

УДК 533.6.011.8:541.12

© 2003 г. В. И. ВЛАСОВ, Г. Н. ЗАЛОГИН, Б. А. ЗЕМЛЯНСКИЙ, В. Б. КНОТЬКО

## МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

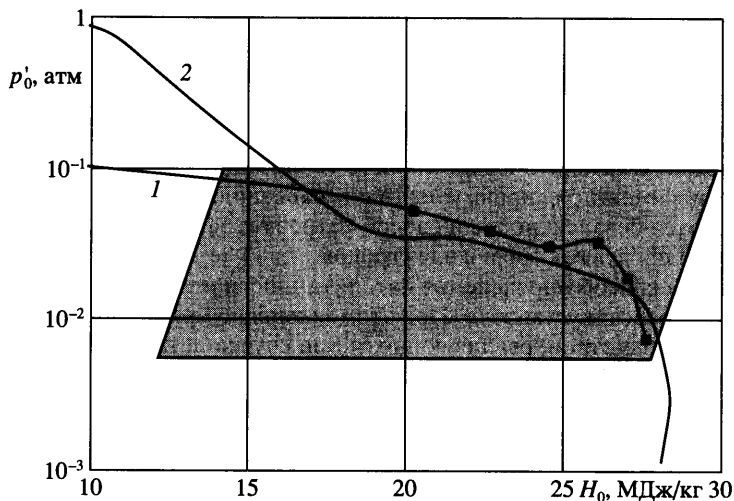
Обсуждается методика экспериментального определения констант скоростей гетерогенной каталитической рекомбинации атомов азота и кислорода в диссоциированных дозвуковых потоках азота и воздуха, генерируемых высокочастотным индукционным плазмотроном. Наряду с используемыми в литературе значениями вероятности гетерогенной рекомбинации  $\gamma$  определена константа скорости элементарного процесса рекомбинации атомов азота по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда.

*Ключевые слова:* гетерогенная рекомбинация, адсорбция, высокочастотный плазмотрон, теплозащитный материал, тепловой поток, пограничный слой.

Разработанная методика использована для определения каталитичности теплозащитного материала на основе кварцевого стекла с боросиликатным покрытием (плиточная теплозащита аппарата “Буран”) по отношению к рекомбинации атомов азота и эффективного ее значения в потоке диссоциированного воздуха. Эксперименты проводились при четырех значениях давления  $p = 10, 25, 30$  и  $50$  мбар. Диапазон температур поверхности составил  $1230 \leq T_w \leq 1560$  К для азота и  $1290 \leq T_w \leq 1990$  К для воздуха. Для расширения температурного диапазона использовались державки диаметров 150 и 50 мм. Для получения повышенных уровней тепловых потоков использовалось коническое сужающееся сопло с выходным сечением диаметром 124 мм.

Экспериментальные исследования каталитичности кварца и материалов на его основе (в том числе плиточной теплозащиты аппаратов “Буран” и “Спейс Шаттл”) проводились во многих работах (см. библиографию в [1]). Однако полученные значения вероятностей рекомбинации имеют большой разброс, что не позволяет однозначно установить определяющие механизмы реакций, идущих на поверхности. Как показано в [2], полученные в чистых газах или их смесях с аргоном значения  $\gamma$  не могут быть использованы непосредственно при расчетах теплообмена в воздухе. Это связано с тем, что, по современным представлениям о природе гетерогенного катализа [3], скорость каталитического процесса зависит не только от состава и свойств катализатора и его температуры, но и от состава и параметров (давления и температуры) реакционной среды. Поэтому значения вероятности рекомбинации атомов кислорода, полученные, например, в [4, 5] без учета изменения степеней заполнения поверхности адсорбированными атомами при переходе от азота к воздуху, нуждаются в корректировке. Более сложные модели каталитических реакций рекомбинации, основанные на упомянутых экспериментальных зависимостях [6], зачастую недостаточно обоснованы.

Цель настоящей работы заключалась в усовершенствовании ранее разработанной методики экспериментального определения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов азота и эффективных значений этой величины в потоке диссоциированного воздуха в зависимости от температуры и давления [7–9], расширении диапазона этих параметров, выявлении определяющих механизмов гетерогенной рекомбинации и определении констант скоростей элементарных стадий этого сложного процесса.



Фиг. 1. Область моделирования условий входа в атмосферу в дозвуковом потоке ВЧ-плазматрона: 1 – траектория “Бурана”; 2 – траектория “Space Shuttle” (полет STS-2)

1. Применительно к аэрофизическим задачам константы скоростей каталитической гетерогенной рекомбинации атомов  $K_w$  или вероятности рекомбинации  $\gamma$  обычно определяются экспериментально по измеренным величинам теплового потока к испытываемому материалу в диссоциированном потоке с известными параметрами. Для атомов азота эти характеристики определяются в потоке чистого диссоциированного азота [10], а для атомов кислорода как правило привлекаются данные по теплообмену, получаемые в потоке диссоциированного воздуха [11]. При этом, строго говоря, измеряется произведение вероятности рекомбинации на коэффициент accommodation выделяющейся химической энергии. Но если условия экспериментов близки к натурным по основным параметрам, то эти значения можно использовать для расчетов теплообмена [9].

