменологический подход к описанию граничных условий на каталитической поверхности [11–13]. Вводился параметр  $k_{wi}$  – эффективный коэффициент каталитической активности, связывающий массовую скорость возникновения  $i$ -й компоненты на поверхности в результате всех гетерогенных реакций с ее газовой фазой массовой концентрацией  $c_i$

$$k_{wi} = \frac{\dot{r}_i}{\rho c_i} \left[ \frac{\text{см}}{\text{с}} \right],$$

где  $\rho$  – плотность смеси газов. Это выражение является функцией констант скоростей элементарных стадий, зависящих от температуры поверхности, плотности центров адсорбции на поверхности и газовой фазы концентраций атомов. Но обычно полагается константой или некоторой функцией от температуры поверхности. Например, для величины эффективного коэффициента каталитической активности кислорода для кремнесодержащих покрытий многоразовых космических аппаратов в условиях, отвечающих наиболее теплонапряженной точке траектории входа в атмосферу Земли, из обработки экспериментальных данных было получено значение  $100 \div 120$  см/с [11]. Нулевое значение  $k_{wi}$  отвечает некаталитической

поверхности по отношению к  $i$ -й компоненте. Идеально каталитическая поверхность характеризуется бесконечным ростом эффективного коэффициента каталитической активности. Другим важным параметром, тесно связанным с понятием эффективного коэффициента каталитической активности, является вероятность гетерогенной рекомбинации, которая определяется как доля рекомбинирующих на поверхности частиц от полного числа падающих на поверхность частиц, т.е.

$$N_i^r = \gamma N_i^\downarrow,$$

где  $N_i^\downarrow$  – полный поток падающих на поверхность частиц;  $N_i^r$  – поток частиц, которые рекомбинируют на поверхности. Тогда

$$\dot{r}_i = m_i \gamma N_i^\downarrow = k_{wi} \rho c_i \Rightarrow k_{wi} = \frac{\gamma N_i^\downarrow}{n_i},$$

где  $n_i, m_i$  – число частиц  $i$ -го сорта в единице объема и ее масса. В литературе существует большое количество работ, в которых для вероятности гетерогенной рекомбинации на поверхности различных материалов предлагаются функциональные зависимости от температуры поверхности, основанные на анализе экспериментальных данных [14–17]. Однако, найти падающий на поверхность поток частиц в рамках модели сплошной среды невозможно. Это можно сделать, если известна функция распределения, полученная в результате решения уравнений Больцмана в первом и выше приближении при соответствующих кинетических граничных условиях. При равновесной функции распределения диффузия отсутствует (градиент концентраций равен нулю), и можно легко посчитать поток частиц в покоящемся газе за счет теплового движения через площадку единичной площади в единицу времени (формула Герца – Кнудсена)

$$N_i^\downarrow = n_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}},$$

где  $k$  – константа Больцмана.  
Далее будем иметь

$$k_{wi} = \gamma \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}$$

Это соотношение внутренне противоречиво, т.к. для идеально каталитической поверхности эффективный коэффициент каталитической активности стремится в бесконечность, а вероятность гетерогенной рекомбинации должна равняться единице.

При слабом отклонении функции распределения от равновесной, когда диффузию с достаточной степенью точности можно описать законом Фика, потоки частиц через единичную площадку в покоящемся газе в единицу времени в обе стороны запишутся в виде

$$N_i^+ = n_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}} - \frac{1}{2} D \frac{\partial n_i}{\partial x}, N_i^- = n_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}} + \frac{1}{2} D \frac{\partial n_i}{\partial x}, N_i = N_i^+ - N_i^- = -D \frac{\partial n_i}{\partial x},$$

где координата  $x$  направлена перпендикулярно к рассматриваемой площадке;  $N_i^+, N_i^-$  – потоки частиц в положительном и отрицательно направлении оси  $x$ ;  $N_i$  – полный поток частиц;  $D$  – коэффициент диффузии. Следуя логике работы [18], положим

$$N_i^+ - N_i^- = \gamma N_i^+ \Rightarrow -D \frac{\partial n_i}{\partial x} = \gamma \cdot n_i \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}} - \frac{\gamma}{2} D \frac{\partial n_i}{\partial x} \Rightarrow N_i = \frac{2\gamma_i}{2 - \gamma_i} \cdot n_i \cdot \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_i}},$$

и будем считать, что  $N_i$  является скоростью возникновения частиц на твердой каталитической поверхности, т.е.

$$k_{wi} = \frac{2\gamma_i}{2 - \gamma_i} \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_i}}$$

Полученное выражение не устраняет противоречие, связанное с невозможностью выйти на идеально каталитический режим протекания поверхностных реакций. Заметим, что степень каталитичности характеризует режим протекания химических реакций на поверхности данного материала в конкретных гидродинамических условиях: при разных условиях на одной и той же поверхности режим протекания гетерогенных реакций также может быть разным. Каждая исследуемая поверхность характеризуется константами элементарных стадий системы гетерогенных химических реакций, режим протекания которых может быть получен в численных расчетах с их использованием для заданных условий течения. Отметим также, что оба выражения эффективного коэффициента каталитической активности содержат не реальные потоки частиц, падающие на твердую поверхность, а модельные соотношения, описывающие потоки частиц в газовой фазе через воображаемые проницаемые площадки. Приведенные формулы для потоков частиц обычно получают при рассмотрении большого объема газа, в котором тонкие пристеночные слои не оказывают существенного влияния и ими можно пренебречь [19]. Поэтому адекватность их применения к описанию гетерогенных реакций остается под большим вопросом и необходимо проведение дополнительного сравнительного анализа с численным решением задач обтекания с использованием полной системы гетерогенных реакций.

Более детальное исследование взаимодействия газа с каталитической поверхностью предложено в работах [20–25], где рассматриваются различные системы гетерогенных реакций с константами скоростей элементарных стадий, полученных на основе сравнения результатов численного моделирования обтекания высокоскоростных летательных аппаратов с экспериментальными данными по тепловым потокам. Однако, невозможность измерить поверхностные концентрации и концентрации газофазных компонент непосредственно вблизи от поверхности существенно снижает точность и универсальность этих моделей. Дальнейшее развитие моделей гетерогенного катализа связано с применением методов квантовой механики и молекулярной динамики, направленных на описание прямого взаимодействия газофазных частиц с атомарной структурой поверхностных слоев теплозащитного материала [26, 27, 36, 28–35].

## 2.2. Кинетика гетерогенных химических реакций

Рассмотрим смесь из  $N_{com}$  компонент, между которыми протекает  $N_r$  реакций в газовой фазе

$$\sum_{i=1}^{N_{com}} v'_{ij} A_i = \sum_{i=1}^{N_{com}} v''_{ij} A_i, j = 1, \dots, N_r$$

Здесь  $A_i$  – символы химических компонент;  $v'_{ij}, v''_{ij}$  – стехиометрические коэффициенты соответственно реагентов и продуктов реакций.

Гетерогенные реакции описываются точно так же. Только вместо закона действующих масс используется закон действующих поверхностей. Будем предполагать, что:

- на поверхности адсорбируется  $N_s$  компонент, присутствующих в газовой фазе;
- на поверхности протекает  $N_{rw}$  реакций.

Тогда систему поверхностных реакций можно записать в следующем виде:

$$\sum_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} v'_{ij} A_i \xleftrightarrow[k_j^-]{k_j^+} \sum_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} v''_{ij} A_i, j = 1, \dots, N_{rw}$$

На первых  $N_{com}$  местах столбца  $A_i$  находятся, как и ранее, газофазные компоненты. На следующих местах  $N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s$  располагаются адсорбированные компоненты. Последнее место  $N_{com} + N_s + 1$ , для определенности, занимает компонента, отвечающая числу свободных (незанятых) центров адсорбции на поверхности. Величины  $k_j^+, k_j^-$  соответствуют константам скоростей прямых и обратных реакций. Адсорбированные компоненты входят во все  $N_{rw}$  реакции, которые и определяют их поверхностные концентрации и скорости возникновения газофазных компонент на поверхности.

Найдем скорости возникновения компонент  $A_i$  ( $i = 1, \dots, N_{com} + N_s + 1$ ) в результате протекания указанных выше химических реакций. Пусть  $S_0 \left[ \frac{\text{частица}}{\text{см}^2} \right]$  – число центров адсорбции на единице площади чистой поверхности;  $\theta_i$  – доля числа центров адсорбции  $S_0$ , занятой  $i$ -й компонентой;  $\theta^*$  – доля незанятых центров адсорбции. Тогда

$$\theta^* + \sum_{i=1}^{N_s} \theta_i = 1$$

Заметим, что в записи гетерогенных химических реакций используются свободные центры адсорбции, у которых отсутствуют такие характеристики, как "масса" и "парциальное давление". Парциальное давление также неприменимо к адсорбированным компонентам.

Положим, что константы скоростей элементарных стадий гетерогенных реакций даны в таких размерностях, что закон действующих поверхностей дает скорость возникновения числа частиц соответствующей компоненты в единицу времени на единице площади поверхности, т.е.

$$v_j = k_j^+ \prod_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} y_i^{v'_{ij}} - k_j^- \prod_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} y_i^{v''_{ij}}, [v_j] = \frac{\text{частица}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}, j = 1, \dots, N_{rw}$$

Здесь  $v_j$  – скорость  $j$ -й реакции;  $y_i$  – концентрации газофазных компонент  $x_i$  ( $i = 1, \dots, N_{com}$ ), степени заполнения поверхности  $\theta_i$  ( $i = N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s$ ) и доля свободных мест адсорбции  $\theta^*$  ( $i = N_{com} + N_s + 1$ ). Тогда

$$w_i = \sum_{j=1}^{N_{rw}} (v''_{ij} - v'_{ij}) \cdot v_j, [w_i] = \frac{\text{частица}}{\text{с} \cdot \text{см}^2}, i = 1, \dots, N_{com} + N_s + 1$$

есть скорость возникновения  $i$ -й компоненты в результате всех гетерогенных реакций.

Предполагается квазистационарность поверхностных концентраций, т.е.

$$w_i = 0, i = N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s + 1.$$

Из этих условий можно найти поверхностные концентрации и используя их определить скорость возникновения  $w_i$  ( $i = 1, \dots, N_{com}$ ) газофазных компонент в результате гетерогенных реакций.

Запишем полную систему всех возможных гетерогенных реакций диссоциированного воздуха на каталитической поверхности.

I. Реакции адсорбции/десорбции атомов и молекул:

1.  $O + (S) \rightleftharpoons (O - S)$ ,
2.  $N + (S) \rightleftharpoons (N - S)$ ,

3.  $O_2 + (S) \rightleftharpoons (O_2 - S)$ ,
4.  $N_2 + (S) \rightleftharpoons (N_2 - S)$ ,
5.  $NO + (S) \rightleftharpoons (NO - S)$ ,
6.  $NO + (S) \rightleftharpoons (ON - S)$

II. Реакции ударной рекомбинации (механизм Или – Ридила):

7.  $O + (O - S) \rightleftharpoons (O_2 - S)$ ,
8.  $N + (N - S) \rightleftharpoons (N_2 - S)$ ,
9.  $N + (O - S) \rightleftharpoons (NO - S)$ ,
10.  $O + (N - S) \rightleftharpoons (ON - S)$ ,
11.  $O + (O - S) \rightleftharpoons O_2 + (S)$ ,
12.  $N + (N - S) \rightleftharpoons N_2 + (S)$ ,
13.  $O + (N - S) \rightleftharpoons NO + (S)$ ,
14.  $N + (O - S) \rightleftharpoons NO + (S)$

III. Реакции ассоциативной рекомбинации (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда):

15.  $2(O - S) \rightleftharpoons (O_2 - S) + (S)$ ,
16.  $2(N - S) \rightleftharpoons (N_2 - S) + (S)$ ,
17.  $(O - S) + (N - S) \rightleftharpoons (NO - S) + (S)$ ,
18.  $(O - S) + (N - S) \rightleftharpoons (ON - S) + (S)$ ,
19.  $2(O - S) \rightleftharpoons O_2 + 2(S)$ ,
20.  $2(N - S) \rightleftharpoons N_2 + 2(S)$ ,
21.  $(O - S) + (N - S) \rightleftharpoons NO + 2(S)$ ,

где  $(S)$  – свободное место адсорбции;  $(A - S)$  – адсорбированная частица А. В реакциях (1)–(21) принимают участие 5 газофазных и 7 поверхностных компонент. Из полной системы гетерогенных реакций можно выделить линейно зависимые реакции (без учета гомогенных реакций):

$$(11) = (7) - (3), K_{11} = \frac{K_7}{K_3},$$

$$(12) = (8) - (4), K_{12} = \frac{K_8}{K_4},$$

$$(13) = (9) - (5), K_{13} = \frac{K_9}{K_5},$$

$$(14) = (10) - (6), K_{14} = \frac{K_{10}}{K_6},$$

$$(15) = (7) - (1), K_{15} = \frac{K_7}{K_1},$$

$$(16) = (8) - (2), K_{16} = \frac{K_8}{K_2},$$

$$(17) = (9) - (2), K_{17} = \frac{K_9}{K_2},$$

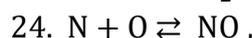
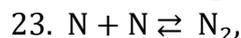
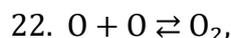
$$(18) = (10) - (1), K_{18} = \frac{K_{10}}{K_1},$$

$$(19) = (7) - (3) - (1), K_{19} = \frac{K_7}{K_3 K_1},$$

$$(20) = (8) - (4) - (2), K_{20} = \frac{K_8}{K_4 K_2},$$

$$(21) = (9) - (2) - (5), K_{21} = \frac{K_9}{K_2 K_5},$$

где  $K_i$  – константа равновесия  $i$ -й реакции. Если к системе гетерогенных реакций (1)–(21) добавить три реакции диссоциации/рекомбинации в газовой фазе:



то в качестве системы линейно независимых реакций можно выбрать реакции адсорбции/десорбции (1)–(6) и введенные газофазные реакции. Тогда

$$(7) = (3) + (22) - (1), K_7 = \frac{K_3 K_{22}}{K_1},$$

$$(8) = (4) + (23) - (2), K_8 = \frac{K_4 K_{23}}{K_2},$$

$$(9) = (5) + (24) - (1), K_9 = \frac{K_5 K_{24}}{K_1},$$

$$(10) = (6) + (24) - (2), K_{10} = \frac{K_6 K_{24}}{K_2},$$

т.е. константы равновесия всех гетерогенных реакций будут определяться через константы равновесия адсорбции/десорбции и диссоциации/рекомбинации молекул в газовой фазе, которые участвуют в гетерогенном взаимодействии с поверхностью.

Процессы адсорбции/десорбции играют основную роль в механизме гетерогенного катализа при взаимодействии диссоциированного воздуха с теплозащитным покрытием и определяют дальнейшее развитие всей цепи поверхностных реакций. При адаптации теории переходного состояния к описанию гетерогенных реакций предполагается [10], что адсорбированный атом является полностью локализованным, т.е. не совершающим поступательные движения. У него есть только три колебательных моды – одна нормальная к поверхности, отвечающая пути реакции адсорбции, и две параллельные поверхности, которые называют нарушенными трансляционными модами. Согласно теории переходного состояния, процесс образования переходного комплекса протекает равновесно, а скорость последующего этапа равна произведению нормального к поверхности колебания и числа переходных комплексов. Константы скорости  $k_a, k_d$  адсорбции и десорбции атомов и молекул можно записать в следующем виде [10]:

$$k_a = \frac{S^0(T)}{S_0} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}},$$

$$k_d = \nu_{\perp} \cdot e^{-\frac{E_{ad}}{kT}}$$

Коэффициент прилипания  $S^0(T)$  для атомов

$$S^0(T) = \frac{S_0}{\nu_1 \nu_2} \cdot \frac{kT}{2\pi m} \cdot e^{-\frac{h(\nu_1 + \nu_2 + \nu_{\perp})}{2kT}},$$

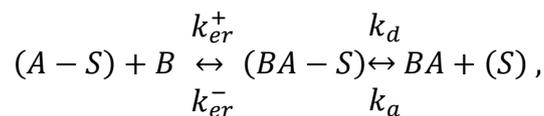
где  $E_{ad}$  – энергия адсорбции;  $\nu_1, \nu_2, \nu_{\perp}$  – частоты колебаний адсорбированного атома вдоль поверхности и перпендикулярно к ней.

Коэффициент прилипания  $S^0(T)$  для двухатомных молекул:

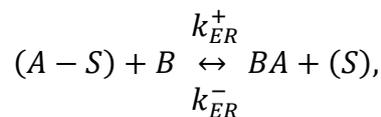
$$S^0(T) = \frac{q_{vib} q_{frus-rot} q_{frus-trans}}{q_{trans-unicel}^{2D} q_{rot}^{gas} q_{vib}^{gas}} \cdot e^{-\frac{hv_{\perp}}{2kT}},$$

где статистические суммы  $q_j$  описывают следующие виды движений:  $q_{vib}$  – внутреннее колебание атомов в молекуле;  $q_{frus-rot}$  – осложненное вращение (две моды колебаний);  $q_{frus-trans}$  – осложненное поступательное движение (две моды колебаний);  $q_{trans-unicel}^{2D}$  – поступательное движение в ячейке с площадью, приходящейся на один центр адсорбции;  $q_{rot}^{gas}, q_{vib}^{gas}$  – вращение и колебание молекулы в газовой фазе.

Эрик К. Ридил в своей книге [37] рассматривает ударную рекомбинацию как механизм образования адсорбированной молекулы (реакции (7)–(10)) с возможностью последующей ее десорбцией. Однако, практически все авторы под механизмом ударной рекомбинации Или – Ридила подразумевают суммарный процесс адсорбции газофазной частицы на ранее адсорбированную частицу и десорбции образовавшейся молекулы (реакции (11)–(14)). Поскольку десорбция молекул, как правило, протекает очень быстро при высоких температурах, этот подход представляется достаточно обоснованным и позволяет описать гетерогенную рекомбинацию даже если реальные скорости молекулярной десорбции неизвестны. Когда известны константы скорости адсорбции/десорбции молекул, то применяя квазистационарный подход [38] к последовательности реакций



можно выразить константы скоростей суммарной реакции



через константы скоростей промежуточных стадий

$$k_{ER}^+ = \frac{k_{er}^+ k_d}{k_{er}^- + k_d}, k_{ER}^- = \frac{k_{er}^- k_a}{k_{er}^- + k_d}$$

Когда  $k_d \rightarrow \infty$ , то действительно  $k_{ER}^+ \rightarrow k_{er}^+$ , что подтверждает сделанное выше предположение.

Механизм ассоциативной рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда (реакции (15)–(17)) описывает взаимодействие двух адсорбированных атомов, результатом которого является образование адсорбированной на поверхности молекулы [39]. Однако, во многих моделях гетерогенного катализа под механизмом Ленгмюра – Хиншельвуда рассматривается процесс рекомбинации адсорбированных атомов с образованием молекулы сразу в газовой фазе. Это существенно упрощает кинетику, т.к. исключаются процессы молекулярной адсорбции/десорбции и не используются поверхностные концентрации молекул. На первом этапе ассоциативной рекомбинации освобождается центр адсорбции, что не позволяет в дальнейшем построить цепочку реакций, приводящей к образованию рекомбинированной молекулы сразу в газовой фазе, как это было сделано в случае механизма Или – Ридила. При записи реакций Ленгмюра – Хиншельвуда не учитывается различия в том, какой из адсорбированных атомов совершает поверхностную диффузию, а какой остается на месте. Если это учитывать, то возникают две существенные проблемы при численном моделировании. Первая – когда рекомбинированная молекула сразу оказывается в газовой фазе, то запись реакции при образовании NO в принципе не различает какой из атомов неподвижен, а какой подвижен. Вторая – когда рекомбинированная молекула остается адсорбированной, то необходимо различать случаи, определяемые тем, какой из двух адсорбированных атомов был неподвижен. Следствием

этого является увеличение числа адсорбированных компонент за счет учета ориентации адсорбированных гетероядерных молекул, т.е. какой из атомов молекулы образует химическую связь с атомами поверхности. Возможен также случай адсорбции молекулы, когда образуются связи с каждым из атомов молекулы [26] и невозможно выделить предпочтительный атом в молекуле, который "держится" за атомы поверхности.

### 2.3. Кластерная модель $\beta$ -кристобалита

Керамические материалы на основе диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ), протестированные в ходе первых программ многоразовых космических аппаратов, обеспечивают возможность апробации и верификации теоретических подходов для моделирования гетерогенных процессов. Одним из наиболее часто используемых и термостойких полиморфов  $\text{SiO}_2$  является  $\beta$ -кристобалит. Для описания гетерогенных процессов использовался кластерный подход, в котором поверхность (111) кристалла  $\text{SiO}_2$  (рис. 1) моделировалась кластерами, передающими стехиометрию кристалла и валентные состояния, лежащие на поверхности  $\text{SiO}_2$  атомы кремния и кислорода. Свободные валентности замыкались водородными связями. Расчет поверхности потенциальной энергии проводился методом теории функционала электронной плотности (DFT) с расширенным гибридным функционалом, совмещенным с корреляционным функционалом Lee–Yang–Parr (X3LYP) [40]. В качестве базисных функций использовался корреляционно-согласованный поляризованный валентный трехэкспоненциальный базисный набор *cc-pVTZ*. Структура элементарной ячейки была оптимизирована и найдены межатомные расстояния и внутренние плоские и диэдральные углы, которые использовались далее для построения кластеров. Площадь элементарной ячейки поверхности, т.е. площадь шестигранника на рис. 1, *a*, составляет  $24.37 \text{ \AA}^2$ .

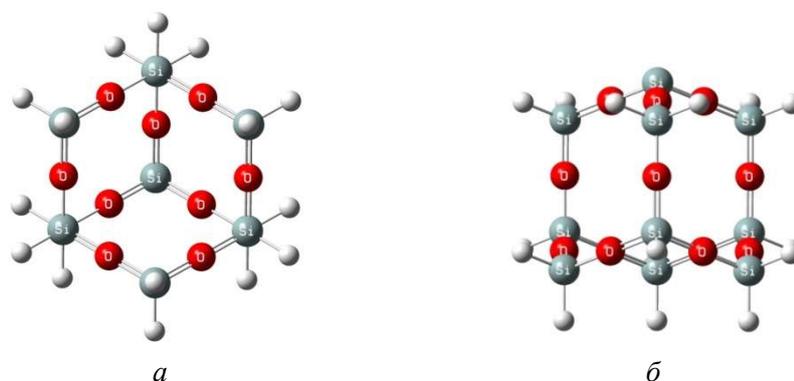


Рис. 1. Элементарная ячейка поверхности (111)  $\beta$ -кристобалита (*a* – вид сверху, *b* – вид сбоку). Внутренние свободные валентности замкнуты атомами водорода

С учетом симметрии кристаллической структуры поверхностного слоя моделировалось три места адсорбции (рис. 2).

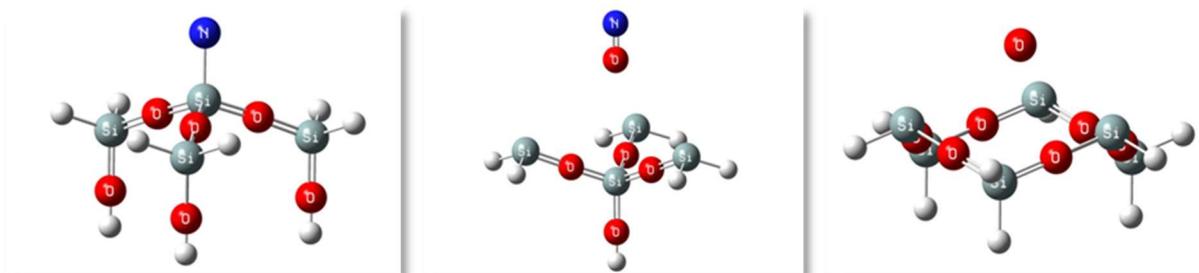


Рис. 2. Адсорбции атомов и молекул на различных активных центрах S1, S2, S3

Первый центр S1 соответствует возможному образованию химической связи адсорбированной частицы с атомом кремния верхнего слоя, центр S2 – с атомом кремния третьего слоя и атомами кислорода второго слоя, центр S3 отвечает центру шестигранной ячейки, образованной атомами трех верхних уровней. При расчете адсорбции на кластере S1 оптимизировалось положение адсорбированной частицы и атомов кристаллической решетки первого и второго уровня, на кластере S2 – положение центрального атома кремния и окружающих его четырех атомов кислорода. Кластер S3 рассматривался полностью замороженным. Для перечисленных центров адсорбции определены энергии адсорбции атомов N, O и молекул N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, ON (табл. 1).

Таблица 1

**Энергии адсорбции атомов и молекул для различных мест адсорбции β-кristобалита**

конфигурация	E <sub>S1</sub> , ккал/моль	E <sub>S2</sub> , ккал/моль	E <sub>S3</sub> , ккал/моль
(N-S)	80.2842	0.0370	0.0498
(O-S)	116.7401	0.5457	0.5266
(ON-S)	47.2848	0.5569	0.8124
(NO-S)	35.2850	0.4899	0.6173
(N <sub>2</sub> -S)	1.2992	0.3761	0.5240
(O <sub>2</sub> -S)	59.1842	0.4270	0.5302

Отметим, что химическая адсорбция реализуется только на одном центре адсорбции S1. На остальных центрах адсорбции S2 и S3 осуществляется физическая адсорбция, определяемая вандерваальсовым взаимодействием. В связи с этим, дальнейшее исследование поверхностных реакций происходило только для центра S1, т.к. время нахождения частиц в адсорбированном состоянии на центрах S2 и S3 ничтожно мало. В силу этого на одну элементарную ячейку поверхности приходится один центр адсорбции.

Таким образом плотность центров адсорбции составляет  $S_0 = 4.10 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

На рис. 3 показана полученная в расчетах конфигурация адсорбированных молекул на кластере, моделирующим центр адсорбции S1. Ориентация молекул относительно кластера существенным образом зависит как от самой молекулы, так и от того, какой атом образует связь с поверхностным атомом кремния. Отметим, что при молекулярной адсорбции всегда увеличивается внутримолекулярное расстояние (табл. 2), что является следствием уменьшением энергии связи. Удлинение связи может составлять до 14.5 %. При адсорбции молекулы NO химическая связь может образовываться как между атомом кислорода и поверхностным атомом кремния (синглетная конфигурация), так и между атомом азота с атомом кремния (триплетная конфигурация). Эти два случая отличаются друг от друга по геометрическим и энергетическим характеристикам (табл. 1 и табл. 2). Различие в энергиях адсорбции составляет 34 %, внутримолекулярные расстояния в NO отличаются на 8 %, а длины адсорбционной связи на 10 %.

Для расчета процессов ассоциативной рекомбинации использовался расширенный кластер, содержащий два соседних центра адсорбции S1 (рис. 4). Рассматривались процессы, идущие на одной адиабатической поверхности потенциальной энергии, что контролировалось в расчетах параметром спиновой чистоты [41]. Этому условию отвечают реакции рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда (15, 17), в которых при поверхностной диффузии атомов кислорода и азота образуются адсорбированные молекулы O<sub>2</sub> (триплетная поверхность) и NO (квадруплетная поверхность) соответственно.

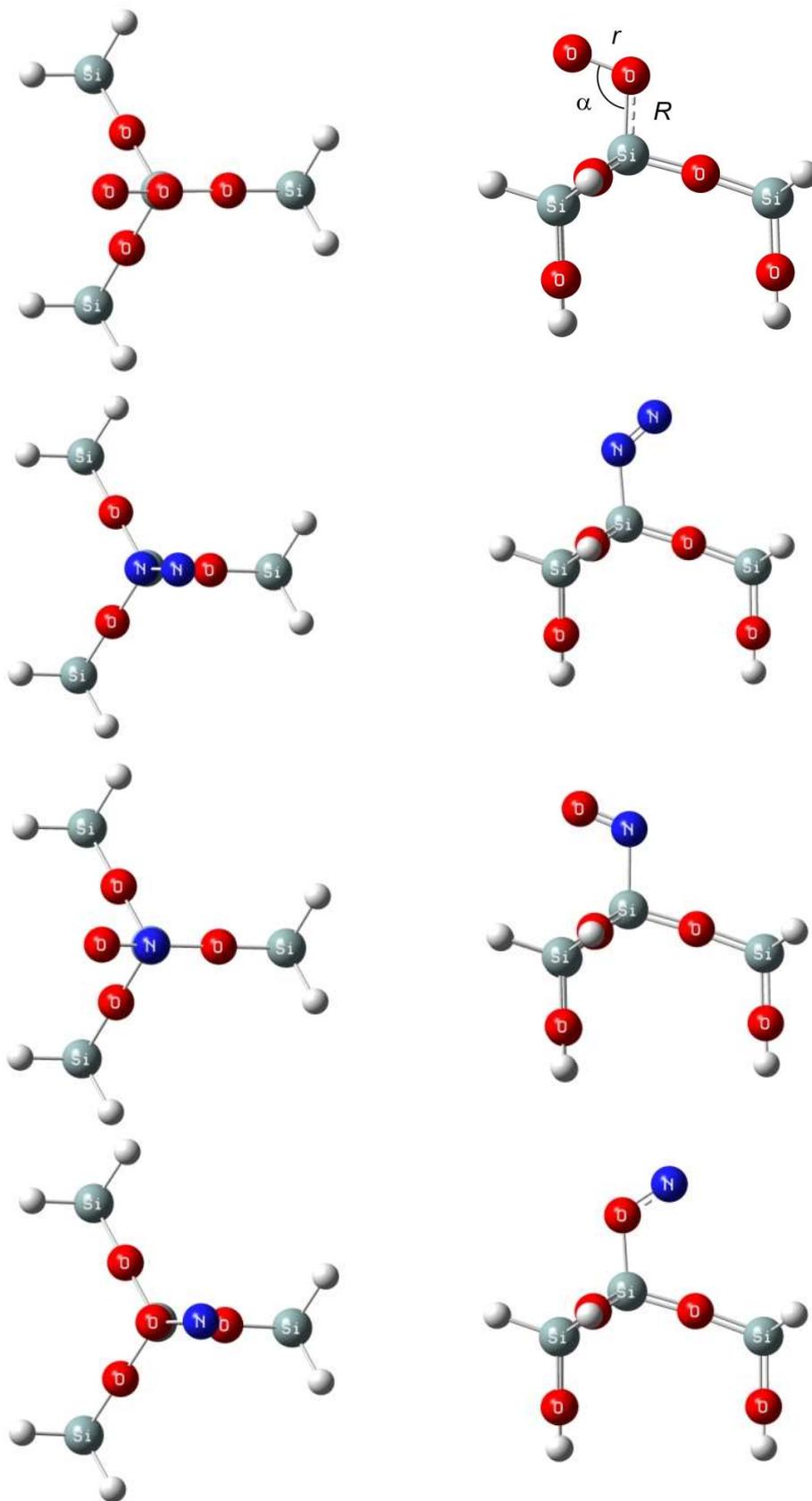


Рис. 3. Адсорбции молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO и ON на центре S1, вид сверху и сбоку

Таблица 2

Геометрические характеристики адсорбированных молекул. В скобках указаны межатомные расстояния для неадсорбированных молекул

	$\alpha$ , degree	$R$ , Å	$r$ , Å	$\Delta r$ , %
(O <sub>2</sub> -S)	109.25	1.713	1.341 (1.204)	11.38
(N <sub>2</sub> -S)	128.36	1.808	1.172 (1.091)	7.42
(NO-S)	121.89	1.691	1.311 (1.145)	14.50
(ON-S)	112.05	1.857	1.214 (1.145)	6.03

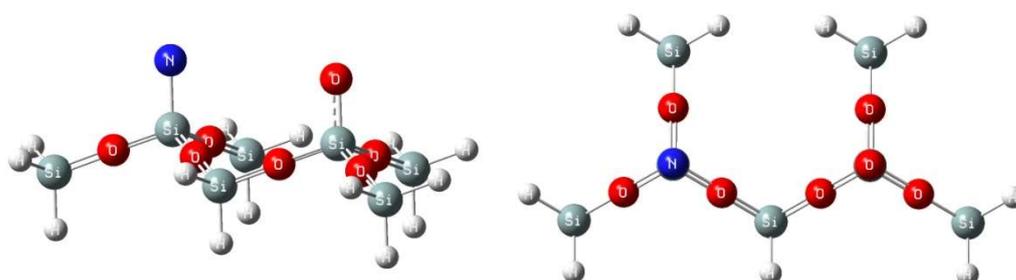


Рис. 4. Кластер для моделирования реакций Ленгмюра–Хиншельвуда (вид сбоку и сверху), содержащий адсорбированные атомы O и N на соседних центрах адсорбции S1

Найдены переходные состояния для процессов поверхностной диффузии одного из адсорбированных атомов на другой с образованием молекулы, остающейся на поверхности (рис. 5).

