

УДК 533.6.011.8

© 1997 г. Г.Н. ЗАЛОГИН, В.В. ЛУНЕВ

О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ В НЕРАВНОВЕСНОМ ПОТОКЕ ДИССОЦИИРОВАННОГО ВОЗДУХА

На основе анализа совокупности экспериментальных данных, включая и авторские, по каталитической активности кварца и плиточного теплозащитного материала летательного аппарата многоразового применения «Буран» разработана относительно простая модель гетерогенной рекомбинации атомов, которая включает оба возможных механизма рекомбинации: Ридела – Или и Ленгмюра – Хиншельвуда. Такой подход позволяет объяснить некоторые закономерности изменения каталитичности от параметров потока и температуры поверхности, в частности ее снижение с увеличением давления. Сравниваются константы скоростей гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота на плиточном материале, полученные в экспериментах на ВЧ-плазмотронах и в летных экспериментах по измерению температуры поверхности летательных аппаратов «Бор» и «Буран». Показано их удовлетворительное согласие.

На влияние гетерогенных каталитических реакций рекомбинации атомов на теплообмен летательных аппаратов, входящих в атмосферу, было обращено внимание в конце 1950-х начале 1960-х годов [1, 2]. Причем эта проблема встала в ряд важнейших и определяющих для аппаратов планирующего спуска «Спейс-Шаттл» и «Буран», основной нагрев которых в силу специфики их траекторий полета в атмосфере Земли приходится на высоты $H = 55\text{--}85$ км с сугубо неравновесным характером течения в пограничном и ударном слоях.

Гетерогенный катализ не оказывает влияния на тепловые потоки к поверхности в предельных случаях полностью замороженного течения около тела (высоты полета $H \geq 90$ км), когда атомы в потоке не образуются совсем, и, наоборот, полностью равновесного течения, включая и пограничный слой (высота полета $H \leq 40$ км), так как в этом случае при температурах поверхности $T_w \leq 2000$ К атомы кислорода и азота вблизи нее отсутствуют вследствие процессов газофазной рекомбинации. Существенное влияние каталитичности на теплообмен многоразовых летательных аппаратов проявляется на значительной части траектории спуска от 85 до 55 км.

Количественно каталитическую активность материала по отношению к рекомбинации атомов обычно характеризуют эффективной вероятностью $0 \leq \gamma \leq 1$ или константой скорости K_w , которая вводится через граничное условие для массовой концентрации атомов c_A на поверхности тела

$$\rho D \frac{\partial c_A}{\partial Y} = K_w (\rho c_A)^v, \quad K_w = \gamma \sqrt{\frac{kT_w}{2\pi m_A}}$$

Здесь v – порядок реакции, m_A – масса атомов. Случаи $\gamma = 1$ и 0 соответствуют абсолютно каталитическому и абсолютно некаталитическому материалам.

Применительно к задачам теплообмена летательных аппаратов используется обычно способ определения γ , основанный на эффекте выделения тепла в реакции рекомбинации. При этом величина γ определяется из сопоставления измеренных и рассчитанных значений теплового потока и зависит, таким образом, как от используемой

физико-химической модели газа, так и от местных условий (давления, температуры) и совокупности происходящих вблизи поверхности газофазных процессов. На каталитические свойства материалов влияют многие факторы, связанные как со свойствами их поверхности, так и с особенностью протекания около нее некоторых газофазных реакций. Это – структура поверхности (шероховатость, пористость, физические и химические загрязнения и т.д.), влияющая на скорости процессов адсорбции и десорбции атомов (а следовательно, и на скорость гетерогенных процессов), адсорбционные ее свойства по отношению к малым примесям в газе (особенно при относительно низких температурах поверхности, когда десорбция примесей практически не происходит) и т.д.

Важен и вопрос об аккомодации энергии рекомбинации на поверхности [3, 4]. В частности, в ряде экспериментов (см. ссылки в [4]) установлено, что молекулы, образующиеся в результате каталитической рекомбинации, могут пребывать в электронно-возбужденном состоянии. В этом случае поверхности передается только часть энергии диссоциации. При этом короткоживущие возбужденные молекулы высвечивают энергию в тонкой пристеночной области, а тушение долгоживущих (метастабильных состояний) происходит за счет столкновений.