Наряду с подходом, использующим различные значения параметров каталитичности поверхности для атомов азота и кислорода, при анализе теплообмена гиперзвуковых летательных аппаратов часто используют некоторое среднее (эффективное) значение  $K_w$ , которое характеризует влияние всех гетерогенных процессов, протекающих в смеси, на теплообмен. Такой подход успешно использовался при анализе теплообмена летательных аппаратов планирующего спуска “Спейс Шаттл” [12] и “Буран” [9], а также при определении каталитичности материалов в диссоциированном углекислом газе [13].

В настоящей работе определение каталитичности материала плиточной теплозащиты проводилось в высокотемпературной газодинамической установке с высокочастотным нагревом газа мегаваттной мощности с диаметром разрядной камеры 180 мм [14]. На фиг. 1 представлены возможности моделирования в этой установке основных параметров теплообмена аппаратов, входящих в атмосферу Земли, – энтальпии и давления торможения. Затрихованной области соответствуют дозвуковые режимы, реализуемые в ВЧ-плазматроне с кварцевой разрядной камерой при работе на воздухе. Кривыми 1 и 2 показаны траектории аппаратов “Буран” и “Спейс Шаттл” соответственно. Точками на траектории “Бурана” показан участок максимального нагрева окрестности критической точки носового затупления.

Для проведения испытаний материалов при давлениях газа  $p \geq 10$  мбар применяется разрядная камера из кварцевого стекла. При меньших давлениях для снижения тепловых потоков к стенкам разрядной камеры используются медные охлаждаемые водой секции [14]. Это позволяет проводить испытания при давлениях в диапазоне 5–10 мбар.

При исследовании каталитических свойств теплозащитных материалов индукционные плазмотроны имеют ряд преимуществ по сравнению с электродуговыми. Главными из них являются безэлектродный способ нагрева газа и отсутствие примесей в потоке, в частности продуктов эрозии электродов.

Предложенный способ определения каталитичности материалов реализуется в дозвуковом режиме работы установки. При этом возможно прямое моделирование следующих основных параметров, реализующихся при спуске летательных аппаратов в атмосфере: энтропии торможения, давления торможения, конвективной и диффузионной составляющих теплового потока [15]. Воспроизведение этих параметров приводит также к моделированию степени диссоциации газа на внешней границе пограничного слоя и температуры поверхности в режиме равновесно-радиационного теплообмена. Полученные в диссоциированном воздухе эффективные значения каталитичности могут быть непосредственно использованы в траекторных расчетах теплообмена.

В настоящей работе использовались два вида державок для крепления образцов, отличающихся размерами, а ввиду этого и коэффициентами теплообмена в струе ВЧ-плазмотрона. В зависимости от применяемой державки определяются формы и размеры образцов испытываемых материалов. В настоящих исследованиях при использовании державки больших размеров ( $d = 150$  мм), корпус которой выполнен из меди и охлаждается водой, образцы плиточной теплозащиты имели размер  $75 \times 75$  мм, толщину 30–40 мм и размещались в центральной области модели. При использовании державки диаметром 50 мм, корпус которой изготовлен из силицированного графита, образцы имели форму дисков диаметром 25 мм.

Измерения температуры материала проводились с помощью оптических средств в инфракрасном диапазоне длин волн  $\lambda = 3\text{--}5$  мкм (AGA-780 и пирометр фирмы Mauger). Регистрировались стационарные значения температуры, которые достигались на заданных режимах при  $t \sim 30\text{--}60$  с. Для расчета теплового потока использовалось соотношение  $q = \epsilon \sigma T_w^4 + q_c$ , где утечки тепла внутрь материала  $q_c$  определялись путем решения уравнения теплопроводности для исследуемого образца. Значения спектральной и интегральной излучательной способности покрытия брались из [16].

Для расчета тепловых потоков к поверхности образца решалась задача о неравновесном пограничном слое с заданным градиентом давления. Диссоциированный воздух считался 7-компонентной смесью, между компонентами которой протекает шесть химических реакций и реакций ионизации. На внешней границе пограничного слоя задаются значения давления  $p$ , температуры  $T$ , скорости  $U$  и концентраций компонентов, полученные в результате диагностики потока. Необходимая для расчетов величина градиента скорости потока в критической точке модели  $(dU/ds)_0$  определяется из экспериментальных данных по теплообмену на высококаталитичной (медной) модели. При расчетах пограничного слоя на моделях учитывалась конечная каталитичность меди  $\gamma_{Cu} = 0.15$  [17]. Значение  $K_w$ , при котором расчетные и экспериментально измеренные значения тепловых потоков совпадают, и является искомым.