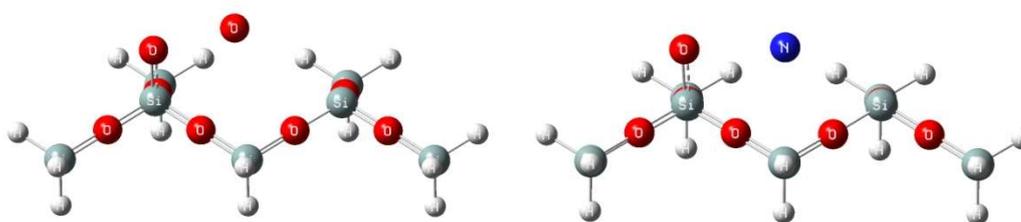


Рис. 5. Переходные состояния для реакций Ленгмюра–Хиншельвуда, приводящих к образованию O<sub>2</sub> и NO

#### 2.4. Расчет констант скоростей элементарных стадий и их сравнение с имеющимися в литературе эмпирическими и полуэмпирическими моделями

Методом переходного состояния [10] рассчитаны константы скорости для процессов адсорбции/десорбции и ассоциативной рекомбинации атомов N, O и молекул N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO на поверхности SiO<sub>2</sub>. Константы скорости ударной рекомбинации атомов N, O получены в рамках квазистационарного приближения [38], согласно которому реакция рекомбинации представлялась последовательностью адсорбции газофазного атома на уже адсорбированный атом и дальнейшей десорбции образовавшейся молекулы. Необходимые для применения метода переходного состояния частоты колебаний в плоскости параллельной поверхности, полученные в квантово-механических расчетах, представлены в таблицах 3 и 4. В табл. 3 даны частоты колебаний в двух перпендикулярных направлениях. Приведенные в табл. 4 типы колебательных мод молекул описаны в работе [10].

Таблица 3

**Частоты колебаний адсорбированных атомов на свободном месте адсорбции и на адсорбированных атомах**

adsorption cite	O		N	
	$\nu_x$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_y$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_x$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\nu_y$ [cm <sup>-1</sup> ]
(S)	104.89	198.71	188.97	188.97
(O-S)	93.28	142.76	66.13	137.47
(N-S)	123.37	376.38	71.79	125.22

Таблица 4

**Частоты колебаний адсорбированных на поверхности молекул**

mode type	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]			
	(O <sub>2</sub> -S)	(N <sub>2</sub> -S)	(ON-S)	(NO-S)
internal vibration	1165.87	1918.79	1259.67	1613.68
frustrated rotation x	216.6	307.78	224.75	376.38
frustrated rotation y	297.84	347.96	296.6	491.6
frustrated translation x	241.04	250.55	239.78	151.67
frustrated translation y	360.86	378.16	367.28	242.87

Для рассматриваемой системы гетерогенных химических реакций, включающей процессы адсорбции/десорбции атомов и молекул (1)–(10), ударной рекомбинации с образованием газофазных молекул (11)–(14) и ассоциативной рекомбинации при подвижном атоме кислорода (15), (17). Константы скорости аппроксимированы в обобщенном виде Аррениуса в широком диапазоне температур 500 ÷ 2200 К и представлены в табл. 5.

Таблица 5

**Константы скоростей элементарных стадий в обобщенной форме Аррениуса  $k(T) = AT^n e^{-E_a/T}$**

Реакция	$A$	$n$	$E_a$ , К
Адсорбция, [см <sup>3</sup> /моль/с]			
O + (S) → (O – S)	5.006E-17	1.473	36.051
O + (O – S) → (O <sub>2</sub> – S)	7.146E-17	1.484	20.937
O + (N – S) → (ON – S)	3.434E-17	1.421	107.125
N + (S) → (N – S)	3.906E-17	1.462	50.922
N + (O – S) → (NO – S)	1.246E-16	1.487	16.756
N + (N – S) → (N <sub>2</sub> – S)	1.246E-16	1.489	15.026
O <sub>2</sub> + (S) → (O <sub>2</sub> – S)	1.499E-22	2.500	461.671
N <sub>2</sub> + (S) → (N <sub>2</sub> – S)	1.284E-22	2.500	535.335
NO + (S) → (NO – S)	1.048E-22	2.500	289.218
NO + (S) → (ON – S)	7.044E-23	2.500	640.352
Десорбция, [1/с]			
(O – S) → O + (S)	1.249E+10	0.034	29377.498
(O <sub>2</sub> – S) → O + (O – S)	1.362E+10	0.023	16527.732

$(\text{ON} - \text{S}) \rightarrow \text{O} + (\text{N} - \text{S})$	1.249E+10	0.034	27879.331
$(\text{N} - \text{S}) \rightarrow \text{N} + (\text{S})$	1.548E+10	0.024	20202.996
$(\text{NO} - \text{S}) \rightarrow \text{N} + (\text{O} - \text{S})$	1.548E+10	0.024	20154.390
$(\text{N}_2 - \text{S}) \rightarrow \text{N} + (\text{N} - \text{S})$	1.413E+10	0.035	37588.330
$(\text{O}_2 - \text{S}) \rightarrow \text{O}_2 + (\text{S})$	6.931E+09	0.021	14892.320
$(\text{N}_2 - \text{S}) \rightarrow \text{N}_2 + (\text{S})$	9.303E+09	0.000	327.126
$(\text{NO} - \text{S}) \rightarrow \text{NO} + (\text{S})$	7.773E+09	0.014	10684.002
$(\text{ON} - \text{S}) \rightarrow \text{NO} + (\text{S})$	7.774E+09	0.014	9234.410
Рекомбинация Или – Ридила, [ $\text{см}^3/\text{моль}/\text{с}$ ]			
$\text{O} + (\text{O} - \text{S}) \rightarrow \text{O}_2 + (\text{S})$	1.657E+09	0.929	163.887
$\text{O} + (\text{O} - \text{S}) \leftarrow \text{O}_2 + (\text{S})$	1.426E-16	1.929	31872.266
$\text{N} + (\text{N} - \text{S}) \rightarrow \text{N}_2 + (\text{S})$	7.506E+07	1.489	15.024
$\text{N} + (\text{N} - \text{S}) \leftarrow \text{N}_2 + (\text{S})$	6.887E-18	2.489	84116.034
$\text{N} + (\text{O} - \text{S}) \rightarrow \text{NO} + (\text{S})$	2.072E+07	1.421	107.245
$\text{N} + (\text{O} - \text{S}) \leftarrow \text{NO} + (\text{S})$	5.346E-40	2.461	47165.443
$\text{O} + (\text{N} - \text{S}) \rightarrow \text{NO} + (\text{S})$	9.051E+07	1.461	27.798
$\text{O} + (\text{N} - \text{S}) \leftarrow \text{NO} + (\text{S})$	7.638E-41	2.421	56478.654
Рекомбинация Ленгмюра – Хиншельвуда, [1/с]			
$2(\text{O} - \text{S}) \rightarrow (\text{O}_2 - \text{S}) + (\text{S})$	2.193E+8	2.887	53897.98
$2(\text{O} - \text{S}) \leftarrow (\text{O}_2 - \text{S}) + (\text{S})$	1.496E+15	0.506	29524.834
$(\text{O} - \text{S}) + (\text{N} - \text{S}) \rightarrow (\text{ON} - \text{S}) + (\text{S})$	2.838E+07	3.31	39743.791
$(\text{O} - \text{S}) + (\text{N} - \text{S}) \leftarrow (\text{ON} - \text{S}) + (\text{S})$	9.311E+09	1.491	39791.582

Проведено сравнение рассчитанных нами констант скоростей адсорбции, десорбции, ударной и ассоциативной рекомбинации в диапазоне температур 500 ÷ 2000 К с основными феноменологическими моделями гетерогенного катализа и результатами траекторных расчетов на основе неэмпирических ППЭ других авторов. Были рассмотрены следующие модели:

- модель Дойчманна [24] (адсорбция/десорбция O и N, ударная рекомбинация с образованием O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в газовой фазе, ассоциативная рекомбинация с образованием адсорбированных O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>, десорбция O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>);
- модель Куротаки [23] (адсорбция/десорбция O и N, ударная и ассоциативная рекомбинация с образованием O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и NO в газовой фазе);
- модель Насути [20] (система реакций соответствует модели Куротаки);
- модель Фертига [25] (адсорбция/десорбция O и N, ударная и ассоциативная рекомбинация с образованием O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> в газовой фазе).

Перечисленные модели специально разработаны для описания взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью SiO<sub>2</sub> при высоких температурах, соответствующих реальным траекториям входа в атмосферу Земли возвращаемых космических аппаратов. Значения констант элементарных стадий подбирались на основе сравнения температуры и тепловых потоков к поверхности, полученных при численном моделировании задач обтекания затупленных тел диссоциированным воздухом, с реальными полетными данными (Спейс Шаттл, Оркс) и наземными экспериментами. Некоторые параметры, в частности длины и энергии межатомных связей, частоты колебаний, взяты из справочной литературы. Механизм ассоциативной рекомбинации с образованием адсорбированной молекулы и последующей десорбцией применен только в модели Дойчманна. Все перечисленные модели не используют исходный вариант механизма ударной рекомбинации Или – Ридила, когда рекомбинированная молекула остается на поверхности, а рассматривают образование молекулы сразу в газовой фазе.

В теоретических работах [26, 27, 29–32] исследовались гетерогенные процессы на материале  $\text{SiO}_2$  методами квантовой механики, молекулярной динамики и теории переходного состояния. Рассматривались поверхности (001) и (100)  $\beta$ -кristобалита, которые характеризуются тем, что атомы кремния верхнего слоя связаны с двумя атомами кислорода второго уровня, в отличие от поверхности (111) где атомы кремния верхнего слоя связаны с тремя атомами кислорода второго уровня (см. рис. 1). В силу того, что в реальных теплозащитных покрытиях никогда не реализуются идеальная поверхность и присутствуют все ее типы, имеет смысл провести сравнение полученных для всех этих поверхностей результатов. В работе [29] взаимодействие газофазных атомов кислорода с атомами кристаллической структуры поверхности описывалось полуэмпирическим потенциалом. Методами DFT проведено сканирование поверхности потенциальной энергии по перпендикуляру к поверхности над соответствующим центром адсорбции с использованием как кластерного подхода [30–32], так и плиточной модели с периодическими граничными условиями [26, 27]. На основе полученных ППЭ были рассчитаны константы скорости элементарных стадий методами молекулярной динамики [26] и по теории переходного состояния [27]. В работах [29–32] были получены вероятности адсорбции и рекомбинации в зависимости от энергии столкновения в траекторных расчетах. Для дальнейшего сравнения с константами скоростей мы усреднили эти вероятности в соответствии с функцией распределения Максвелла.

На рис. 6–7 представлены константы скорости химической адсорбции и десорбции атомов на ранее адсорбированные атомы.

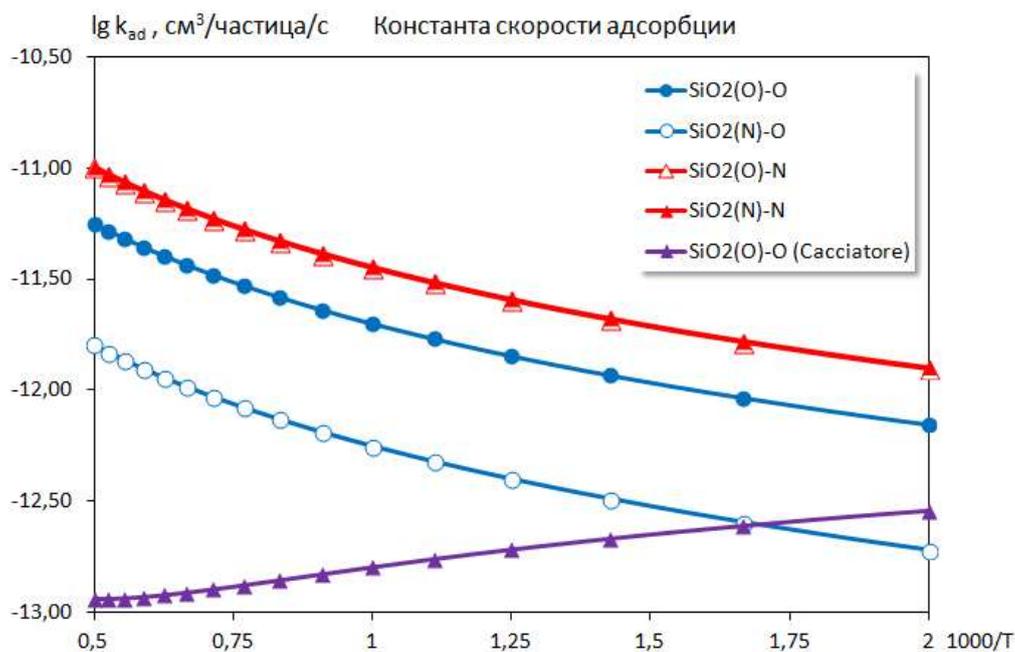


Рис. 6. Адсорбция атомов на адсорбированные на поверхности  $\text{SiO}_2$  атомы, результаты расчетов

Молекулярная адсорбция и десорбция приведена на рис. 8–9. Отметим, что скорость адсорбции атомарного азота практически не зависит от типа атома, ранее адсорбированного на поверхности, в то время как скорость десорбции отличается не менее чем на 5 порядков на всем диапазоне температур. Температурная зависимость константы скорости адсорбции кислорода на уже адсорбированный атом кислорода, полученная усреднением вероятности адсорбции в зависимости от энергии столкновения [29] качественно отличается от наших результатов, что можно объяснить весьма малым количеством опорных точек для усреднения. Скорости молекулярной адсорбции мало отличаются друг от друга за исключением молекулы  $\text{NO}$ .



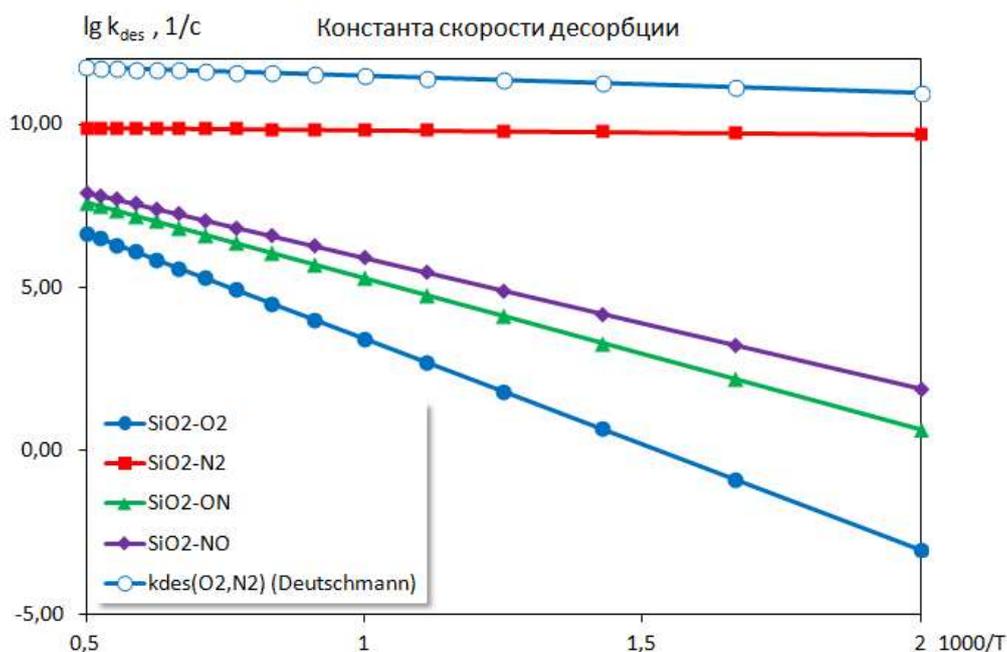


Рис. 9. Десорбция молекул с поверхности SiO<sub>2</sub>, результаты расчетов

В области высоких температур, соответствующих режиму входа ГЛА в атмосферу Земли (1700 ÷ 2000 К), наблюдается хорошее согласие расчетных констант скоростей адсорбции и десорбции с феноменологическими моделями (рис. 10–13). Это можно объяснить тем, что параметры рассмотренных моделей выбирались из наилучшего согласия с летными экспериментальными данными по тепловым потокам к поверхности. Из рассмотренных моделей наиболее близкий результат к расчетным величинам как по энергиям активации, так и по абсолютным значениям дает модель Дойчмана. При низких температурах наблюдается существенное расхождение между всеми приведенными на графиках константами скоростей, вплоть до нескольких порядков.

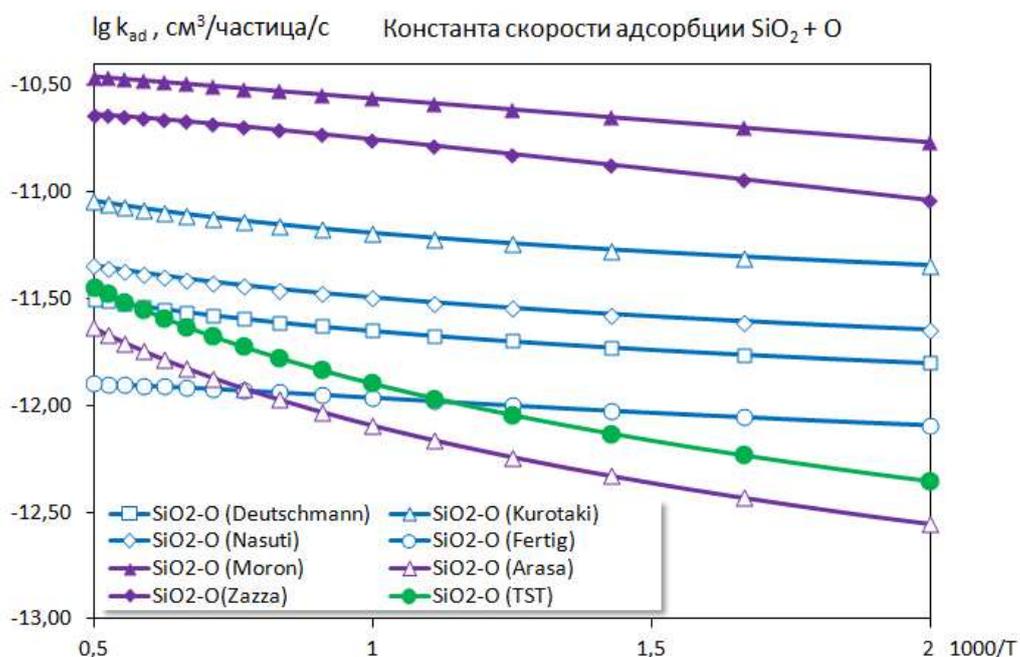


Рис. 10. Адсорбция атомов кислорода на поверхность SiO<sub>2</sub>, сравнение результатов расчета с теоретическими моделями и расчетами других авторов

Константы скорости адсорбции атомов кислорода и азота, полученные методом переходного состояния в работе [27] очень хорошо согласуются с нашими результатами по абсолютной величине и характеру температурной зависимости (рис. 10, 11). Результаты траекторных расчетов [26, 31] существенно превосходят величины констант скоростей феноменологических моделей и результатов расчетов по теории переходного состояния на основе неэмпирических ППЭ, но хорошо согласуются между собой (рис. 10). Однако для процесса десорбции атома кислорода траекторные расчеты [26] при высоких температурах достаточно близки к нашим результатам.

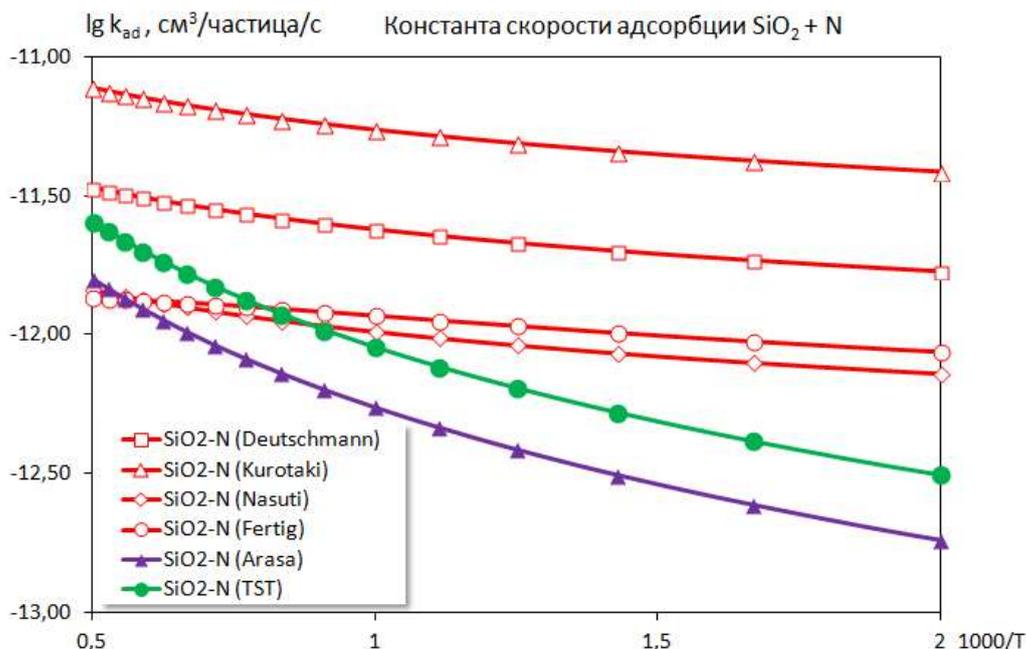


Рис. 11. Адсорбция атомов азота на поверхность  $\text{SiO}_2$ , сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

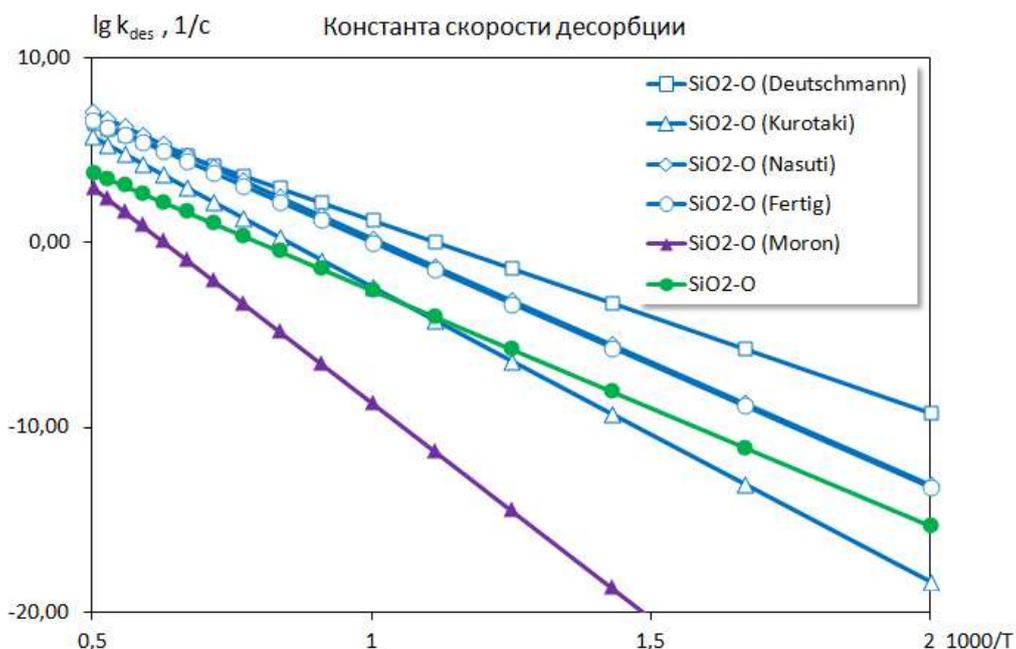


Рис. 12. Десорбция атомов кислорода с поверхности  $\text{SiO}_2$ , сравнение результатов расчета с теоретическими моделями и расчетами других авторов

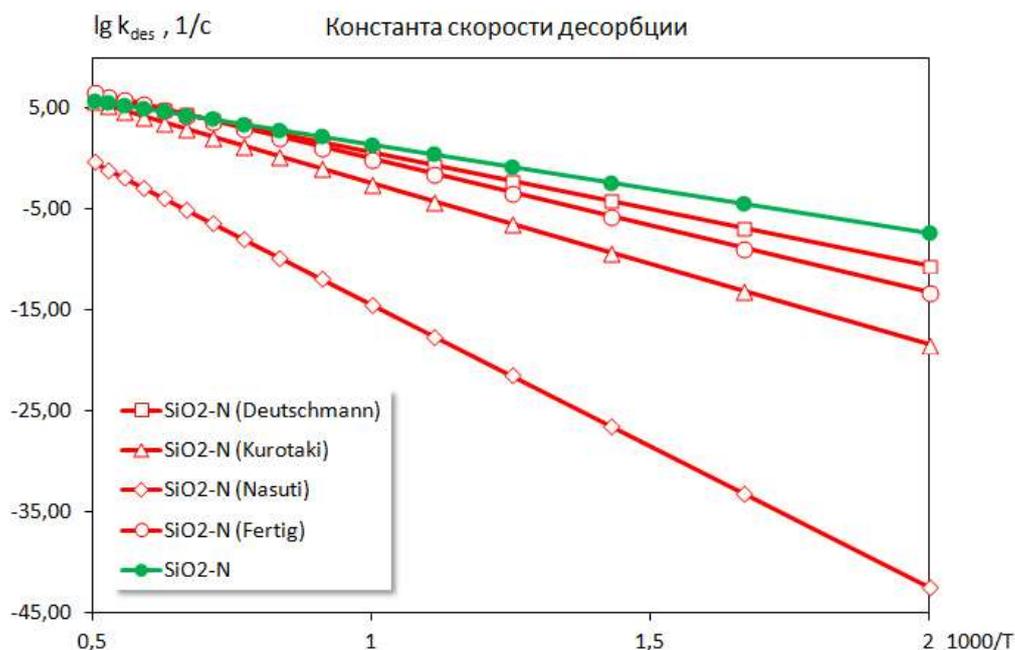


Рис. 13. Десорбция атомов азота с поверхности  $\text{SiO}_2$ , сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

Энергию активации для рекомбинации кислорода и азота наиболее точно среди феноменологических моделей дает модель Куротаки, но по абсолютным значениям при высоких температурах наилучшее совпадение с расчетными значениями дают модели Дойчмана и Насути (рис. 14, 15). Траекторные расчеты [26] для рекомбинации кислорода очень близки к модели Куротаки (рис. 14).

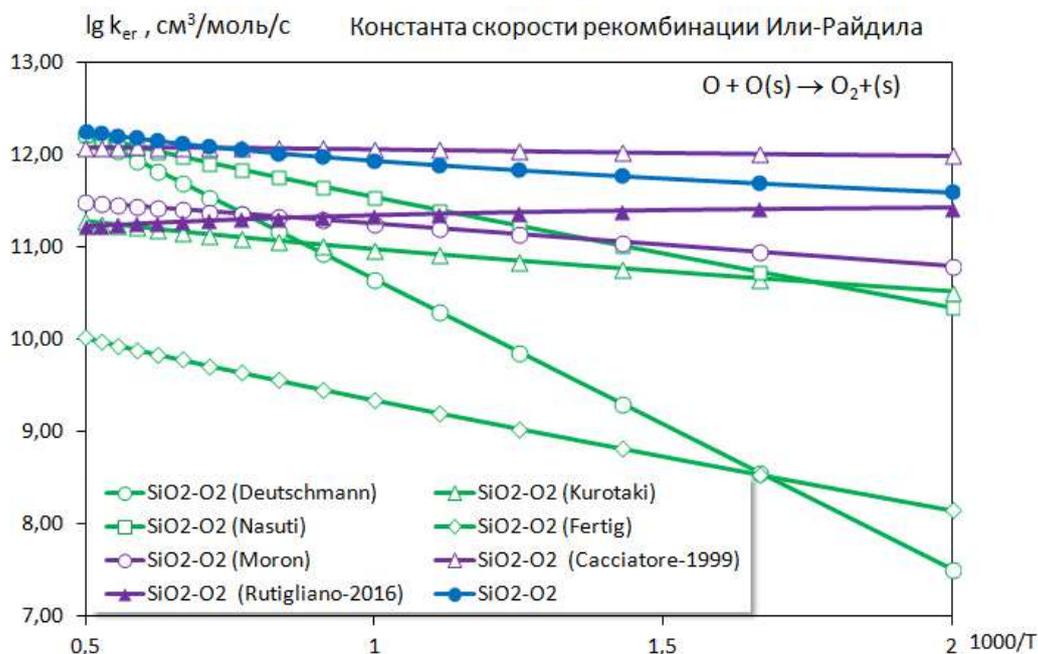


Рис. 14. Ударная рекомбинация атомов кислорода на поверхности  $\text{SiO}_2$ , сравнение результатов расчета с теоретическими моделями и расчетами других авторов

Константа скорости, полученная в [29], фактически константа на всем диапазоне температур и совпадает с нашими результатами при высоких температурах. Более поздние уточненные результаты распределения вероятности рекомбинации по энергиям столкновения [32] дают хорошее согласие с нашими результатами при низких температурах (500 К), однако

имеют отрицательную энергию активации, что приводит к занижению величины константы скорости рекомбинации при высоких температурах (1500 ÷ 2000 К) на порядок. Аналогичное поведение демонстрирует константа скорости рекомбинации азота, полученная в [30] этими же авторами. Отметим, что все рассмотренные феноменологические модели и другие теоретические расчеты дают положительную энергию активации для всех процессов.