Можно предположить, что с влиянием перечисленных (не всегда учитываемых) факторов связан большой разброс экспериментальных данных, полученных в разных установках со схожими условиями для одних и тех же материалов.

Поэтому в экспериментах определяется некоторая эффективная величина γ_{ef} , отражающая совокупность целого ряда процессов. Для повышения надежности результатов при экспериментальном исследовании важно по возможности в наибольшей степени приблизить условия эксперимента к натурным по таким параметрам, как местное давление, температура торможения и степень диссоциации внешнего потока, толщина пограничного слоя на модели (или коэффициенты тепло- и массообмена) и др., а также использовать образцы материалов, изготовленные по штатной технологии.

В этом отношении наиболее заслуживают доверия эксперименты в безэлектродных ВЧ-плазмотронах. В них в качестве рабочего газа используется, как правило, атмосферный воздух или азот, не содержащие таких искажающих каталитические процессы примесей, как пары или частицы меди, образующиеся при эрозии электродов в электродуговых установках.

1. Наибольшее количество экспериментальных данных по каталитической активности поверхности по отношению к рекомбинации атомов азота и кислорода накоплено для кварцевых стекол [4] и боросиликатного покрытия плиточной теплозащиты летательных аппаратов многоразового использования («Спейс-Шаттл», «Бор», «Буран») на основе кварца. Именно этому материалу и посвящена данная работа.

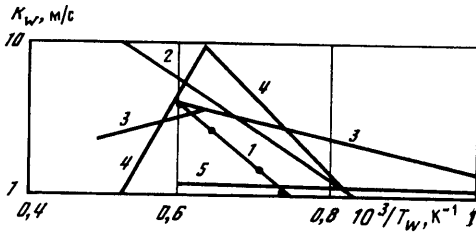
Результаты различных экспериментов по определению K_w для поверхности плитки, в том числе и авторских, показаны на фиг. 1 и 2.

Отметим некоторые общие закономерности в зависимости K_w (или γ) от температуры для рассматриваемого материала.

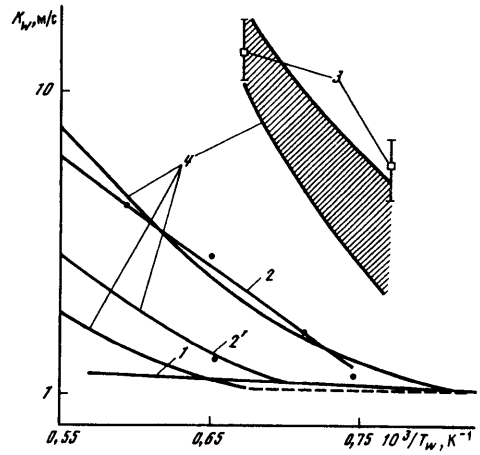
При низких температурах каталитичность весьма мала ($K_w < 1$ м/с) и слабо зависит от T_w . В диапазоне $T_w \sim 1000\text{--}1500$ К во многих экспериментах наблюдается экспоненциальное возрастание величины K_w с энергией активации от 0,1 до 1 эВ.

На фиг. 1 приведены данные по каталитичности плиточной теплозащиты. При $T_w \geq 1500$ К в некоторых экспериментах [6] отмечено уменьшение величины K_w , а в [7] температурная зависимость K_w для рассматриваемого материала в интервале $T_w = 1000\text{--}1600$ К не наблюдалась вовсе. В [8, 9] отмечается обратная зависимость γ при рекомбинации атомов O и N на кварце от давления. В [8] эксперименты проводились в азоте при $p = 10^4\text{--}10^5$ Па.

В авторских экспериментах также наблюдалось уменьшение K_w для плиточной теплозащиты с ростом давления (фиг. 2, точки 2 и 2').



