

УДК 533.6.011.8 : 541.124

© 1997 г. Н.Г. БЫКОВА, С.А. ВАСИЛЬЕВСКИЙ, А.Н. ГОРДЕЕВ,
А.Ф. КОЛЕСНИКОВ, И.С. ПЕРШИН, М.И. ЯКУШИН

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ВЕРОЯТНОСТЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ
МАТЕРИАЛОВ В ПОТОКАХ ДИССОЦИИРОВАННОГО
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА**

Экспериментально на 100-киловаттном индукционном плазмотроне и численным моделированием продемонстрирован эффект влияния гетерогенного катализа на теплопередачу к холодным и нагретым поверхностям, обтекаемым дозвуковыми струями диссоциированного углекислого газа. Из сопоставления экспериментальных и расчетных данных по тепловым потокам в критической точке моделей при давлении 0,1 атм определены эффективные вероятности гетерогенных реакций $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ на поверхностях молибдена ($T_w = 300$ К), кварца ($T_w = 470\text{--}620$ К), покрытия теплозащитной плитки "Бурана" ($T_w = 1470\text{--}1670$ К) и двух окислительно-стойких покрытий углерод-углеродных материалов ($T_w = 1420\text{--}1840$ К).

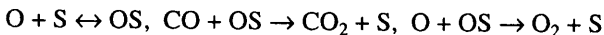
В начале 90-х годов в Европе и США были предложены программы исследования атмосферы и поверхности Марса "Marsnet" (ESA, NASA) и "Mesur" (NASA). Расчеты обтекания спускаемых аппаратов "Marsnet" и "Mesur" [1, 2] для предполагаемых условий входа в атмосферу Марса показали, что на участках траекторий с максимальным нагревом распределения теплового потока по поверхности аппаратов существенно зависят от каталитичности поверхности теплозащитных покрытий по отношению к гетерогенным реакциям



Цель настоящей работы состояла в развитии метода и определении с его помощью эффективных вероятностей гетерогенных реакций (0.1) на поверхностях современных теплозащитных покрытий при высоких температурах поверхности.

Процессы образования молекул CO_2 и O_2 при столкновениях атомов O и молекул CO на поверхности могут иметь сложную кинетику, включающую стадии адсорбции, десорбции, миграции атомов, реакций рекомбинации, активации и дезактивации центров рекомбинации, образования и тушения возбужденных молекул CO_2 и O_2 . На кинетическом уровне эти процессы мало изучены и в настоящее время не существует теорий, предсказывающих каталитические свойства поверхностей теплозащитных материалов в потоках диссоциированного углекислого газа.

В простейшей модели гетерогенной рекомбинации атомов O и молекул CO по механизму Или – Ридела



где OS – адсорбированный на поверхности атом кислорода, каталитичность поверхности характеризуется двумя параметрами – эффективными вероятностями гетерогенной рекомбинации $\gamma_{w1,2}$ ($0 \leq \gamma_{w1,2} \leq 1$) или константами скорости гетерогенной рекомбинации $K_{w1,2}$

$$K_{w1,2} = \frac{2\gamma_{w1,2}}{2 - \gamma_{w1,2}} \sqrt{\frac{kT_w}{2\pi M_{1,2}}} \quad [\text{м / с}]$$

где k – постоянная Больцмана, T_w – температура поверхности, $M_{1,2}$ – атомные веса СО и О. Именно эти эффективные параметры каталитичности используются в расчетах нагрева поверхности летательных аппаратов для условий гиперзвукового полета.