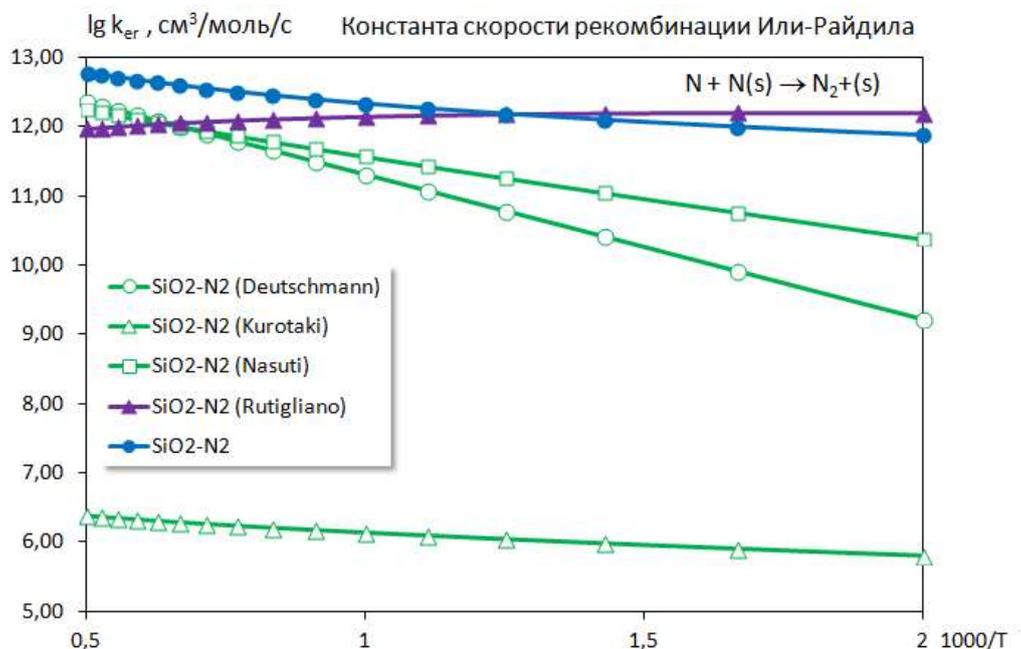


Рис. 15. Ударная рекомбинация атомов азота на поверхности SiO<sub>2</sub>, сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

Рекомбинация окиси азота учитывается только в моделях Насути и Куротаки (рис. 16, 17). Модель Куротаки также хорошо описывает энергию активации образования окиси азота. При участии газофазного атома кислорода в рекомбинации окиси азота обе модели хорошо согласуются с расчетными значениями.

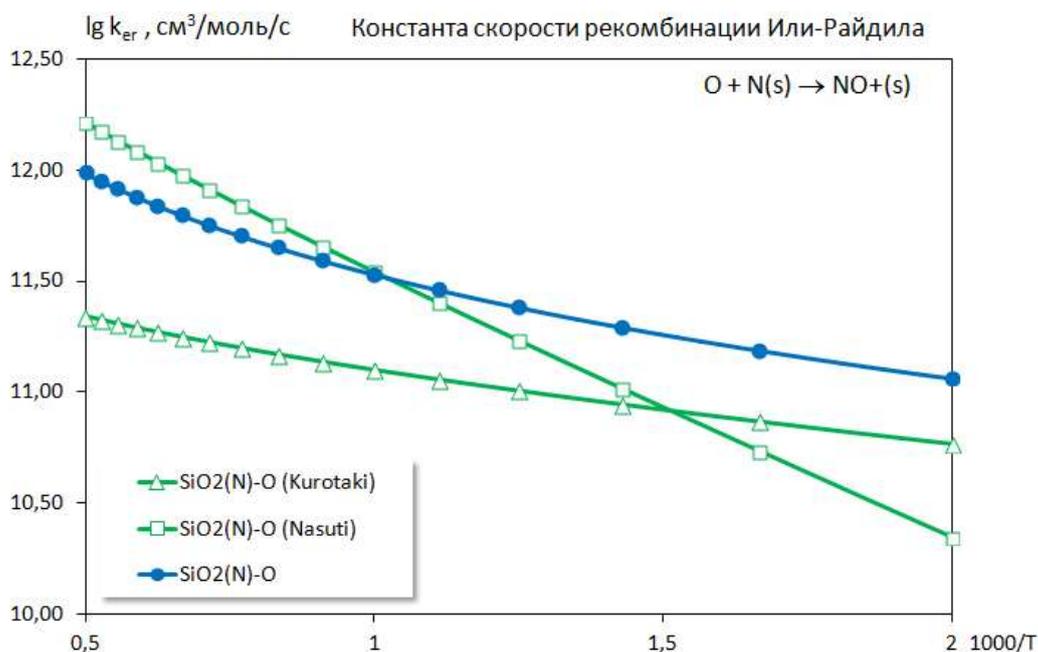


Рис. 16. Ударная рекомбинация атомов азота и кислорода на поверхности SiO<sub>2</sub>, сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

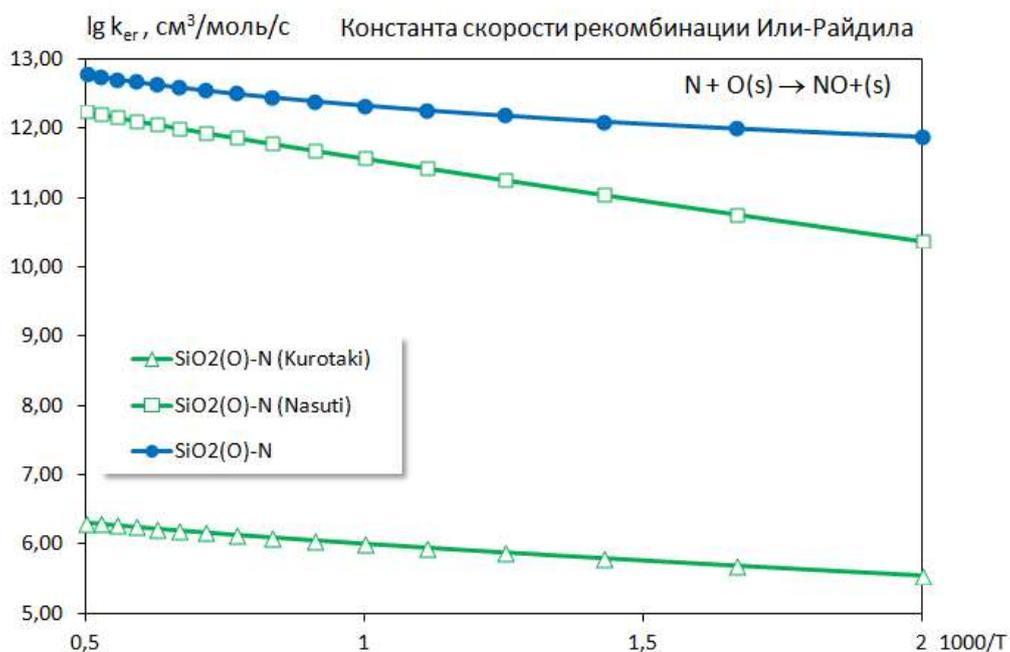


Рис. 17. Ударная рекомбинация атомов кислорода и азота на поверхности SiO<sub>2</sub>, сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

Однако, образование окиси азота при взаимодействии газофазного атома азота с адсорбированным атомом кислорода хорошо описывает только модель Насути, а модель Куротаки, хорошо определяя энергию активации, существенно (на несколько порядков) расходится по абсолютным значениям с расчетными значениями и моделью Насути.

На рис. 18 приведены результаты расчетов константы скорости ассоциативной рекомбинации с образованием адсорбированной молекулы кислорода и окиси азота, что отвечает классическому механизму Ленгмюра – Хиншельвуда [39].

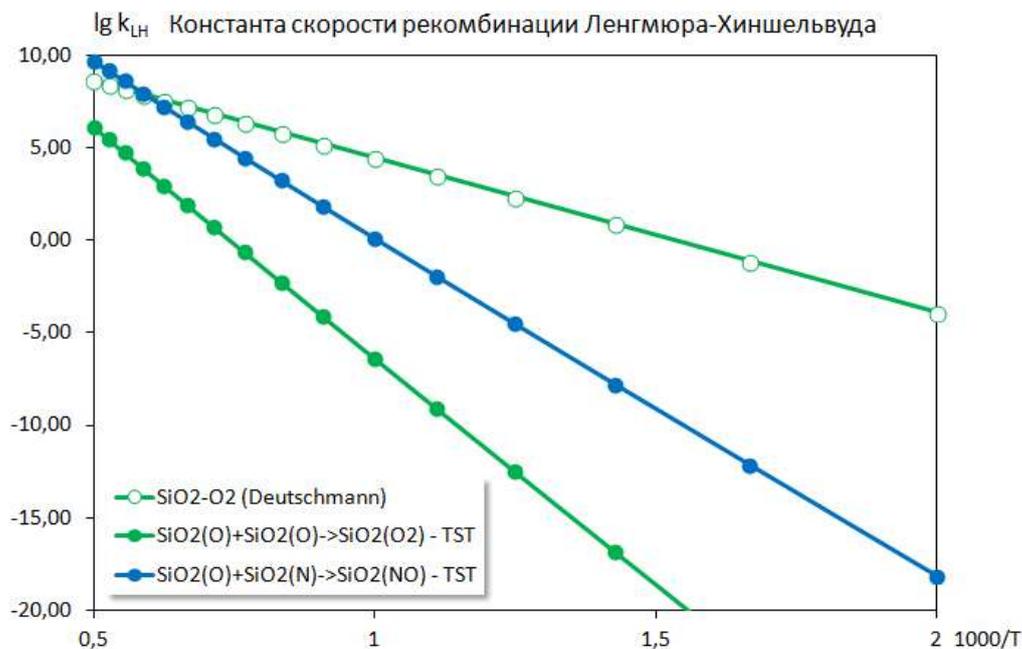


Рис. 18. Ассоциативная рекомбинация атомов кислорода и азота на поверхности SiO<sub>2</sub>, сравнение результатов расчета с теоретическими моделями

Этот механизм образования молекул O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> рассматривается лишь в одной феноменологической модели Дойчмана [24], дающей для скоростей этих процессов близкие значения.

В феноменологических моделях энергии активации процессов обычно оцениваются по справочным данным для энергий связи в соответствующих двухатомных молекулах. Однако при реализации механизма ассоциативной рекомбинации адсорбированный атом совершает поверхностную миграцию в направлении другого адсорбированного атома и взаимодействует сразу со многими атомами кристаллической структуры материала поверхности. Поэтому наблюдается существенное различие между полученными в квантово механических расчетах энергиях активации и используемыми в феноменологических моделях их эмпирическими значениями.

### 3. Влияние гетерогенных каталитических процессов на тепловой поток к поверхности и химический состав ударного слоя на примере модельной задачи высокоскоростного обтекания сферы

#### 3.1. Граничные условия на теплозащитной поверхности обтекаемого тела

При движении многоразовых космических аппаратов по траектории входа в атмосферу Земли тепловая нагрузка на поверхность аппарата в теплонапряженной части траектории в большой степени определяется гетерогенным взаимодействием диссоциированного воздуха ударного слоя с материалом теплозащитного покрытия. Выявление механизмов этих процессов и определение их основных кинетических характеристик помогает повысить эффективность проектирования современных теплозащитных материалов, основанного на проведении наземных экспериментов и численном моделировании движения тела в реальных условиях входа в атмосферу. При численном решении задачи обтекания твердой поверхности многокомпонентным химически реагирующим газом знание кинетического механизма взаимодействия газа с материалом поверхности позволяет сформировать граничные условия для диффузионной части полной системы уравнений движения. Кинетический механизм включает в себя совокупность системы элементарных стадий гетерогенных процессов и констант их скоростей в прямом и обратном направлении.

Основы кинетики гетерогенного катализа были заложены Ленгмюром [42], создавшим теорию адсорбции/десорбции, куда в дальнейшем были добавлены процессы поверхностной диффузии, ассоциативной [39] и ударной рекомбинации [37]. Методология получения констант скоростей элементарных стадий для поверхностных реакций наиболее полно изложена в книге [10]. Однако, в литературе практически отсутствуют разработанные на основе этих подходов модели гетерогенного катализа, содержащие достаточно полный для адекватной оценки происходящих на поверхности процессов набор реакций и их скоростей в прямом и обратном направлениях. Вместо этого, для конструирования граничных условий на поверхности при численном решении задач обтекания применяются феноменологические методы, использующие ничем необоснованные предположения о характере взаимодействия газовой смеси с материалом теплозащитного покрытия. Можно выделить четыре модели граничных условий [3]:

- равновесные условия для газофазных компонент на поверхности (состав газа на поверхности соответствует равновесному составу для заданной температуры поверхности),
- некаталитические условия (диффузионные потоки всех компонент на поверхности равны нулю,  $J_{wi} = 0$ );
- идеально каталитические условия (происходит рекомбинация всех падающих на поверхность атомов,  $c_{wi} = 0$  – массовые концентрации атомов);
- условия с конечной каталитичностью (диффузионные потоки атомов на поверхности пропорциональны соответствующим атомарным концентрациям,  $J_{wi} = -k_{wi}\rho c_i$ , где  $\rho$  – плотность газа,  $k_{wi}$  – коэффициент каталитической активности).

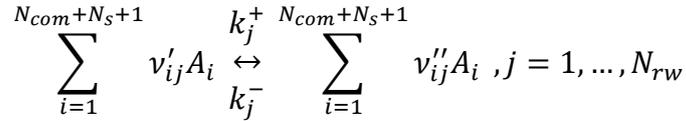
Равновесные условия являются исключительно модельными граничными условиями, вызванные необходимостью замыкания определяющей системы дифференциальных уравне-

ний, и не описывают какие-либо гетерогенные процессы, идущие на поверхности. Некаталитические и идеально каталитические граничные условия можно понимать как предельные режимы реального взаимодействия газа с поверхностью. В первом случае никакие поверхностные реакции не идут, во втором случае процессы адсорбции, десорбции и рекомбинации протекают так быстро, что все атомы успевают рекомбинировать. Промежуточное положение между ними занимают условия с конечной каталитичностью, впервые рассмотренные в работах [11–13]. Существенным недостатком этих условий является то, что коэффициент каталитической активности не является задаваемым определяющим параметром. Его значение для конкретных условий течения может быть найден только при численном решении задачи с использованием более сложных моделей катализа, учитывающих постадийную кинетику гетерогенных процессов. Отметим, что идеально каталитические условия и условия с конечной каталитичностью моделируют только рекомбинацию гомоядерных молекул и принципиально не могут описать возникновение на поверхности гетероядерных молекул. Ограниченность функционала и отсутствие связи с реальными гетерогенными процессами перечисленных выше эмпирических способов задания граничных условий обусловили появление более сложных моделей [20, 23–25], учитывающих адсорбцию/десорбцию атомов, упрощенную ударную и ассоциативную рекомбинацию с образованием гомо и гетероядерных молекул (рекомбинированная молекула сразу оказывается в газовой фазе). Однако ни в одной из них не рассматривается адсорбция и гетерогенная диссоциация молекул, а константы скоростей элементарных стадий находятся из сравнения численных расчетов с экспериментальными данными по тепловым потокам к обтекаемым поверхностям. Аналогичные системы элементарных стадий используются в работах [26, 27, 29–32], где константы скоростей определяются методами молекулярной динамики и теории переходного состояния на основе квантово-механического моделирования взаимодействия газофазных частиц с кристаллической структурой материала поверхности. Полная система химических реакций, описывающая гетерогенное взаимодействие диссоциированного воздуха с поверхностью оксида кремния  $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ -кристобалит) приведена выше. Получены константы скоростей реакций адсорбции/десорбции атомов и молекул, прямых и обратных реакций ударной и ассоциативной рекомбинации и проведено их сравнение с величинами из перечисленных выше моделей.

Для анализа влияния гетерогенных процессов на структуру и химический состав ударного слоя в представленной работе проведен численный расчет обтекания сферы диссоциированным воздухом для условий теплонапряженной точки траектории входа в атмосферу. В качестве граничных условий были использованы некаталитическая, идеально каталитическая и разработанная авторами модели. Сильная зависимость конвективного теплового потока к обтекаемой поверхности от гетерогенных каталитических процессов хорошо известна [1–3], однако их внутренняя структура и влияние на химический состав ударного слоя изучены очень мало.

При численном моделировании высокоскоростного течения многокомпонентного химически реагирующего газа около твердой поверхности необходимо задавать граничные условия на этой поверхности для диффузионной части задачи. Помимо чисто математической цели замыкания системы дифференциальных уравнений, эти условия должны описывать реальные процессы взаимодействия атомов и молекул газового потока с конкретным материалом покрытия обтекаемой поверхности. Существенное влияние термохимических процессов, как гомогенных, так и гетерогенных, на общую картину полетов основных типов современных летательных аппаратов, связанных с выходом в космос и возвращением на землю, широко известно и особо отмечается в книге [3]. Рассматриваемые граничные условия описывают скорость возникновения на обтекаемой поверхности всех газофазных компонент в результате протекающих на ней гетерогенных химических реакций. Для их формирования необходимо знать процессы, протекающие между компонентами газа и атомами, образующими кристаллическую структуру материала поверхности.

Полную систему гетерогенных химических реакций 1–10, 15, 18 (раздел 1.2), константы скоростей которых приведены в табл. 5 (раздел 1.4), по аналогии с реакциями в газовой фазе, можно записать в виде



Здесь  $N_{com}, N_s$  – число компонент в газовой фазе и адсорбирующихся на поверхности;  $N_{rw}$  – число поверхностных реакций;  $v'_{ij}, v''_{ij}, k_j^+, k_j^-$  – стехиометрические коэффициенты и константы скоростей прямых и обратных реакций;  $A_i$  ( $i = 1, \dots, N_{com}$ ) – символы газофазных компонент;  $A_i$  ( $i = N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s + 1$ ) – символы адсорбированных компонент, где на последнем месте находится символ свободных мест адсорбции. Число адсорбированных компонент может превышать число газофазных компонент, так как при адсорбции молекулы АВ химическую связь с атомами поверхности может образовывать как атом А, так и атом В. Положим, что константы скоростей гетерогенных реакций даны в таких размерностях, что скорости гетерогенных реакций, определенные по закону действующих поверхностей, выражают число частиц  $j$ -го вида образующихся на единице площади поверхности в единицу времени, т.е.

$$v_j = k_j^+ \prod_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} y_i^{v'_{ij}} - k_j^- \prod_{i=1}^{N_{com}+N_s+1} y_i^{v''_{ij}}, [v_j] = \frac{\text{particle}}{s \cdot \text{cm}^2}, j = 1, \dots, N_{rw}$$

Здесь  $v_j$  – скорость  $j$ -й реакции;  $y_i = x_i$  – числовая концентрация  $i$ -й газофазной компоненты;  $y_i = \theta_i$  – степени заполнения поверхности ( $i = N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s$ );  $y_i = \theta^*$  – доля свободных мест адсорбции ( $i = N_{com} + N_s + 1$ ). Тогда

$$\dot{w}_i = \sum_{j=1}^{N_{rw}} (v''_{ij} - v'_{ij}) \cdot v_j, [\dot{w}_i] = \frac{\text{particle}}{s \cdot \text{cm}^2}, i = 1, \dots, N_{com} + N_s + 1$$

есть скорость возникновения  $i$ -й компоненты в результате всех гетерогенных реакций, протекающих на поверхности. Предполагая квази-стационарность гетерогенных процессов, положим

$$\dot{w}_i = 0, i = N_{com} + 1, \dots, N_{com} + N_s + 1$$

Из этих условий можно найти степени заполнения поверхности и использовать их для определения скоростей возникновения газофазных компонент  $\dot{w}_i$  ( $i = 1, \dots, N_{com}$ ) в результате протекания гетерогенных реакций. Соответственно, граничные условия для диффузионной подсистемы полной системы уравнений движения будут

$$J_{wi} = -\dot{w}_i, i = 1, \dots, N_{com},$$

где  $J_{wi}$  – диффузионный поток  $i$ -й газофазной компоненты на поверхности.

Отметим еще раз, что приведенными граничными условиями можно пользоваться только при известных константах скоростей системы гетерогенных реакций, описывающей взаимодействие конкретной смеси газов с конкретным материалом теплозащитного покрытия.

Приведенная выше система каталитических реакций содержит только реакции, идущие без изменения мультиплетности системы реагентов, что существенно облегчило их квантово-механическое моделирование. Похожая, но сильно сокращенная, система реакций для материала SiC, была рассмотрена в [43, 44]. Когда информация о константах скоростей гетерогенных реакций недоступна, но требуется решить задачу высокоскоростного обтекания многокомпонентным химически реагирующим газом твердого тела в какой-либо математической постановке, часто используют предельные варианты граничных условий на поверх-

ности для диффузионной части задачи – некаталитические и идеально каталитические граничные условия. Некаталитические граничные условия подразумевают отсутствие химического взаимодействия газофазных компонент с материалом поверхности, т.е.

$$J_{wi} = 0, i = 1, \dots, N_{com}$$

Под идеально-каталитическим режимом протекания гетерогенных каталитических реакций обычно имеют ввиду ситуацию, когда все падающие на поверхность атомы, рекомбинируют на ней. Однако, не во всех случаях этого определения достаточно для формирования граничных условий. Для иллюстрации рассмотрим пятикомпонентный воздух  $O, N, O_2, N_2, NO$ . Если все падающие на поверхность атомы кислорода и азота рекомбинируют на ней, то возникает вопрос, какие молекулы образуются на поверхности? Приведенное выше определение идеально-каталитической поверхности не позволяет разделить процессы рекомбинации атомов кислорода и азота с образованием молекул кислорода, азота и окиси азота и, следовательно, сформировать соответствующие граничные условия. Единственным выходом из этой ситуации является пренебрежением образованием на поверхности гетероядерных молекул. Тогда граничные условия на поверхности запишутся в виде

$$x_{wO} = 0, \quad x_{wN} = 0, \quad J_{wNO} = 0$$

Фактически, задаются идеально-каталитические условия для атомов кислорода и азота и некаталитические условия для молекулы окиси азота. Этот подход является общепринятым для моделирования идеально-каталитического режима протекания гетерогенных реакций с образованием гетероядерных молекул. При рекомбинации на поверхности только гомоядерных молекул подобная проблема с заданием граничных условий не возникает.

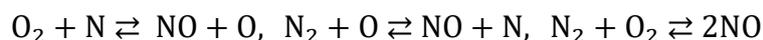
### 3.2. Постановка задачи обтекания сферы сверхзвуковым потоком воздуха

Для анализа влияния граничных условий на поверхности теплозащитного покрытия многоразовых космических аппаратов на физико-химические параметры течения необходимо решить задачу обтекания многокомпонентным химически реагирующим газом затупленного тела в какой-либо математической постановке. Рассматривается осесимметричное обтекание сферы радиусом  $r_s = 10.0$  см девятикомпонентным квази-нейтральным воздухом ( $O_2, N_2, NO, NO^+, O_2^+, N_2^+, O, N, E$ ) в рамках модели вязкого ударного слоя с учетом многокомпонентной диффузии. Постановка задачи приведена в работе [45]. Как отмечается в [9], уравнения вязкого ударного широко применяются для описания течений химически реагирующих газов. Численное решение проводится методом глобальных итераций по форме головной ударной волны и продольному градиенту давления, предложенным в работах [46, 47]. Используемая численная схема обеспечивает четвертый порядок точности по поперечной координате и второй порядок по продольной координате вдоль поверхности обтекаемого тела. Система гомогенных химических реакций, взятая из работы [48], включает в себя следующие реакции.

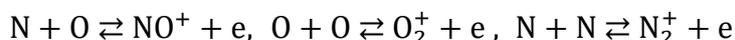
Диссоциация/рекомбинация:



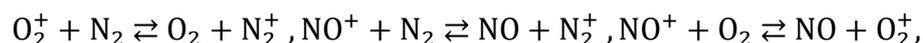
Обменные:

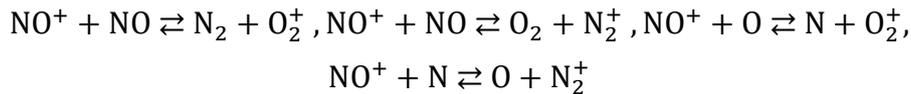


Ассоциативная ионизация/диссоциативное тушение:



Перезарядка:





Механизм образования окиси азота в рассматриваемой системе реакций соответствует механизму Зельдовича [49].

Схема течения около сферы приведена на рис. 19. Параметры набегающего потока

$$\rho_\infty = 1.77 \times 10^{-7} \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, V_\infty = 7.5 \frac{\text{км}}{\text{с}}, T_\infty = 235^\circ\text{К}, c_{\text{O}_2\infty} = 0.231, c_{\text{N}_2\infty} = 0.769$$

соответствуют следующим условиям полета в земной атмосфере

$$H = 62.27 \text{ км}, M = 24.613, \text{Re} = 11182,$$

где  $\rho_\infty, V_\infty, T_\infty$  – плотность, скорость и температура набегающего потока;  $c_{\text{O}_2\infty}, c_{\text{N}_2\infty}$  – концентрации молекул кислорода и азота в набегающем потоке;  $H, M, \text{Re}$  – высота полета в земной атмосфере, числа Маха и Рейнольдса соответственно. Расчет проводился в интервале по углу  $\alpha$  от 0 до 90 градусов, а сетка содержала 61 узел по координате  $x$  вдоль поверхности сферы (равномерный шаг сетки, равный 1.5 градусам) и 100 узлов по нормальной к поверхности координате  $y$  от поверхности сферы до ударной волны.

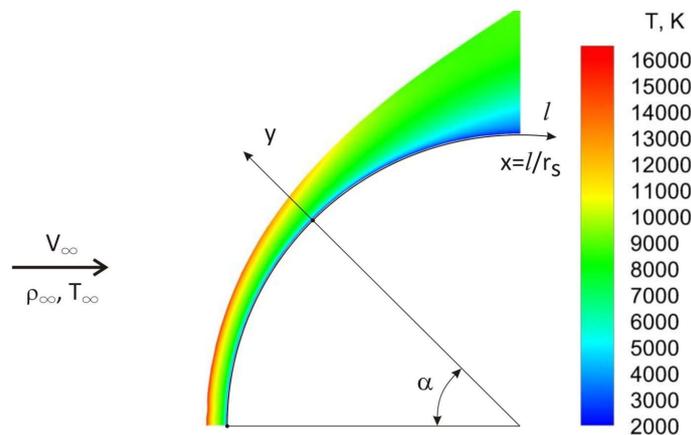


Рис. 19. Схема обтекания сферы с выделенной ударной волной. Показано распределение температуры в ударном слое при высокоскоростном обтекании сферы (расчет, наша модель)

С целью повышения точности расчета около каталитической поверхности реализовывалось сгущение узлов сетки около поверхности соответствовало уменьшению размера шага на два порядка по сравнению с шагами вне пристеночной области ударного слоя. В качестве граничных условий на обтекаемой поверхности для ионизированных компонентов используется предположение, что на поверхности происходит их полная рекомбинация  $J_{wi} = 0$  ( $i = \text{NO}^+, \text{O}_2^+, \text{N}_2^+$ ). Для уравнения энергии на поверхности выставлялось граничное условие  $T = T_w$ . В проведенных расчетах температура поверхности  $T_w$  задавалась в диапазоне от 800 К до 2000 К.

### 3.3. Тепловой поток к поверхности, концентрации адсорбированных частиц и скорости возникновения газозных молекул на поверхности

На рис. 20 приведены рассчитанные конвективные тепловые потоки к поверхности в точке торможения и в миделевом сечении в зависимости от температуры поверхности  $T_w$ . Тепловой поток к поверхности для идеально каталитических граничных условий превосходит в два и более раз соответствующую величину для некаталитических граничных условий в обоих случаях.

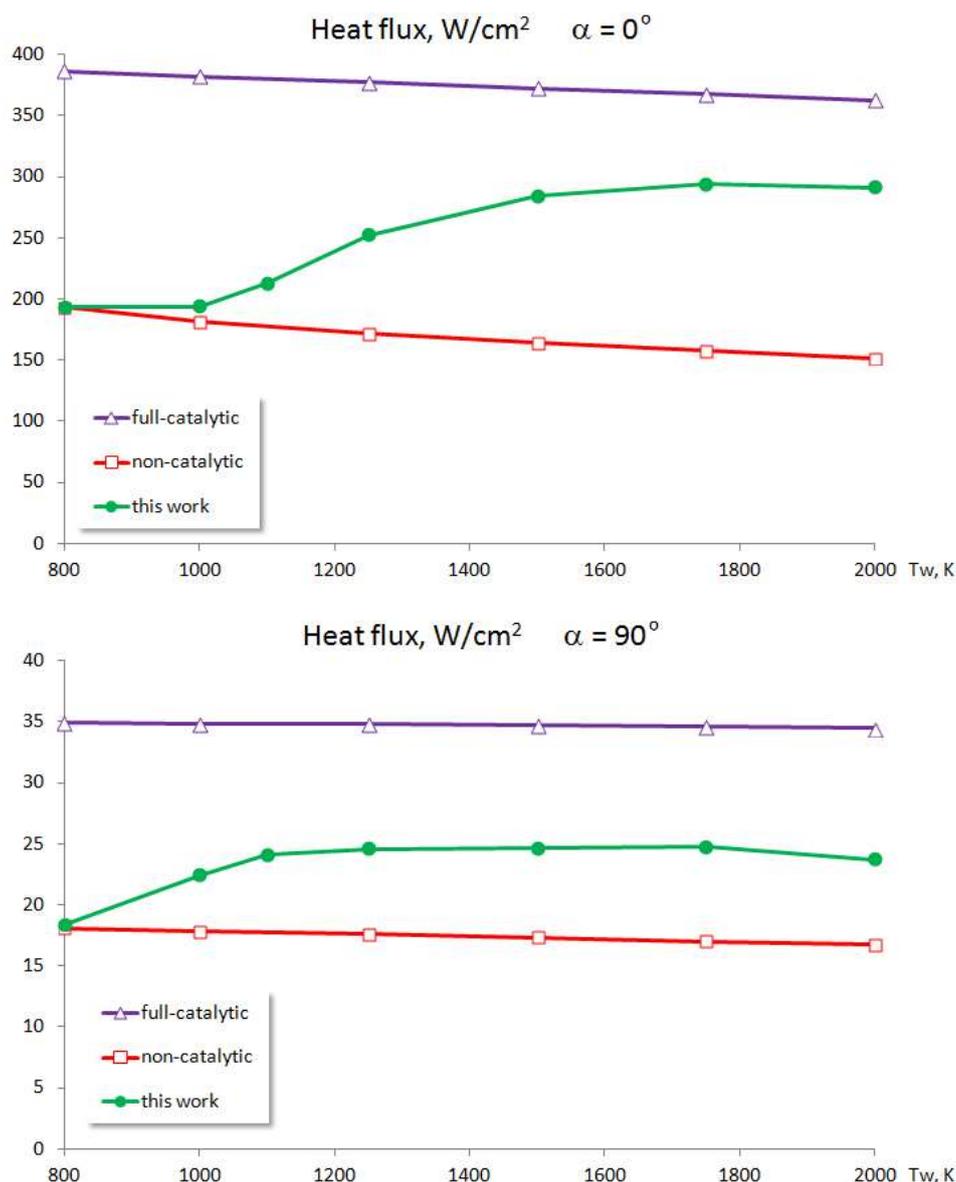


Рис. 20. Конвективный тепловой поток к поверхности в точке торможения ( $\alpha = 0^\circ$ ) и в миделевом сечении ( $\alpha = 90^\circ$ ) в зависимости от температур поверхности

Результаты по тепловому потоку для рассматриваемой модели катализа лежат в диапазоне, ограниченном двумя вышеуказанными предельными случаями граничных условий. При низкой температуре 800 К гетерогенные каталитические процессы практически не идут и тепловой поток совпадает с величинами, отвечающим некаталитическим граничным условиям. Повышение температуры ( $> 1000$  К в точке торможения,  $> 800$  К в миделе) активирует поверхностные химические реакции, что определяет рост теплового потока к обтекаемой поверхности. В точке торможения ( $\alpha = 0^\circ$ ) тепловой поток растет и выходит на константу при температуре поверхности  $\approx 1800$  К. В точке миделя ( $\alpha = 90^\circ$ ) величина теплового потока к обтекаемой поверхности выходит на постоянное значение уже при температуре  $\approx 1100$  К. Отметим, что разность тепловых потоков для идеально каталитических и некаталитических граничных условий практически не зависит от температуры поверхности для рассматриваемых параметров задачи обтекания.