Фиг. 1



Фиг. 2

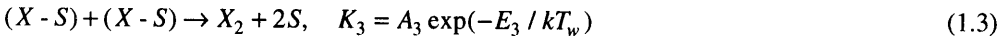
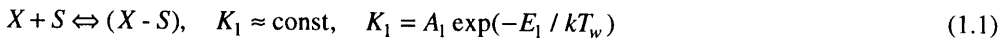
Фиг. 1. Зависимости констант скоростей каталитической рекомбинации атомов от температуры на плиточном материале, полученные в экспериментах: 1 – авторские эксперименты, 2 – [5], 3, 4 – [6], 5 – [7]

Фиг. 2. Зависимость K_w от температуры для плиточной теплозащиты летательного аппарата «Буран»: 1 – экспериментальные данные [7] ($p = 10^4$ Па), 2, 2', 3 – авторские данные ($p = 1,4 \cdot 10^3$, $5 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^2$ Па соответственно), 4 – расчет по формуле (2.1)

Имеется целый ряд попыток получения теоретических зависимостей K_w от T_w , p и концентраций компонент [10, 11].

В результате анализа скоростей протекания реакций на поверхности из всего многообразия реакций достаточно оставить три: 1) реакции адсорбции-десорбции атомов, 2) гетерогенную рекомбинацию по механизму Ридела – Или, когда молекула образуется в результате соударения атома, налетающего из газовой фазы, с адсорбированным, 3) реакцию, идущую по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда, когда столкновение двух адсорбированных атомов происходит в результате поверхностной диффузии.

Кинетические уравнения этих реакций записываются в виде



Реакции, обратные (1.2) и (1.3), при $T_w < 2000$ К мало вероятны и здесь опущены.

В (1.1)–(1.3) X и X_2 – атом и молекула соответственно, S – активный центр поверхности, $(X - S)$ – адсорбированный атом. Вводя степень заполнения поверхности $\theta = N_A / N$, где N и N_A – полное количество активных центров на единице площади поверхности и число адсорбированных атомов, получим для скоростей процессов (1.1)–(1.3) выражения

$$R_1 = K_1 N Z_A (1 - \theta) - K_1 N \theta, \quad R_2 = K_2 N Z_A \theta, \quad R_3 = K_3 N^2 \theta^2$$

$$Z_A = \frac{p_A}{\sqrt{2\pi m_A k T_w}}$$

Здесь K_i – константы скоростей соответствующих реакций, зависящие лишь от T_w , Z_A – частота соударений частиц с поверхностью, p_A – парциальное давление.

Суммарная скорость рекомбинации атомов по двум механизмам дается

выражением

$$R = R_2 + R_3 = K_2 N Z_A \theta + K_3 N^2 \theta^2$$

Вероятность процесса рекомбинации γ есть отношение числа актов рекомбинации к полному числу их соударений с поверхностью

$$\gamma = \frac{R}{Z_A} = K_2 N \theta + K_3 N^2 \frac{\theta^2}{Z_A} \quad (1.4)$$

Степень заполнения поверхности θ , от которой зависит скорость процесса рекомбинации, определяется условием стационарности процесса

$$R_1 - R_2 - 2R_3 = 0$$

Получающееся в результате решения этого (квадратного по θ) уравнения выражение для θ довольно сложно для анализа, но оно может быть упрощено на основе некоторых априорных предположений относительно роли перечисленных выше процессов. Например, в [10, 11] и ряде других работ предполагается, что $R_3 \ll R_1, R_2$, т.е. механизм рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда исключается из рассмотрения.

Ниже учтем оба процесса рекомбинации, но предположим, что при заведомо малых значениях $\gamma \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ и не слишком низких давлениях ($p > 10^2 - 10^3$ Па) скорости реакций адсорбции-десорбции значительно выше, чем реакций (1.2) и (1.3).

В этом случае $K_1 N Z_A (1 - \theta) \gg R_2, R_3$ и $K_{-1} N \theta \gg R_2, R_3$, что дает выражение для θ

$$\theta = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A}, \quad b_A = \frac{K_1}{K_{-1}} \frac{1}{\sqrt{2\pi m_A k T_w}} \sim \exp\left(\frac{E_1}{k T_w}\right)$$

Эта известная формула Ленгмюра приведена здесь для того, чтобы показать, что при вполне разумных предположениях об относительной роли различных процессов можно объяснить весьма запутанный характер имеющихся экспериментальных данных.

