

УДК 533.6.011.5:532.526

© 1996 г. В.Л. КОВАЛЕВ, А.Ф. КОЛЕСНИКОВ, А.А. КРУПНОВ, М.И. ЯКУШИН

АНАЛИЗ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МНОГОРАЗОВЫХ ПОКРЫТИЙ

На основе сравнения рассчитанных тепловых потоков и эффективных коэффициентов каталитической активности с натурными и лабораторными экспериментальными данными проанализированы возможности применения феноменологических моделей, построенных с помощью теории идеально адсорбированного слоя Ленгмюра, для описания каталитических свойств теплозащитных покрытий многоразовых гиперзвуковых летательных аппаратов.

В большинстве работ, посвященных входу тел в атмосферу, суммарная поверхностная реакция считается реакцией первого порядка с постоянными или зависящими от температуры эффективными коэффициентами каталитической активности. Однако такие модели не позволяют описать теплообмен по всей длине планирующего аппарата и на всей траектории входа [1]. В [2–6] показана возможность применения в этих целях теории идеально адсорбированного слоя Ленгмюра. При изучении обтекания тела частично ионизованным воздухом получены структурные формулы для коэффициентов каталитической активности от условий на поверхности, а для современного теплозащитного покрытия получены их явные зависимости на основе интерпретации газодинамических экспериментов.

В расчетах могут быть использованы также появившиеся в последнее время аппроксимации некоторых констант скоростей элементарных стадий гетерогенных каталитических реакций [7–9]. Они получены, в основном, при рассмотрении более простых механизмов протекания гетерогенных каталитических реакций на поверхности с использованием различных экспериментальных данных по коэффициентам рекомбинации.

Ранее в [10] с помощью теории идеально адсорбированного слоя Ленгмюра для бинарной смеси при некоторых упрощающих предположениях получено неявное выражение для коэффициента гетерогенной рекомбинации от температуры и парциального давления атомов. В работах [11, 12] анализировалось влияние различных физико-химических факторов на структуру коэффициентов гетерогенной рекомбинации.

В данной работе исследование теплообмена затупленного тела с гиперзвуковым потоком проведено в рамках системы уравнений и граничных условий химически реагирующего многокомпонентного полного вязкого ударного слоя, приведенной в [13]. Для ее решения применялся предложенный там же эффективный метод глобальных итераций решения уравнений полного вязкого ударного слоя. При этом использовался алгоритм [14], не требующий предварительного разрешения соотношений Стефана – Максвелла относительно диффузионных потоков и позволяющий производить расчеты в широком диапазоне изменения безразмерных параметров задачи. В рамках предложенного метода можно единым образом рассчитывать течение химически реагирующих газовых смесей при любой степени неравновесности потока – от замороженного до равновесного.

В набегающем потоке учитывались реакции диссоциации-рекомбинации и обменные. Использовалась сводка скоростей гомогенных химических реакций, приведенная

в [15]. Константы равновесия и теплоемкости компонент определялись по данным [16], коэффициенты переноса рассчитывались согласно формулам [17]. Предполагалось, что вращательные и колебательные степени свободы находятся в равновесии с поступательными.

При сравнении с экспериментальными результатами, полученными в полетах "Спейс Шаттл", пространственное течение в окрестности линии растекания для каждой точки траектории моделировалось течением у гиперboloида с соответствующим углом полураствора и эффективным радиусом затупления [18].

В качестве базовых лабораторных экспериментальных данных использовались данные по каталитичности плиточного теплозащитного покрытия "Бурана" [19]. Сопоставление полученных в условиях дозвукового обтекания в индукционном плазматроне и рассчитанных эффективных коэффициентов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота в окрестности критической точки проведено на основе теории локального моделирования теплопередачи [20].

1. В [2] получены структурные формулы для скоростей рекомбинации атомов кислорода R_O и азота R_N на поверхности

$$R_O = -m_O p \frac{2(k_1 k_3 + k_3 k_5 K_3 \theta^\circ) \theta^\circ + 2k_1 k_5 K_3 \theta_O \theta^\circ}{(k_3 + 2k_5 K_3 \theta_O) / p K_3 + (k_1 + 2k_5 K_3 \theta^\circ) x_O} \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right)$$

$$R_N = -m_N p \frac{2(k_2 k_4 + k_4 k_6 K_4 \theta^\circ) \theta^\circ + 2k_2 k_6 K_4 \theta_N \theta^\circ}{(k_4 + 2k_6 K_4 \theta_N) / p K_4 + (k_2 + 2k_6 K_4 \theta^\circ) x_N} \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right)$$
(1.1)

Здесь k_i , K_i , K_{pi} – константы скоростей элементарных стадий, их константы равновесия и константы равновесия газофазных реакций, m_i , x_i – молекулярные веса компонент и молярные концентрации, p – давление, θ_i , θ° – степени заполнения поверхности адсорбированными веществами и доля свободной поверхности. Учитывались адсорбция-десорбция атомов и молекул, основанные на ударном механизме рекомбинации реакции Или – Райдила, реакции Ленгмюра – Хиншельвуда, в которых рекомбинируют адсорбированные атомы. Стехиометрические уравнения указанных реакций соответственно имеют вид

$$A + S = (A - S), \quad A_2 + S = (A_2 - S)$$

$$A + (A - S) = A_2 + S, \quad (A - S) + (A - S) = A_2 + 2S$$

где A , A_2 – вещества в газообразном состоянии, $(A - S)$, $(A_2 - S)$ – в адсорбированном, S – место на поверхности. Реакции с участием окиси азота считались замороженными. Полностью механизм гетерогенных каталитических реакций приведен в [2, 6]. Там же даны выражения для степеней заполнения поверхности адсорбированными частицами θ_i и для доли свободной поверхности θ° .