Рисунок 21 показывает распределение свободных мест адсорбции и степеней заполнения поверхности в точке торможения для различных температур поверхности. Для низких температур поверхности ( $< 1000$  К) более 90 % центров адсорбции занимают молекулы

кислорода, однако, их степень заполнения монотонно убывает почти до нулевых значений при возрастании температуры до 2000 К. При этом существенно возрастает степень заполнения поверхности атомами кислорода, которые не адсорбируются при низких температурах, а при высоких температурах занимают 40 % поверхностных центров адсорбции. Остальные компоненты практически не адсорбируются при низких и высоких температурах поверхности, а в среднем диапазоне температур (1000÷1500 К) их степени заполнения не превышают 7 % (степень заполнения поверхности атомами азота при 1250 К). Отметим, что при повышении температуры от 1000 К начинается интенсивная очистка поверхности за счет резкого уменьшения степени заполнения поверхности молекулами кислорода несмотря на рост значений степеней заполнения поверхности атомами кислорода.

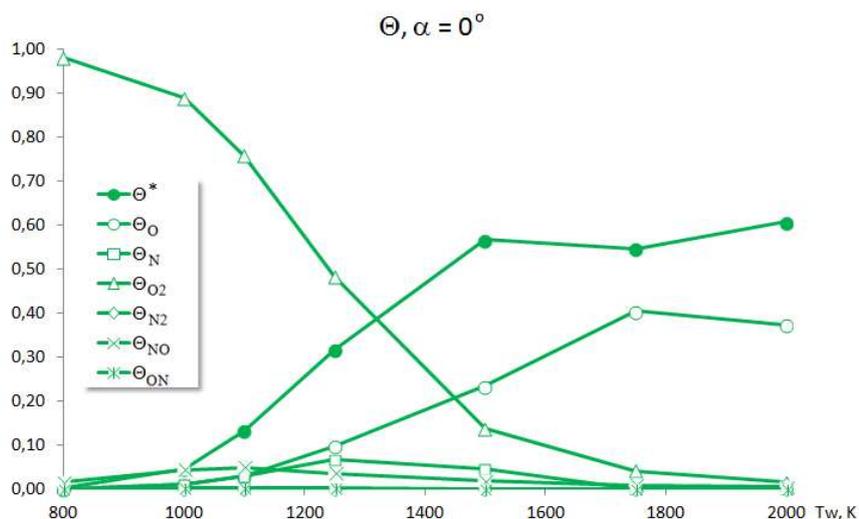


Рис. 21. Степени заполнения поверхности в точке торможения в зависимости от температуры поверхности

Рисунок 22 иллюстрирует распределение числа свободных мест адсорбции и степеней заполнения поверхности всеми рассматриваемыми компонентами вдоль поверхности сферы для различных температур поверхности. Степени заполнения поверхности молекулами O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO монотонно уменьшаются, а число свободных мест адсорбции монотонно увеличивается по обводу обтекаемого тела для всех температур. Однако, для степеней заполнения поверхности атомами кислорода и азота такого единообразия не наблюдается: эти величины возрастают вдоль обвода обтекаемой поверхности в нижнем диапазоне температур (< 1500 К) и убывают в верхнем диапазоне температур (> 1500 К).

Применение в численных расчетах граничных условий, основанных на полной системе гетерогенных каталитических реакций, позволяет получить достоверные данные о молярных скоростях возникновения рекомбинированных на поверхности молекул различных видов и вкладов в их величину процессов ударной и ассоциативной рекомбинации, а также провести их сравнительный анализ. На рис. 23 представлены молярные скорости возникновения образующихся на поверхности молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO в точке торможения как функции от температуры поверхности. Во всем диапазоне температур основной вклад в процесс образования на поверхности молекул вносит гетерогенная рекомбинация окиси азота NO. При низких температурах < 1250 К скорость образования молекул азота N<sub>2</sub> превосходит скорость образования молекул кислорода O<sub>2</sub>. При повышении температуры скорость образования N<sub>2</sub> начинает уменьшаться и к 2000 К достигает практически нулевых значений. Одновременно, скорость образования O<sub>2</sub> растет во всем диапазоне температур и составляет 40% от скорости образования NO при 2000 К. Можно сделать вывод о необходимости учета образования окиси азота при постановке граничных условий в задачах обтекания для теплонапряженных точек планирующих траекторий входа в воздушную атмосферу.

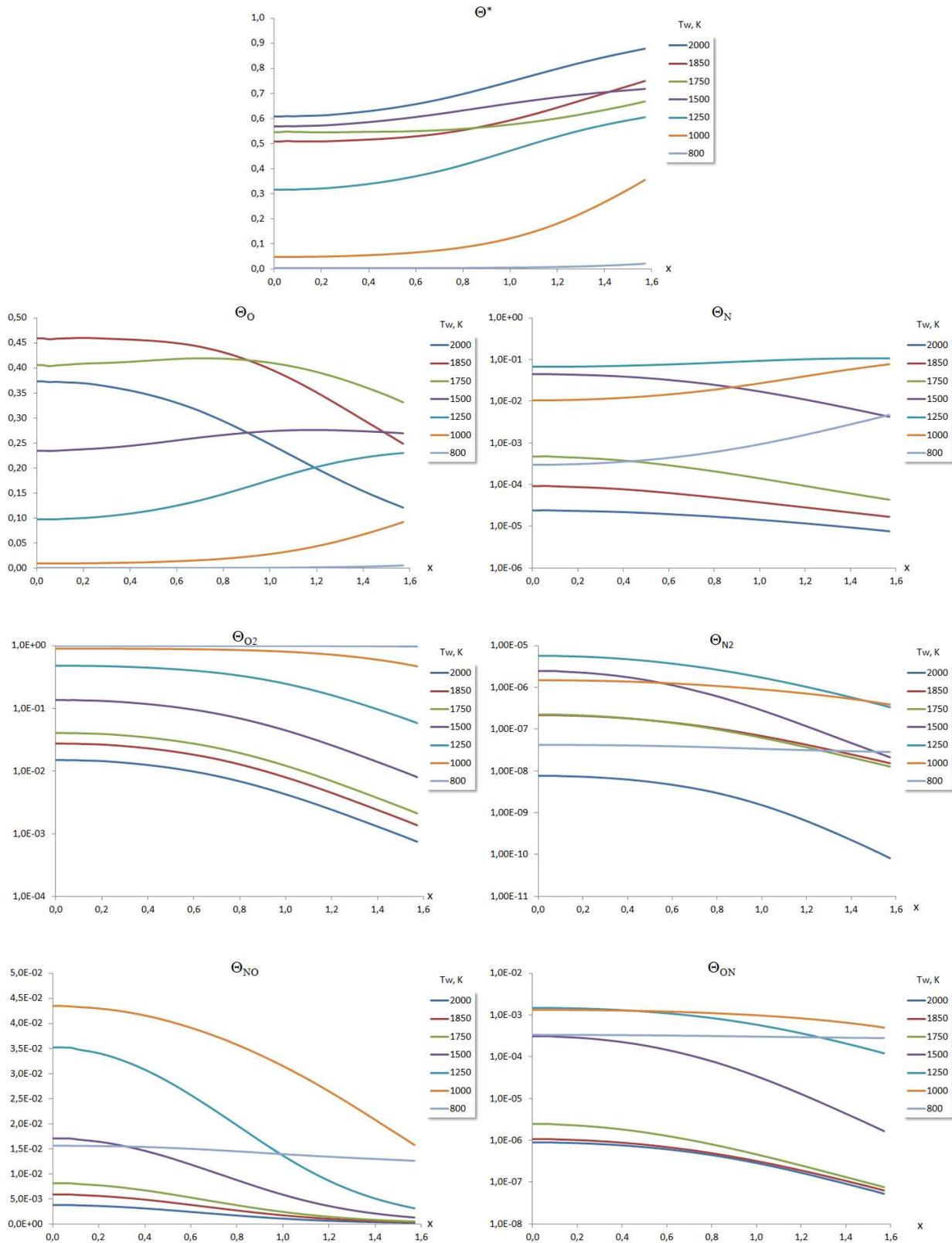


Рис. 22. Распределение доли свободных мест адсорбции  $\theta^*$  и степеней заполнения  $\theta_i$  ( $i = O, N, O_2, N_2, NO, ON$ ) вдоль поверхности для различных температур поверхности

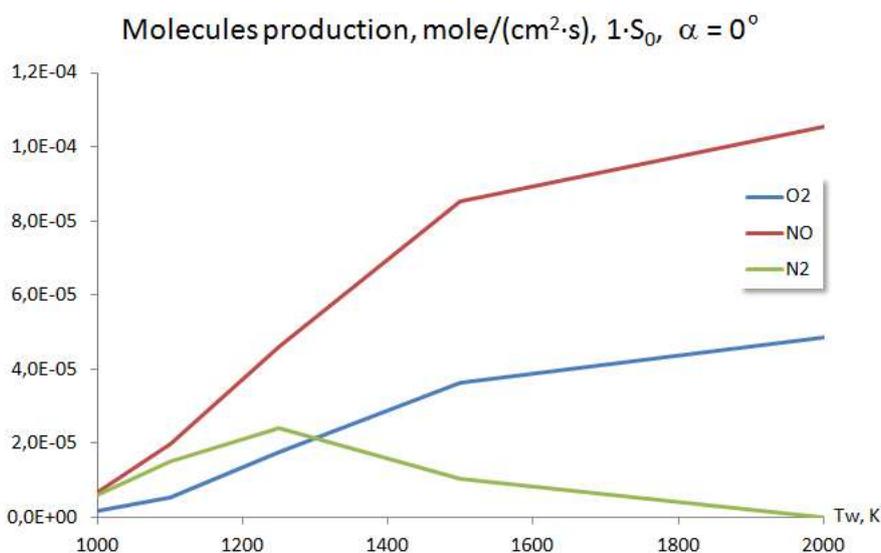


Рис. 23. Скорость возникновения молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  на поверхности в результате гетерогенных каталитических в зависимости от температуры поверхности

Используемые в расчетах граничные условия основаны на модели гетерогенного катализа, включающей оба известных в настоящее время механизма поверхностной рекомбинации – ударный (механизм Или – Ридила) и ассоциативный (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда). В работе (наша) на основе квантово-механических расчетов и теории переходного состояния получены константы скоростей прямых и обратных реакций. Поэтому проведенные расчеты течения в ударном слое позволяют дать оценку вкладов отдельных механизмов рекомбинации в полную скорость образования молекул на обтекаемой поверхности. Рисунки 24 и 25 показывают вклады ударного и ассоциативного механизмов рекомбинации в полную скорость возникновения молекул  $O_2$ ,  $NO$  вдоль обтекаемой поверхности для температур поверхности 1000, 1500, 1850 и 2000 К. При низкой температуре образование молекул кислорода  $O_2$  по ассоциативному механизму практически не идет на всей поверхности от точки торможения до миделя. В диапазоне высоких температур 1500 ÷ 2000 К реакция Ленгмюра – Хиншельвуда идет в обратную сторону существенно, до 50% для температуры 1850 К, уменьшая суммарную скорость образования  $O_2$  на поверхности по механизму Или – Ридила. Реакция Ленгмюра – Хиншельвуда дает положительный вклад в образование  $O_2$  только при температуре 2000 К в окрестности миделевого сечения, при этом превосходя скорость ударного механизма. Структура образования молекул окиси азота  $NO$  на обтекаемой поверхности дана на рис. 25. Как и в случае молекул кислорода, при низкой температуре (1000 К) ассоциативная рекомбинация  $NO$  не протекает на всей поверхности. Повышению температуры поверхности активирует механизм Ленгмюра – Хиншельвуда, работа которого начинает давать значительный положительный вклад в полную скорость рекомбинации  $NO$  вплоть до 30 % на 2000 К, при которой его эффективность в области миделя даже превосходит эффективность ударного механизма.

Необходимо обратить внимание на следующий важный момент. Рекомбинация по механизму Или – Ридила с образованием гетероядерных молекул может протекать двумя способами, зависящими от сорта атома, который адсорбирован на поверхности. Например, для молекулы  $NO$  возможны два варианта ударной рекомбинации – когда адсорбированный на поверхности атом кислорода взаимодействует с газофазным атомом азота и наоборот. На рис. 25 показаны вклады этих процессов в суммарное производство молекул  $NO$  на поверхности. Основную роль в образовании молекул  $NO$  для всех рассмотренных значений температуры поверхности дает рекомбинация по такому варианту ударного механизма, при котором атом азота из газовой фазы взаимодействует с адсорбированным атомом кислорода.

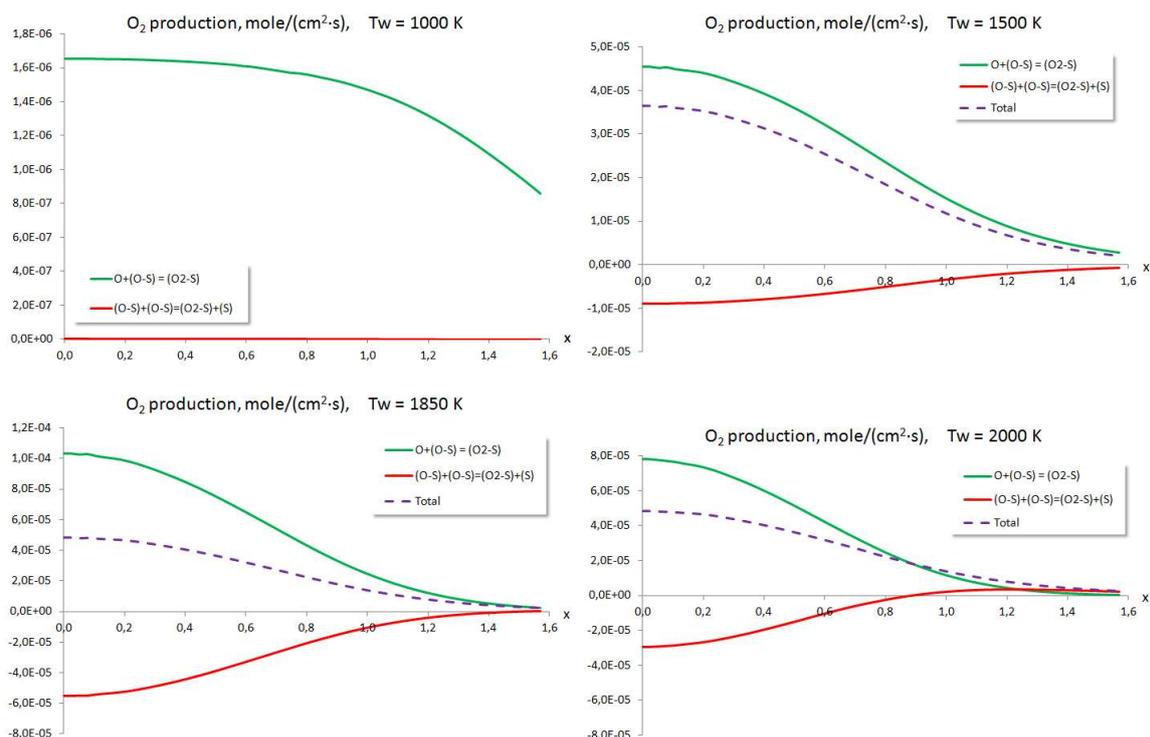


Рис. 24. Вклады ударного и ассоциативного механизмов рекомбинации в полную скорость возникновения молекул O<sub>2</sub> на каталитической поверхности для температур поверхности 1000, 1500, 1850 и 2000 K

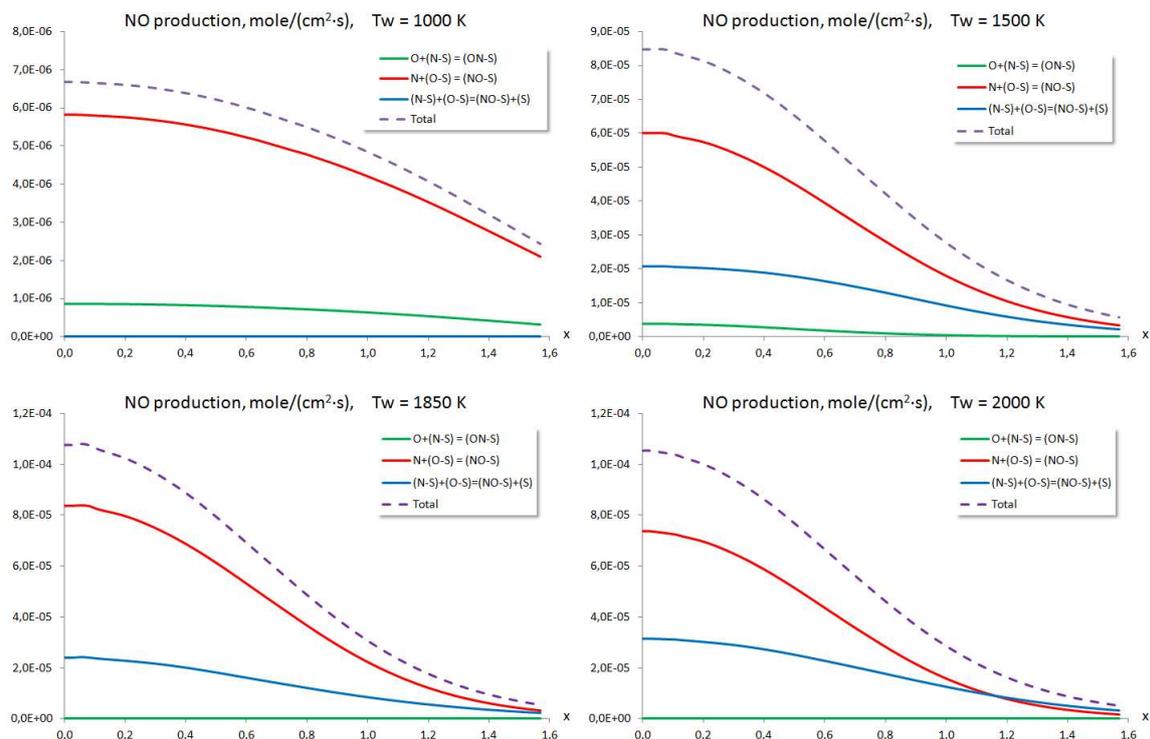


Рис. 25. Вклады ударного и ассоциативного механизмов рекомбинации в полную скорость возникновения молекул NO на каталитической поверхности для температур поверхности 1000, 1500, 1850 и 2000 K

Другой вариант ударного механизма (атом кислорода из газовой фазы взаимодействует с адсорбированным атомом азота) при высоких температурах не вносит заметный вклад в процесс рекомбинации молекул NO, а при низких температурах его вклад не превышает 15 % вдоль всей поверхности.

В используемой модели гетерогенного катализа рекомбинация молекул азота  $N_2$  происходит только по механизму Или – Ридила. На рис. 26 приведена молярная скорость образования  $N_2$  вдоль поверхности в диапазоне температур  $1000 \div 2000$  К. Отметим, что при высоких температурах ( $\geq 1750$  К) рекомбинация молекул  $N_2$  фактически не происходит.

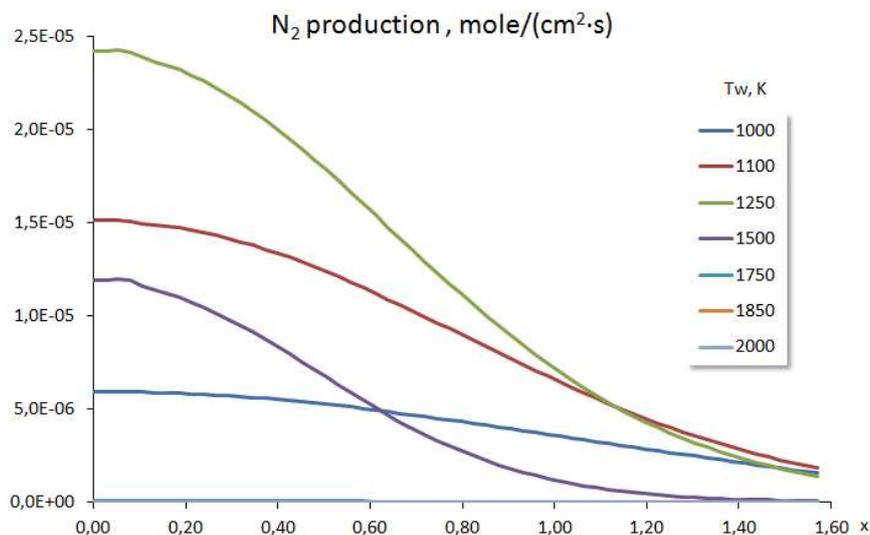


Рис. 26. Скорость возникновения молекул  $N_2$  на каталитической поверхности для температур поверхности  $1000 \div 2000$  К

### 3.4. Химический состав и структура ударного слоя для идеально каталитической, некаталитической поверхности и детальной модели катализа

При выборе граничных условий при численном моделировании высокоскоростного обтекания затупленных тел диссоциированным газом требуется понимать в какой степени предельные случаи граничных условий, некаталитические и идеально каталитические, могут описать зависящие от реальных процессов на материале поверхности макропараметры задачи, в частности, концентрации компонент в пристеночной области ударного слоя. Распределение полученных в расчетах параметров с использованием некаталитических, идеально каталитических граничных условий и модели гетерогенного катализа авторов поперек ударного слоя в точке торможения для температуры поверхности  $1250$  К, отвечающей максимуму скорости образования молекул азота в гетерогенных реакциях, и максимальной температуры поверхности  $2000$  К приведены на рис. 27 и рис. 28. Вертикальные пунктирные линии на графиках ограничивает наблюдаемую область влияния перечисленных выше граничных условий на обтекаемой поверхности на соответствующий параметр. Концентрации атомов и молекул кислорода поперек ударного слоя, полученные для нашей модели катализа, близки к соответствующим концентрациям отвечающим некаталитическим граничным условиям, наибольшее отклонение от которых, составляющее  $30\%$ , показывает концентрация атомов кислорода при  $T_w = 2000$  К.

Концентрации атомов и молекул азота при  $T_w = 1250$  К занимают среднее положение между результатами для некаталитических и идеально каталитических граничных условий. Однако для  $T_w = 2000$  К профили концентраций  $N$  и  $N_2$  с достаточной точностью повторяют распределения аналогичных параметров соответствующим идеально каталитическим граничным условиям. Заметим, что концентрации  $N_2$  на поверхности, полученные по нашей модели катализа и идеально каталитическим условиям, совпадают. Однако, как было показано выше (см. рис. 23), при  $T_w = 2000$  К скорость образования молекул азота на поверхности практически равна нулю. Поэтому, было бы ошибкой считать, что при идеально каталитических граничных условиях все падающие на поверхность атомы азота рекомбинируют на ней, поскольку в действительности атомы азота в газовой фазе не достигают поверхности, а полностью рекомбинируют еще в газовой фазе.

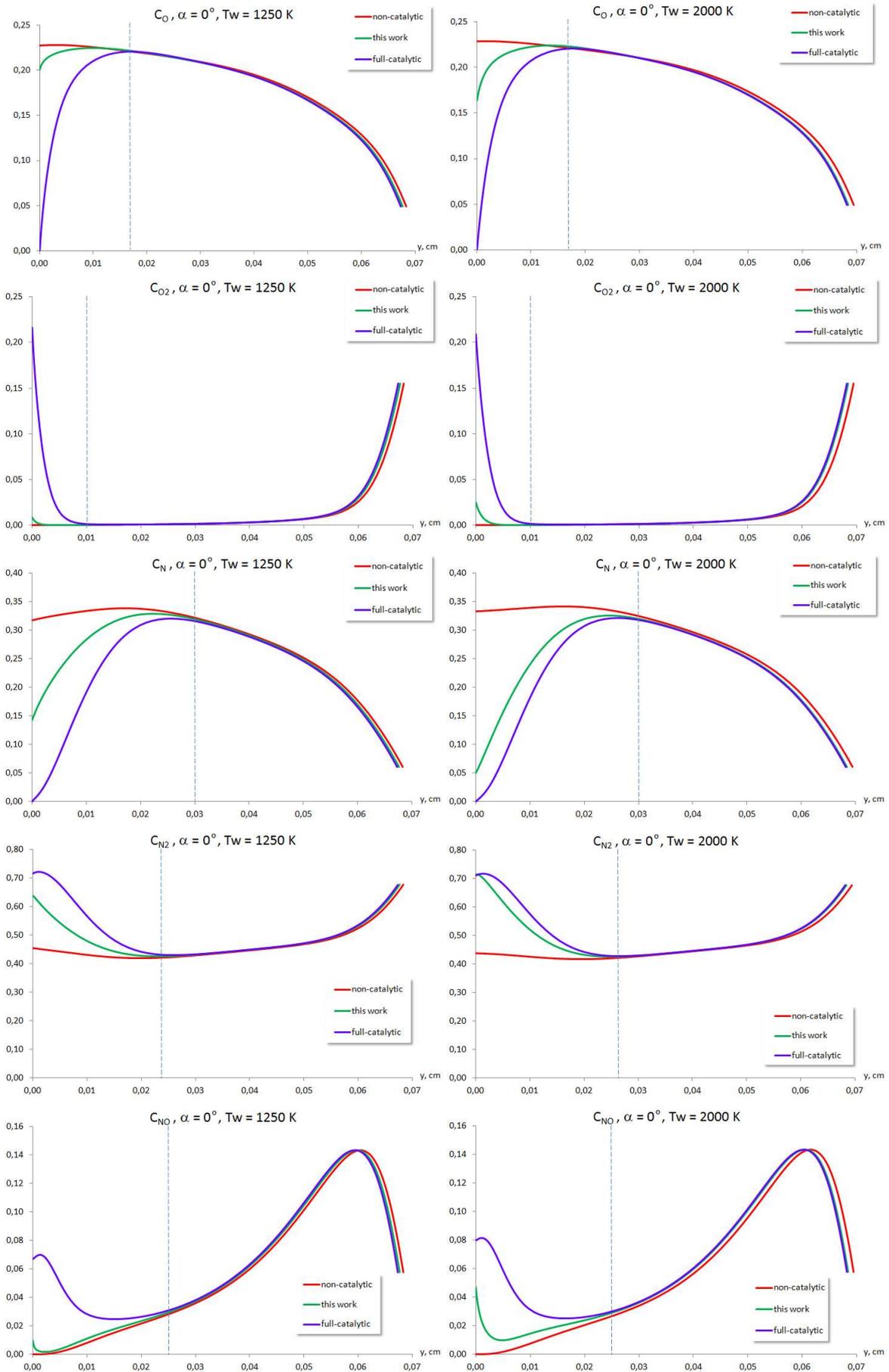


Рис. 27. Распределение концентраций O, O<sub>2</sub>, N, N<sub>2</sub>, NO поперек ударного слоя в точке торможения для температуры поверхности 1250 К и 2000 К

Для рекомбинации атомов кислорода на поверхности картина совершенно другая. При  $T_w = 1250$  К скорости образования молекул  $O_2$  и  $N_2$  очень близки по величине, а увеличение температуры поверхности до 2000 К вызывает рост скорости образования молекул кислорода более чем в два раза и уменьшение практически до нуля скорости образования молекул азота (см. рис. 23). В то же время газофазные концентрации молекул  $O_2$  около поверхности остаются малыми для обеих температур и очень далеки от величин, отвечающим идеально каталитическим граничным условиям в отличие от газофазных концентраций молекул азота. Интересно сравнить газофазные концентрации окиси азота NO около поверхности для трех рассматриваемых вариантов граничных условия на каталитической поверхности, так как и в некаталитических, и в идеально каталитических граничных условия используется одинаковое соотношение  $J_{wNO} = 0$ .