Логика определения параметра поверхности γ_w (в предположении, что $\gamma_{w1} \approx \gamma_{w2}$) основана на эффекте выделения тепла при рекомбинации атомов на поверхности, который оценивается по измеряемому тепловому потоку. Обратная задача определения γ_w по тепловому потоку корректна, если математическая модель теплопередачи к поверхности адекватна эксперименту. Развита в [3–5] методика определения эффективной вероятности γ_w (или константы скорости K_w) гетерогенной рекомбинации атомов основана на экспериментальном и численном исследовании теплообмена между дозвуковыми потоками сильно диссоциированных газов и высокотемпературной поверхностью. По этой методике были определены каталитические свойства покрытий теплозащитных материалов, использованных на гиперзвуковых летательных аппаратах "Буран" и "Бор", по отношению к гетерогенным реакциям рекомбинации атомов кислорода и азота при натуральных значениях давления и температуры поверхности [5–7]. Эксперименты проводились на высокочастотных индукционных плазматронах ВГУ-2, ВГУ-3 и ВГУ-4 в дозвуковых высокоэнтальпийных потоках воздуха, азота и кислорода. Для расчетов тепловых потоков к поверхности в критической точке моделей цилиндрической формы использовалась концепция пограничного слоя конечной толщины, адекватно описывающая теплопередачу при малых числах Рейнольдса ($\sim 10^2$), характерных для эксперимента.

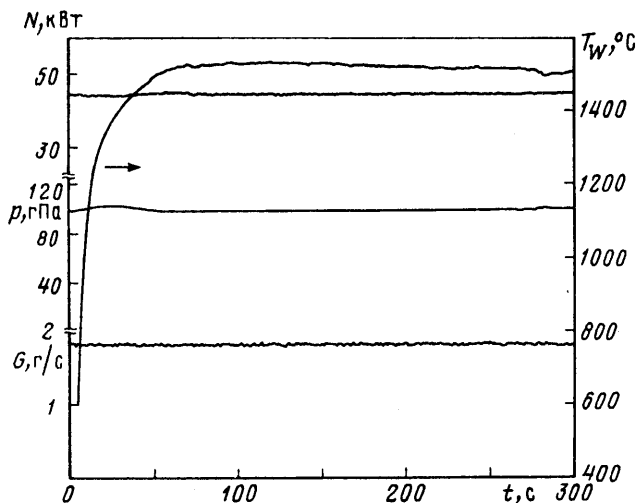
В данной работе методика [4, 5] распространена на случай определения эффективной каталитичности высокотемпературной поверхности, обтекаемой сильно диссоциированным углекислым газом.

Метод определения каталитичности поверхности в многокомпонентном потоке диссоциированного углекислого газа, представленный в данной работе, состоит из экспериментальной и теоретической частей.

Экспериментальная часть включала получение на индукционном плазматроне ВГУ-4 стабильных дозвуковых потоков диссоциированного углекислого газа, обеспечивающих натурные значения давления, температуры поверхности образца и времени термохимического воздействия, а также измерения тепловых потоков к охлаждаемым и высокотемпературным поверхностям, температуры поверхности кварца и теплозащитных покрытий, давления и скоростного напора дозвуковых потоков в стационарных режимах.

Теоретическая часть включала, во-первых, разработку математической модели обтекания поверхности и теплопередачи для условий эксперимента; во-вторых, восстановление энтальпии, температуры и химического состава дозвукового потока углекислого газа по результатам измерений параметров потока и теплообмена; в-третьих, многопараметрические расчеты теплового потока в критической точке модели как функции параметров потока, температуры поверхности и эффективной вероятности γ_w и определение γ_w для поверхностей молибдена, кварца и теплозащитных покрытий в выбранных режимах теплопередачи.

В настоящей работе экспериментально и численно демонстрируется влияние каталитичности поверхности на тепловые потоки к холодным и нагретым поверхностям, обтекаемым дозвуковыми струями диссоциированного углекислого газа. Представлены первые данные по эффективным вероятностям гетерогенных реакций (0.1) на поверхностях молибдена ($T_w = 300$ К), кварца ($T_w = 470$ – 620 К), теплозащитной плитки ($T_w = 1470$ – 1670 К) и двух противоокислительных покрытий углерод-углеродных материалов ($T_w = 1420$ – 1840 К) при давлении 0,1 атм.