Используя экспериментальные данные [21] для поверхности современного теплозащитного покрытия на основе кремнезема, удалось исключить неизвестные константы скоростей элементарных стадий. При этом считалось, что преобладает механизм рекомбинации Или – Райдила при быстрой адсорбции-десорбции атомов и медленной адсорбции молекул [22, 23]. Выражения для R_O и R_N в этом случае будут (модель 1)

$$R_O = -\rho \frac{m_O}{m} \frac{k_{wO} p K_3}{1 + p K_3 (x_O + x_N)} \left(x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2} \right)$$
(1.2)

$$R_N = -\rho \frac{m_N}{m} \frac{k_{wN} p K_4}{1 + p K_4 (x_O + x_N)} \left(x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2} \right)$$

$$k_{wO} = (RT / 2\pi m_O)^{1/2} \gamma_O, \quad k_{wN} = (RT / 2\pi m_N)^{1/2} \gamma_N$$

$$\gamma_i = a_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right); \quad i = O, N$$

$$a_O = 16, \quad a_N = 0,0734, \quad \frac{E_O}{R} = 10271 \text{ K}, \quad \frac{E_N}{R} = 2219 \text{ K}$$

$$K_3 = K_4 = 0,2236\sqrt{T} \exp\left(46\left(\frac{492}{T} - 0,311\right)\right)$$

Здесь ρ , m – плотность и молекулярный вес смеси.

В [7] рассматриваются по существу две модели для бинарной смеси атомов и молекул, основанные на механизме Или – Райдила и одна модель, основанная на механизме Ленгмюра – Хиншельвуда. В [8] предложена модель, основанная на механизме рекомбинации Или – Райдила. В [9] учитывались оба механизма рекомбинации.

Если считать механизм Или – Райдила преобладающим в процессе рекомбинации атомов, то для бинарной смеси из (1.1) имеем (модель 2)

$$R_O = -2m_O p^2 \frac{k_1 K_3}{K_3 p x_O + 1} x_O^2, \quad R_N = -2m_N p^2 \frac{k_2 K_4}{K_4 p x_N + 1} x_N^2 \quad (1.3)$$

Константы скоростей элементарных стадий для такой модели получены в [8] с использованием теории абсолютных скоростей реакций и экспериментальных данных по коэффициентам рекомбинации. Уточненные значения параметров констант скоростей элементарных стадий для атомов кислорода и азота приведены в [24].

Если предположить дополнительно для бинарной смеси, что скорость адсорбции-десорбции атомов быстрая (реакция Или – Райдила является лимитирующей), то из (1.3) получим (модель 3)

$$R_O = -2m_O p^2 \frac{k_1 K_3}{K_3 p x_O + 1} x_O^2, \quad R_N = -2m_N p^2 \frac{K_2 k_4}{K_4 p x_N + 1} x_N^2 \quad (1.4)$$

$$K_i = \frac{K_i^*}{RT}, \quad k_i = \frac{k_i^*}{(2\pi m_i RT)^{1/2}}$$

Для констант скоростей k_i^* и констант равновесия процессов адсорбции-десорбции K_3^* и K_4^* в [7] даны аппроксимации в виде аррениусовских зависимостей.

При малых температурах, когда преобладают процессы адсорбции-десорбции, или больших парциальных давлениях ($K_3 p x_O \gg 1$, $K_4 p x_N \gg 1$) механизм Или – Райдила приводит к первому порядку реакции

$$R_O = -2m_O k_1 p x_O, \quad R_N = -2m_N k_2 p x_N$$

а при больших температурах, где преобладает десорбция, или малых парциальных давлениях ($K_3 p x_O \ll 1$, $K_4 p x_N \ll 1$) имеет место второй порядок реакции

$$R_O = -2m_O k_1 K_3 p^2 x_O^2, \quad R_N = -2m_N k_2 K_4 p^2 x_N^2$$

Если лимитирующим процессом является рекомбинация атомов по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда, адсорбция-десорбция атомов быстрая, а адсорбция молекул медленная, то из (1.1) для бинарной смеси следует (модель 4)

$$R_O = -2m_O p^2 \frac{k_5 K_3^2}{(K_3 p x_O + 1)^2} x_O^2, \quad R_N = -2m_N p^2 \frac{k_6 K_4^2}{(K_4 p x_N + 1)^2} x_N^2 \quad (1.5)$$

$$K_i = K_i^* / RT, \quad k_i = k_i^*$$

Выражения для констант скоростей реакций Ленгмюра – Хиншельвуда k_i^* и констант равновесия реакций адсорбции-десорбции K_i^* даны в [7] и аналогичны выражениям предыдущей модели.