Подставив θ в (1.4), получим для γ выражение

$$\gamma = K_2 N \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A} + K_3 N^2 \frac{b_A^2 p_A \sqrt{2\pi m_A k T_w}}{(1 + b_A p_A)^2} \quad (1.5)$$

Возможна также ситуация (по-видимому, при больших γ), когда десорбция атомов не происходит, а их исчезновение происходит только в реакциях рекомбинации. Это несколько усложняет получение формулы для θ , а следовательно, и для γ .

Следует отдавать себе отчет в том, что формулы, подобные (1.5), не могут быть замкнуты только из теоретических соображений, а определяют лишь структуру возможных зависимостей с целым рядом параметров, подлежащих экспериментальному определению.

В общем случае формула (1.5) содержит пять констант: теплоты реакций (1.1) и (1.3) (для реакции (1.2) считаем $E_2 = 0$, что подтверждается многочисленными экспериментами [4, 7]) и их предэкспоненциальные множители.

При достаточно больших давлениях, когда $b_A p_A \gg 1$, $\theta \sim 1$ (для достижения этого предела с точностью 25% достаточно взять $b_A p_A \sim 3-5$), и в широком температурном диапазоне формула (1.5) для γ приобретает вид

$$\gamma = K_2 N + K_3 N^2 \frac{\sqrt{2\pi m_A k T_w}}{p_A} \quad (1.6)$$

С ростом p_A (скажем, при $p_A \geq 10^2 - 10^3$ Па) и сравнительно небольших темпера-

турах $T_w \leq 1000$ К, при которых величина γ мала, вторым членом здесь можно пренебречь (преобладает реакция (1.2)) и эта формула дает постоянное значение γ , что и наблюдается, например, в экспериментах [7] на кварце или на плиточной теплозащите (кривая 5 на фиг. 1).

С увеличением температуры, наоборот, начинает преобладать реакция (1.3) (второй член в формуле (1.5)), что приводит к экспоненциальному росту γ от температуры, наблюдаемому в целом ряде экспериментов, в том числе и в авторских.

При дальнейшем повышении температуры поверхности может преобладать процесс десорбции, что приводит к уменьшению степени заполнения поверхности θ , а вместе с этим и к уменьшению вероятности гетерогенной рекомбинации. При этих условиях величина $b_A p_A$ резко уменьшается и формула для γ приобретает вид

$$\gamma = K_3 b_A^2 p_A N^2 F(T_w) \sim p_A \exp(-E_3 / kT_w + 2E_1 / kT_w) \quad (1.7)$$

где $F(T_w)$ – слабая функция температуры. Если $2E_1 - E_3 > 0$, то величина γ уменьшается с увеличением температуры, что наблюдалось в некоторых работах по исследованию каталитичности кварцевого стекла [12], а также плиточной теплозащиты аппарата «Спейс Шаттл» [6, 12] (фиг. 1, кривые 3, 4).

Поскольку степень заполнения поверхности θ зависит от произведения $b_A p_A$, то максимум γ смещается при увеличении парциального давления в область более высоких температур. По данным [12], при низких p_A γ_{\max} достигается при $T_w \sim 1250$ К. В то же время в [6] при более высоких p_A γ_{\max} достигается только при $T_w \sim 1600$ К. Когда $b_A p_A \ll 1$, т.е. при малых θ , обратная зависимость γ от давления исчезает.

Используя структурную зависимость γ от T_w и p_A (1.5) и экспериментальные данные (например, [6]), можно оценить величины констант скоростей элементарных процессов, определить недостающие константы в (1.5), а вместе с тем и проверить справедливость исходных предпосылок, используемых при получении этой формулы.

В точках, где достигается максимальное значение γ , выполняется условие $d\gamma/dT_w = 0$, что при дифференцировании (1.5) по T_w (дифференцируются только экспоненциальные члены, поскольку $dT_w^{1/2} / d[\exp(E_1 / kT_w)] \ll 1$) приводит к приближенному соотношению

$$b_A p_A = \frac{2E_1}{E_3} - 1$$

Принимая во внимание (1.7) и значения энергии активации $E_O/k = 21410$ К и $E_N/k = 5090$ К на участке уменьшения γ , получаем энергию адсорбции атомов E_1 : для атомов кислорода $E_1/k = 16425$ К, для атомов азота $E_1/k = 3785$ К.