Фиг. 1. Компьютерные записи параметров индукционного плазматрона ВГУ-4 и температуры поверхности окислительно-стойкого покрытия на основе алюмоборосиликатного стекла с добавкой MoSi_2 на образце из материала углерод-углерод

1. Эксперименты проводились на индукционном плазматроне ВГУ-4 [8] ИПМех РАН. Исключительная чистота высокотемпературного потока газа, хорошая воспроизводимость и стабильность его параметров, продолжительное время работы являются преимуществами ВГУ-4 по сравнению с ударными трубами и электродуговыми установками при моделировании теплообмена в режимах, когда существенно влияние химических реакций в пограничном слое и на поверхности на теплопередачу.

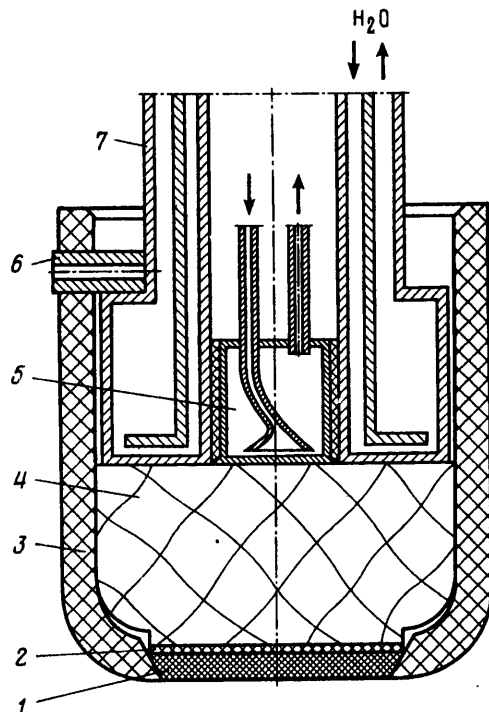
Основные параметры плазматрона: мощность по анодному питанию $N = 20\text{--}75$ кВт, частота генератора 1,76 МГц, диаметр разрядного канала $D_c = 80$ мм, массовый расход газа $G = 1,5\text{--}6$ г/с.

Для целей данной работы на плазматроне ВГУ-4 получены устойчивые дозвуковые потоки углекислого газа при давлении $p = 0,1$ атм, расходе газа $G = 1,8$ г/с в диапазоне мощности $N = 20\text{--}50$ кВт. В реализованных оптимальных режимах плазма двуокиси углерода отжата от стенок кварцевой трубы разрядного канала слоем холодного углекислого газа, разряд стабилен и существует длительное время. Это обеспечивает возможность исследования теплопередачи в стационарном режиме.

В качестве иллюстрации характеристик установки и режима нагрева поверхности на фиг. 1 представлены компьютерные записи параметров ВГУ-4 и температуры поверхности образца теплозащитного материала во времени в одном из дозвуковых режимов.

Универсальность установки ВГУ-4 определяется, в частности, возможностью ее работы также и в сверхзвуковом режиме истечения газа.

С точки зрения изучения влияния гетерогенной рекомбинации атомов на теплопередачу к поверхности дозвуковой режим имеет существенные преимущества перед сверхзвуковым. Во-первых, термодинамическое состояние дозвуковых потоков диссоциированных молекулярных газов при давлении $\geq 0,1$ атм ближе к локальному равновесию, чем сверхзвуковых потоков. Во-вторых, в дозвуковых режимах при выполнении условий моделирования [9] возможно воспроизведение теплопередачи и термохимического воздействия потока на поверхность в области критической точки летательных аппаратов "Marsnet" и "Mesur" на теплонапряженных участках траекторий спуска в атмосфере Марса.