Для одних и тех же процессов адсорбции-десорбции величины констант равновесия в моделях 3 и 4, предлагаемые в [7], существенно различаются. Этот факт можно объяснить тем, что их аппроксимации, так же как и аппроксимации других констант скоростей элементарных стадий, получены подгонкой соответственно формул (1.4) и (1.5) к экспериментальным данным методом наименьших квадратов. При многопараметрической зависимости такой подход может быть неоднозначен. Кроме того, при анализе экспериментов, проведенных в воздухе, необходимо учитывать многокомпонентность смеси, так как вид структурной зависимости для коэффициентов рекомбинации будет иной, как это следует из (1.1).

Рассмотрим предельные случаи для механизма Ленгмюра – Хиншельвуда. При малых температурах, где преобладает адсорбция, или при больших парциальных давлениях ($K_3 p_{x_O} \gg 1$, $K_4 p_{x_N} \gg 1$) из (1.5) имеем нулевой порядок реакции

$$R_O = -2m_O k_5, \quad R_N = -2m_N k_6$$

При больших температурах, где преобладают процессы десорбции, или при малых парциальных давлениях ($K_3 p_{x_O} \ll 1$, $K_4 p_{x_N} \ll 1$) получим второй порядок реакции

$$R_O = -2m_O k_5 K_3 p^2 x_O^2, \quad R_N = -2m_N k_6 K_4 p^2 x_N^2$$

В [9] (модель 5) рассматривался такой же набор элементарных стадий, что и в [2], кроме реакций Ленгмюра – Хиншельвуда, которые брались в виде $(A - S) + (A - S) = (A_2 - S) + S$. Структурные формулы для скоростей рекомбинации атомов в результате гетерогенных каталитических реакций в этом случае аналогичны (1.1). В работе [9] они не приводятся. Константы скоростей элементарных стадий определялись путем сравнения результатов численного решения одномерной стационарной задачи с данными лабораторных экспериментов. Использовались также данные по константам скоростей элементарных стадий из теории абсолютных скоростей реакций.

2. Сравнение эффективных коэффициентов каталитической активности, предсказываемых феноменологическими моделями, проводилось с лабораторными данными, полученными в дозвуковых потоках диссоциированного воздуха индукционного плазмотрона при $H_e = 2,19 \cdot 10^7 \text{ м}^2/\text{с}^2$, $V_S = 180 \text{ м/с}$, $p_0 = 0,1 \text{ атм}$, $T_e = 5960 \text{ К}$. Здесь V_S – скорость дозвуковой струи в центре среза канала плазмотрона, p_0 , H_e , T_e – давление торможения, энтальпия и температура на внешней границе пограничного слоя у модели. Согласно теории локального моделирования теплопередачи [20] этим параметрам ставится в однозначное соответствие скорость V_∞ и плотность ρ_∞ , а также радиус затупления тела R_w , обтекаемого гиперзвуковым потоком с этими параметрами

$$V_\infty = \sqrt{2H_e}, \quad \rho_\infty = \frac{p_0}{2H_e}, \quad R_w = \left(\frac{8 \rho_\infty}{3 \rho_e} \right)^{1/2} \frac{V_\infty}{V_S} R^*(R_c, R_m)$$

Здесь R_c – радиус канала, R_m – радиус модели, R^* – эффективный радиус, зависящий от формы модели и размеров модели и канала.

Для применяемой в экспериментах [19] цилиндрической модели с плоским затуплением радиуса $R_m = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ и канала ВГУ-2 радиуса $R_c = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ имеем $R^* = 1,2R_m = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. С учетом этого $V_\infty = 6,6 \text{ км/с}$, $\rho_\infty = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^3$, $R_w = 0,30 \text{ м}$. Для этих условий обтекания в рамках многокомпонентного химически неравновесного полного вязкого ударного слоя определялись тепловой поток J_q , эффективные коэффициенты каталитической активности $K_{wO} = -J_O/\rho c_O$, $K_{wN} = -J_N/\rho c_N$ и другие парамет-

ры в потоке и на поверхности. Здесь J_i, c_i – массовые диффузионные потоки и концентрации атомов.

На фиг. 1, 2 представлены величины K_{wO}, K_{wN} , рассчитанные для исследуемых феноменологических моделей в окрестности критической точки сферы радиуса R_w . Там же приведены их величины, полученные в лабораторных экспериментах. Кривые 1–3 получены с использованием данных по константам скоростей элементарных стадий [9]. При этом кривая 1 получена при использовании модели 5 (одновременно учитываются механизмы Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда), а кривые 2 и 3 – когда учитывается один из механизмов (Или – Райдила или Ленгмюра – Хиншельвуда соответственно).

Видно, что в области высоких температур поверхности использование этих констант дает существенно более высокие значения эффективных коэффициентов каталитической активности, чем эксперимент. Основанные на механизме Или – Райдила модель 3 и модель 2 (соответственно кривые 4 и 5), в области высоких температур предсказывают близкие друг другу значения эффективных коэффициентов каталитической активности. Они занимают промежуточное положение между кривой 3 и полученной на основе феноменологической модели 1 кривой 6, которая хорошо согласуется с экспериментальными данными по коэффициентам каталитической активности атомов кислорода и удовлетворительно по коэффициентам каталитической активности атомов азота. Отметим, что в экспериментах [19] предполагалось $K_{wN} = K_{wO}$. Приведенная на фиг. 2 кривая 8 соответствует модели 4, в которой учитывался только механизм Ленгмюра – Хиншельвуда. На фиг. 1 в принятом масштабе кривая 8 незаметна.