При парциальных давлениях атомов $p_A \sim 10^2$ Па, характерных для экспериментов [6], предэкспоненциальные множители в выражении для b_A равны соответственно $6 \cdot 10^{-7}$ и $2 \cdot 10^{-3}$ Па $^{-1}$.

Константа скорости десорбции, согласно теории абсолютных скоростей реакций, равна

$$K_{-1} = \frac{kT_w}{h} \exp\left(-\frac{E_1}{kT_w}\right)$$

где h – постоянная Планка.

С учетом того, что количество атомов на 1 см 2 поверхности кварца $N \sim 10^{15}$, имеем при $T_w = 1500$ К следующие порядки скоростей процессов (см. таблицу).

Скорости реакций рекомбинации имеют порядок γZ_A , что дает для условий рассматриваемых экспериментов значения, не превышающие при $\gamma \sim 10^{-2} - 10^{-1}$

$$R \sim \gamma Z_A \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$$

Процесс	Атом О	Атом N
Десорбция, см ⁻² ·с ⁻¹	10 ²³ -10 ²⁴	10 ²⁷
Адсорбция, см ⁻² ·с ⁻¹	10 ²³ -10 ²⁴	10 ²⁵

Таким образом, предположение о равновесии процессов адсорбции и десорбции выполняется с большим запасом не только для низкокatalитических ($\gamma \leq 10^{-2}$) материалов, но и для $\gamma \sim 1$.

Для случая плиточной теплозащиты в определенном диапазоне условий обработкой имеющихся экспериментов можно определить недостающие константы ва (1.5) и получить конечный результат, приводимый ниже.

2. Речь пойдет о приведенных на фиг. 2 данных по кatalитичности плиток «Бурана». Нижняя кривая 1 получена в ИПМ РАН [7] при давлении $p = 10^4$ Па, средние 2, 2' – в ЦНИИМаш [13, 14] (см. ниже) при $p = 1,4 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^3$ Па (все в дозвуковых потоках ВЧ-плазмотронов). Более высоколежащие данные 3 получены в магнито-плазмодинамическом ускорителе ЦНИИМаш при $p = (5-7) \cdot 10^2$ Па.

Соответствующие этим условиям значения b_{AP_A} для атомов кислорода при $T_w = 1500$ К равны $8,5 \cdot 10^1$, $1,2 \cdot 10^1$, $4,3 \cdot 10^1$, 4,1. В экспериментальных данных по кatalитичности плиток "Бурана" максимум в значениях K_w не наблюдался. Поэтому для обобщения этих данных использована структурная формула (1.6), которая содержит три параметра. Для их определения использовались две кривые – 1 и 2. Причем для определения энергии активации реакции (1.3) использовалась кривая 2.

В результате получена формула

$$K_w = K_w^* + \frac{2,83 \cdot 10^4 \exp(-15200 / T_w) p_* c_*}{p(c_O + c_N)} \quad (2.1)$$

где $p_* = 1,4 \cdot 10^3$ Па, $c_* \approx 0,6$.

Здесь K_w^* – константа скорости, обусловленная механизмом Ридела–Или (первого порядка), второй член (нулевого порядка) учитывает вклад механизма Ленгмюра–Хиншельвуда. По данным [7], $K_w^* = 1-1,2$ м/с.