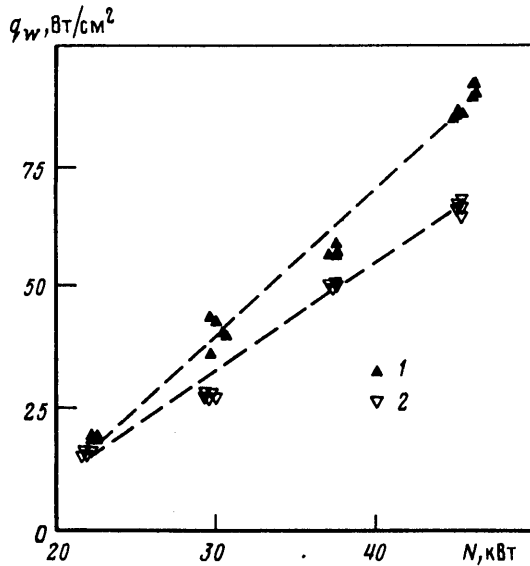


Фиг. 2. Схема модели для испытания образцов теплозащитных материалов и исследования теплопередачи к высокотемпературным поверхностям: 1 – образец, 2 – прокладка, 3 – маска из материала SiC, 4 – теплоизоляция, 5 – проточный стационарный калориметр, 6 – циркониевый штифт, 7 – водоохлаждаемая державка

2. Экспериментально исследовалась теплопередача от дозвуковых потоков диссоциированного углекислого газа к моделям двух типов – водоохлаждаемой медной модели и модели для испытания образцов теплозащитных материалов с маской из материала SiC (фиг. 2). Обе модели имели одинаковую цилиндрическую форму со скругленной кромкой и одинаковые размеры: диаметр модели $D_m = 50$ мм, радиус скругления кромки 11 мм.

Для типичных условий эксперимента оптимальное расстояние Z_m между моделью и срезом разрядного канала может быть оценено как $D_m < Z_m < 2D_c$. В этой области реализуются следующие оптимальные условия для исследования стационарной теплопередачи: 1) обтекание модели, помещенной в центр струи, близко к осесимметричному; 2) возмущения потока от модели не достигают разрядного канала; 3) обеспечивается высокая стабильность параметров свободной струи; 4) достигается равномерная тепловая нагрузка на лицевой поверхности образца; 5) имеет место хорошая воспроизводимость теплового потока и температуры поверхности образца; 6) уменьшение энтальпии и скорости потока вдоль оси свободной струи от выходного сечения разрядного канала до оптимальной области и в ее пределах незначительно. В данных экспериментах расстояние $Z_m = 60$ мм.

Изменение условий стационарной теплопередачи к поверхности моделей достигалось изменением мощности N , подводимой к индуктору, при фиксированных значениях давления и расхода газа. С возрастанием N увеличивалась мощность, вкладываемая в индукционный разряд, и возрастали тепловой поток в критической точке модели и температура поверхности образца.



Фиг. 3. Демонстрация влияния гетерогенного катализа на тепловые потоки к охлаждаемым ($T_w = 300$ К) металлическим поверхностям в потоках диссоциированного углекислого газа: 1 – Cu, 2 – Mo

Для измерения теплового потока к водоохлаждаемой поверхности в критической точке первой модели использовались проточные стационарные калориметры, изготовленные из монолитных кусков меди, монокристаллического молибдена и кварца высокой химической чистоты. Тепловоспринимающие поверхности калориметров были отполированы.

Температура воды, охлаждающей калориметр, измеряется термопарами и ртутным термометром с точностью $0,1^\circ$ С; расход воды через калориметр измеряется поплавковым ротаметром с точностью $\pm 1,5\%$. Точность измерений теплового потока q_w к охлаждаемой поверхности ($T_w \sim 300$ К) составляет $\pm 5\%$.

Фигура 3 демонстрирует эффект влияния гетерогенного катализа на тепловой поток к холодным металлическим поверхностям, обтекаемым диссоциированным углекислым газом. Разница между измеренными значениями q_w для меди и молибдена объясняется различием каталитической активности их поверхностей по отношению к гетерогенным реакциям (0.1). Эта разница увеличивается с возрастанием мощности N и соответственно энтальпии, скорости и степени диссоциации потока. Поскольку тепловой поток к меди выше, чем к молибдену (фиг. 3), в потоке диссоциированного углекислого газа медная поверхность более каталитически активна, чем молибденовая. Это же свойство меди и молибдена проявлялось в потоках других диссоциированных газов – воздуха, азота и кислорода [4, 5].

Тепловой поток к поверхности высокотемпературного покрытия в критической точке второй модели определяется по формуле

$$q_w = \varepsilon_\tau \sigma T_w^4 + q_c \quad (2.1)$$

где ε_τ – интегральная полусферическая степень черноты поверхности, σ – постоянная Стефана – Больцмана, T_w – измеренная температура поверхности, q_c – плотность тепловых утечек от тыльной поверхности образца, измеряемая проточным калориметром (фиг. 2).