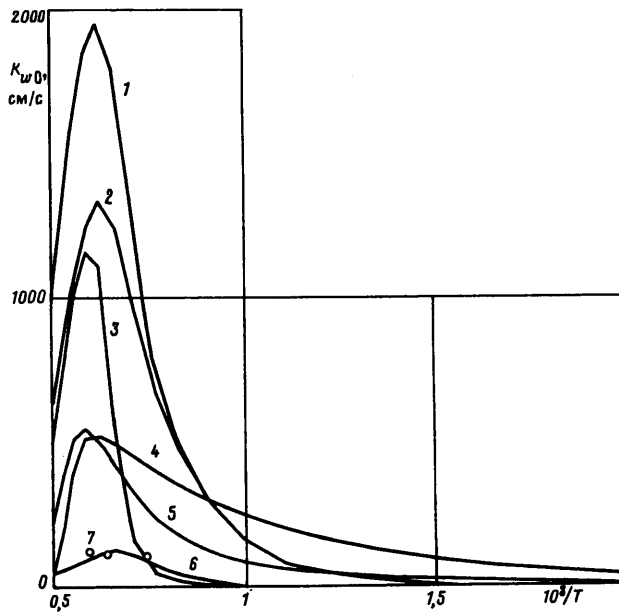
Характерной особенностью кривых, представленных на фиг. 1, 2, является наличие максимума коэффициента каталитической активности в области высоких температур, предсказанного ранее в [2] и наблюдавшегося в экспериментах [25, 26]. Отметим, что эксперименты на индукционном плазматроне [19] проводились в области максимальных значений коэффициентов каталитической активности.

На фиг. 3, 4 представлены как суммарные скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота соответственно $R_i = R_A - R_D + R_R$ (кривые 3), так и их составляющие за счет адсорбции (R_A), десорбции ($-R_D$) и реакции Или – Райдила (R_R) (кривые 1, 2, 4). Из такой записи суммарных скоростей гетерогенной рекомбинации видно, что реакции Ленгмюра – Хиншельвуда вносят вклад в суммарную скорость рекомбинации атомов не непосредственно, а через изменение степеней заполнения поверхности компонентами. Фигура 3 показывает, что при малых температурах десорбция атомов практически не идет, вклад реакции Или – Райдила незначителен и суммарная скорость гетерогенной рекомбинации мала.

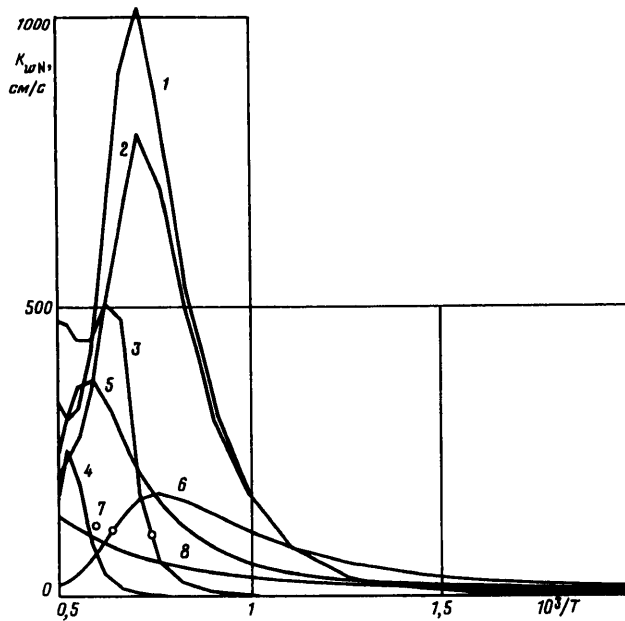
При этом, как следует из фиг. 5, поверхность почти полностью покрыта атомами кислорода (кривые 1, 2). Степень заполнения поверхности атомами азота показывают кривые 3, 4. Кривые 2 и 4 получены с учетом реакций Ленгмюра – Хиншельвуда.

При возрастании температуры за счет увеличения скорости реакции Или – Райдила и одновременного ускорения процесса адсорбции, суммарная скорость гетерогенной рекомбинации атомов кислорода возрастает и достигает своего максимума при температуре поверхности $T \approx 1500$ К. При дальнейшем увеличении температуры за счет существенной десорбции с поверхности и уменьшения скорости рекомбинации за счет реакции Или – Райдила суммарная скорость гетерогенной рекомбинации атомов снижается.