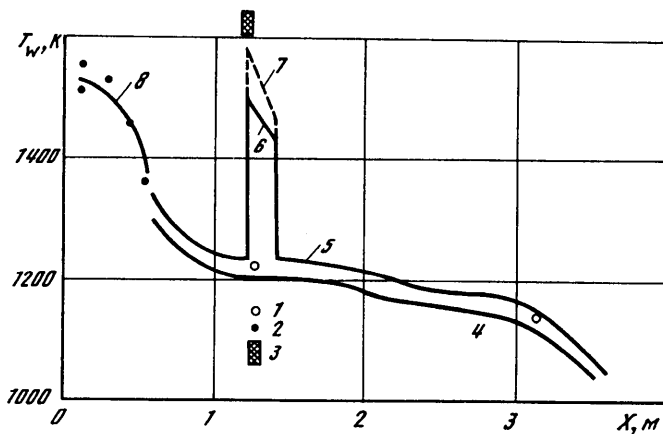
Экспериментальные данные [6, 12] получены при более низких значениях $b_{AP_A} < 1$ и для их анализа необходимо привлекать формулу (1.5).

Кривыми 4 на фиг. 2 приведены расчетные зависимости $K_w(T_w)$ при полных давлениях, соответствующих экспериментальным. Разброс данных возникает из-за неточности определения энтальпии торможения потока и, как следствие, степени диссоциации.

В магнитоплазмодинамическом ускорителе ЦНИИМаш при давлении $p'_0 \sim (5-7) \cdot 10^2$ Па имела сильная неравновесность, что и порождало значительную погрешность в определении c_A .

Согласие зависимости (2.1) с кривыми 1 и 2 естественно, но экстраполяция ее на данные 2' и 3 фиг. 2 дает вполне приемлемые результаты. Кроме того, эта формула предсказывает нетривиальный факт слабой зависимости K_w от температуры при больших давлениях, обнаруженный в [7, 8].

3. Остановимся вкратце на методике экспериментального определения коэффициента кatalитичности образцов K_w в ВЧ-плазмотроне [13]. Модель в виде плитки размером 150×150 мм помещалась в дозвуковой поток диссоциированного воздуха под углом $\alpha = 60^\circ$ к вектору его скорости. С помощью сканирующей ИК термовизионной системы измерялась температура поверхности модели, а тепловые потоки определялись из условия лучистого равновесия, которое устанавливалось за время $t \sim 30$ с. Величины эффективной константы скорости рекомбинации K_w определялись



Фиг. 3. Распределения температуры поверхности летательного аппарата «Бор» вдоль линии растекания, полученные в летном эксперименте и в расчетах: 1 – плиточная теплозащита, 2 – углеродный материал, 3 – платиновая чернь, 4–8 – расчетные значения

путем сопоставления измерений с расчетами неравновесного пограничного слоя. При этом параметры внешнего потока определялись соответствующей его диагностикой [14], а необходимый для решения задачи о пограничном слое градиент скорости в точке торможения потока определялся по тепловому потоку к эталонному высококаталитическому платиновому пятну, которое тонким (около 10 мкм) слоем наносилось на плитку, и по измеренной энтальпии торможения. При этом величина K_w платины предполагалась соответствующей абсолютно каталитической поверхности.

Заметим, что полученное таким образом значение K_w , как и говорилось выше, является некоторой эффективной величиной, так как эксперименты проводились в воздухе. Попытка проведения экспериментов в чистом азоте не привела к желаемому результату из-за уноса эталонного платинового покрытия, вызванного каталитической сублимацией [15].

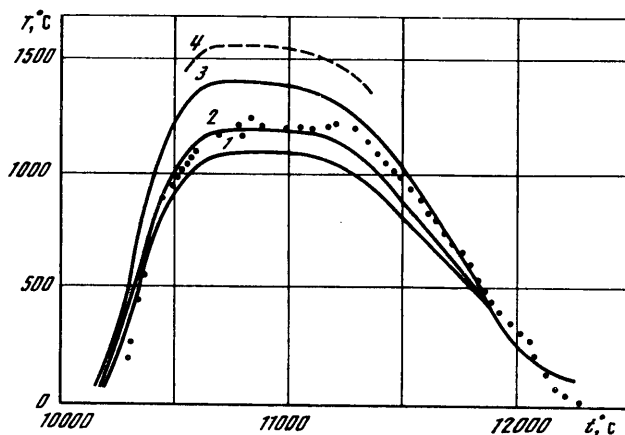
Данные по K_w , полученные в потоке воздуха, следует относить в большей степени к рекомбинации кислорода, поскольку в условиях экспериментов, а также и в природных условиях атомы азота рекомбинируют в обменных газофазных реакциях [16]. Вопрос об образовании в гетерогенных реакциях окиси азота пока остается открытым.