Профили концентрации NO поперек ударного слоя повторяют профили концентраций NO при некаталитических граничных условиях для обеих температур за исключение тонкого пристеночного слоя, в котором при приближении к поверхности концентрации NO начинают резко расти. На поверхности при  $T_w = 1250$  К концентрация NO становится равной концентрации  $O_2$ , а при  $T_w = 2000$  К в два раза превосходит соответствующую концентрацию молекул кислорода. Для идеально каталитических условий приближение к поверхности существенно увеличивает концентрацию окиси азота, которая на поверхности превосходит значение, отвечающее нашей модели, в семь раз и в два раза соответственно при  $T_w = 1250$  К и  $T_w = 2000$  К. Но при идеально каталитических граничных условиях скорость возникновения NO на поверхности равна нулю, а в нашей модели катализа при рассматриваемых условиях она является максимальной среди поверхностных скоростей образования всех молекул ( $O_2, N_2, NO$ ). Сложившееся, на первый взгляд, противоречие объясняется следующим образом. Рассмотрим случай  $T_w = 2000$  К. Когда используются идеально каталитические граничные условия при движении вдоль линии растекания ( $\alpha = 0^\circ$ ) от ударной волны к поверхности сферы в точке  $y = 0.02$  начинается образование молекул азота, а в точке  $y = 0.01$  добавляется интенсивная рекомбинация атомов кислорода (см. рис. 27). Появление в потоке молекул  $O_2, N_2$  активирует бимолекулярные обменные реакции образования окиси азота. Основной вклад в образование NO вносит реакция  $O_2 + N \rightleftharpoons NO + O$ , которая протекает в прямом направлении практически безбарьерно. Это приводит к резкому уменьшению концентрации атомов N и увеличению концентрации молекул NO для  $y < 0.01$ . Прекращение образования молекул NO и появление локального максимума в профиле их концентрации вблизи поверхности определяет использование в идеально каталитических граничных условиях соотношения  $J_{wNO} = 0$  и полная рекомбинация атомов кислорода и азота на поверхности. Когда в качестве граничных условий используется наша модель гетерогенного катализа, то на поверхности сферы остается 16 % атомов кислорода и 5 % атомов азота, а концентрации молекул  $N_2$  для обеих моделей граничных условий совпадают, что и объясняет существенное повышение содержания молекул NO на обтекаемой поверхности в случае идеально каталитических граничных условий. Проведенный анализ показывает невозможность описать реальное взаимодействие многокомпонентного газа с каталитической поверхностью при образовании гомоядерных и гетероядерных молекул без использования полной кинетической системы поверхностных реакций содержащей константы скоростей прямых и обратных элементарных стадий.

Рисунок 28 показывает распределение поперек ударного слоя в точке торможения плотности и температуры, полученных в расчетах с использованием некаталитических, идеально каталитических граничных условий и модели гетерогенного катализа авторов. Различия в профилях плотности для всех условий наблюдаются только в узком пристеночном слое, составляющим около 3 % от толщины ударного слоя. Плотность на поверхности, полученная при расчете с идеально каталитическими условиями, на 50 % превосходит плотность для некаталитических граничных условий как для  $T_w = 1250$  К, так и  $T_w = 2000$  К, поскольку при идеально каталитических условиях газовая смесь около поверхности содержит только

молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ , при некаталитических условиях смесь состоит из 45 % молекул азота (молекул  $O_2$ ,  $NO$  нет). Полученный профиль плотности для нашей модели гетерогенного катализа располагается между указанными выше двумя профилями, причем при повышении температуры поверхности до 2000 К приближается к идеально каталитическим значениям.

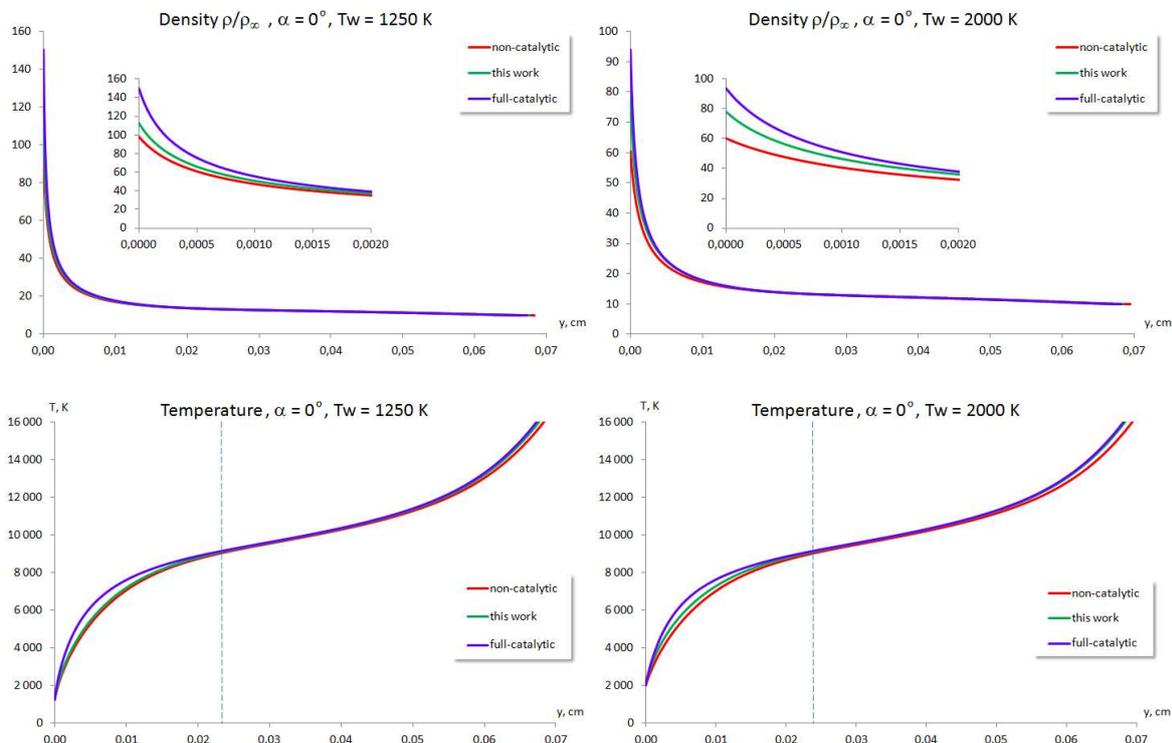


Рис. 28. Распределение безразмерной плотности  $\rho/\rho_\infty$  и температуры поперек ударного слоя в точке торможения для температуры поверхности 1250 К и 2000 К

Профили температуры ведут себя аналогично профилям давления. Однако область влияния граничных условий составляет 30 % от толщины ударного слоя, а максимальное различие в значениях температуры может достигать 1000 К. Отметим, что распределение давления в ударном слое практически, с большой степенью точности, не зависит от используемых в расчете граничных условий для диффузионной части задачи, и поэтому в представленной работе не приводится.

### 3.5. Зависимость характеристик течения, полученных при решении задачи обтекания, от плотности мест адсорбции

Приведенные выше результаты расчетов обтекания сферы при использовании граничных условий для диффузионной части задачи, основанных на модели гетерогенного катализа авторов, были получены для значения плотности центров адсорбции  $s_0 = 4.1 \times 10^{14} \frac{\text{частица}}{\text{см}^2}$ , отвечающему плоскости сечения (111) идеального кристалла  $\beta$ -кристобалита. Реальная поверхность теплозащитного покрытия является наноструктурированной и ее эффективная площадь может в разы превосходить соответствующую идеальную величину, а так же всегда содержит участки различных плоскостей сечения идеального кристалла. Для построения модели реальной поверхности необходимо проводить очень масштабные и дорогие исследования каждого участка теплозащитного материала, что не представляется выполнимой задачей на современном этапе развития технологий. Изменение параметра  $s_0$  дает возможность описать фактическую геометрическую форму поверхности исследуемого материала и достичь согласования результатов численного моделирования с доступными экспериментальными данными. Если положить  $s_0 = 0$  в используемой модели гетерогенного катализа, то получим

в точности некаталитические граничные условия. В то же время, получить идеально каталитические граничные условия устремляя в бесконечность  $s_0 \rightarrow \infty$  невозможно, так как теряется физический смысл адсорбции, в частности, нельзя определить поверхностные концентрации частиц. Однако, увеличение плотности центров адсорбции в “разумных пределах”, позволяет учитывать поверхностные структурные особенности конкретного материала.

Для оценки степени влияния плотности центров адсорбции на характер протекания гетерогенных реакций были проведены последовательные расчеты обтекания сферы для  $\varepsilon s_0$  ( $\varepsilon = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40$ ). На рис. 29 показан тепловой поток в точке торможения в зависимости от заданной температуры поверхности. При  $T_w = 800^\circ\text{K}$  тепловой поток во всем рассмотренном диапазоне плотности центров адсорбции практически совпадает с тепловым потоком, отвечающим некаталитическим граничным условиям. С увеличением плотности центров адсорбции тепловой поток возрастает на отрезке  $1000^\circ\text{K} \leq T_w \leq 2000^\circ\text{K}$  приближаясь к идеально каталитическим значениям.

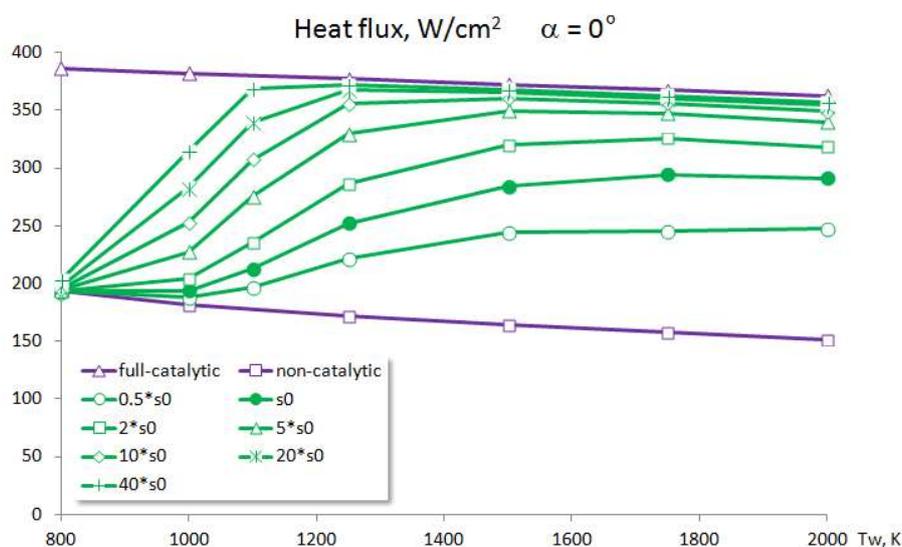


Рис. 29. Зависимость теплового потока к поверхности в точке торможения от температуры поверхности для различных величин плотности центров адсорбции  $\varepsilon s_0$  ( $\varepsilon = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40$ )

Рисунок 30 иллюстрирует распределение доли свободных мест адсорбции и степени заполнения поверхности в точке торможения в зависимости от плотности центров адсорбции и температуры поверхности. При низких температурах поверхности (800, 1000 K) для всех значений параметра  $\varepsilon$  места адсорбции практически полностью заняты молекулами кислорода  $\text{O}_2$  с небольшой, от 1 % до 5 %, долей молекул окиси азота  $\text{NO}$ , адсорбированными на поверхности атомом кислорода. Повышение до 2000 K вызывает резкое очищение поверхности до минимального значения 55 % при  $\varepsilon = 2$  и максимального значения 85 % при  $\varepsilon = 40$ , при этом на поверхности в адсорбированном состоянии остаются в основном атомы кислорода  $\text{O}$ . Степени заполнения поверхности остальными компонентами  $\text{N}, \text{N}_2, \text{ON}$  имеют одинаковый характер распределения для всех значений параметров  $\varepsilon$  и  $T_w$ , практически равняясь нулю при низких и высоких температурах поверхности и имея некоторый максимум в среднем диапазоне температур, наибольший из которых 9 % имеет степень заполнения поверхности атомами азота  $\text{N}$  при  $\varepsilon = 0.5$  и  $T_w = 1500$  K.

Отметим, что зависимость от параметра  $\varepsilon$  доли свободных мест и степени заполнения поверхности атомами и молекулами кислорода при фиксированной температуре поверхности очень разнообразна. Например, при  $T_w = 1500$  K величина  $\theta^*$  монотонно убывает с ростом параметра  $\varepsilon$  от 0.6 до 0.1, а при  $T_w = 2000$  K доля свободных мест для  $\varepsilon = 0.5$  и  $\varepsilon = 40$  приблизительно равна 0.8 и имеет минимум 0.55 для  $\varepsilon = 2$ .

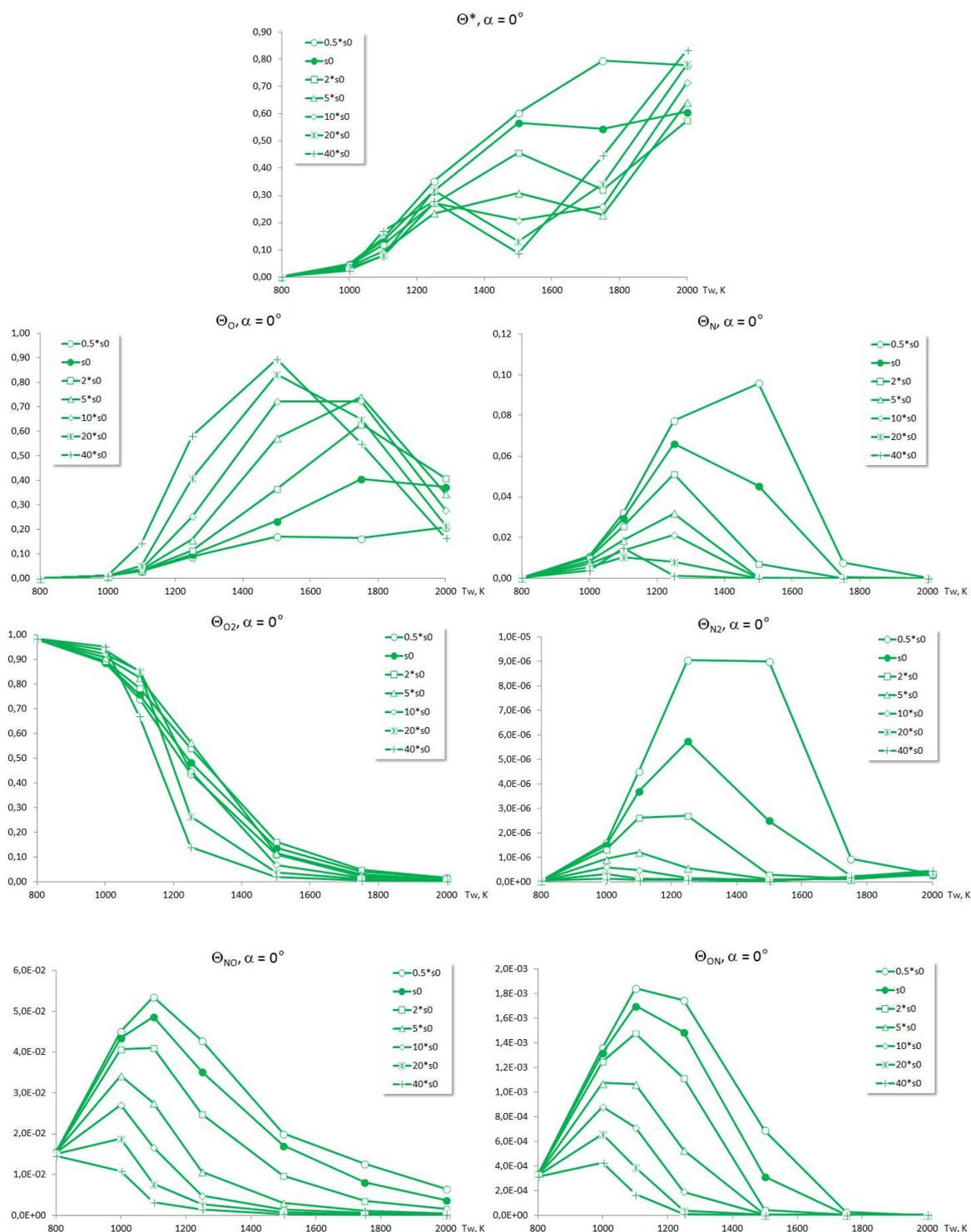


Рис. 30. Доля свободных центров адсорбции  $\theta^*$  и степени заполнения поверхности  $\theta_i$  ( $i = O, N, O_2, N_2, NO, ON$ ) в точке торможения при температуре поверхности  $800 \div 2000$  К для различных величин плотности центров адсорбции  $\epsilon s_0$  ( $\epsilon = 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 40$ ).

Рисунок 31 показывает скорость возникновения на поверхности молекул  $O_2, N_2, NO$  в результате гетерогенных процессов в зависимости от плотности центров адсорбции для различных температур поверхности. При  $T_w = 1000^\circ\text{K}$  с увеличением параметра  $\epsilon$  от начального значения 0.5 начинается интенсивное образование молекул на поверхности. Скорость образования  $NO$  превосходит скорости образования остальных молекул во всем диапазоне изменения  $\epsilon$ , при этом скорость образования  $O_2$  растет линейно, превосходя скорость образования  $N_2$  при  $\epsilon = 15$  и достигая значение скорости образования  $NO$  при  $\epsilon = 40$ . Увеличение

температуры поверхности на 100 К существенно меняет профили скоростей образования молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$ .

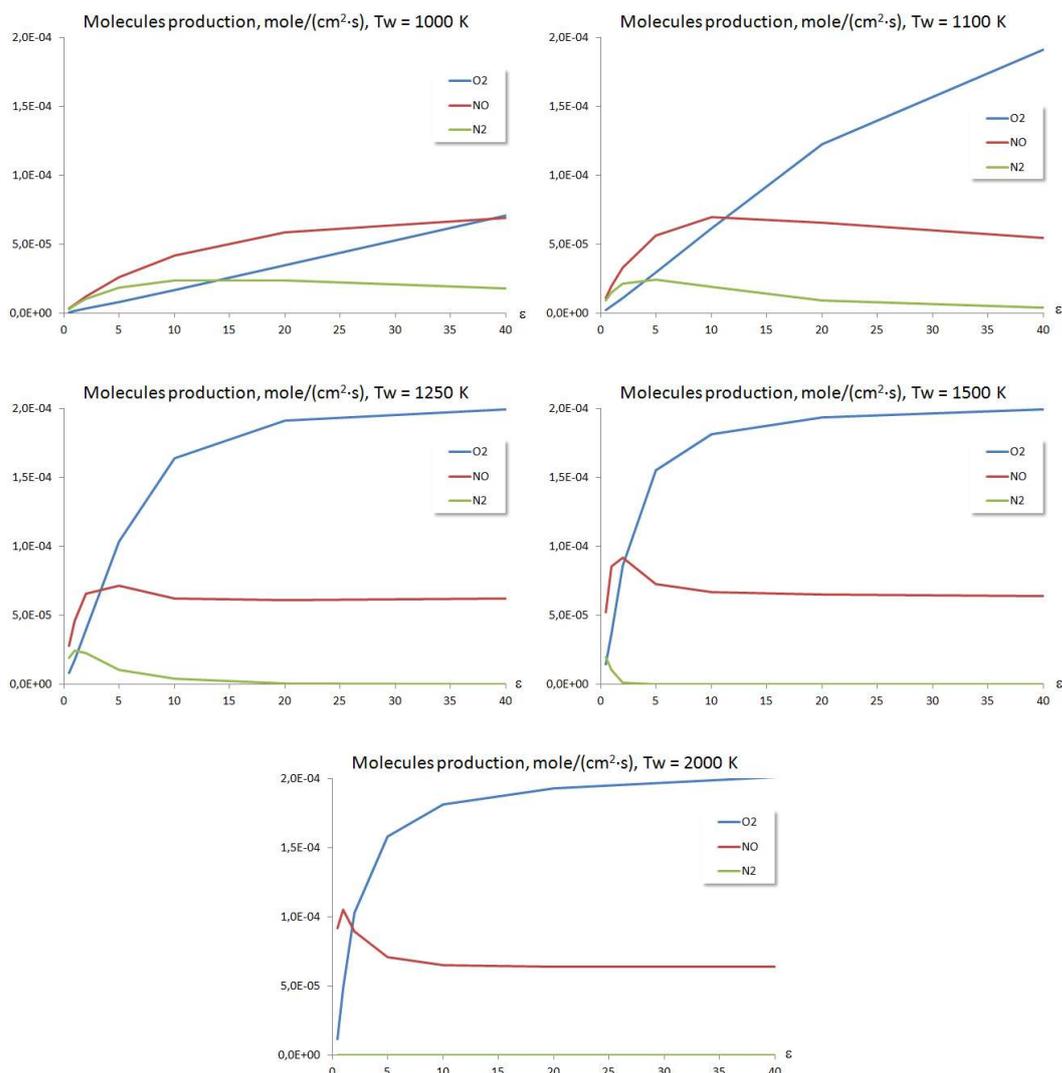


Рис. 31. Зависимость скорости возникновения молекул  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  на поверхности в результате гетерогенных каталитических реакций от плотности центров адсорбции  $\epsilon S_0$  для температуры поверхности 1000, 1100, 1250, 1500 и 2000 К

Скорость образования  $NO$  растет при увеличении  $\epsilon$  от 0.5 до 10, а потом начинает медленно уменьшаться. Скорость образования  $N_2$  при малых значениях превосходит скорость образования  $NO$ , сравнивается с ней при  $\epsilon = 5$  и далее начинает уменьшаться практически до нулевых значений при  $\epsilon = 40$ . Скорость образования  $O_2$  демонстрирует интенсивный рост во всем диапазоне параметра  $\epsilon$ , достигая максимальной величины при  $\epsilon = 40$ , которое совпадает с соответствующими величинами для более высоких температур поверхности 1250, 1500 и 2000 К. Профили скоростей образования молекул на поверхности для температур 1250, 1500 и 2000 К схожи между собой. При повышении температуры поверхности можно отметить смещение максимума скорости образования молекул  $NO$  в сторону малых значений  $\epsilon$  и фактическое прекращение рекомбинации молекул  $N_2$  на поверхности для 2000 К. Отметим, что при  $\epsilon = 40$  тепловой поток к поверхности в диапазоне температур поверхности 1250 ÷ 2000 К совпадает с тепловым потоком полученным при идеально каталитических граничных условиях (см. рис. 29). Но проводить сравнение полученных в расчетах по нашей модели гетерогенного катализа скоростей образования молекул на поверхности с идеально

каталитическими результатами не имеет смысла поскольку в идеально каталитических граничных условиях для гетероядерных молекул используются некаталитические условия. Поэтому далее проводится анализ химического состава газа поперек ударного слоя в точке торможения при  $T_w = 2000$  К для рассматриваемых граничных условий.

Профили массовых концентраций и плотности на линии растекания для значений  $\varepsilon = 1, 2, 10, 40$  и  $T_w = 2000$  К представлены на рис. 32.

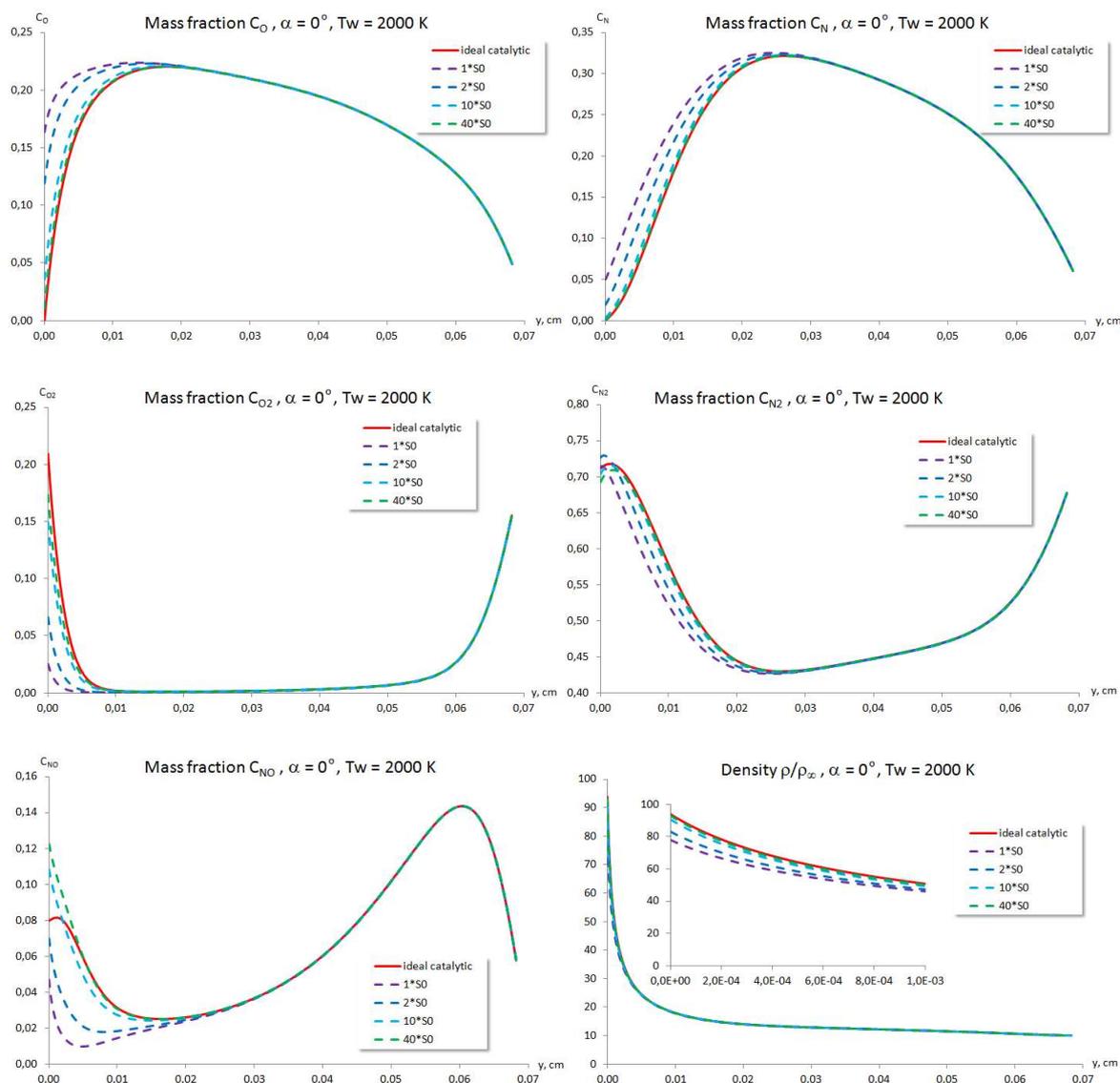


Рис. 32. Распределение концентраций O, O<sub>2</sub>, N, N<sub>2</sub>, NO и безразмерной плотности  $\rho/\rho_\infty$  поперек ударного слоя в точке торможения для различных величин плотности центров адсорбции  $\varepsilon s_0$  ( $\varepsilon = 1, 2, 10, 40$ ) при температуре поверхности 2000 К

Возрастание параметра  $\varepsilon$  монотонно приближает профили всех рассматриваемых параметров к соответствующим профилям, отвечающим идеально каталитическим условиям, во всем ударном слое (за исключением узкой области около поверхности для концентраций молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO). При  $\varepsilon = 40$  концентрации атомов O и N и плотность смеси точно совпадают со своими идеально каталитическими значениями, но концентрации молекул O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO имеют некоторые различия на поверхности. Концентрации O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> приблизительно на 3.5 % и 1.5 % меньше, а концентрация NO соответственно больше на 4.5 % своих идеально каталитических величин. Отметим, что при увеличении плотности центров адсорбции до значения  $40 \cdot s_0$  концентрации атомов на поверхности становятся равными нулю, т.е. происходит

полная рекомбинация O и N на поверхности, как и в случае идеально каталитических граничных условиях. Но полученный баланс концентраций рекомбинированных на поверхности молекул  $O_2$ ,  $N_2$ , NO определяется только используемой в расчете моделью гетерогенных химических реакций без каких-либо дополнительных предположений. Можно сделать вывод о возможности описывать весь диапазон режимов протекания гетерогенных каталитических реакций, от некаталитического до идеально каталитического, варьируя плотность поверхностных центров адсорбции.

Важным процессом в задачах обтекания твердых поверхностей химически реагирующей смесью газов является диффузионное разделение химических элементов. В качестве набегающего потока при численном моделировании рассматривался недиссоциированный, неионизованный воздух с концентрациями  $c_{O_2,\infty} = 0.231$ ,  $c_{N_2,\infty} = 0.769$ . На рис. 33 показано распределение концентрации элемента кислорода на линии торможения при  $T_w = 2000$  К для некаталитических, идеально каталитических граничных условий и нашей модели гетерогенного катализа при различных величинах плотности центров адсорбции  $\varepsilon s_0$  ( $\varepsilon = 1, 2, 10, 40$ ).

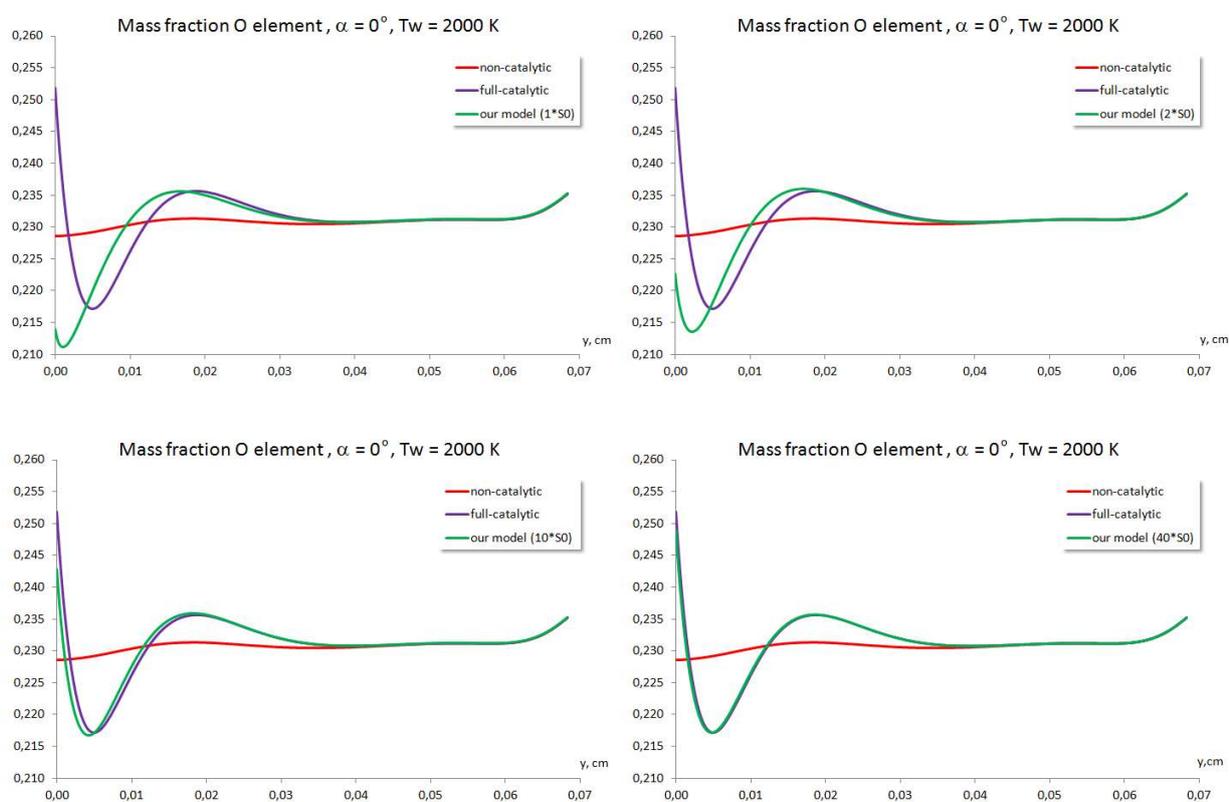


Рис. 33. Распределение концентрации элемента кислорода O поперек ударного слоя в точке торможения при  $T_w = 2000$  К для плотности центров адсорбции  $\varepsilon s_0$  ( $\varepsilon = 1, 2, 10, 40$ )

В области за ударной волной ( $0.35 \leq y \leq 0.7$ ) граничные условия на поверхности не оказывают влияния на элементный состав газа. Дальнейшее приближение к поверхности при некаталитических условиях практически не изменяет концентрацию элементов, поскольку в этой области концентрации молекул  $O_2$  и  $N_2$  остаются постоянными (см. рис. 27), а изменение концентраций атомов кислорода и азота обусловлено постепенной диссоциацией молекул NO до нулевых значений их концентрации на поверхности. При идеально каталитических граничных условиях газофазные химические реакции начинают протекать так, чтобы при достижении обтекаемой поверхности в газе содержались только молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ , NO. Это вызывает волнообразное изменение элементного состава с наиболее сильным разделением на поверхности, где концентрация элемента кислорода становится равной значению 0.252. Наименьшее значение, равное 0.217, концентрация элемента кислорода достигает при  $y = 0.005$ .