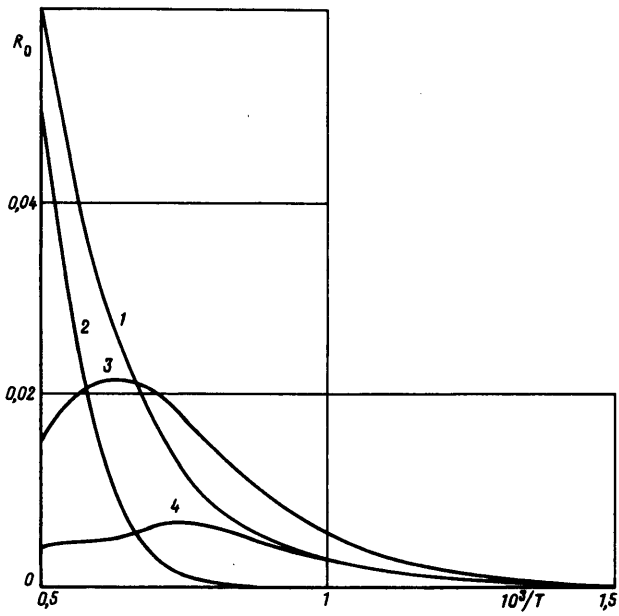
Такие же процессы имеют место и при гетерогенной рекомбинации атомов азота, однако зависимость суммарной скорости гетерогенной рекомбинации от элементарных стадий имеет здесь более сложный характер. Максимум скорости гетерогенной рекомбинации, так же как и эффективного коэффициента каталитической активности, достигается при более низких значениях температуры поверхности.



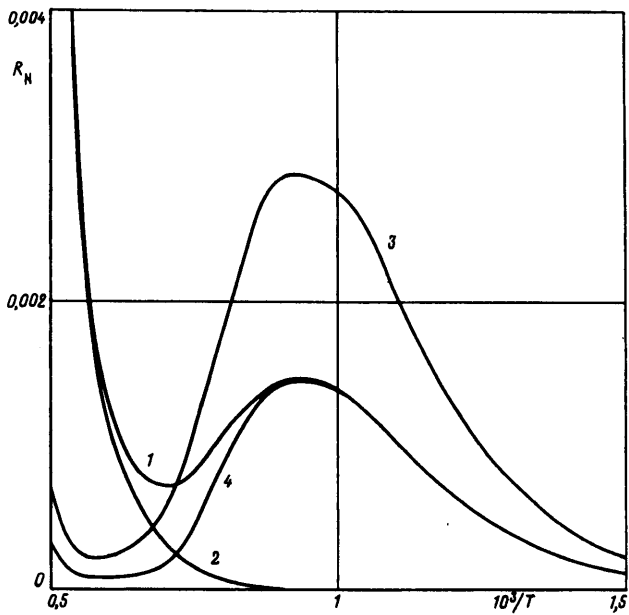
Фиг. 1. Эффективный коэффициент каталитической активности K_{wO} для различных моделей описания каталитических свойств поверхности: 1, 2, 3 – константы скоростей элементарных стадий из [9], механизм Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда, механизм Или – Райдила, механизм Ленгмюра – Хиншельвуда соответственно; 4, 5 – механизм Или – Райдила, константы скоростей из [7, 8] соответственно; 6 – феноменологическая модель [2–6]; 7 – эксперимент [19]



Фиг. 2. Эффективный коэффициент каталитической активности K_{wN} для различных моделей описания каталитических свойств поверхности: 8 – механизм Ленгмюра – Хиншельвуда, константы скоростей из [7]; другие обозначения те же, что и на фиг. 1



Фиг. 3. Скорость гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и ее составляющие: 1 – вклад адсорбции, 2 – абсолютная величина вклада десорбции, 3 – суммарная скорость гетерогенной рекомбинации атомов, 4 – вклад реакции Или – Райдила



Фиг. 4. Скорость гетерогенной рекомбинации атомов азота и ее составляющие. Обозначения те же, что и на фиг. 3

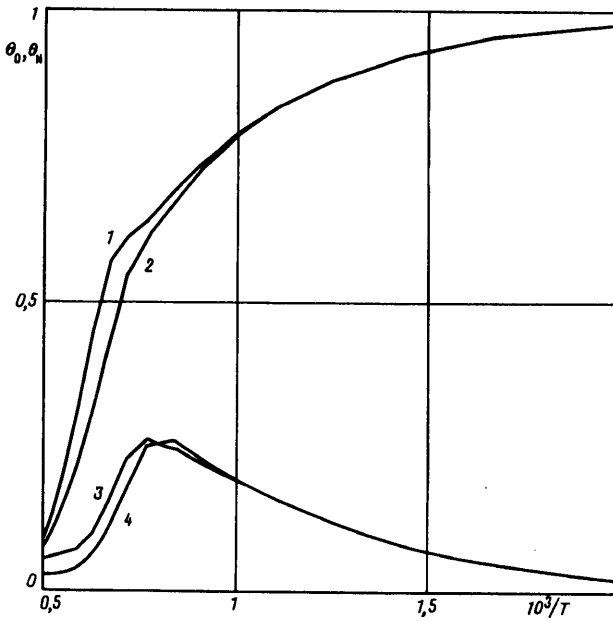
Фиг. 3, 4, 5 показывают, что основной вклад в тепловой поток в рассмотренных условиях вносит гетерогенная рекомбинация атомов кислорода (степень заполнения поверхности атомами азота мала, R_O на порядок больше, чем R_N). При этом реакции Ленгмюра – Хиншельвуда не влияют существенно на степени заполнения поверхности атомами, а следовательно, и на скорость гетерогенной рекомбинации.