Достоверность полученных данных по K_w подтверждена сравнением их с данными природных экспериментов по измерениям температуры поверхности летательного аппарата "Бор", на котором, в частности, обрабатывалась теплозащита "Бурана". Подробно этот анализ проведен в [17]. Здесь воспроизводятся частично эти результаты для полноты описания состояния вопроса.

Одним из основных критериев применимости экспериментальных данных по каталитичности, полученных в лабораторных установках, является анализ данных по теплообмену, полученных в летных экспериментах. Ниже приводятся данные по теплообмену летательных аппаратов "Бор" и "Буран" из [17].

В точках расположения датчиков температура T_w не превышала 1250 К, а давление было достаточно высоким $p \sim 10^2$ Па из-за большого угла атаки ($\alpha \sim 50^\circ$). Поэтому рассмотренные выше особенности поведения γ при высоких температурах в летном эксперименте не проявлялись.

Вначале методом установления определялись параметры невязкого неравновесного течения в ударном слое. Тепловые потоки к поверхности аппарата затем определялись расчетом пространственного неравновесного пограничного слоя на линии



Фиг. 4. Температура поверхности носового отсека аппарата «Буран» в окрестности затупления при движении по траектории: сплошные кривые – расчет с учетом переизлучения энергии внутри носового отсека, штриховые – без учета переизлучения, точки – результаты летных испытаний: 1 – $K_w = 0$, 2 – $K_w = 3,5$ м/с, 3 – $K_w = \infty$

растекания течения на поверхности с учетом неоднородности внешнего по отношению к пограничному слою потока (использовались программы А.Н. Никулина и В.Г. Воронкина). На боковой поверхности аппарата в области максимального по траектории нагрева ($H \sim 70$ км) использовались постоянные значения γ .

На фиг. 3 показаны распределения расчетной равновесной температуры поверхности аппарата "Бор" вдоль линии растекания (сплошные кривые) на высоте $H = 72,4$ км при скорости $V_\infty = 6450$ м/с (по оси ординат отложено расстояние X вдоль оси аппарата в метрах), а также измеренное в полете распределение T_w (точки 1), лежащее в области между расчетными кривыми 4 и 5, отвечающими $K_w = 1$ и 1,5 м/с. Средняя величина K_w близка к полученной в лабораторном эксперименте (фиг. 2, кривые 1 и 2) для этого уровня температур. Заметим, что величины энтальпии торможения ($H_0 \approx 20\text{--}30$ МДж/кг), температуры торможения газа ($T_0 \sim 6000$ К) и степени диссоциации кислорода $\alpha \sim 1$ и азота $\alpha \sim 0,5$ в лабораторных условиях были близки к параметрам потока около боковой поверхности этого аппарата (сильно притупленное треугольное крыло, обтекаемое под углом атаки $\alpha \sim 50^\circ$) в данной точке траектории.

Пик температуры при $X = 1,3$ м соответствует месту расположения на поверхности аппарата "Бор" элемента плиточной теплозащиты с покрытием из платиновой черни (точка 3), каталитическая активность которой при вычислениях полагалась равной 10^2 и 10^3 м/с, а степень черноты поверхности $\epsilon = 0,9$ (участки кривых 6 и 7 соответственно). Измеренная в эксперименте температура носка аппарата (точки 2), выполненного из углеродного материала с противоокислительным покрытием, соответствует расчету с величиной $K_w = 3,5$ м/с (кривая 8), определенной ранее на ВЧ-плазмотронах в данных экспериментах и в [7].

На фиг. 4 сплошными кривыми представлены результаты расчета температуры T_w в критической точке носового затупления "Бурана" (радиус $R_w = 0,83$ м), выполненного так же, как и у аппарата "Бор", из углеродного материала с покрытием, при трех значениях $K_w = 0; 3,5$ м/с; ∞ (соответственно кривые 1–3). Заметим также, что расчеты температуры носка аппарата "Буран" (выполненные с нетривиальным учетом переизлучения внутри носового отсека) с той же величиной

$K_w = 3,5$ м/с также согласуются с данными летного эксперимента [17] (точки). Штриховой кривой 4 показаны результаты расчета без учета переизлучения при $K_w = \infty$.