Яркостная температура поверхности образца T_b измерялась оптическим

пирометром ПОВ-80 по излучению нагретой поверхности на длине волны $0,65\mu\text{к}$. Паспортная точность прибора $0,1\%$ для температур в пределах $800\text{--}1200^\circ\text{С}$ и $0,2\%$ для диапазона $1400\text{--}2000^\circ\text{С}$. Кроме того, температура поверхности регистрировалась двумя фотоэлектрическими пирометрами АПИР-С, один из которых работал в диапазоне температур $600\text{--}1300^\circ\text{С}$ ($\lambda = 0,8\text{--}1,8\mu\text{к}$), другой – в диапазоне $1000\text{--}2000^\circ\text{С}$ ($\lambda = 0,7\text{--}1,1\mu\text{к}$). Паспортная ошибка пирометров составляет $0,6\%$.

Истинная температура поверхности T_w вычислялась по формуле

$$T_w = \frac{T_b}{1 + (\lambda T_b / C_2) \ln \epsilon_{\text{eff}}}, \quad \epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_\lambda \tau_\lambda, \quad C_2 = 14380 \mu\text{к} \cdot \text{К} \quad (2.2)$$

где ϵ_λ – спектральная степень черноты образца, τ_λ – спектральная прозрачность оптического окна испытательной камеры, которая рассчитывалась с использованием данных по оптическим свойствам используемого типа кварцевого стекла ($\tau_\lambda = 0,935$). Средняя ошибка в измерениях температуры поверхности пирометрами ПОВ-80 и АПИР-С составляет $\Delta T_w = \pm 20^\circ\text{С}$ для T_w в диапазоне $1200\text{--}1600^\circ\text{С}$.

Для исследования теплопередачи к высокотемпературным поверхностям использовались цилиндрические образцы толщиной 3 мм с конической кромкой (фиг. 2), изготовленные из трех видов теплозащитных материалов: 1) из материала, образованного ультратонкими кварцевыми волокнами с черным стекловидным покрытием на основе системы $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiB}_4$ (покрытие I); 2) из композитного материала углерод-углерод с окислительно-стойким покрытием на основе алюмоборосиликатного стекла с добавкой MoSi_2 (покрытие II); 3) из композитного тканого из углеродных нитей материала с окислительно-стойким покрытием на основе системы Hf--Si--C--B (покрытие III). Покрытия I и II использовались в системе тепловой защиты "Бурана" [10], III – новый перспективный теплозащитный материал [11].

При вычислении истинных температур поверхности T_w по формуле (2.2) и определении тепловых потоков к высокотемпературным поверхностям по формуле (2.1) использовались наиболее достоверные данные по температурным зависимостям излучательных характеристик покрытий I и II, полученные в ИВТАН по методике [12, 13], и оптические характеристики покрытия III, полученные в НИИГрафит. Согласно этим данным, для покрытия I $\epsilon_\tau = 0,89\text{--}0,82$ ($T_w = 1200\text{--}1700\text{ К}$), для покрытия II $\epsilon_\tau = 0,74\text{--}0,78$ ($T_w = 1200\text{--}1800\text{ К}$), для покрытия III $\epsilon_\tau = 0,79\text{--}0,76$ ($T_w = 1500\text{--}1800\text{ К}$).

Результаты измерений q_w и T_w на исследуемых поверхностях в различных режимах обтекания моделей дозвуковыми струями диссоциированного углекислого газа приведены ниже.

3. Диагностика высокотемпературных дозвуковых потоков углекислого газа заключалась в измерении скоростного напора Δp на оси струи на расстоянии 60 мм от среза разрядного канала с помощью водоохлаждаемой медной модели, которая имела те же форму и размеры, что и модель для измерения тепловых потоков.