При проведении исследований с целью выявления механизмов каталитических реакций необходимо по возможности расширить диапазон определяющих параметров: температуры поверхности, давления и энтропии торможения газа  $H_0$ . От величины  $H_0$  зависит отношение парциальных давлений атомов азота и кислорода, которое в значительной степени влияет на скорость протекания реакций гетерогенной рекомбинации. Получение данных в широком диапазоне параметров на одной установке пробле-

Таблица 1

$H$ , МДж/кг	$P$ , мбар	$U_0$ , м/с	$R^*$ , м	$c_{Nc}$	$q_w$ , кВт/м <sup>2</sup>	$T_w$ , К	$P_{Nw}$ , атм	$\gamma_N$
26.7	10	493	0.205	0.48	135	1273	6.50E-3	3.8E-03
31.2	10	600	0.195	0.57	170	1353	7.20E-3	4.3E-03
35.0	10	662	0.175	0.68	185	1383	8.20E-3	4.4E-03
24.7	30	121	0.150	0.48	156	1323	1.95E-2	2.3E-03
29.0	30	158	0.150	0.59	217	1443	2.22E-2	3.5E-03
33.1	30	178	0.150	0.70	234	1473	2.47E-2	3.8E-03
19.0	10	439	0.060	0.36	154	1316	5.20E-3	4.3E-03
22.0	10	530	0.065	0.42	171	1351	5.90E-3	4.8E-03
25.5	10	660	0.050	0.51	223	1451	6.70E-3	6.2E-03
20.8	25	200	0.080	0.39	173	1357	1.41E-2	1.7E-03
28.8	25	212	0.097	0.59	196	1401	1.86E-2	2.2E-03
32.8	25	278	0.089	0.70	227	1459	2.05E-2	1.9E-03
22.5	50	108	0.127	0.41	191	1391	2.91E-2	1.4E-03
26.0	50	133	0.103	0.52	244	1487	3.42E-2	1.9E-03
33.0	50	168	0.114	0.69	284	1550	4.08E-2	1.6E-03

матично. Как правило, для расширения диапазона температур поверхности материала используются державки разных размеров, сопла различной конфигурации и варьирование энерговклада.

Одной из основных составляющих методики определения  $K_w$  является диагностика плазменной струи, состояние газа в которой при низких давлениях может быть неравновесным. Здесь приведены параметры струй азота (табл. 1) и воздуха (табл. 2), которые определены согласно методике, подробно описанной в [17, 18]. При этом наряду с давлением  $p$  измерялись следующие величины: тепловой поток  $q_w$  к медной калориметрированной модели той же геометрии, что и державка для образцов, тепловой поток к медной полусфере радиусом 24 мм, разность между полным и статическим давлениями  $\Delta p = p'_0 - p_{st}$ . При давлении  $p = 10$  мбар степень отклонения состояния газа от равновесия оценивалась расчетным путем [8]. Измерения  $p$  и  $\Delta p$  проводились стандартными датчиками давления. Тепловые потоки к медным моделям измерялись калориметрическими датчиками теплового потока, оснащенными хромель-алюмелевыми термопарами.

Учитывая, что кислород на всех режимах диссоциирован полностью ( $c_0 \approx 0.23$ ), а давление измеряется непосредственно, этот набор параметров позволяет расчетным путем определить в центре струи  $H_0$ ,  $U$ , эффективный радиус  $R^*$  и концентрацию атомов азота  $c_{Nc}$ , необходимые для расчета тепловых потоков и нахождения  $K_w$ .

Градиент скорости в окрестности критической точки модели может быть определен путем расчета обтекания модели дозвуковой струей на основе решения полной системы уравнений Навье–Стокса. Тогда измерение одного из параметров можно исключить.

Возможность применения уравнений пограничного слоя для обработки экспериментов проверена путем сравнения с результатами расчетов теплообмена на основе