Заключение. Разработана модель гетерогенной рекомбинации атомов для плиточной теплозащиты летательных аппаратов многоразового использования, учитывающая реакции, идущие по механизмам Ридела–Или и Ленгмюра–Хиншельвуда. Выражение для константы скорости каталитической рекомбинации атомов хорошо описывает имеющуюся совокупность экспериментальных данных (по крайней мере известных авторам), полученных как в лабораторных установках, так и в летных испытаниях, в широком диапазоне температур ($1000 < T_w < 1600$ К) и давлений. Значения K_w для углерод-углеродного материала с покрытием, полученные при высоких температурах $T_w \sim 1500$ К и различных давлениях ($p = 1,4 \cdot 10^3$ Па в описанных выше экспериментах и $p = 10^4$ Па в [7]), практически совпадают между собой ($K_w = 3,5$ м/с), а температуры поверхности аппаратов "Бор" и "Буран", рассчитанные с использованием этого значения, практически совпадают с полученными в летном эксперименте. Это указывает на надежность и точность определения каталитичности поверхностей теплозащитных материалов в потоках ВЧ-плазмотронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 92-01-01413).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fay J.A., Riddell F.R. Theory of stagnation point heat transfer in dissociated air // J. Aeronaut. Sci., 1958. V. 25, № 2. P. 73–85.
2. Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation on heat transfer // Jet Propulsion. 1958. V. 28. № 11. P. 737–745.
3. Залогин Г.Н., Перов С.Л. Об эффекте неполной аккомодации энергии при гетерогенной рекомбинации атомов на каталитической поверхности // Вопросы гидродинамики, аэрофизики и прикладной математики. М.: Изд-во МФТИ, 1985. С. 29–33.
4. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 400 с.
5. Rakich J.V., Stewart D.A., Lanfranco M.J. Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield // AIAA Paper. 1984. № 944. P. 14.
6. 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. № 1637. P. 17.
7. Баронец П.Н., 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.
8. 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.
9. Словецкий Д.И., Тодесайте Р.Д. Исследование механизма разложения молекул азота в тлеющем разряде. 1. Экспериментальные исследования разложения атома в тлеющем разряде // Химия высоких энергий. 1973. Т. 7. С. 297–302.
10. Агафонов В.П., Кузнецов М.М. Моделирование неравновесных тепловых потоков к каталитической поверхности // Уч. зап. ЦАГИ. 1979. Т. 10. Вып. 4. С. 66–78.
11. 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.
12. Rosner D.E., Delgass W.N., Nordine P.C. Catalysis study for Space Shuttle Vehicle Thermal Protection Systems: NASA-Report, CR-134124, 1974.
13. Анфимов Н.А., Залогин Г.Н., Лунев В.В. и др. Исследования каталитической активности материалов в высокоэнтальпийных потоках // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации 1983, 1984 гг. М.: Наука, 1985. С. 181.

14. *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. Т. 2. М.: ИНХС РАН, 1989. С. 245–271.
15. *Залогин Г.Н., Итин П.Г., Лунев В.В., Перов С.Л.* О сублимации платины при каталитической гетерогенной рекомбинации атомов азота на ее поверхности // *Письма в ЖТФ*. 1988. Т. 14. Вып. 22. С. 2077–2081.
16. *Воронкин В.Г., Залогин Г.Н.* О механизме рекомбинации атомов азота вблизи каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1980. № 3. С. 155–158.
17. *Воинов Л.П., Залогин Г.Н., Лунев В.В., Тимошенко В.П.* Сравнительный анализ лабораторных и натуральных данных о каталитичности материалов теплозащиты ЛА "Бор" и "Буран" // *Космонавтика и ракетостроение*. Калининград. М.О. Изд-во ЦНИИМаш, 1994. № 2. С. 51–57.

Москва

Поступила в редакцию
13.III.1996