Профиль концентрации элемента кислорода, полученный для нашей модели с  $\varepsilon = 1$ , в основном повторяет профиль, отвечающий идеально каталитическим условиям, за исключением значения на поверхности (0.214 и 0.252 соответственно). С ростом параметра  $\varepsilon$  распределение концентрации элемента кислорода начинает приближаться к идеально каталитическим значениям и при  $\varepsilon = 40$  полностью с ними совпадает. Этот факт имеет логичное объяснение. Как было показано выше (см. рис. 32), когда  $\varepsilon = 40$ , то на поверхности отсутствуют атомы кислорода и азота. В то же время, плотность и давление, полученные в расчетах с идеально каталитическими условиями и нашей моделью катализа при  $\varepsilon = 40$ , совпадают с большой степенью точностью. Тогда из уравнения состояния следует равенство молярных масс смеси. Поскольку газовая смесь является двухэлементной, то элементный состав смеси, состоящей только из молекул, однозначно определяется по молярной массе. Молекулярный состав смеси, как в рассматриваемом случае, может быть различным.

## 4. Применение моделей катализа для описания эксперимента на ВЧ-плазмотроне

### 4.1. Определение каталитических свойств материалов на ВЧ-плазмотроне

При входе многоразовых космических аппаратов в атмосферу Земли на больших сверхзвуковых скоростях реализуются режимы течения, вызывающие сильное увеличение тепловой нагрузки на теплозащитное покрытие поверхности. 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.

Индукционные ВЧ-плазмотроны используются для аэрофизических исследований, в том числе для испытаний образцов теплозащитных материалов с целью определения их термохимической стойкости или каталитических свойств их поверхности по отношению к гетерогенной рекомбинации атомов [50, 51]. Преимущества ВЧ-плазмотронов заключаются в том, что они позволяют в непрерывном режиме работы получать до- и сверхзвуковые потоки чистой низкотемпературной плазмы с высокой стабильностью и хорошей воспроизводимостью. Хотя в лабораторных высокоэнтальпийных установках невозможно полностью моделировать натурные условия аэродинамического нагрева поверхности тела при входе в атмосферу, однако возможно локальное моделирование условий теплопередачи от пограничного слоя к критической точке на поверхности [51–54]. Для диагностики течений в экспериментах применяются как металлические датчики ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), так и различных теплозащитных материалов ( $\beta$ -кристобалита). От степени каталитической активности материала датчиков существенно зависят химический состав потока в пристеночном слое и измеряемые величины тепловых потоков к поверхностям.

Рассматривается задача обтекания образца теплозащитного материала на основе  $\beta$ -кристобалита и термодатчика с медным покрытием в условиях, соответствующих экспериментам, проводимым на плазмотроне ВГУ-4 ВЧ (ИПМех РАН), рабочие характеристики которого подробно описаны в [55]. Данный плазмотрон на протяжении многих лет успешно применяется для исследования тепловой нагрузки на поверхность различных материалов в сверхзвуковых потоках высокоэнтальпийного диссоциированного газа [56–58]. 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 [59, 60].

На ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 экспериментально и численно исследовался теплообмен водоохлаждаемых моделей различной формы со сверхзвуковыми струями диссоциированного воздуха иницируемые коническими соплами с диаметрами выходных сечений 40 и 50 мм. Тепловые потоки измерялись в окрестности критической точки на трех медных водоохлаждаемых цилиндрических моделях диаметром 20 мм: с плоским торцом, со сферической носовой частью, со скругленной кромкой и плоским притуплением носовой части [61]. Для интерпретации полученных экспериментальных данных необходимо провести численное моделирование течения в камере ВЧ-плазмотрона. При численном расчете течения в плазмотроне около модели необходимо задавать граничные условия на обтекаемой поверхности, которые должны учитывать реальное взаимодействие диссоциированного воздуха с ее материалом, что позволяет произвести более точную калибровку измерительной аппаратуры.

При численном моделировании обтекания твердых тел потоком химически реагирующей смесью газов необходимо, помимо всего прочего, выставлять граничные условия на обтекаемой поверхности для уравнений диффузии компонент, описывающих химический состав набегающего потока. Эти граничные условия, помимо чисто математических целей, должны описывать процессы взаимодействия атомов и молекул газовой фазы с материалом, формирующем поверхность твердого тела, и задавать связь между параметрами, входящими в уравнения диффузии – концентрации и диффузионные потоки компонент. В настоящее время существует несколько подходов [62] к описанию гетерогенных химических процессов: мультиплетная теория катализа, теория активных ансамблей, электронная теория катализа. Мультиплетная теория связывает активность катализатора не с отдельными поверхностными атомами на вершинах или ребрах кристалла, а с геометрически упорядоченными группами атомов на его гранях – мультиплетами (кластерами), что облегчает численное моделирование гетерогенных процессов на основе квантовой механики и молекулярной динамики. Для определения конкретных выражений констант скоростей гетерогенных реакций, протекающих между адсорбированными на поверхности компонентами, используется аналог классического кинетического закона действующих масс - закон действующих поверхностей [63], согласно которому скорость элементарной химической реакции, протекающей на поверхности твердого тела, пропорциональна поверхностным концентрациям реагирующих частиц в степенях, которые соответствуют молекулярности реакции по этим частицам. Использование этих подходов позволило авторам получить константы скоростей гетерогенного взаимодействия диссоциированного воздуха с различными материалами поверхности (ссылки на наши работы). Хотя в работе рассматривается эксперимент в плазмотроне с датчиком из кварца ( $\beta$ -кристобалита), численное моделирование течения было проведено в рамках одной системы гетерогенных каталитических реакций для различных материалов поверхности ( $\beta$ -кристобалита, оксид меди) с целью оценки влияния параметров моделей на характеристики течения и конвективный тепловой поток к обтекаемой поверхности.

Модели катализа, основанные на кластерном подходе, определяются двумя составными частями – набором констант скоростей гетерогенных реакций и величиной плотности мест адсорбции. Константы скоростей реакций вычисляются на основе квантово-механического моделирования взаимодействия газофазных атомов и молекул с кластером, передающим стехиометрию и валентное состояние поверхностных атомов. Плотность мест адсорбции определяет число активных центров на поверхности единичной площади. Однако реальная поверхность теплозащитного материала никогда не соответствует плоскости сечения идеальной кристаллической решетки, а представляет собой совокупность наночастиц, эффективная совокупная площадь стенок которых может на два-три порядка превышать внешнюю геометрическую поверхность твердых частиц [62]. Для идеального сечения плотность мест адсорбции является обратной величиной к площади места адсорбции, точно определяемой геометрией кластера. Оценочное значение реальной плотности мест адсорбции можно получить в дорогостоящих исследованиях поверхности материала с использованием современных сканирующих электронных микроскопов. Наиболее доступным способом является сравнение

численных расчетов с экспериментальными значениями по тепловым потокам и концентрациям газофазных компонент в приповерхностном слое. Но в настоящий момент измерения концентраций с достаточной точностью на необходимом удалении от стенки не представляется возможным. Это повышает требования к точности экспериментальных измерений конвективных тепловых потоков к поверхности исследуемого материала. В работе проводится численный расчет течения в плазмотроне в широком диапазоне изменения плотности мест адсорбции для наборов констант скоростей гетерогенных реакций для кварца и меди. Также большое внимание уделено возможности описания в рамках одного набора констант скоростей элементарных стадий при варьировании плотности мест адсорбции всего диапазона граничных условий на поверхности – от некаталитических к условиям с конечной каталитичностью и далее до идеально каталитических.

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 учет рекомбинации оксида азота в граничных условиях влияет на тепловые потоки к поверхности и химический состав газа в пристеночной области по сравнению с рекомбинацией только гомоядерных молекул кислорода и азота? Эта задача решается на основе численного моделирования в рамках уравнений Навье – Стокса течения диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотроне с использованием ранее полученной авторами полной модели гетерогенного катализа на поверхности  $\beta$ -кристобалита.

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

Для апробации нового подхода при постановки граничных условий на поверхности обтекаемых тел для условий экспериментов на ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 в рамках уравнений Навье – Стокса численно решалась задача обтекания цилиндрической водоохлаждаемой модели диаметром 20 мм с плоским притуплением носовой части недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнтальпийного воздуха, истекающими из водоохлаждаемого конического сопла с диаметрами выходного сечения 50 мм при следующих параметрах: давлении в затопленном пространстве 8.5 гПа, расходе воздуха 3.6 г/с, мощности ВЧ-генератора плазмотрона по анодному питанию  $N_{ap} = 64$  кВт, температуре поверхности модели  $T_w = 849$  К [56]. Схема расчетной области приведена на рис. 34, где в качестве иллюстрации показано полученное в расчетах поле температур и распределение локального числа Маха.

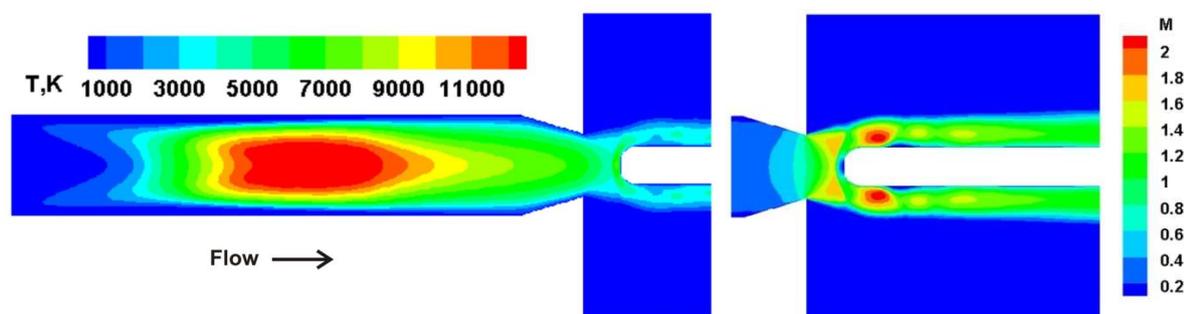


Рис. 34. Расчетная область численного моделирования обтекания модели с плоским датчиком в плазмотроне. Цветом показаны распределения температуры газа и локального числа Маха

В расчетах применялась технология, основанная на комплексе программ численного интегрирования методом конечного объема уравнений Навье – Стокса [59,60] и специальных программ-генераторов, взаимодействующих с базами данных по термодинамическим и переносным свойствам индивидуальных газовых веществ. При численном моделировании

учитывались 11 нейтральных и ионизованных компонентов смеси воздушной плазмы: O, N, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, O<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>2</sub><sup>+</sup> и e<sup>-</sup>. Термодинамические и термохимические данные для рассматриваемых компонентов брались из [64]. Числовые значения констант химических реакций, протекающих в высокотемпературной воздушной смеси, заимствованы из [48, 65–67]. Транспортная модель необходима для вычисления вязких потоков массы компонентов, импульса и энергии в многокомпонентном газе. Молярные диффузионные потоки определялись из соотношений Стефана – Максвелла для частично ионизованной смеси газа с использованием условий квазинейтральности смеси [19]. Термодиффузией пренебрегалось. Для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности газовой смеси использовались приближенные формулы Уилки – Васильевой [68].

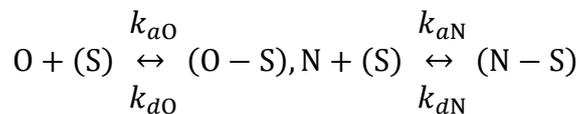
Индуктор при расчетах переменного электрического поля в плазматроне заменялся пятью бесконечно тонкими кольцевыми витками. Расчет высокочастотного вихревого электрического поля выполнялся на основе локально одномерного приближения, так как изменение электрического поля в осевом направлении пренебрежимо мало по сравнению с его изменением в радиальном направлении. При совместном расчете течения воздушной плазмы и электромагнитного поля в разрядном канале плазматрона в качестве определяющего параметра задавалась также мощность  $N_{pl}$ , вкладываемая в разряд, а соответствующий ток в индукторе определялся в процессе решения. Значение  $N_{ap}$ , в свою очередь, определялось с помощью калориметрических измерений выносимой мощности из разрядного канала плазматрона:  $N_{pl} = N_{ap} \cdot \text{eff}(N_{ap})$ . Полная постановка электромагнитной части задачи приведена в [69].

Использование специального алгоритма пересчета [53] позволяет сопоставлять результаты экспериментов в плазматроне с реальными условиями входа в атмосферу Земли возвращаемых космических аппаратов.

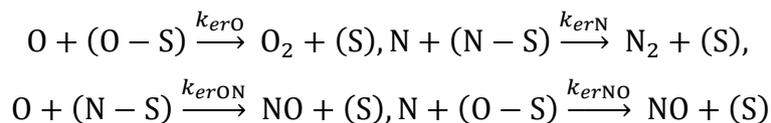
### 4.3. Упрощенная модель катализа для материалов β-кristобалита и меди

Поскольку при исследовании течения около датчиков в плазматроне происходит интенсивное охлаждение поверхности, модели гетерогенного катализа, используемые в численных расчетах, должны описывать взаимодействие диссоциированного газа с материалом поверхности в диапазоне невысоких температур 300 ÷ 900 К. При таких температурах поверхности практически не происходит поверхностной диффузии адсорбированных атомов и, как следствие, ассоциативная рекомбинация (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда) не идет. Поэтому в моделях взаимодействия кислорода и азота с рассматриваемыми поверхностями учитывались процессы адсорбции/десорбции и ударная рекомбинация (механизм Или – Ридила):

#### 1. Адсорбция/десорбция атомов



#### 2. Ударная рекомбинация (механизм Или – Ридила)



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.

В работе использовались константы скоростей элементарных стадий для взаимодействия атомов азота и кислорода с поверхностями β-кristобалита (приведенные выше) и меди (полученные ранее [34]), которые приведены в табл. 6.

Таблица 6

Константы скоростей реакций взаимодействия атомов кислорода и азота с поверхностями  $\beta$ -кristобалита и меди в обобщенной форме Аррениуса  $k(T) = AT^n e^{-E_a/R_a T}$

Реакция	SiO <sub>2</sub>			Cu <sub>2</sub> O		
	A	n	E <sub>a</sub> , эВ	A	n	E <sub>a</sub> , эВ
Адсорбция, [см <sup>3</sup> /моль/с]						
O + (S) → (O - S)	3.015E+7	1.473	0.0030	1.46E+13	0.1	0.049
N + (S) → (N - S)	2.352E+7	1.462	0.0043	2.35E+14	0.05	0.032
Десорбция, [1/с]						
(O - S) → O + (S)	1.249E+10	0.034	2.5316	2.1E+09	0.4	1.28
(N - S) → N + (S)	1.548E+10	0.024	1.7410	3.1E+09	0.3	0.74
Ударная рекомбинация, [см <sup>3</sup> /моль/с]						
O + (O - S) → O <sub>2</sub> + (S)	1.657E+09	0.929	0.0143	1.08E+17	0.5	0.47
N + (N - S) → N <sub>2</sub> + (S)	7.506E+07	1.489	0.0013	2.2E+14	0.7	0.24
N + (O - S) → NO + (S)	2.072E+07	1.421	0.0617	–	–	–
O + (N - S) → NO + (S)	9.051E+07	1.461	0.0026	–	–	–

На рисунках 35–37 приведено сравнение констант скоростей реакций адсорбции, десорбции и ударной рекомбинации для рассматриваемых материалов. Вертикальная пунктирная линия на рисунках ниже соответствует температуре поверхности в эксперименте  $T = 849$  К. Отметим, что константы скорости адсорбции азота и кислорода для SiO<sub>2</sub> близки друг к другу, а константы скорости адсорбции кислорода и азота на меди превосходят соответствующие величины для кремния на соответственно полтора и два с половиной порядка. Константы скорости десорбции атомов азота и кислорода на меди на 6–8 порядков больше, чем аналогичные значения для  $\beta$ -кristобалита.

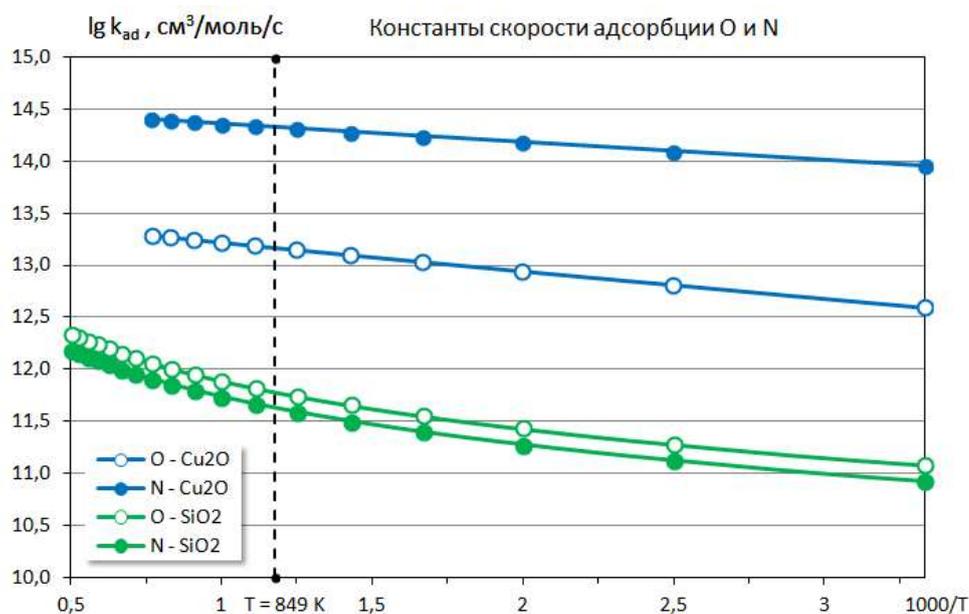


Рис. 35. Зависимость коэффициента скорости адсорбции  $k_{ad}$  атомов азота и кислорода на поверхностях Cu<sub>2</sub>O и SiO<sub>2</sub> от температуры поверхности

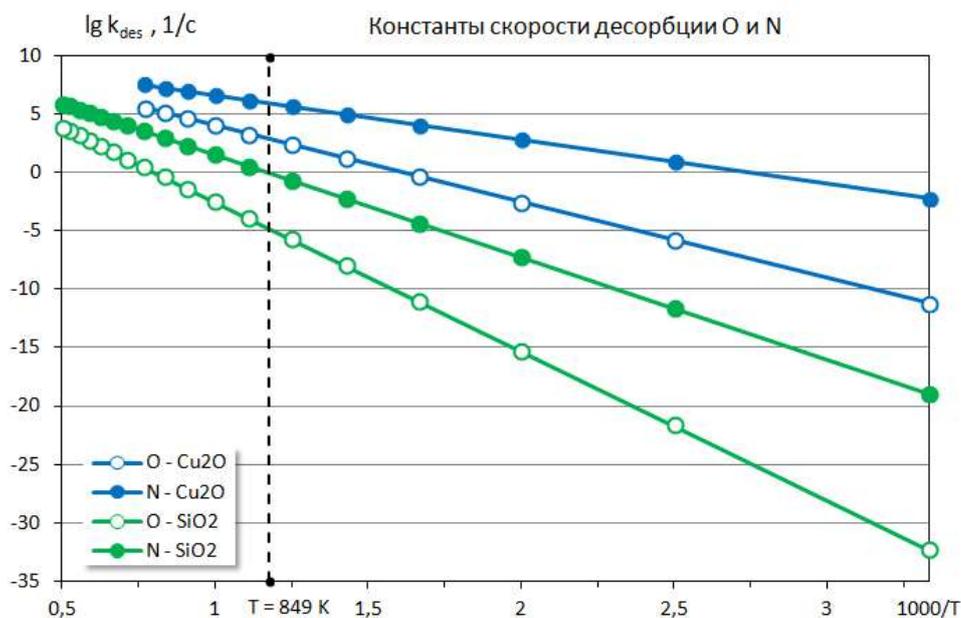


Рис. 36. Зависимость коэффициента скорости десорбции  $k_{des}$  атомов азота и кислорода на поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  от температуры поверхности

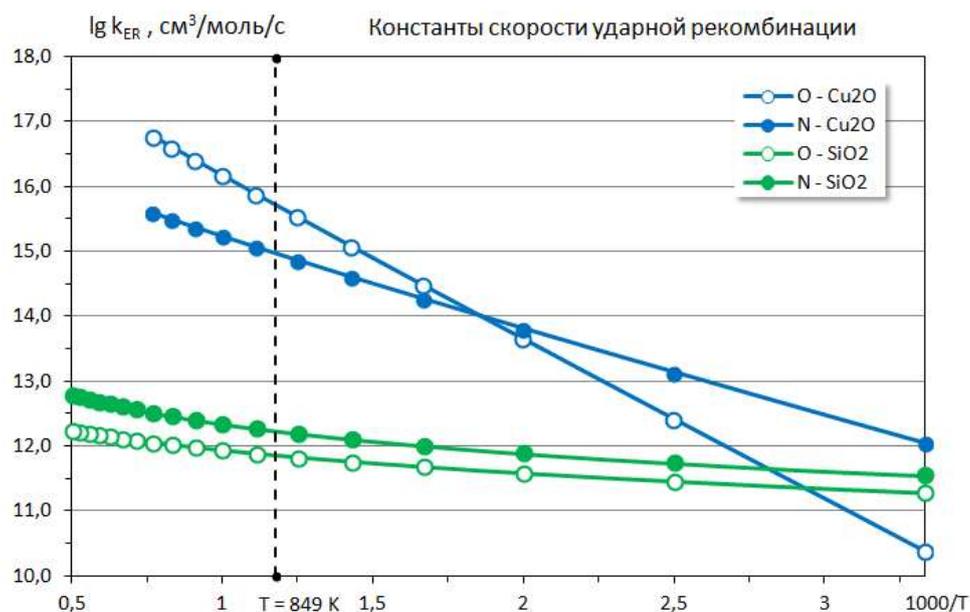


Рис. 37. Зависимость коэффициента скорости ударной рекомбинации  $k_{er}$  атомов азота и кислорода на поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2$  от температуры поверхности

На поверхности  $\beta$ -кристобалита константа скорости десорбции азота на 5 порядков выше, чем для кислорода, в то время как константы скорости адсорбции практически совпадают. Для меди константы скорости адсорбции и десорбции азота существенно выше аналогичных значений для кислорода. Константы скорости ударной рекомбинации на меди на 2–3 порядка превосходят константы скорости рекомбинации на кварце. Константа скорости рекомбинации кислорода на меди превосходит константу скорости рекомбинации азота, а на кремнии азот рекомбинирует более интенсивно чем кислород.

Для измеренной в эксперименте температуры поверхности  $T_w = 849$  К константы скоростей гетерогенных реакций показаны в табл. 7.

Таблица 7

**Константы скоростей реакций взаимодействия атомов кислорода и азота с поверхностями  $\beta$ -кristобалита и меди для температуры поверхности  $T_w = 849$  К**

Реакция	SiO <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> O
Адсорбция, [см <sup>3</sup> /моль/с]		
O + (S) → (O – S)	5.967 × 10 <sup>11</sup>	1.467 × 10 <sup>13</sup>
N + (S) → (N – S)	4.246 × 10 <sup>11</sup>	2.126 × 10 <sup>14</sup>
Десорбция, [1/с]		
(O – S) → O + (S)	1.475 × 10 <sup>-5</sup>	7.868 × 10 <sup>2</sup>
(N – S) → N + (S)	8.428 × 10 <sup>-1</sup>	9.495 × 10 <sup>5</sup>
Ударная рекомбинация, [см <sup>3</sup> /моль/с]		
O + (O – S) → O <sub>2</sub> + (S)	7.168 × 10 <sup>11</sup>	5.105 × 10 <sup>15</sup>
N + (N – S) → N <sub>2</sub> + (S)	1.694 × 10 <sup>12</sup>	9.291 × 10 <sup>14</sup>
N + (O – S) → NO + (S)	2.656 × 10 <sup>11</sup>	–
O + (N – S) → NO + (S)	1.661 × 10 <sup>12</sup>	–

Граничными условиями для уравнений диффузии на каталитической поверхности будут соотношения

$$J_i = -w_i,$$

выражающие диффузионный поток  $J_i$   $i$ -й компоненты на поверхности через ее скорость возникновения  $w_i$  ( $\frac{\text{моль}}{\text{сек}\cdot\text{см}^2}$ ), в результате всех гетерогенных процессов, протекающих на каталитической поверхности (координатная ось направлена от тела в сторону потока).

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

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

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

Выражения для источниковых членов появления адсорбированных и газофазных компонентов на поверхности, согласно теории действующих поверхностей,  $w_i$  ( $\frac{\text{mole}}{\text{s}\cdot\text{cm}^2}$ ) будут иметь вид

$$\begin{aligned} w_{O_*} &= k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}, \\ w_{N_*} &= k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*}, \\ w_O &= -k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S + k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*}, \\ w_N &= -k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S + k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{er} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}, \\ w_{O_2} &= k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \\ w_{N_2} &= k_{er} \cdot y_N \cdot y_{N_*}, \\ w_{NO} &= k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} w_{O_*} &= k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*} = 0, \\ w_{N_*} &= k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{er} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} = 0, \\ y_{O_*} + y_{N_*} + y_S &= S_0 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} w_{O_2} &= k_{er} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \quad w_{N_2} = k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}, \\ w_{NO} &= k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}, \\ w_O &= -2 \cdot w_{O_2} - w_{NO}, \quad w_N = -2 \cdot w_{N_2} - w_{NO}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y_{O_*} &= S_0 \cdot \left[ 1 + \left( 1 + \frac{k_{aN} \cdot y_N}{k_{dN} + k_{erN} \cdot y_N + k_{erON} \cdot y_O} \right) \cdot \frac{k_{dO} + k_{er} \cdot y_O + k_{erNO} \cdot y_N}{k_{aO} \cdot y_O} \right]^{-1}, \\ y_{N_*} &= S_0 \cdot \left[ 1 + \left( 1 + \frac{k_{aO} \cdot y_O}{k_{dO} + k_{er} \cdot y_O + k_{erNO} \cdot y_N} \right) \cdot \frac{k_{dN} + k_{er} \cdot y_N + k_{erON} \cdot y_O}{k_{aN} \cdot y_N} \right]^{-1}, \\ y_S &= S_0 - y_{O_*} - y_{N_*} \end{aligned}$$

Если в приведенных выше условиях положить  $k_{erON} = 0, k_{erNO} = 0$ , то получим соотношения без учета образования на поверхности оксида азота NO

$$\begin{aligned} y_{O_*} &= S_0 \cdot \left[ 1 + \left( 1 + \frac{k_{aN} \cdot y_N}{k_{dN} + k_{er} \cdot y_N} \right) \cdot \frac{k_{dO} + k_{erO} \cdot y_O}{k_{aO} \cdot y_O} \right]^{-1}, \\ y_{N_*} &= S_0 \cdot \left[ 1 + \left( 1 + \frac{k_{aO} \cdot y_O}{k_{dO} + k_{er} \cdot y_O} \right) \cdot \frac{k_{dN} + k_{erN} \cdot y_N}{k_{aN} \cdot y_N} \right]^{-1} \end{aligned}$$

Граничные условия на поверхности записываются как

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

Когда не учитывается процесс образования NO на поверхности, то необходимо применять некаталитическое граничное условие  $J_{wN} = 0$ .

Для ионизованных компонентов использовались некаталитические граничные условия

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

Для поверхности, отвечающей сечению идеальной кристаллической структуры материала, плотность центров адсорбции для  $\beta$ -кристобалита  $S_0^* = 4.1 \times 10^{14} \text{ 1/см}^2$ , а для меди  $S_0^* = 5.51 \times 10^{14} \text{ 1/см}^2$ . В реальных условиях эксперимента эффективная площадь поверхности может существенно отличаться от идеального случая. Поэтому величину плотности центров адсорбции  $S_0$  можно рассматривать как варьируемый параметр, позволяющий получить необходимое совпадение между экспериментальными результатами и численным моделированием.

Для системы гетерогенных каталитических реакций возможны два предельных режима протекания – некаталитический и идеально каталитический. При некаталитическом режиме, когда на поверхности не происходит химических превращений, граничные условия на поверхности запишутся в виде  $J_i = 0$  для всех газофазных компонент. Идеально каталитический режим характеризуется тем, что все достигающие поверхность газофазные атомы рекомбинируют на ней. В этом случае граничными условиями будут равенство нулю газофазных концентраций атомов на поверхности  $c_O = 0, c_N = 0$  и соотношения для соответ-

ствующих диффузионных потоков  $J_O = -2 \cdot J_{O_2}$ ,  $J_N = -2 \cdot J_{N_2}$ . Обратим внимание на невозможность описать возникновение на поверхности гетероядерных молекул при идеально каталитическом режиме, поскольку отсутствует информация о механизме их образования.

Введем обозначения  $\theta_O = \frac{y_{O^*}}{S_0}$ ,  $\theta_N = \frac{y_{N^*}}{S_0}$ , определяющие степени заполнения поверхности атомами кислорода и азота соответственно, которые в дальнейшем будут использованы для представления результатов расчетов.

#### 4.4. Анализ теплового потока к поверхности исследуемого материала

В экспериментальных исследованиях на плазмотронах основной измеряемой величиной является осредненный по поверхности тепловой поток к датчикам на обтекаемой модели. Для моделирования тепловой нагрузки была проведена серия расчетов с различным параметром  $S_0$  в диапазонах  $1 \times 10^{10} \div 1 \times 10^{30}$   $1/\text{см}^2$  для  $\beta$ -кristобалита и  $1 \times 10^{10} \div 5 \times 10^{20}$   $1/\text{см}^2$  для меди. Как было указано выше, физически обоснованное изменение реальной поверхности относительно идеального сечения кристаллической структуры материала, может отличаться на два порядка по величине  $S_0$ . Однако, в работе с методической точки зрения, для понимания процессов перехода от некаталитического режима протекания гетерогенных реакций к идеально каталитическому, параметр  $S_0$  варьировался в очень широком диапазоне. Полученные в расчетах конвективные тепловые потоки в точке торможения приведены на рис. 38. Сразу отметим, что изменение параметра  $S_0$  позволяет описать все режимы протекания каталитических процессов от некаталитического до идеально каталитического для обеих рассмотренных моделей катализа. Квадратами отмечены величины тепловых потоков, отвечающие значениям плотности центров адсорбции для идеальных поверхностей  $\beta$ -кristобалита и меди, а круг соответствует экспериментальным значениям теплового потока, измеренным на поверхности  $\beta$ -кristобалита. Неопределенность в структуре поверхности датчика  $\text{SiO}_2$  приводит к необходимости уменьшить значение  $S_0$  примерно в 20 раз для получения величины теплового потока, совпадающей с измеренной в эксперименте.