На фигуре 6 представлены величины тепловых потоков в критической точке сферы, обтекаемой гиперзвуковым потоком воздуха при указанных выше параметрах, в зависимости от обратной температуры поверхности для каждой из рассмотренных выше моделей. Цифры у кривых соответствуют моделям, величины коэффициентов каталитической активности поверхности которых представлены на фиг. 1, 2. Кривые 10 и 9 показывают тепловые потоки к идеально каталитической и некаталитической поверхностям. Феноменологическая модель 1 предсказывает значения, близкие к тепловым потокам на некаталитической поверхности. Имеющийся в области высоких температур максимум на 30% превышает соответствующее значение теплового потока для некаталитической поверхности. Модель 5, в которой используются константы скоростей элементарных стадий [9] и одновременно учитываются реакции Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда, дает в области высоких температур величины, близкие к тепловым потокам на идеально каталитической поверхности (максимальное значение теплового потока отличается менее чем на 10%). Другие модели занимают промежуточное положение, кроме модели 4, которая предсказывает еще большее снижение тепловых потоков, чем модель 1.

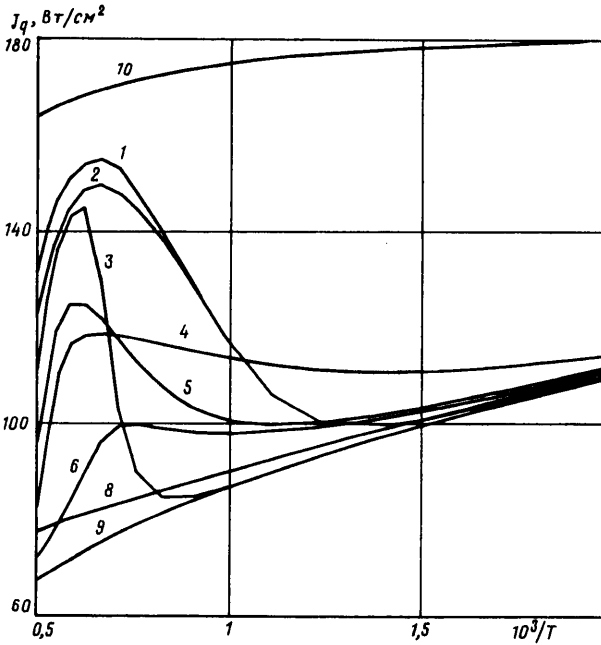
На фиг. 7 представлено сравнение результатов расчетов тепловых потоков на теплонапряженном участке траектории спуска в атмосфере Земли с экспериментальными данными, полученными во втором, третьем и пятом испытательных полетах "Спейс Шаттл" [27]. Экспериментальные данные обозначены точками 5, 6 и 7 соответственно. В связи с имевшимися различиями условий в набегающем потоке в полетах в рассматриваемых точках траектории величины тепловых потоков приведены к условиям второго полета [27]. Условия в набегающем потоке, использовавшиеся в расчетах, также соответствовали условиям в набегающем потоке второго полета (скорость $V_\infty = 6,57$ км/с и высота полета $H = 70,2$ км).

Кривая 1 на фиг. 7 относится к результатам, полученным с помощью модели 5, в которой учитываются одновременно реакции Или – Райдила, Ленгмюра – Хиншельвуда и используются константы скоростей элементарных стадий [9]. Эта модель дает завышенные значения тепловых потоков, особенно при $0,1 < x/L < 0,6$ в области достаточно высоких температур поверхности. Хорошее согласие с экспериментальными данными практически на всей длине аппарата дает модель 1 работ [2–6] (кривая 4). Однако она предсказывает более быстрое падение теплового потока в кормовой части по сравнению с экспериментальными данными. Этот факт может быть объяснен недостаточно правильным учетом геометрии аппарата в расчетах. Кривые 2, 3, занимающими промежуточное положение, представлены результаты, полученные с использованием моделей 2 и 3 соответственно. Отметим, что при $x/L > 0,5$, когда температура поверхности $T < 1000$ К, уровень тепловых потоков, предсказываемый различными моделями, сближается, тем не менее имеется различие порядка 10–15%. Расчеты показали также, что сделанные выше выводы относительно сравниваемых моделей описания каталитических свойств поверхности справедливы и в других точках планирующей траектории входа.

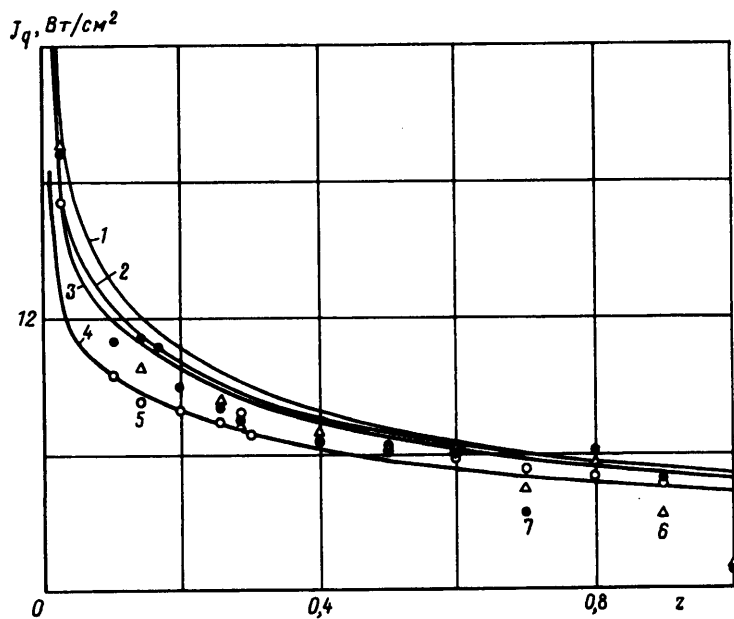
В разд. 1 анализировался порядок зависимости скорости гетерогенной рекомбинации атомов от парциальных давлений атомов $p_i = px_i$. Как было показано, оба механизма приводят ко второму порядку скорости реакции от парциального давления атомов при повышенных температурах поверхности. При низких температурах механизм Или – Райдила приводит к первому порядку зависимости от парциального давления, а механизм Ленгмюра – Хиншельвуда – к нулевому. Совместное протекание реакций Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда дает более сложный характер зависимости сум-