Дренажное отверстие диаметром 2 мм расположено на оси симметрии плоской части поверхности модели. Это отверстие соединено с одной из камер дифференциального преобразователя давления САПФИР 22 ДД (модель 2410 с верхним пределом давления $p = 16\text{ гПа}$ и точностью измерения $\delta\Delta p = \pm 0,04\text{ гПа}$), а другая камера соединена с отверстием в барокамере.

Статическое давление на стенке камеры измерялось преобразователем давления САПФИР 22 ДА (модель 2030 с верхним пределом $p = 125\text{ гПа}$ и точностью измерений $\delta p = \pm 0,4\text{ гПа}$).

Скорость, энтальпия, температура и химический состав на оси дозвуковой струи диссоциированного углекислого газа рассчитывались на основе данных двух измерений – теплового потока в критической точке модели к медной охлаждаемой поверхности и скоростного напора. При этом предполагалось, что дозвуковой поток

в центральной части струи равновесный, а медная поверхность калориметра, на основании сравнительных данных по тепловым потокам на фиг. 3, полностью каталитическая.

Методика расчета скорости и термодинамических параметров заключается в следующем. В качестве первого уравнения для параметров потока используется формула Фея – Ридделла [14] для теплового потока в критической точке модели к полностью каталитической поверхности, которая применима при произвольной степени неравновесности пограничного слоя и имеет вид

$$q_w = 0,763 \text{Pr}^{-0,6} (\rho_e \mu_e)^{1/2} \left(\frac{dU_e}{dr} \right)_0^{1/2} \left(\frac{\rho_w \mu_w}{\rho_e \mu_e} \right)^{0,1} (h_e - h_w) \quad (3.1)$$

Здесь h – энтальпия, ρ – плотность, μ – вязкость, Pr – число Прандтля. Индексы e и w обозначают внешнюю границу пограничного слоя и поверхность модели соответственно.

Второе уравнение для параметров потока – приближенная формула для градиента скорости на оси симметрии потока $(dU_e/dr)_0$, которая для рассматриваемой здесь геометрии обтекания модели дозвуковой струей газа имеет вид

$$\left(\frac{dU_e}{dr} \right)_0 = 0,78 \frac{V_S}{R_m} \quad (3.2)$$

где V_S – скорость потока в центре выходного сечения разрядного канала плазмотрона, R_m – радиус модели. Формула (3.2) получена на основе численного решения уравнений Навье – Стокса для случая дозвукового обтекания модели (фиг. 2) высокоэнтальпийной равновесной струей углекислого газа в установке ВГУ-4 по методике [15, 16].

Третье уравнение для параметров потока – формула для скоростного напора

$$\Delta p = k(\text{Re}) \rho_e V_S^2 / 2 \quad (3.3)$$

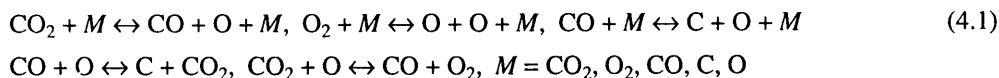
где $k(\text{Re})$ – коэффициент, учитывающий влияние вязкости при малых числах Рейнольдса Re . В настоящих расчетах полагалось $k = 1,05$ в соответствии с экспериментальными условиями.

Скорость и термодинамические параметры потока рассчитывались путем численного решения уравнений (3.1)–(3.3) с левыми частями q_w и Δp , известными из измерений, совместно с уравнениями химического равновесия для концентраций компонент диссоциированного углекислого газа, формулами кинетической теории газов для коэффициентов переноса и уравнением состояния.

Для трех режимов установки измеренные и рассчитанные параметры потока и теплообмена приведены в таблице.

4. В используемой здесь математической модели неравновесного дозвукового течения диссоциированного углекислого газа и теплопередачи к поверхности сделаны следующие предположения. Газ представляет собой 5-компонентную вязкую теплопроводную смесь молекул и атомов: CO_2 , O_2 , CO , C , O . Колебательные степени свободы молекул возбуждены равновесно, химическая кинетика однотемпературная.

В газовой фазе происходят следующие реакции:



Данные по кинетике этих реакций взяты из [2].