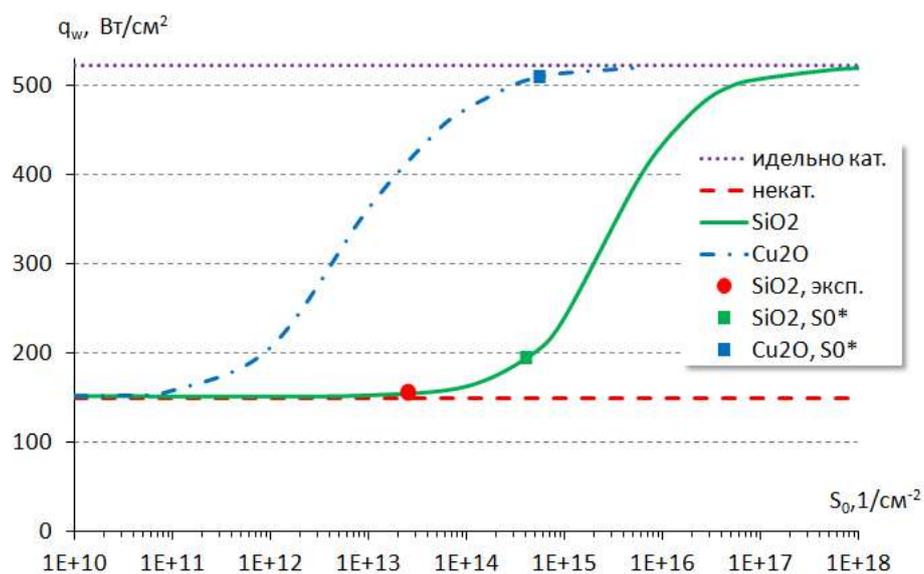


Рис. 38. Тепловой поток к поверхности датчиков  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от плотности мест адсорбции  $S_0$

Для анализа влияния набора констант скоростей в модели каталитических реакций, используемой в граничных условиях при численном решении обтекания тел, была рассмотрена модель катализа, отвечающая материалу  $\text{Cu}_2\text{O}$ , содержащая те же реакции, что и для материала  $\text{SiO}_2$ . Для выхода рассчитанного теплового потока на уровень, полученный в экспери-

менте для  $\text{SiO}_2$ , потребовалось уменьшить величину  $S_0$  для меди на 4 порядка. Полученный результат определяется тем, что  $\text{Cu}_2\text{O}$  является существенно более активным катализатором при взаимодействии с диссоциированным воздухом, чем  $\text{SiO}_2$ .

Конвективный тепловой поток определяется следующим выражением:

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} + \sum_{i=1}^{N_{com}} h_i J_i, \quad h_i = h_i^0 + \int_{T^*}^T c_{pi} dT$$

Здесь  $J_q$  – конвективный тепловой поток;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности смеси;  $h_i$  – удельная энтальпия  $i$ -й компоненты с учетом энергии образования  $h_i^0$ ;  $c_{pi}$  – удельная теплоемкость  $i$ -й компоненты;  $J_i$  – диффузионный поток  $i$ -й компоненты;  $N_{com}$  – число компонент смеси.

Диффузионные потоки находятся из соотношений Стефана – Максвелла

$$\mu \frac{\partial c_i}{\partial y} = \sum_{k=1}^{N_{com}} \Phi_{ik} J_k$$

Если ввести концентрации и диффузионные потоки элементов  $c_i^*, J_i^*$ , то конвективный тепловой поток преобразуется к виду

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \sum_{i=1}^{N_{com}-N_e} q_i J_i + \sum_{i=N_{com}-N_e+1}^{N_{com}} h_i J_i^*, \quad q_i = -h_i + \sum_{k=N_{com}-N_e+1}^{N_{com}} v_{ik} \frac{m_k}{m_i} h_k,$$

где  $q_i$  – теплоты реакций (энергия атомизации, теплота реакции атомизации);  $v_{ik}$  – стехиометрические коэффициенты (коэффициенты элементного состава компонент);  $m_i$  – молекулярный вес компонент;  $N_e$  – число элементов в смеси. Поскольку рассматриваются граничные условия при отсутствии вдува, то диффузионные потоки элементов всегда равны нулю на обтекаемой поверхности. Поэтому диффузионная составляющая конвективного теплового потока к поверхности зависит только от теплот реакций и молекулярных диффузионных потоков. Следовательно, тепловой поток на обтекаемой поверхности будет иметь вид

$$J_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} - \sum_{i=1}^{N_{com}-N_e} q_i J_i$$

Величина теплового потока состоит из двух частей, обусловленных теплопроводностью и диффузией. Обычно температура газа уменьшается в пограничном слое и градиент температуры по нормальной к поверхности координате, отсчитываемой от поверхности тела в сторону газа, положителен, и теплопроводность дает отрицательный вклад в тепловой поток. Диффузионная составляющая теплового потока имеет более сложную структуру, зависящую от диффузионных потоков всех компонент на поверхности, баланс которых обусловлен рассматриваемой системой гетерогенных химических процессов. Для некаталитической поверхности тепловой поток определяется только теплопроводностью, т.к. реакции на поверхности не идут и диффузионные потоки равны нулю.

Были проведены расчеты теплового потока в зависимости от варьируемого параметра  $S_0$  в широком диапазоне  $1 \times 10^{10} \div 1 \times 10^{18}$  с учетом (для  $\beta$ -кристобалита) и без учета гетерогенного образования окиси азота (рис. 39). Проведем сравнение тепловых потоков для двух материалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  при отсутствии образования NO на поверхности. Вертикальная пунктирная черта на рис. 39 отвечает  $S_0 = S_0^* = 4.1 \times 10^{14}$  для поверхности, отвечающей сечению идеальной кристаллической решетки. Для поверхности  $\text{SiO}_2$  при уменьшении  $S_0$  осуществляется резкий выход на некаталитический режим, фактически соответствующий значению

теплового потока, полученного в эксперименте. Отметим, что, как было показано ранее, в диапазоне температур  $800 \div 1000$  К использование полной модели каталитических реакций в граничных условиях для поверхности  $\text{SiO}_2$ , дает практически полное отсутствие рекомбинации, поскольку подавляющее большинство активных центров дезактивированы молекулами кислорода, и тепловые потоки сравниваются с тепловыми потоками для некаталитических граничных условий. В данной работе использовалась упрощенная модель катализа, в которую не включены процессы адсорбции/десорбции молекул, поэтому при температуре поверхности  $849$  К протекает гетерогенная рекомбинация, т.к. активные центры остаются незанятыми. При  $S_0 = S_0^*$  увеличение теплового потока, по сравнению с некаталитическими граничными условиями, определяется в основном диффузионными процессами, а вклад за счет теплопроводности мал. Увеличение параметра  $S_0$  приводит к возрастанию теплового потока и выходу его на уровень, соответствующий идеально каталитическому режиму протекания гетерогенных реакций, когда все атомы, достигающие поверхности, рекомбинируют на ней. Начиная с некоторого значения параметра  $S_0$ , большую часть в тепловой поток дают процессы диффузии.

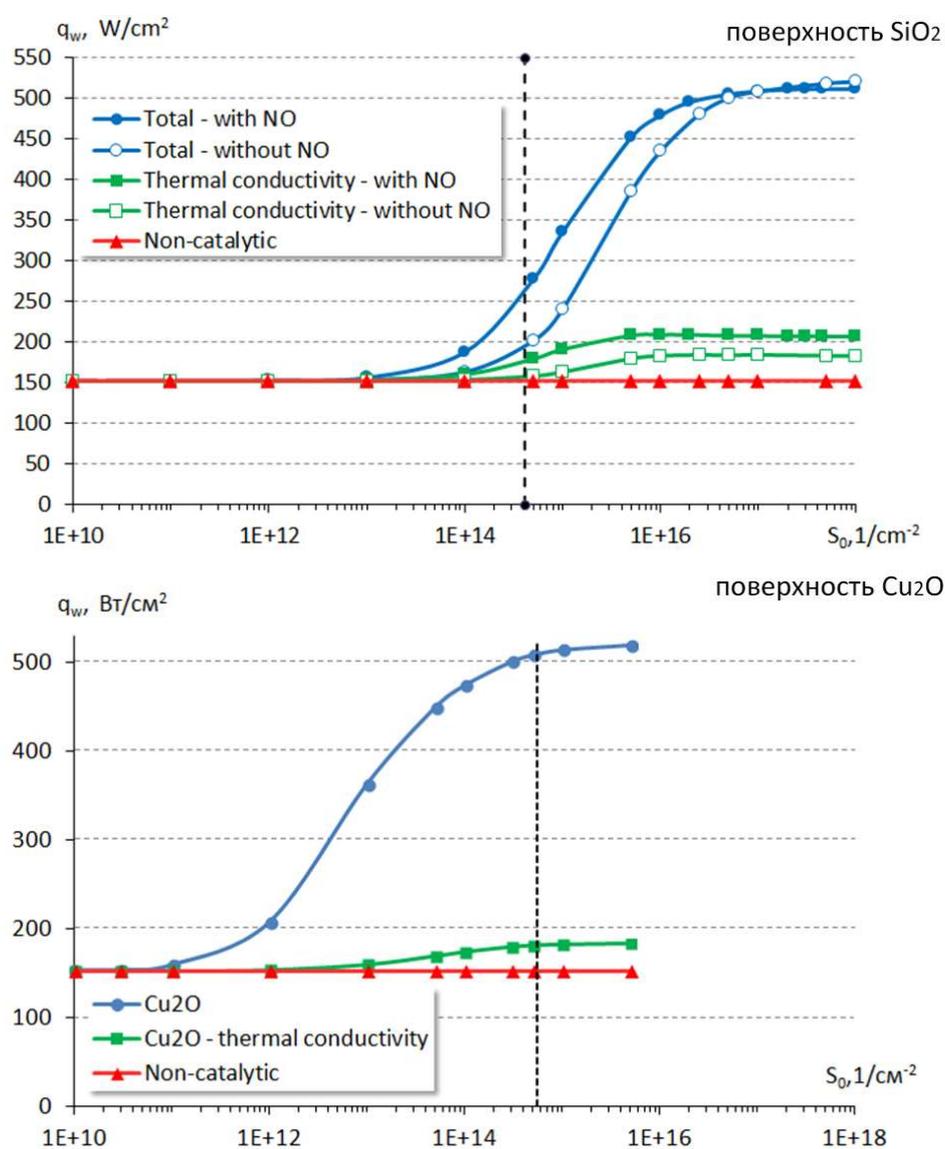


Рис. 39. Вклады в тепловой поток для поверхностей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  за счет теплопроводности и диффузии

Использование модели гетерогенного катализа для поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  при параметре  $S_0 = S_0^* = 5.51 \times 10^{14}$  сразу дает величину теплового потока близкую к значению для идеально

каталитического режима, а увеличение параметра  $S_0$  практически не влияет на тепловой поток. Для поверхности  $\text{Cu}_2\text{O}$  для выхода на некаталитический режим по тепловому потоку требуется уменьшение параметра  $S_0$  на четыре порядка по сравнению с  $S_0 = S_0^*$ , в отличие от поверхности  $\text{SiO}_2$ , где для этого было достаточно изменить величину  $S_0$  всего на один порядок.

Влияние гетерогенного образования окиси азота на тепловой поток рассмотрим на примере поверхности  $\beta$ -кristобалита. При учете образования оксида азота  $\text{NO}$  на поверхности тепловой поток к поверхности начинает расти при меньших значениях плотности центров адсорбции, чем при отсутствии рекомбинации на поверхности оксида азота. Когда плотность центров адсорбции достигает  $10^{17}$ , тепловые потоки выравниваются, а при дальнейшем увеличении тепловой поток, полученный без учета образования  $\text{NO}$  на поверхности, начинает незначительно (не более 3 %) превышать тепловой поток в условиях поверхностной рекомбинации  $\text{NO}$ . Для плотности центров адсорбции, соответствующей идеально плоской поверхности, тепловой поток при образовании оксида азота на поверхности на 35 % больше соответствующего значения без образования  $\text{NO}$ . Вклад теплопроводности в общий тепловой поток к поверхности с учетом гетерогенной рекомбинации оксида азота при всех значениях поверхностной плотности мест адсорбции превышает соответствующее значение без учета поверхностного образования  $\text{NO}$  на 15 ÷ 20 %, т.е. при образовании оксида азота на поверхности температура газа вблизи поверхности существенно возрастает. В рассматриваемых условиях течения в плазматроне с ростом поверхностной плотности мест адсорбции вклад диффузионных процессов существенно, более чем в полтора раза, превышает вклад процессов теплопроводности, независимо от учета гетерогенной рекомбинации оксида азота.

#### 4.5. Зависимости концентраций газофазных компонент и степеней заполнения поверхности от плотности мест адсорбции

Зависимость концентраций газофазных компонент в точке торможения от плотности центров адсорбции для двух рассматриваемых материалов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  на поверхности показана на рис. 40. Как и ранее для  $\beta$ -кristобалита приведены результаты с учетом и без учета гетерогенного образования окиси азота, а для оксида меди только без образования  $\text{NO}$ .

Рассмотрим процессы без образования  $\text{NO}$ . Для поверхности  $\text{SiO}_2$  константы скоростей адсорбции и рекомбинации кислорода и азота имеют практически одинаковые значения (см. табл. 7), что объясняет очень похожее изменение газофазных концентраций при увеличении параметра  $S_0$ . При использовании модели катализа для  $\text{Cu}_2\text{O}$ , в которой константа скорости адсорбции азота в 15 раз больше константы скорости адсорбции кислорода, а константа скорости рекомбинации азота только в пять раз меньше константы скорости рекомбинации кислорода (см. табл. 7), активация процесса поверхностной рекомбинации азота начинается существенно раньше и протекает более интенсивно, чем рекомбинация кислорода.

Аналогично ведут себя и скорости возникновения газофазных молекул на поверхности в результате гетерогенных реакций, что показывает рис. 41. При увеличении  $S_0$  скорости возникновения молекулярных компонент  $\text{N}_2$  и  $\text{O}_2$  для обоих материалов выходят на одинаковые значения, отвечающие идеально каталитическим граничным условиям.

Необходимо обратить внимание на возрастание до 5 % газофазной концентрации окиси азота при увеличении плотности центров адсорбции для обеих моделей катализа. Этот эффект объясняется только химическими реакциями в газовой фазе, поскольку рассматриваемые модели катализа не учитывают образование окиси азота на поверхности и граничные условия замыкались соотношением  $J_{\text{NO}} = 0$ .

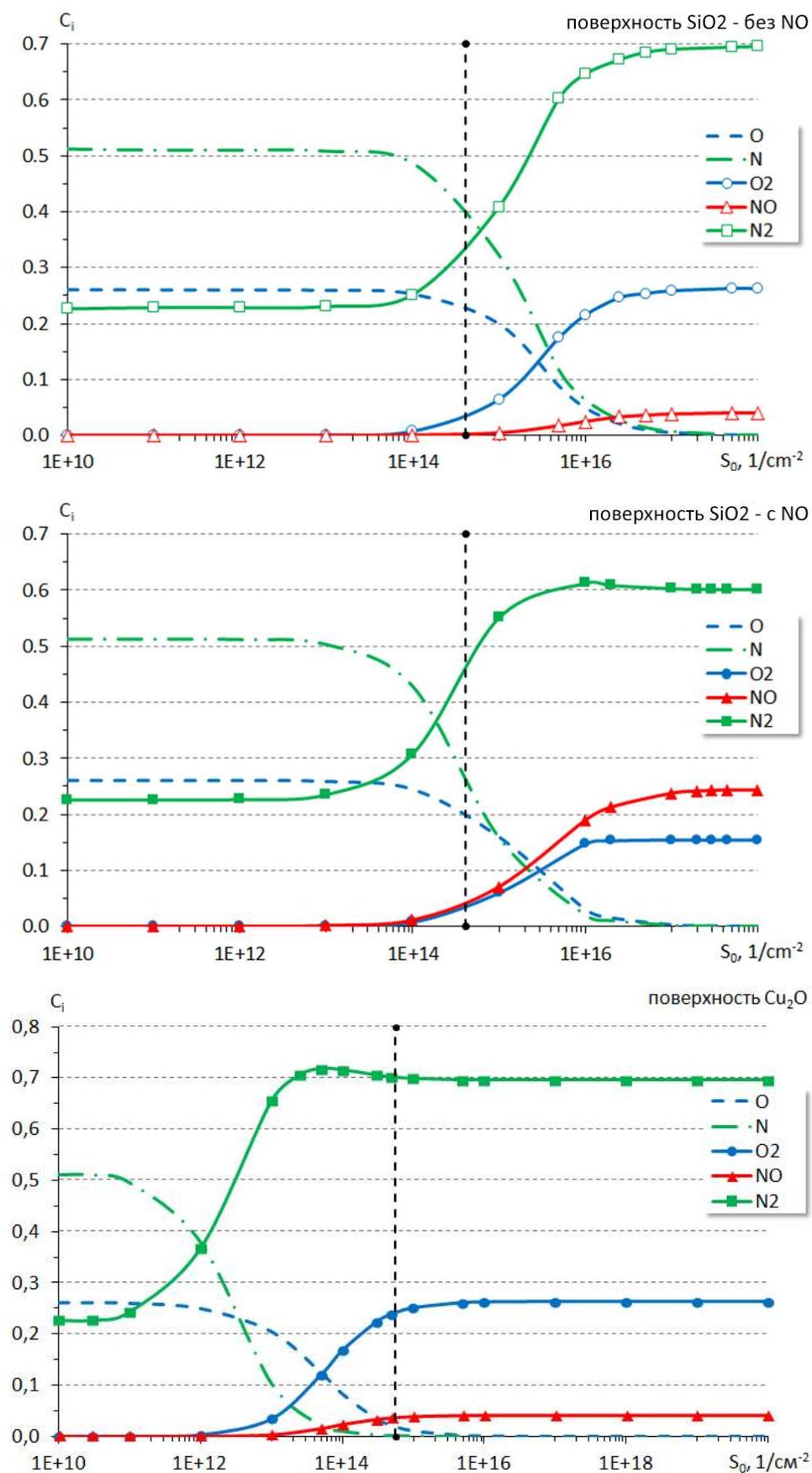
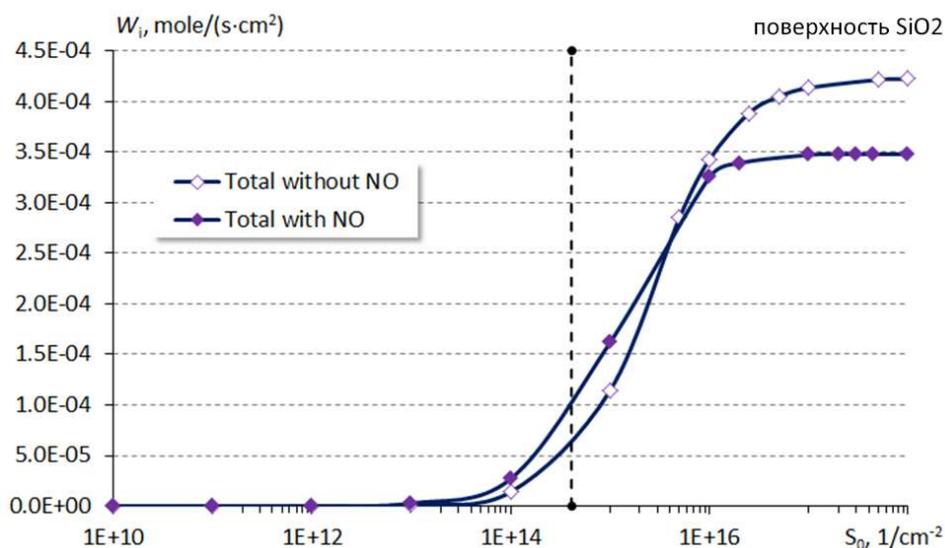
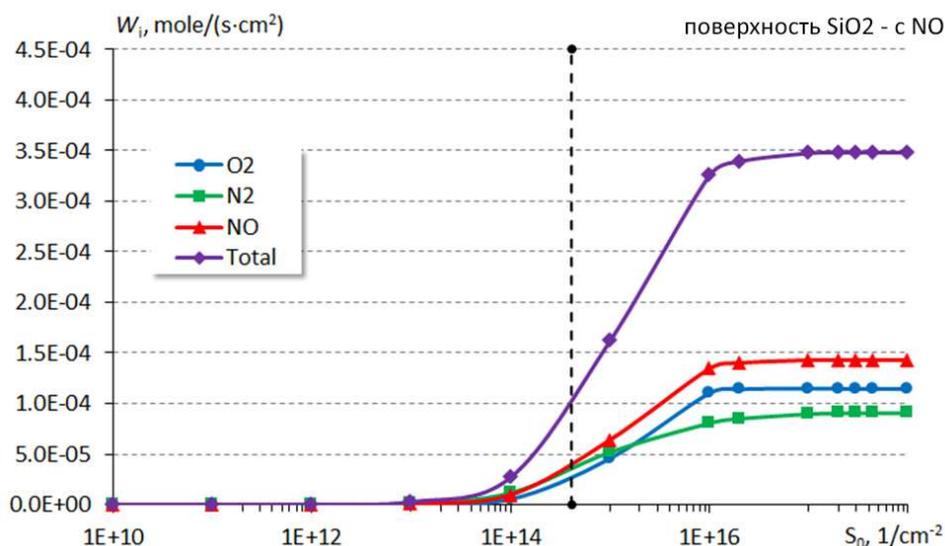
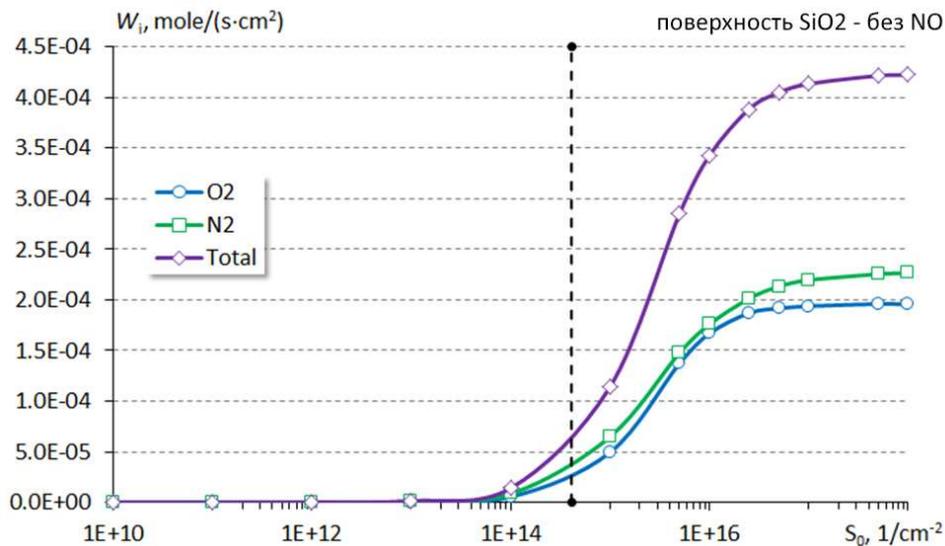


Рис. 40. Концентрации газофазных компонент на поверхностях SiO<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>O в зависимости от плотности мест адсорбции  $S_0$



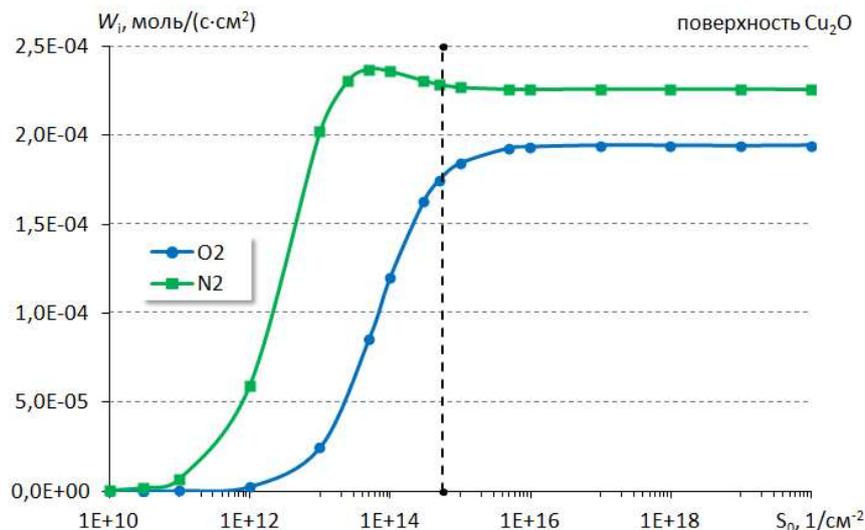


Рис. 41. Скорость возникновения молекулярных газофазных компонент в результате гетерогенных реакций на поверхностях  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  в зависимости от плотности мест адсорбции  $S_0$

Полученные в расчетах степени заполнения поверхности  $\theta_{\text{O}}$ ,  $\theta_{\text{N}}$  в зависимости от параметра  $S_0$  представлены на рис. 42. При заданной температуре поверхности  $T_w = 849$  К эти величины являются функциями только газофазных концентраций  $y_{\text{O}}$ ,  $y_{\text{N}}$  на поверхности. Выражения для степеней заполнения слабо зависят от газофазных концентраций  $y_{\text{O}}$ ,  $y_{\text{N}}$ , когда они далеки от нулевых значений. При выходе на идеально каталитический режим, когда все атомы, достигающие поверхности, рекомбинируют на ней ( $y_{\text{O}} = y_{\text{N}} = 0$ ), степени заполнения  $\theta_{\text{O}}$ ,  $\theta_{\text{N}}$  становятся равными нулю. Однако для характерных точек рассматриваемого диапазона параметра  $S_0$  в наших расчетах газофазные концентрации имеют следующие значения ( $\frac{\text{МОЛЬ}}{\text{СМ}^3}$ ):

$\text{SiO}_2$ :

$$S_0 = 10^{13}, \quad y_{\text{O}} = 1.16 \times 10^{-7}, \quad y_{\text{N}} = 2.6 \times 10^{-7};$$

$$S_0 = 10^{18}, \quad y_{\text{O}} = 4.12 \times 10^{-1}, \quad y_{\text{N}} = 6.7 \times 10^{-10}$$

$\text{Cu}_2\text{O}$ :

$$S_0 = 10^{13}, \quad y_{\text{O}} = 1.24 \times 10^{-7}, \quad y_{\text{N}} = 7.17 \times 10^{-8};$$

$$S_0 = 5 \times 10^{15}, \quad y_{\text{O}} = 1.71 \times 10^{-9}, \quad y_{\text{N}} = 4.52 \times 10^{-10}$$

Приведенные значения газофазных концентраций для материала  $\text{SiO}_2$  еще недостаточно малы при  $S_0 < 10^{19}$ , чтобы степени заполнения начали уменьшаться. Они остаются практически постоянными во всем диапазоне изменения параметра  $S_0$ . В то время как для  $\text{Cu}_2\text{O}$  при значениях параметра  $S_0 > 5 \times 10^{13}$  степень заполнения  $\theta_{\text{N}}$  резко уменьшается. При дальнейшем увеличении параметра  $S_0$  степени заполнения азотом и кислородом выходят на нулевые значения для обеих моделей.

Влияние гетерогенного образования окиси азота на исследуемые характеристики течения рассмотрено только для поверхности  $\beta$ -кристобалита. Активация гетерогенных каталитических процессов начинается при значении поверхностной плотности адсорбционных центров  $S_0 > 10^{14}$  как с учетом образования оксида азота на поверхности, так и без него. С ростом поверхностной плотности адсорбционных центров с учетом образования оксида азота газофазная концентрация атомов азота вблизи поверхности падает значительно резче (см. рис. 40), чем при отсутствии поверхностной рекомбинации оксида азота, при этом во всем диапазоне изменения поверхностной плотности адсорбционных центров с учетом образования оксида азота газофазная концентрация оксида азота превышает концентрацию молекул кислорода.

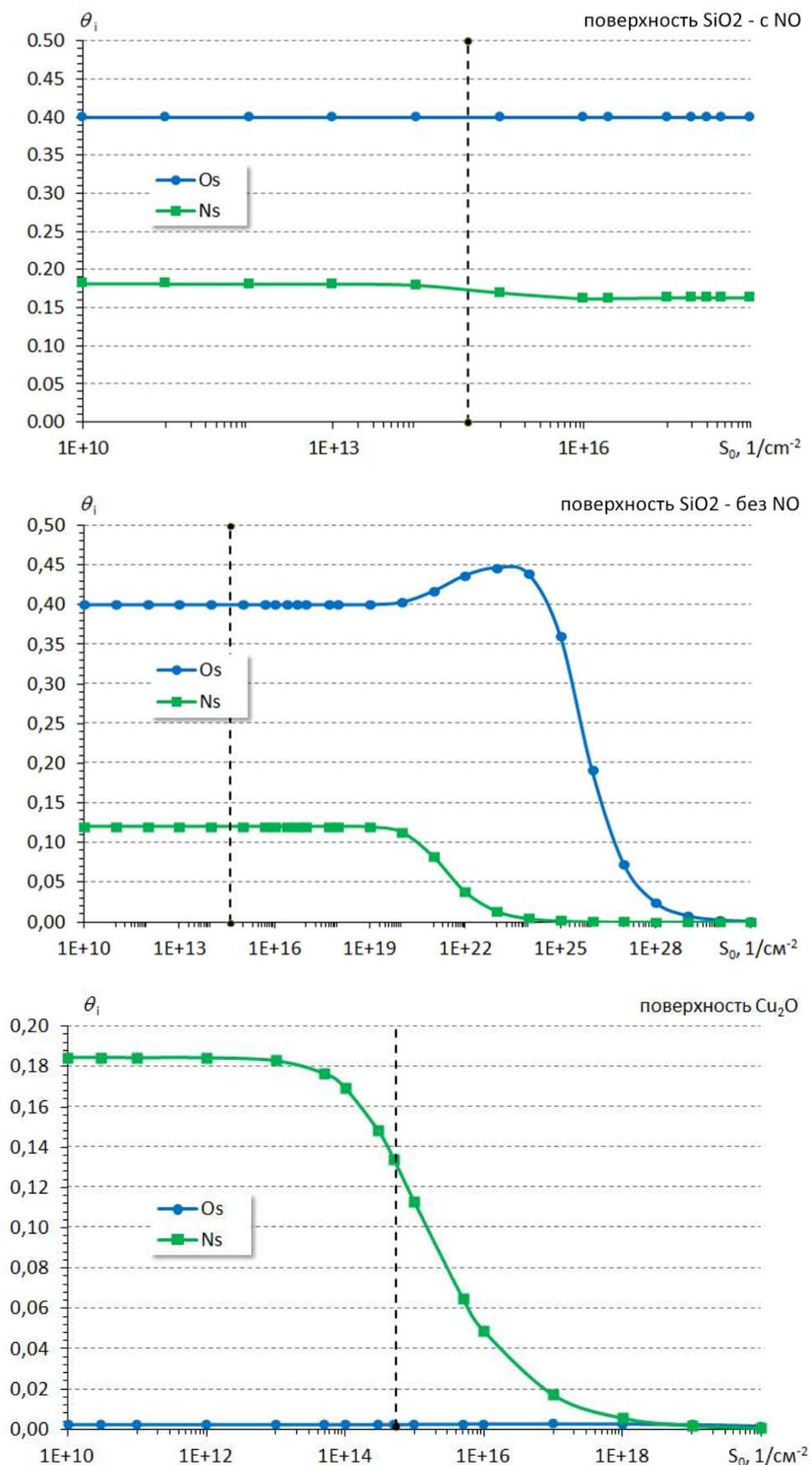


Рис. 42. Степени заполнения поверхностей SiO<sub>2</sub> и Cu<sub>2</sub>O адсорбированными атомами кислорода и азота в зависимости от плотности мест адсорбции  $S_0$

Даже без учета образования оксида азота на поверхности его газофазная концентрация демонстрирует незначительный рост с ростом поверхностной плотности адсорбционных центров. При учете поверхностной рекомбинации оксида азота с ростом поверхностной плотности адсорбционных центров при выходе на идеально каталитический режим протекания поверхностных реакций ( $S_0 > 10^{16}$ ) газофазная концентрация молекул азота на поверхности оказывается на 15 % меньше соответствующей величины без учета образования оксида азота на поверхности, но при значении поверхностной плотности адсорбционных центров, соответствующем идеально плоской поверхности, газофазная концентрация молекул азота на поверхности оказывается на 35 % больше соответствующей величины без учета образования.