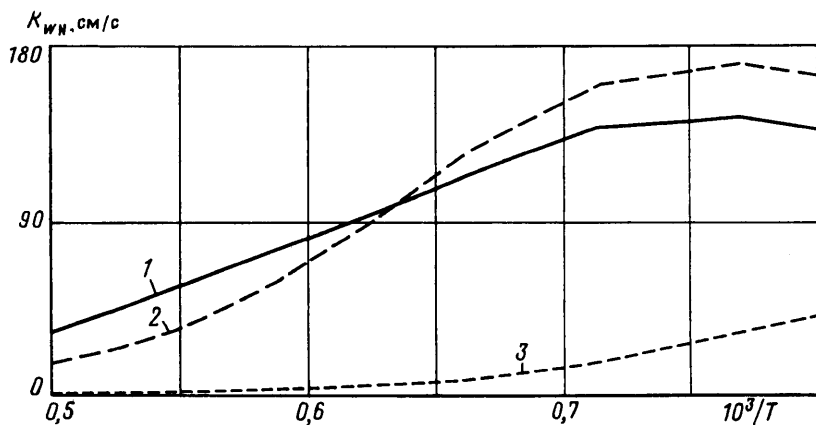
Фиг. 5. Степени заполнения поверхности атомами кислорода и азота: 1, 2 – θ_{O} и 3, 4 – θ_{N} соответственно в случае механизма Или – Райдила и одновременном учете механизмов Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда



Фиг. 6. Величины тепловых потоков для различных моделей описания каталитических свойств поверхности. Цифры у кривых соответствуют моделям, величины коэффициентов каталитической активности которых представлены на фиг. 1, 2. Кривые 9 и 10 – тепловые потоки к некаталитической и идеально каталитической поверхностям



Фиг. 7. Сравнение результатов расчетов тепловых потоков на теплонапряженном участке траектории с летными данными: 1 – механизм Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда, константы скоростей элементарных стадий из [9]; 2, 3 – механизм Или – Райдила, константы скоростей из [7] и [8] соответственно; 4 – феноменологическая модель [2]; 5, 6, 7 – измерения во втором, в третьем и пятом полетах КЛАМИ "Спейс Шаттл" ($V_\infty = 6,57$ км/с, $H = 70,2$ км)



Фиг. 8. Коэффициент каталитической активности K_{wN} . Кривые 1, 2, 3 соответствуют $p_0 = 0,3, 0,1$ и $0,01$ атм ($V_\infty = 6,6$ км/с, $R_w = 0,3$ м)

марной скорости рекомбинации от парциального давления. При адсорбции на поверхности нескольких компонент и участии их в гетерогенных реакциях эта зависимость еще более усложняется.

Заметим, что зависимость от давления у поверхности может быть иной, чем от парциальных давлений атомов, так как существенное влияние на коэффициент каталитической активности поверхности оказывает изменение уровня диссоциации у тела при изменении давления. В диапазоне давлений 0,1–1 атм обратно пропорциональная зависимость K_{wN} от давления была отмечена в [19]. Представленные на фиг. 8 зави-

симости величин K_{wN} от температуры, предсказываемые феноменологической теорией [2–6], показывают, что такая зависимость может иметь место, в частности в рамках модели 1 (1.1). Более того, модель 1 предсказывает немонотонную зависимость коэффициента каталитической активности азота от давления в важном для практики диапазоне изменения температур поверхности.

Заключение. Наилучшее согласие с лабораторными и натурными экспериментальными данными дает феноменологическая модель описания каталитических свойств поверхности [2–6]. Немонотонная зависимость коэффициентов гетерогенной рекомбинации от температуры объясняется усилением процессов десорбции и уменьшением скорости реакции Или – Райдила при повышенных температурах поверхности. Она имеет место как в рамках моделей на основе механизма Или – Райдила, так и для моделей на основе механизма Ленгмюра – Хиншельвуда, а также и при одновременном учете обоих механизмов.