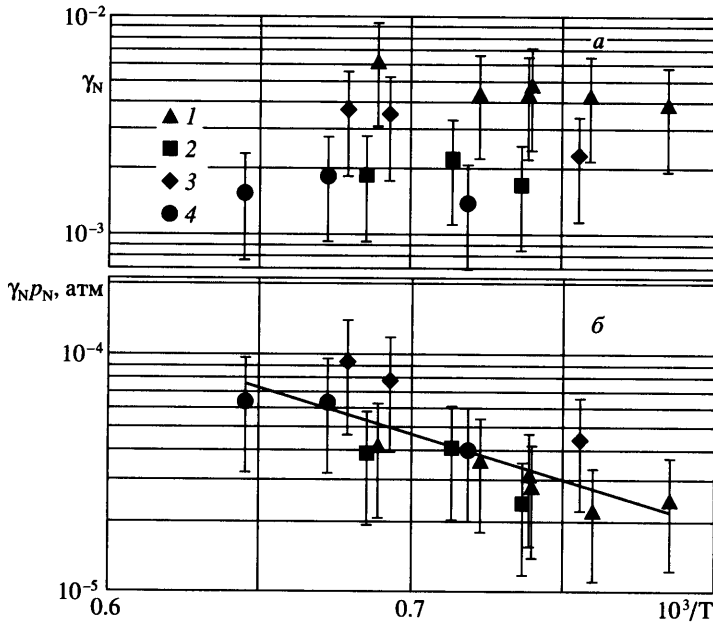
Таблица 2

$H$ , МДж/кг	$P$ , мбар	$U_0$ , м/с	$R^*$ , м	$c_N$	$q_w$ , кВт/м <sup>2</sup>	$T_w$ , К	$(p_0 + p_N)_w$ , атм	$\gamma_A$
19.3	10	603	0.145	0.20	164	1333	5.80E-3	4.9E-03
23.0	10	747	0.140	0.27	196	1403	6.70E-3	5.7E-03
26.8	10	809	0.140	0.35	228	1463	7.90E-3	6.5E-03
22.5	30	185	0.190	0.33	170	1353	1.66E-2	2.4E-03
26.0	30	224	0.175	0.42	206	1423	1.90E-2	2.9E-03
27.4	30	257	0.150	0.46	240	1483	2.02E-2	3.4E-03
20.0	10	572	0.087	0.25	186	1383	6.70E-3	5.4E-03
21.7	10	710	0.075	0.27	233	1468	6.70E-3	7.2E-03
24.5	10	822	0.062	0.35	282	1546	7.90E-3	8.9E-03
21.7	25	174	0.082	0.31	188	1387	1.56E-2	3.0E-03
26.5	25	265	0.080	0.44	244	1486	1.61E-2	3.4E-03
28.0	25	338	0.068	0.47	298	1570	1.78E-2	4.2E-03
23.1	50	111	0.114	0.34	251	1499	3.40E-2	2.8E-03
26.5	50	152	0.120	0.43	312	1590	4.00E-2	3.3E-03
31.0	50	191	0.108	0.54	473	1783	4.20E-2	7.8E-03
18.5	50	73	0.180	0.22	144	1295	2.18E-2	7.0E-04
20.1	50	82	0.184	0.27	162	1335	2.32E-2	9.0E-04
24.2	50	105	0.177	0.38	213	1435	2.60E-2	1.7E-03
25.8	50	118	0.162	0.41	250	1500	2.60E-2	2.4E-03
20.4	10	1040	0.065	0.26	370	1672	4.80E-3	2.9E-02
22.7	10	1290	0.062	0.30	453	1769	5.35E-3	3.0E-02
24.0	10	1400	0.050	0.34	491	1811	5.95E-3	2.7E-02
21.0	25	600	0.042	0.29	434	1748	1.47E-2	8.4E-03
23.0	25	680	0.045	0.34	499	1818	1.55E-2	1.1E-02
21.2	25	740	0.040	0.30	550	1870	1.41E-2	1.4E-02
29.4	25	930	0.058	0.51	679	1989	1.72E-2	1.8E-02

уравнений Навье–Стокса для неравновесного воздуха. Рассматривалось обтекание медных моделей, имеющих форму сфера-цилиндр и торец со скругленными краями ( $Re_\infty = \rho_\infty U_\infty R^* / \mu_\infty \approx 40-100$ ). Для первой конфигурации градиент скорости задавался равным  $(dU/ds)_0 = 1.5 U/R$ , а для торца находился расчетным путем. Различие в значениях тепловых потоков на сферическом калориметре, рассчитанных двумя способами, не превысило 2%, а профили концентраций атомов и температуры вблизи стенки практически совпали.

Как следует из данных табл. 1, величины  $R^*$  изменяются в зависимости от режима работы установки. Это связано как с изменениями мощности и давления, так и изменением отношений толщины струи к диаметру модели.

Неизвестными параметрами потока диссоциированного и частично ионизованного воздуха являются электронная концентрация и концентрация окиси азота NO. Однако эти величины на всех режимах работы плазмотрона малы и не вносят заметного вклада в энтальпию потока.



Фиг. 2. Зависимость вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота от температуры при различных давлениях: 1 –  $p = 10$  мбар, 2 – 25 мбар, 3 – 30 мбар, 4 – 50 мбар; а – зависимость  $\gamma_N$  от температуры, б – зависимость  $\gamma_N p_N$  от температуры

При давлении  $p \geq 30$  мбар газ на внешней границе пограничного слоя у модели близок к равновесию [8]. В этом случае диагностика струи упрощается.

При проведении экспериментов по определению вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов мер по очистке газов не принималось. Использовались технический азот из баллонов и атмосферный воздух.

2. В дозвуковых потоках диссоциированного азота и воздуха проведены эксперименты при  $p = 10, 25, 30$  и 50 мбар. При максимальных значениях температуры происходила небольшая усадка материала, однако целостность покрытия не нарушалась.

Определенные значения  $\gamma_N$  и  $\gamma_A$  приведены в табл. 1 и 2. На фиг. 2, а представлены значения  $\gamma_N$ , полученные в азоте, в зависимости от  $1/T_w$ . Приведенные данные свидетельствуют о существенном расслоении значений  $\gamma$  при различных давлениях, причем с увеличением давления  $\gamma$  уменьшается.

Эти же данные могут быть представлены в виде  $(\gamma - \gamma_0)p_N$ , где  $\gamma_0$  – значение, соответствующее ударному механизму рекомбинации Или – Райдила, а  $p_N$  – парциальное давление атомов азота. Такое представление отвечает структурной зависимости  $\gamma$  от температуры и давления, полученной в [9]. Значение  $\gamma_0$  находится из условия минимума отклонения данных от прямой линии, полученной методом наименьших квадратов, а  $p_N$  – из решения задачи о пограничном слое. В данном случае и для азота, и для воздуха разброс данных позволяет лишь оценить верхнее значение  $\gamma_0$ , которое составило  $10^{-3}$ , что гораздо меньше измеренных величин  $\gamma_A$ .