В данной постановке задачи, поскольку не учитываются процессы молекулярной адсорбции/десорбции, эта величина совпадает со скоростью рекомбинации этих молекул на поверхности. Как видно на рис. 41, при учете поверхностной рекомбинации оксида азота скорость образования оксида азота превышает скорости образования молекул кислорода и азота во всем возможном диапазоне изменения плотности поверхностных адсорбционных центров, при этом в диапазоне плотности поверхностных адсорбционных центров  $10^{14} < S_0 < 10^{15}$  численные скорости появления молекул кислорода и азота на поверхности показывают незначительное снижение на  $5 \div 10$  %, а при дальнейшем увеличении плотности поверхностных адсорбционных центров ( $S_0 > 10^{16}$ ) наблюдается резкое падение на 40 % и 60 % соответственно скоростей образования молекул кислорода и азота. При отсутствии образования оксида азота на поверхности численная скорость образования молекул азота на поверхности превышает соответствующую скорость для молекул кислорода во всем диапазоне изменения плотности мест поверхностной адсорбции. В случае образования оксида азота на поверхности с ростом плотности мест поверхностной адсорбции ( $S_0 > 10^{15}$ ) численная скорость образования молекул кислорода на поверхности начинает существенно (на  $20 \div 27$  %) превышать численную скорость образования молекул азота на поверхности. Суммарная численная скорость образования всех молекул на поверхности с учетом граничных условий образования оксида азота на поверхности при  $S_0 < 5 \times 10^{15}$  превышает соответствующую скорость без учета поверхностного образования оксида азота, но при больших значениях параметра  $S_0 > 5 \times 10^{15}$  учет поверхностного образования оксида азота приводит к уменьшению общего числа образующихся молекул на поверхности.

В рассматриваемом диапазоне поверхностной плотности мест адсорбции образование оксида азота на поверхности не влияет на степень заполнения поверхности атомами кислорода (см. рис. 42), а степень заполнения поверхности атомами азота с учетом образования оксида азота на поверхности увеличивается на  $35 \div 50$  %, что объясняется тем, что скорости рекомбинации адсорбированных атомов азота при взаимодействии с газофазным кислородом и атомами азота практически одинаковы для рассматриваемой температуры поверхности, а скорость рекомбинации адсорбированных атомов кислорода при образовании молекул кислорода почти в три раза превышает скорость образования оксида азота (см. формулы для степеней заполнения и табл. 6). При дальнейшем увеличении плотности мест адсорбции, степени заполнения атомами кислорода и азота стремятся к нулевым значениям.

## 5. Заключение

Разработана замкнутая кинетическая модель взаимодействия диссоциированного воздуха с поверхностью теплозащитного материала  $\text{SiO}_2$ . В рамках кластерного подхода, моделирующего поверхность (111)  $\beta$ -кристобалита, была рассчитана ППЭ взаимодействия газофазных атомов и молекул с поверхностью методом теории функционала электронной плотности X3LYP/сс-рVTZ. На основе теории переходного состояния в приложении к поверхностным реакциям были вычислены константы скоростей процессов адсорбции-десорбции и ассоциативной рекомбинации. Реакции ударной рекомбинации с образованием молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  моделировались последовательностью химической адсорбции газофазного атома на

уже адсорбированный атом и последующей десорбции образовавшейся молекулы. При образовании молекул NO рассмотрены два возможных случая рекомбинации - когда атом азота из газовой фазы взаимодействует с адсорбированным атомом кислорода и когда атом кислорода из газовой фазы взаимодействует с адсорбированным атомом азота. Константы скоростей реакций рекомбинации вычислялись в предположении квазистационарности концентраций промежуточных комплексов. Все рассчитанные константы скорости рассматриваемых процессов были аппроксимированы в обобщенной форме Аррениуса в диапазоне температур 500 ÷ 2200 К. Проведено их сравнение с доступными в литературе феноменологическими моделями и численными расчетами других авторов.

Проведено численное моделирование высокоскоростного обтекания многокомпонентным диссоциированным газом затупленного тела для режима течения, соответствующего теплонапряженной точке планирующей траектории входа в атмосферу Земли в диапазоне температуры поверхности 800 ÷ 2000 К. Проанализирована зависимость режимов протекания гетерогенных химических реакций от температуры поверхности и плотности поверхностных центров адсорбции и их влияние на химический состав ударного слоя и конвективный тепловой поток к обтекаемой поверхности. Дана оценка вкладов отдельных механизмов гетерогенной рекомбинации в полную скорость возникновения молекул на поверхности. Показана возможность использования плотности мест адсорбции в качестве эффективного параметра при задании граничных условий на реальной теплозащитной поверхности в задачах обтекания.

В работе представлено численное моделирование обтекания образцов теплозащитного покрытия на основе  $\beta$ -кристобалита недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнтальпийного 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 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 каталитических реакций. Определены зависимости перечисленных характеристик течения в широком диапазоне плотностей адсорбционных центров, моделирующих режимы от некаталитического до идеально каталитического. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалом поверхности. Проведен сравнительный анализ расчетов течения в ВЧ-плазмотроне с учетом и без учета образования оксида азота на обтекаемой поверхности. Проведенные исследования показали необходимость учета гетерогенной рекомбинации оксида азота в граничных условиях для рассматриваемых условий течения.

Результаты представленные в обзоре были ранее опубликованы авторами в работах [70–74].

## Литература

1. Bertin J. J. Hypersonic aerothermodynamics. Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994. 608 p.
2. Anderson J. D. Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics – Second edition. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006. 811 p.
3. Hirschel E. H. Basics of Aerothermodynamics. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. 412 p.
4. Dorrance W. H. Viscous Hypersonic Flow: Theory of Reacting and Hypersonic Boundary Layers. McGraw-Hill, New York, 1962. 352 p.
5. Kogan M. N. Rarefied gas dynamics. New York: Plenum Press, 1969. 515 p.
6. Bird G. A. Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows. Oxford: Clarendon Press, 1994. 458 p.

7. Patterson G. N. *Molecular Flow of Gases*. New York: John Willey and Sons, 1956. 217 p.
8. Shidlovskiy V. P. *Introduction to Dynamics of Rarefied Gases*. New York: Elsevier, 1967. 168 p.
9. Livadiotti S. et al. A review of gas-surface interaction models for orbital aerodynamics applications // *Prog. Aerosp. Sci.* 2020. Vol. 119, № June. P. 100675.
10. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017. 524 p.
11. Goulard R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer // *J. Jet Propuls.* 1958. Vol. 28, № 11. P. 737–745.
12. Rosner D. E. Catalytic Probes for the Determination of Atom Concentrations in High Speed Gas Streams // *ARS J.* 1962. Vol. 32, № 7. Pp. 1065–1073.
13. Hartunian R. A., Liu S. W. Slow flow of a dissociated gas about a catalytic probe // *Phys. Fluids.* 1963. Vol. 6, № 3. Pp. 349–354.
14. Scott C. D., Derry S. M. Catalytic Recombination Space Shuttle Heating // *Prog. Astronaut. Aeronaut.* 1983. Vol. 85. Pp. 123–148.
15. Stewart D., et al. Development of a Catalytic Coating for a Shuttle Flight Experiment // 10th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010. № July. Pp. 1–15.
16. Stewart D., Kolodziej P. Wall catalysis experiment on AFE // 23rd Thermophysics, Plasmadynamics and Lasers Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1988. Pp. 1–10.
17. Gupta R. N. Reevaluation of flight-derived surface recombination-rate expressions for oxygen and nitrogen // *J. Spacecr. Rockets.* 1996. Vol. 33, № 3. Pp. 451–453.
18. Wise H., Wood B. J. Reactive Collisions Between Gas and Surface Atoms // *Advances in Atomic and Molecular Physics* / ed. Bates D.R., Estermann I. New York, London: Academic Press, 1968. Pp. 291–353.
19. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B. *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. New York: John Willey and Sons, 1954. 1219 p.
20. Nasuti F., Barbato M., Bruno C. Material-dependent catalytic recombination modeling for hypersonic flows // *J. Thermophys. Heat Transf. American Inst. Aeronautics and Astronautics Inc.*, 1996. Vol. 10, № 1. Pp. 131–136.
21. Seward W. A., Jumper E. J. Model for oxygen recombination on silicon-dioxide surfaces // *J. Thermophys. Heat Transf.* 1991. Vol. 5, № 3. Pp. 284–291.
22. Willey R. J. Comparison of kinetic models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation // *J. Thermophys. Heat Transf.* 1993. Vol. 7, № 1. Pp. 55–62.
23. Kurotaki T. Construction of catalytic model on SiO<sub>2</sub>-based surface and application to real trajectory // AIAA Paper 2000-2366.
24. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces // *J. Heat Transfer.* 1995. Vol. 117. № 2. Pp. 495–501.
25. Fertig M., Herdrich G., Auweter-Kurtz M. SiO<sub>2</sub> Catalysis Modelling for CFD Calculations // 39th AIAA Thermophysics Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. № June.
26. Morón V., et al. Recombination and chemical energy accommodation coefficients from chemical dynamics simulations: O/O<sub>2</sub> mixtures reacting over a  $\beta$ -cristobalite (001) surface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 39. Pp. 17494–17504.
27. Arasa C., Gamallo P., Sayós R. Adsorption of atomic oxygen and nitrogen at  $\beta$ -cristobalite (100): A density functional theory study // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 31. Pp. 14954–14964.
28. Kovalev V. L., et al. Analysis of heterogeneous recombination of oxygen atoms on aluminum oxide by methods of quantum mechanics and classical dynamics // *Acta Astronaut.* 2011. Vol. 68. № 7–8. Pp. 686–690.

29. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces // *J. Thermophys. heat Transf. AIAA*, 1999. Vol. 13, № 2. Pp. 195–203.
30. Rutigliano M., et al. N atoms recombination on a silica surface: A global theoretical approach // *Surf. Sci.* 2006. Vol. 600, № 18. Pp. 4239–4246.
31. Zazza C., et al. Oxygen adsorption on  $\beta$ -quartz model surfaces: Some insights from density functional theory calculations and semiclassical time-dependent dynamics // *J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 116, № 9. Pp. 1975–1983.
32. Rutigliano M., Cacciatore M. Recombination of Oxygen Atoms on Silica Surface: New and More Accurate Results // *J. Thermophys. Heat Transf.* 2016. Vol. 30, № 1. Pp. 247–250.
33. Kovalev V. L., Pogosbekyan M. Y. Simulation of heterogeneous atom recombination on spacecraft heat shield coatings using the methods of molecular dynamics // *Fluid Dyn.* 2007. Vol. 42, № 4. Pp. 666–672.
34. Kovalev V. L., Kroupnov A. A., Vetchinkin A. S. Quantum mechanics calculation of catalytic properties of a copper sensor for prediction of flow characteristics in plasmatron // *Acta Astronaut.* 2015. Vol. 117.
35. Buchachenko A. A., Kroupnov A. A., Kovalev V. L. First-principle study of atomic oxygen and nitrogen adsorption on (111)  $\beta$ -cristobalite as a model of thermal protection coverage // *Acta Astronaut.* 2014. Vol. 100, № 1. Pp. 40–46.
36. Buchachenko A. A., Kroupnov A. A., Kovalev V. L. Elementary stage rate coefficients of heterogeneous catalytic recombination of dissociated air on thermal protective surfaces from ab initio approach // *Acta Astronaut.* 2015. Vol. 113. Pp. 142–148.
37. Rideal E. K. *Concepts in Catalysis*. New York: Academic Press, 1968. 113 p.
38. Wright M. R. *An Introduction to Chemical Kinetics* // John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. 2004.
39. Hinshelwood C. N. *The kinetics of chemical change in gaseous systems*. Second. Oxford: Clarendon Press, 1929. 266 p.
40. Frisch M. J., et al. *Gaussian 09* // Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
41. Clark T. *A handbook of computational chemistry : a practical guide to chemical structure and energy calculations*. New York: Wiley, 1985. 332 p.
42. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // *J. Am. Chem. Soc.* 1918. Vol. 40, № 9. Pp. 1361–1403.
43. Norman P., Schwartztruber T., Cozmuta I. A computational chemistry methodology for developing an oxygen-silica finite rate catalytic model for hypersonic flows // 42nd AIAA Thermophysics Conference. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2011.
44. Norman P., Schwartztruber T. A computational Chemistry methodology for Developing an oxygen-silica Finite rate catalytic model for hypersonic Flows: Part II // 43rd AIAA Thermophysics Conference 2012. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2012.
45. Utyuzhnikov S. V., Tirskiy G. A. *Hypersonic aerodynamics and heat transfer*. New York: Begell, 2014. 536 p.
46. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Tirskii G. A. Solution to Equations for the Viscous Shock Layer by the Method of Simple Global Iterations over the Pressure Gradient and Shock-Wave Shape // *Physics-Doklady*. 1994. Vol. 39, № 9. Pp. 665–668.
47. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Tirskii G. A. Method of Global Iterations for Solving Problems of Ideal-Gas Hypersonic Flow Past Blunt Bodies // *Physics-Doklady*. 1994. Vol. 39, № 11. Pp. 823–826.
48. 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.
49. Williams F. A. *Combustion Theory*. Publ. by Basic Books. 1985. 680 p.

50. Гордеев А. Н., Колесников А. Ф., Сахаров В. И. Течение и теплообмен в недорасширенных струях индукционного плазмоторона // Известия РАН Механика жидкости и газа РАН. МЖГ. 2011. № 4. С. 130–142.
51. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., Yakushin M. I. An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests // SAMPE J. 1992. Vol. 28, № 3. Pp. 29–33.
52. Колесников А. Ф., Сахаров В. И. Экстраполяция параметров теплообмена модели в недорасширенных струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотороне на условия обтекания сферы высокоскоростным потоком в земной атмосфере // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2015. Vol. 16, № 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-2/articles/539/>
53. Колесников А. Ф., Сахаров В. И. Подобие теплообмена модели в недорасширенных струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотороне и при обтекании сферы высокоскоростным потоком в земной атмосфере // Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа. 2016. № 3. С. 110–116.
54. Васильевский С. А., Колесников А. Ф., Сахаров В. И. Исследование точности моделирования конвективного теплообмена в дозвуковых струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотороне // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2020. Vol. 21, № 2. <http://chemphys.edu.ru/issues/2020-21-2/articles/905/>
55. Гордеев А. Н., Колесников А. Ф. Высокочастотные индукционные плазмотороны серии ВГУ. Сб. Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов. Москва, Наука, 2010. С. 151–177.
56. 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. Vol. 19, № 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-4/articles/779/>
57. 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, № 12. Pp. 2050–2061.
58. 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, № 2. Pp. 300–315.
59. 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.
60. 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. С. 157–168.
61. Галкин С. С., Колесников А. Ф., Сахаров В. И., Чаплыгин А. В. Исследование влияния формы модели на конвективные тепловые потоки к холодной каталитической поверхности в сверхзвуковых струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазмотороне // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2021. Vol. 22, № 3. <http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/941/>
62. Романовский Б. В. Основы катализа. Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 172 с.
63. Temkin M. I. The transition state in surface reaction // Acta Physicochim. 1938. Vol. 8, № 2. Pp. 141–170.
64. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев В. А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Москва: Наука, 1978.
65. Ибрагимова Л. Б., Смехов Г. Д., Шаталов О. П. Константы скорости диссоциации двухатомных молекул в термически равновесных условиях // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 1999. № 1. С. 181–186.
66. 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.

67. Park C., et al. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries // *J. Thermophys. Heat Transf.* 1994. Vol. 8, № 1. Pp. 9–23.
68. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K. *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill, 1977. 688 p.
69. Васильевский С. А., Колесников А. Ф. Численное моделирование течений равновесной индукционной плазмы в цилиндрическом канале плазматрона // *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2000. № 5. С. 164–173.
70. 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.
71. 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.
72. Крупнов А. А., Погосбекян М. Ю., Сахаров В. И. Гетерогенная рекомбинация оксида азота в задачах высокоскоростного обтекания затупленных тел потоком диссоциированного воздуха: влияние на химический состав газа и теплообмен с поверхностью // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2024. Vol. 25, № 5. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-5/articles/1129/>
73. Kroupnov A. A., Pogosbekyan M. Yu., Sakharov V. I. New Models of Heterogeneous Catalysis for Numerical Study of Flows and Heat Transfer in an Induction HF Plasmatron // *Fluid Dyn.* 2024. DOI: 10.1134/S0015462824603097
74. 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-плазматроне // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Vol. 24, № 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>

## References

1. Bertin J. J., *Hypersonic aerothermodynamics*, Washington: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1994, 608 p.
2. Anderson J. D., *Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics*, 2nd edition. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2006, 811 p.
3. Hirschel E. H., *Basics of Aerothermodynamics*, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005, 412 p.
4. Dorrance W. H., *Viscous Hypersonic Flow: Theory of Reacting and Hypersonic Boundary Layers*, McGraw-Hill, New York, 1962, 352 p.
5. Kogan M. N., *Rarefied gas dynamics*, New York: Plenum Press, 1969, 515 p.
6. Bird G. A., *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*, Oxford: Clarendon Press, 1994, 458 p.
7. Patterson G. N., *Molecular Flow of Gases*, New York: John Wiley and Sons, 1956, 217 p.
8. Shidlovskiy V. P., *Introduction to Dynamics of Rarefied Gases*, New York: Elsevier, 1967, 168 p.
9. Livadiotti S., et al., A review of gas-surface interaction models for orbital aerodynamics applications, *Prog. Aerosp. Sci.*, 2020, vol. 119, no. 100675. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2020.100675>
10. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 3rd Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017, 524 p.
11. Goulard R., On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer, *J. Jet Propuls.*, 1958. vol. 28, no. 11. <https://doi.org/10.2514/8.7444>
12. Rosner D. E., Catalytic Probes for the Determination of Atom Concentrations in High Speed Gas Streams, *ARS J.*, 1962, vol. 32, no. 7. <https://doi.org/10.2514/8.6207>
13. Hartunian R. A., Liu S. W., Slow flow of a dissociated gas about a catalytic probe, *Phys. Fluids*, 1963, vol. 6, no. 3, pp. 349–354. <https://doi.org/10.1063/1.1706740>

14. Scott C. D., Derry S. M., Catalytic Recombination and Space Shuttle Heating, *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, 1983, vol. 85, pp. 123–148.
15. Stewart D., et al., Development of a Catalytic Coating for a Shuttle Flight Experiment, *10th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2010, July, pp. 1–15.
16. Stewart D., Kolodziej P., Wall catalysis experiment on AFE, *23rd Thermophysics, Plasmadynamics and Lasers Conference*, Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1988, pp. 1–10.
17. Gupta R. N., Reevaluation of flight-derived surface recombination-rate expressions for oxygen and nitrogen, *J. Spacecr. Rockets*, 1996, vol. 33, no. 3. <https://doi.org/10.2514/3.26783>
18. Wise H., Wood B. J., Reactive Collisions Between Gas and Surface Atoms, *Advances in Atomic and Molecular Physics* / ed. Bates D.R., Estermann I. New York, London: Academic Press, 1968, pp. 291–353.
19. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., *The Molecular Theory of Gases and Liquids*, New York: John Willey and Sons, 1954, 1219 p.
20. Nasuti F., Barbato M., Bruno C., Material-dependent catalytic recombination modeling for hypersonic flows, *J. Thermophys. Heat Transf.*, American Inst. Aeronautics and Astronautics Inc., 1996, vol. 10, no. 1, pp. 131–136.
21. Seward W. A., Jumper E. J., Model for oxygen recombination on silicon-dioxide surfaces, *J. Thermophys. Heat Transf.*, 1991, vol. 5, no. 3. <https://doi.org/10.2514/3.262>
22. Willey R. J., Comparison of kinetic models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation, *J. Thermophys. Heat Transf.*, 1993, vol. 7, no. 1. DOI:10.2514/3.11569
23. Kurotaki T., Construction of catalytic model on SiO<sub>2</sub>-based surface and application to real trajectory, *AIAA Paper 2000-2366*. <https://doi.org/10.2514/6.2000-2366>
24. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J., Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces, *J. Heat Transfer*, 1995, vol. 117, no. 2. <https://doi.org/10.1115/1.2822549>
25. Fertig M., Herdrich G., Auweter-Kurtz M., SiO<sub>2</sub> Catalysis Modelling for CFD Calculations, 39th AIAA Thermophysics Conference. Reston, Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007. DOI: 10.2514/6.2007-4257
26. Morón V., et al., Recombination and chemical energy accommodation coefficients from chemical dynamics simulations: O/O<sub>2</sub> mixtures reacting over a  $\beta$ -cristobalite (001) surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, vol. 13, no. 39, pp. 17494–17504. <https://doi.org/10.1039/C1CP20828D>
27. Arasa C., Gamallo P., Sayós R., Adsorption of atomic oxygen and nitrogen at  $\beta$ -cristobalite (100): A density functional theory study, *Journal Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 31, pp. 14954–14964. <https://doi.org/10.1021/jp0444064y>
28. Kovalev V. L., et al., Analysis of heterogeneous recombination of oxygen atoms on aluminum oxide by methods of quantum mechanics and classical dynamics, *Acta Astronaut.*, 2011, vol. 68, no. 7–8. DOI: 10.1016/j.actaastro.2010.10.011
29. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. D., Eley–Rideal and Langmuir–Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces, *J. Thermophys. Heat Transf.* 1999, vol. 13, no. 2. DOI: 10.2514/2.6436
30. Rutigliano M., et al., N atoms recombination on a silica surface: A global theoretical approach, *Surf. Sci.*, 2006, vol. 600, no. 18, pp. 4239–4246. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.12.080>
31. Zazza C., et al., Oxygen adsorption on  $\beta$ -quartz model surfaces: Some insights from density functional theory calculations and semiclassical time-dependent dynamics, *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, no. 9, pp. 1975–1983. <https://doi.org/10.1021/jp205517j>
32. Rutigliano M., Cacciatore M., Recombination of Oxygen Atoms on Silica Surface: New and More Accurate Results, *J. Thermophys. Heat Transf.*, 2016, vol. 30, no. 1. DOI: 10.2514/1.T4596

33. Kovalev V. L., Pogosbekyan M. Y., Simulation of heterogeneous atom recombination on spacecraft heat shield coatings using the methods of molecular dynamics, *Fluid Dyn.*, 2007, vol. 42, no. 4, pp. 666–672.
34. Kovalev V. L., Kroupnov A. A., Vetchinkin A. S., Quantum mechanics calculation of catalytic properties of a copper sensor for prediction of flow characteristics in plasmatron, *Acta Astronaut.*, 2015, vol. 117. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2015.09.010>
35. Buchachenko A. A., Kroupnov A. A., Kovalev V. L. First-principle study of atomic oxygen and nitrogen adsorption on (111)  $\beta$ -cristobalite as a model of thermal protection coverage, *Acta Astronaut.*, 2014, vol. 100, no. 1, pp. 40–46.
36. Buchachenko A. A., Kroupnov A. A., Kovalev V. L., Elementary stage rate coefficients of heterogeneous catalytic recombination of dissociated air on thermal protective surfaces from ab initio approach, *Acta Astronaut.*, 2015, vol. 113, pp. 142–148. DOI: 10.1016/j.actaastro.2015.04.001
37. Rideal E. K., *Concepts in Catalysis*, New York: Academic Press, 1968. 113 p.
38. Wright M. R., *An Introduction to Chemical Kinetics*, John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England. 2004.
39. Hinshelwood C. N., *The kinetics of chemical change in gaseous systems*, Oxford: Clarendon Press, 1929. 266 p.
40. Frisch M. J., et al., *Gaussian 09*, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
41. Clark T., *A handbook of computational chemistry: a practical guide to chemical structure and energy calculations*, New York: Wiley, 1985. 332 p.
42. 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. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
43. Norman P., Schwartzentruber T., Cozmuta I., A Computational Chemistry Methodology for Developing an Oxygen-Silica Finite Rate Catalytic Model for Hypersonic Flows, *42nd AIAA Thermophysics Conference*. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2011. DOI: 10.2514/6.2011-3644
44. Norman P., Schwartzentruber T., A Computational Chemistry Methodology for Developing an oxygen-silica Finite rate catalytic model for hypersonic Flows: Part II, *43rd AIAA Thermophysics Conference 2012*. American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc., 2012.
45. Utyuzhnikov S. V., Tirskiy G. A., *Hypersonic aerodynamics and heat transfer*, New York: Begell, 2014. 536 p.
46. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Tirskii G. A., Solution to Equations for the Viscous Shock Layer by the Method of Simple Global Iterations over the Pressure Gradient and Shock-Wave Shape, *Physics-Doklady*, 1994, vol. 39, no. 9, pp. 665–668.
47. Kovalev V. L., Krupnov A. A., Tirskii G. A., Method of Global Iterations for Solving Problems of Ideal-Gas Hypersonic Flow Past Blunt Bodies, *Physics-Doklady*, 1994, vol. 39, no. 11, pp. 823–826.
48. 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.
49. Williams F. A., *Combustion Theory*, publ. by Basic Books, 1985, 680 p.
50. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F. and Sakharov V. I., Flow and heat transfer in underexpanded nonequilibrium jets of an induction plasmatron, *Fluid Dyn.*, 2011, vol. 46, no. 4, pp. 623–634.
51. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., Yakushin M. I., An Induction Plasma Application to “Buran’s” Heat Protection Tiles Ground Tests, *SAMPE J.*, 1992, vol. 28, no. 3, pp. 29–33.
52. Kolesnikov A. F. and Sakharov V. I., Extrapolation of the heat transfer parameters of the model in underexpanded jets of dissociated air in a high-frequency plasmatron to the conditions of a high-speed flow around a sphere in the earth’s atmosphere, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2015, vol. 16, no. 2 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2015-16-2/articles/539/>

53. Kolesnikov A. F., Sakharov V. I., Similarity between the heat transfer to a model in an underexpanded dissociated-air jet of a high-frequency plasmatron and to a sphere in a high-velocity flow in the terrestrial atmosphere, *Fluid Dynamics*, 2016, vol. 51, pp. 400–405.  
<https://doi.org/10.1134/S0015462816030121>
54. Vasil'evskii S., Kolesnikov A., and Sakharov V., Study of the accuracy of simulation of convective heat transfer in subsonic jets of dissociated air in an HF plasmatron, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2020, vol. 21, no. 2 [in Russian].  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2020-21-2/articles/905/>
55. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., High-Frequency Induction Plasmatrons of the VGU Series, *Topical Problems in Mechanics. Physical-Chemical Mechanics of Liquids and Gases*, M.: Nauka, 2010, pp. 151–177 [in Russian].
56. Chaplygin A., Gordeev A., Kolesnikov A., Sakharov V., Vasil'evskii S., 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, no. 4 [in Russian].  
<https://doi.org/10.33257/PhChGD.19.4.779>
57. 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
58. 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. DOI: 10.3390/plasma7020017
59. 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.
60. 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>
61. Galkin S., et al., Study of the influence of the model shape on convective thermal flows to the cold catalytic surface in supersonic jets of dissociated air in an HF plasmatron, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2021, vol. 22, no. 3 [in Russian].  
<http://chemphys.edu.ru/issues/2021-22-3/articles/941/>
62. Romanovski B. V., *Basics of Catalysis*, M.: Binom, 2015, 172 p. [in Russian].
63. Temkin M. I., The transition state in surface reaction, *Acta Physicochim.*, 1938, vol. 8, no. 2, pp. 141–170.
64. Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Begell House Inc., 1994. <https://doi.org/10.1615/0-8493-9926-2.0>
65. Ibragimova L. B., Smekhov G. D., and Shatalov O. P., Dissociation rate constants of diatomic molecules under thermal equilibrium conditions, *Fluid Dyn.*, 1999, vol. 34, no.1, pp. 153–157.
66. 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>
67. 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. <https://doi.org/10.2514/3.496>
68. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, New York: McGraw-Hil, 1977, 688 p.
69. Vasil'evskii S. A., Kolesnikov A. F., Numerical simulation of equilibrium induction plasma flows in a cylindrical plasmatron channel, *Fluid Dyn.*, 2000, vol. 35, no. 5, pp. 769–777.  
<https://doi.org/10.1023/A:1026659419493>
70. 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

71. Krupnov 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. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2024.03.044>
72. Krupnov A. A., Pogosbekyan M. Y., Sakharov V. I., Heterogeneous recombination of nitric oxide in problems of high-speed flow of dissociated air around blunt bodies: influence on the chemical composition of the gas and heat exchange with the surface, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2024, vol. 25, no. 5 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2024-25-5/articles/1129/>
73. Krupnov A. A., Pogosbekyan M. Y., Sakharov V. I. New Models of Heterogeneous Catalysis for Numerical Study of Flows and Heat Transfer in an Induction HF Plasmatron // *Fluid Dyn.* 2024.
74. Krupnov A.A., Pogosbekyan M. Y., 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, no. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>

Статья поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.