При достаточно высоких температурах поверхности каждый механизм приводит ко второму порядку зависимости суммарной реакции от парциального давления атомов. При низких температурах поверхности механизм Ленгмюра – Хиншельвуда дает нулевой порядок зависимости от парциального давления, а механизм Или – Райдила – первый порядок реакции. Экспериментальные данные подтверждают немонотонную зависимость коэффициентов рекомбинации от температуры, а также первый порядок реакции от парциальных давлений атомов при низких и средних температурах поверхности (см., например, [19, 26, 28, 29]). Установленная в данной работе немонотонная зависимость коэффициента каталитической активности от давления у поверхности вызвана соответствующим изменением концентраций компонент у поверхности, а также многокомпонентным характером процесса гетерогенной рекомбинации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-01-01999).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полянский О.Ю., Кузнецов М.М., Меньшикова В.Л. и др. Влияние свойств реального газа на аэродинамические и тепловые характеристики гиперзвуковых летательных аппаратов // ЦАГИ. ОНТИ. Обзоры. 1987. № 676. 199 с.
2. Ковалев В.Л., Суслов О.Н., Суходольский С.Л. Конвективные тепловые потоки к каталитическим поверхностям с учетом неравновесных реакций и многокомпонентной диффузии // Отчет Ин-та механ. МГУ. 1982. № 2729. 56 с.
3. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Многокомпонентный неравновесный вязкий ударный слой на каталитической поверхности // Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 44–62.
4. Ковалев В.Л., Суслов О.Н., Суходольский С.Л. Исследование диссоциированного и слабоионизованного вязкого ударного слоя на каталитической поверхности // Отчет Ин-та механ. МГУ. 1983. № 2870. 98 с.
5. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Модель взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью // Исследования по гиперзвуковой аэродинамике и теплообмену с учетом неравновесных химических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1987. С. 58–69.
6. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Моделирование взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью высокотемпературных многоразовых покрытий // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 5. С. 179–190.
7. Willey R.J. Comparison of kinetic models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1993. V. 7. № 1. P. 55–62.
8. Seward W.A. A Model for oxygen atom recombination on a silicon dioxide surface // Ph. D. Dissertation. Air Force Inst. Technology/ AFTT/DS/AA/83-1. Wright-Patterson. AFB. OH. 1985.
9. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces // Universität Stuttgart, Institut für Technische Verbrennung. 1994. Preprint № 23. ASME J. Heat Transfer.
10. Азафонов В.П., Кузнецов М.М. Моделирование неравновесных тепловых потоков к каталитической поверхности // Уч. зап. ЦАГИ. 1979. Т. 10. № 4. С. 66–78.

11. Кузнецов В.М., Кузнецов М.М., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Теоретические и экспериментальные задачи гетерогенного катализа на поверхностях, обтекаемых диссоциированным газом // Моделирование в механике. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1987. Т. 1 (18). № 3. С. 83–104.
12. Кузнецов В.М., Кузнецов М.М., Товбин Ю.К. О влиянии физико-химических свойств поверхности и состава газа на структуру коэффициента гетерогенной рекомбинации // Тр. ЦАГИ. 1990. Вып. 2424. С. 269–282.
13. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Численный метод решения уравнений многокомпонентного турбулентного вязкого ударного слоя у каталитической поверхности // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 1991. № 3. С. 66–74.
14. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Разностный метод с повышенной точностью аппроксимации для интегрирования уравнений химически неравновесного многокомпонентного вязкого ударного слоя // Гиперзвуковые пространственные течения при наличии физико-химических превращений. М.: Изд-во МГУ, 1981. С. 113–137.
15. Провоторов В.П., Рябов В.В. Исследование неравновесного гиперзвукового вязкого ударного слоя // Тр. ЦАГИ. 1981. Вып. 2111. С. 142–156.
16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1, 2 / Под ред. Л.В. Гурвича. М.: Наука, 1978. 327 с.
17. Гирифельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 929 с.
18. Zoby E.A. Analysis of STS-2 experimental heating rates and transition data // AIAA Paper. 1982. № 82-0822. 10 p.
19. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля "Буран" на индукционных плазмотронах // Гагаринские научные чтения по авиации и космонавтике. 1990, 1991. М.: Наука, 1991. С. 41–52.
20. Колесников А.Ф. Условия моделирования в дозвуковых течениях теплопередачи от высокоэнthalпийного потока к критической точке затупленного тела // Изв. РАН. МЖГ. 1993. № 1. С. 172–180.
21. Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high temperature reusable surface insulation // AIAA Paper. 1980. № 80-1477. 9 p.
22. Томпкинс Ф. Гетерогенный катализ. Реакции простых молекул на поверхности металла // Новое в исследовании поверхности твердого тела. М.: Мир, 1977. Вып. 1. С. 235–284.
23. Wise H., Wood B.J. Reactive collisions between gas and solid surface atoms // Adv. In Atomic and Mol. Phys. N.Y., 1967, V. 3. P. 291–353.
24. Jumper E.J., Seward W.A. Model for oxygen recombination on reaction-cured glass // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1994. V. 8. № 3. P. 291–353.
25. Stewart D.A., Leiser D.B. Catalytic surface effect on ceramic coating for an aeroassisted orbital transfer vehicle // Ceramic. Eng. and Sci. Proc. 1984. V. 5. № 7/8. P. 491–505.
26. Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen recombination on high-temperature reusable surface insulation and analysis of its effect on surface catalysis // AIAA Paper. 1987. № 87-1637. P. 10.
27. Scott C.D. Effect of nonequilibrium and wall catalysis on shuttle heat transfer // J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. № 5. P. 489–499.
28. Kim Y.C., Boudart M. Recombination of O, N and H atom on silica: kinetics and mechanism // J. Langmuir. 1991. № 7. P. 2999–3005.
29. Jumper E.J., Seward W.A. Model for oxygen recombination on silicon-dioxide surfaces // J. Thermophysics. 1991. V. 5. № 3. P. 284–291.

Москва

Поступила в редакцию
1.IX.1995