Малый вклад в рекомбинацию реакций, идущих по механизму Или – Райдила, в рассматриваемом диапазоне значений температуры и давления подтверждают оценки, выполненные с использованием теории абсолютных скоростей реакций [19], которая широко используется для оценок скоростей гетерогенных каталитических реакций [3].

Отношение скоростей реакций гетерогенной рекомбинации  $R$ , идущих по механизму Или – Райдила (индекс 1) и Ленгмюра – Хиншельвуда (индекс 2), записывается в виде

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{K_1 n_A}{K_2 n_A}$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – константы скоростей упомянутых выше процессов,  $n_A$  – концентрация атомов в газовой фазе,  $N_A$  – число адсорбированных атомов на единице площади поверхности.

Согласно [19], константы скоростей записываются в виде

$$K_1 = \chi \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f_A f'} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right), \quad K_2 = \chi \frac{kT}{h} \frac{f^*}{f'^2} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

$$f_A = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}, \quad f' = \frac{2\pi mkT}{h^2}$$

Здесь  $f^*$ ,  $f_A$ ,  $f'$  – суммы состояний активированного комплекса (без одной степени свободы колебательного движения, соответствующего реакционному пути), атомов в газовой фазе и адсорбированных атомов соответственно;  $k$  и  $h$  – константы Больцмана и Планка,  $\chi$  – трансмиссионный коэффициент порядка единицы,  $E$  – энергия активации. Параметр  $f'$  берется для подвижного адсорбционного слоя (2 степени свободы поступательного движения), который реализуется при повышенных температурах поверхности.

Отношение скоростей имеет вид

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{f'}{f_A} \exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \frac{n_A}{N_A}$$

При условии  $R_1 = R_2$  получим соотношение, связывающее  $p_A = n_A kT$ , температуру  $T$  и  $\Delta E = E_1 - E_2$

$$\frac{\Delta E}{k} = T \ln \left[ \frac{N_A kT}{p_A h} (2\pi kmT)^{1/2} \right] \quad (2.1)$$

При обычно используемых значениях:  $\Delta E/k = (1-1.5) \cdot 10^4$  К,  $N_A \sim N_s \approx 2 \cdot 10^{18}$  м<sup>-2</sup> [20] и  $p_A \leq 100$  мбар, скорости двух процессов сравниваются при  $T^* \leq 1100$  К. Это хорошо согласуется с данными, приведенными в [12].

При  $T > 1100$  К разница скоростей реакций двух механизмов быстро возрастает с ростом  $T$  и при  $T = 1500$  К,  $p = 10$  мбар и  $\Delta E/k = 15000$  К получаем  $R_1/R_2 \approx 5 \cdot 10^{-3}$ . Это отношение возрастает с ростом давления, но уменьшается с уменьшением разности  $\Delta E$ . Эти оценки подтверждают преимущественное протекание рекомбинации по второму механизму в рассматриваемом диапазоне параметров.

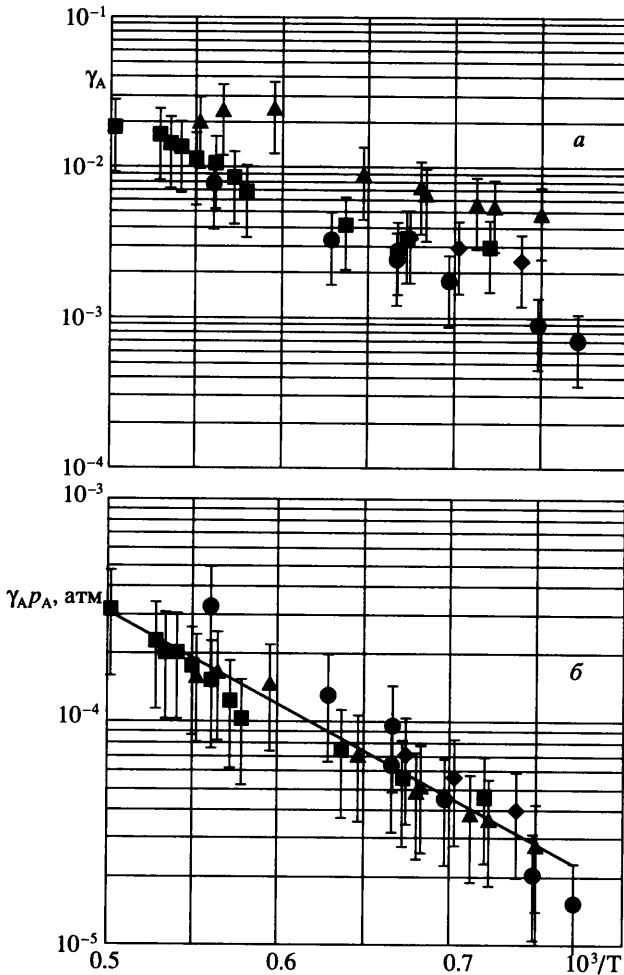
Для величин  $\gamma_N p_N$  (фиг. 2, б) получено выражение

$$\gamma_N p_N = 0.024 \exp(-8900/T_w)$$

Как следует из приведенных на фиг. 2, б данных, при таком представлении отклонение отдельных точек от линии, полученной методом наименьших квадратов, не превосходит 50%.

Аналогичные зависимости  $\gamma$  от давления наблюдаются для рассмотренного покрытия и в потоке диссоциированного воздуха. Эти зависимости приведены на фиг. 3, а. На фиг. 3, б эти же данные представлены в виде

$$\gamma_A p_A = 0.037 \exp(-9600/T_w), \quad p_A = p_N + p_O \quad (2.2)$$



Фиг. 3. Зависимость эффективной вероятности рекомбинации атомов в потоке воздуха от температуры при различных давлениях; *a* – зависимость  $\gamma_A$  от температуры, *б* – зависимость  $\gamma_A(p_0 + p_N)$  от температуры. Обозначения см. на фиг. 2

С целью расширения диапазона температур поверхности материала (в сторону увеличения) использовалось дозвуковое коническое сопло, имеющее выходное сечение диаметром 124 мм. Это позволило проводить исследования каталитических свойств низкокatalитических материалов до  $T_w \sim 2000\text{K}$ . С этим соплом проведены эксперименты при  $p = 25$  мбар. Их результаты также приведены на фиг. 3. Полученные вновь в диссоциированном воздухе параметры каталитичности плиточной теплозащиты хорошо согласуются со значениями, определенными ранее в этой же установке [9].

В отличие от [4], где получен максимум на кривой  $\gamma(1/T_w)$ , в описываемых экспериментах максимум, связанный со снижением  $\gamma$  из-за десорбции атомов, отсутствует, несмотря на большие значения температуры. Снижение  $\gamma$  с увеличением температуры в некоторых сериях настоящих экспериментов не связано с десорбцией атомов, а объясняется возрастанием парциального давления атомов азота (см. табл. 1) при больших значениях вкладываемой мощности. В [4] возрастание  $T_w$  достигалось за счет увеличе-



ния давления, что приводило к падению  $\gamma$ . Этот результат свидетельствует о высокой энергии десорбции атомов с поверхности  $\text{SiO}_2$ , соответствующей максимальному из обычно используемых значений [21–23].

Нижняя граница энергии десорбции атомов, отвечающая результатам данных экспериментов, может быть оценена с использованием теории абсолютных скоростей реакций. Коэффициент адсорбции  $b_A$  (коэффициент при  $p_A$  в изотерме адсорбции Ленгмюра для подвижного слоя, соответствующего высоким температурам) дается выражением [3]

$$b_A = \frac{h}{(2\pi mk)^{1/2} k N_s T^{3/2}} \exp\left(\frac{E_{\text{des}}}{kT}\right)$$

Можно считать, что заметная десорбция атомов с поверхности будет происходить при  $b_A p_A \approx 1$  (при этом степень заполнения поверхности  $\theta \approx 0.5$ ). Это условие дает соотношение, связывающее  $p_A$ ,  $T$  и  $E_{\text{des}}$ , аналогичное (2.1). Из представленных экспериментальных данных для воздуха следует, что десорбция незначительна вплоть до  $T \approx 2000\text{K}$ , при  $p = 25$  мбар,  $p_A = 17$  мбар. В этом случае  $E_{\text{des}}/k \approx 31200$  К или  $E_{\text{des}} \approx 260$  кДж/моль, что не противоречит литературным данным.

На фиг. 4, а представлена совокупность экспериментальных данных по  $\gamma_N$  на плотном покрытии аппарата “Спейс Шталл” [4, 5, 20, 24] и покрытии аппарата “Буран” ([25] и авторские эксперименты) в зависимости от  $1/T_w$ . При таком представлении данных явной закономерности в зависимости  $\gamma$  от  $1/T_w$  не прослеживается. Однако если эти данные представить в виде произведения  $\gamma_N p_N$  (фиг. 4, б), основная доля точек располагается вблизи прямой линии, построенной методом наименьших квадратов. Наибольшее отклонение имеют данные [24], полученные при низких давлениях в канальном реакторе, и данные [5], полученные с дополнительным подмешиванием холодного газа. Максимум в зависимости величины  $\gamma_N p_N$  от  $1/T_w$  не наблюдается. Некоторые отличия в значениях  $\gamma$  теплозащиты “Бурана” и “Спейс Шаттла” возможны также ввиду различия в составах покрытия и технологии их изготовления и нанесения.

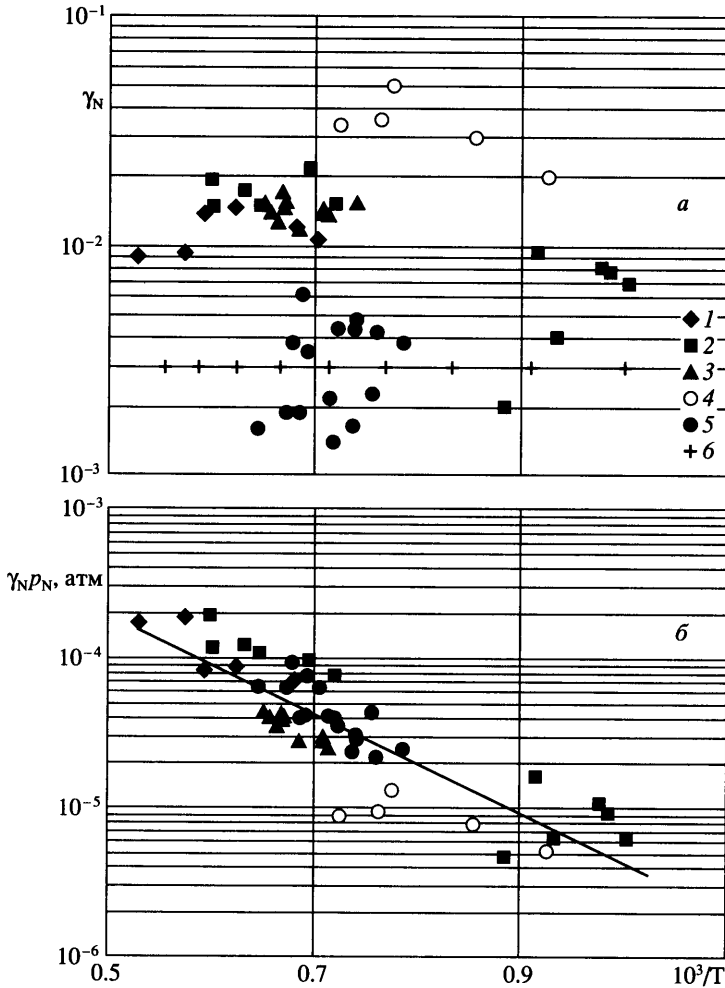
Полученные обратные зависимости  $\gamma$  от давления, большие энергии активации реакций и малые значения  $\gamma_0$  говорят в пользу преимущественного протекания реакции рекомбинации по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда. Кроме того, преобразование (2.2), существенно уменьшающее разброс экспериментальных точек, а также аппроксимация данных прямой линией позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, во всех экспериментах, как авторских, так и цитируемых, рекомбинация атомов азота идет с одной энергией активации, т.е. механизм реакции в рассматриваемом диапазоне температур и давлений не изменяется. Во-вторых, множитель  $\theta^2$  во втором слагаемом в формуле для  $\gamma$  (см. формулу (1.5) из [9]), содержащий давление, должен быть  $\sim 1$ . При нарушении как первого, так и второго условий были бы значительные отклонения функции  $\gamma_N p_N$  от  $1/T_w$  от прямой линии.

Предположение о малой величине  $\theta$  приводит к противоречию. Действительно при условии  $\theta \ll 1$ , которое реализуется при  $b_A p_A \ll 1$ , для  $\gamma$  имеем

$$\gamma \sim A(T) p_A$$

При этом величина  $\gamma$  при  $T = \text{const}$  растет с увеличением давления при любом механизме рекомбинации, что противоречит экспериментальным данным. Например, и так высокие значения  $\gamma$ , полученные в [24], с увеличением давления еще более возрастут.

Если предположить, что в условиях данных экспериментов преобладает механизм Или – Райдила, то полученные значения можно экстраполировать в область более низких температур. Однако такая экстраполяция дает значения  $\gamma$  на несколько порядков ниже экспериментально измеренных. Это служит дополнительным подтвержде-



Фиг. 4. Совокупность экспериментальных данных по вероятности рекомбинации атомов азота на плиточной теплозащите: 1 – [4], 2 – [5], 3 – данные Wiley из [20], 4 – [24], 5 – данная работа, 6 – [25]; а – зависимость  $\gamma_N$  от  $1/T$ , б – зависимость  $\gamma_N \rho_N$  от  $1/T$

нием преимущественной роли механизма рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда в рассматриваемом диапазоне температур.

Согласно определению, вероятность реакции, протекающей по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда, можно представить в виде

$$\gamma = \frac{R}{Z}, \quad R = KN_s^0 \theta^2, \quad Z = \frac{P_N}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

где  $Z$  – частота соударений атомов азота  $N$  с поверхностью,  $K$  – константа скорости,  $m$  – масса атома.

Учитывая, что степень заполнения поверхности  $\theta \sim 1$ , получим

$$K = \frac{\gamma_N \rho_N}{\sqrt{2\pi m k T}}$$

Принимая значение  $N_s = 2 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$  [20], получаем следующее выражение для константы скорости рекомбинации атомов азота

$$K = 10^{-11} \exp(-8900/T_w) \text{ м}^2/\text{с}$$

Таким образом, экспериментальные данные по  $\gamma_N$  на плиточной теплозащите, имеющиеся в литературе и полученные вновь, позволяют сделать вывод, что в исследуемой области температур и давлений произведение  $\gamma_N p_N$  является кинетической характеристикой процесса, пропорциональной константе скорости каталитической рекомбинации.

Величина  $\gamma_A p_A$ , определяемая в потоке диссоциированного воздуха, не является кинетической характеристикой одного процесса, поскольку в смеси присутствуют атомы двух сортов. Однако такое представление результатов более универсально, чем просто вероятность рекомбинации  $\gamma$ . Это связано с тем, что при высоких температурах в области преимущественного протекания процесса рекомбинации по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда значения  $\gamma \sim f(T)/p$  и произведение  $\gamma p$  есть функции только температуры. Это выражение можно использовать для экстраполяции экспериментальных данных не только на другие значения температуры, но и другие значения  $p_0$  и  $p_N$ .

Для воздуха

$$K = 1.5 \cdot 10^{-11} \exp(-9600/T) \text{ м}^2/\text{с}$$

Оценка точности определения  $\gamma$  проводилась в [8].

**Заключение.** В диапазоне температур поверхности 1230–1560 K в азоте и 1290–1990 K в воздухе и давлений 10–50 мбар основным механизмом гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности плиточной теплозащиты является механизм Ленгмюра – Хиншельвуда. Энергии активации этих реакций для атомов азота и эффективные их значения для воздуха составляют  $E/k = 8900$  и  $9600$  К. В полученных зависимостях  $\gamma_N(T)$  и  $\gamma_A(T)$  от температуры отсутствует максимум, наблюдаемый в [4, 24].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 400 с.
2. Власов В.И., Залогин Г.Н. Модель гетерогенных процессов на поверхности теплозащитных материалов в диссоциированном воздухе // Космонавтика и ракетостроение. 2001. № 23. С. 27–34.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
4. Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen recombination on high – temperature reusable surface insulation and the analysis of its effect on surface catalysis // AIAA Paper. 1987. № 87–1637. 10 p.
5. Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high temperature reusable surface insulation // AIAA Paper. 1980. № 80–1477. 9 p.
6. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэродинамике. М.: Физматлит, 2002, 224 с.
7. Анфимов Н.А., Беспалов В.Л., Воронкин В.Г., Залогин Г.Н. и др. Исследование каталитической активности материалов в высокоэнтальпийных потоках // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации 1983, 1984 г. М.: Наука, 1985. С. 181.
8. Залогин Г.Н., Итин П.Г., Кнотько В.Б. и др. Диагностика неравновесной плазмы и определение каталитических свойств материалов в струе ВЧИ-плазмотрона // Плазмохимия-89. М.: ИНХС РАН. 1989. Т. 2. С. 245–271.
9. Залогин Г.Н., Лунев В.В. О каталитических свойствах материалов в неравновесном потоке диссоциированного воздуха // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 5. С. 161–170.
10. Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Определение эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов в условиях влияния газофазных реакций на тепловой поток // ТВТ. 1991. Т. 29. № 3. С. 521–529.

11. Колесников А.Ф., Якушин М.И. Об определении эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации по тепловым потокам к поверхности, обтекаемой воздухом // Мат. моделирование. 1989. Т. 1. № 3. С. 44–60.
12. Bakich J.V., Stewart D.A., Lanfranco M.J. Results of a flight experiment on the catalytic efficiency of the space shuttle heat shield // AIAA Paper, 1982. № 82-0944. 14 p.
13. Быкова Н.Г., Васильевский С.А., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Першин И.С., Якушин М.И. Определение эффективных вероятностей каталитических реакций на поверхностях теплозащитных материалов в потоках диссоциированного углекислого газа // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 6. С. 144–157.
14. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б., Кузьмин Л.А., Лунев В.В., Мурзинов И.Н., Румынский А.Н. Высокочастотный плазмотрон – установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // Космонавтика и ракетостроение. 1994. № 2. С. 22–32.
15. Колесников А.Ф. Условия моделирования в дозвуковых течениях теплоотдачи от высокоэнтальпийного потока к критической точке затупленного тела // Изв. РАН. МЖГ. 1993. № 1. С. 172–180.
16. Дождиков В.С., Петров В.А. Излучательные характеристики теплозащитных материалов орбитального корабля “Буран” // Инж.-физ. журн. 2000. Т. 73. № 1. С. 26–30.
17. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кнотько В.Б. Диагностика неравновесного плазменного потока высокочастотного индукционного плазмотрона с применением двойного каталитического зонда // Космонавтика и ракетостроение. 2000. № 19. С. 22–32.
18. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Зуев А.П. и др. Методы диагностики плазменного потока ВЧ-плазмотрона // В сб.: РКТ. сер. 2. Вып. 1. 1994. ЦНИИмаш, С. 59–73.
19. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948. 583 с.
20. Jumper E.J., Newman M., Kitchen D.R., Seward W.A. Recombination of nitrogen on silica-based, thermal-protection-tile-like surfaces // AIAA Paper. 1993. № 93-0477. 10 p.
21. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modelling reactions in hypersonic re-entry flow fields // 2nd Europ. Symp. Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESTEC. Noordwijk, The Netherlands: Europe Space Agency. 1995. P. 305–310.
22. Daiß A., Frühauf H.H., Messerschmid E.W. Modelling of catalytic reactions on silica surfaces with consideration of slip effects // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1997. V. 11. № 3. P. 346–352.
23. Kurotaki T. Construction of catalytic model on SiO<sub>2</sub> – based surface for O<sub>2</sub> – O or N<sub>2</sub> – N binary mixture gas // Proc. of 31 st Fluid Dynamics Conf. Japan, 1999. P. 5–8.
24. Breen J., Delgass W.N., Nordine P.C., Rosner D.E. Catalysis study for space shuttle vehicle thermal protection systems // NASA. Report. CR – 134124. 1973.
25. Баронец П.И., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля “БУРАН” на индукционных плазмотронах // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990, 1991 гг. М.: Наука, 1991. С. 41–52.