На поверхности реакции рекомбинации молекул CO и атомов O имеют первый порядок; диффузионный поток атомов C отсутствует; эффективные вероятности рекомбинации молекул CO и атомов O в гетерогенных реакциях (0.1) равны:

Параметры	Режимы		
	1	2	3
N , кВт	29	37	44
q_w^{Cu} ($T_w = 300$ К), Вт/см ²	39,6	64,2	89
Δp , Па	10,5	17,5	24,5
h_e , МДж/кг	11,4	15,3	18,5
T_e , К	3180	3630	5030
V_S , м/с	45	67	96
c_{ie} :			
• CO ₂	0,162	0,029	$0,27 \cdot 10^{-3}$
• O ₂	0,164	0,057	$0,70 \cdot 10^{-3}$
• CO	0,533	0,618	0,635
• C	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$0,66 \cdot 10^{-3}$
• O	0,14	0,296	0,364

$\gamma_{w1} \approx \gamma_{w2} \approx \gamma_w$. Соответственно граничные условия на поверхности для массовых концентраций молекул CO, атомов O и C имеют вид

$$-J_{CO} = \rho K_{w1} c_{CO}, \quad -J_O = \rho K_{w2} c_O, \quad J_C = 0$$

$$K_{w1,2} = \frac{2\gamma_w}{2 - \gamma_w} \sqrt{\frac{kT_w}{2\pi M_{1,2}}}$$

Здесь J_i – диффузионный поток, c_i – массовая концентрация i -й компоненты.

В рассматриваемых условиях обтекания модели влияние вязкости, теплопроводности газа и диффузии компонентов существенно не только вблизи поверхности, но и во всем струйном потоке (число $Re = \rho_S V_S R_m / \mu_e \leq 100$). Поэтому здесь для расчета теплопередачи от дозвукового потока к критической точке цилиндрической модели с плоским затуплением используется постановка одномерной задачи для погранслоя конечной толщины с учетом завихренности потока на его внешней границе [4, 5]. Расчетное поле включает в себя собственно пограничный слой и примыкающую к нему область потока с малой вязкостью, а численное решение задачи обтекания модели дозвуковым многокомпонентным потоком в рамках уравнений Навье – Стокса используется в качестве внешнего решения.

Краевая задача имеет следующую формулировку:

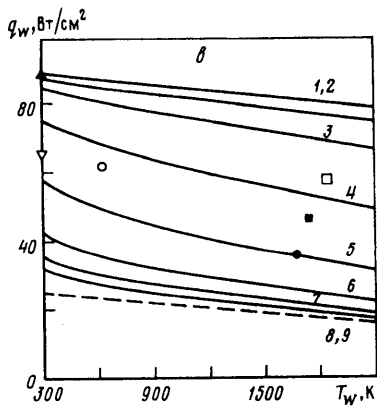
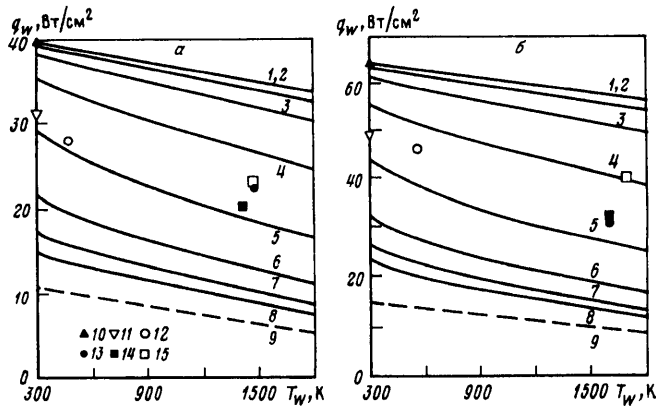
$$\left(l u'_\eta \right)'_\eta + f u'_\eta - \frac{1}{2} u^2 + \frac{1}{2} \frac{1 + \alpha_e}{\rho} = 0, \quad f'_\eta = u \quad (4.2)$$

$$\left(\frac{l}{Pr} h'_\eta \right)'_\eta + f h'_\eta - \left[\frac{l}{Pr} \sum_{i=1}^5 (h_i - h_i^*) (Le_i - 1) c'_{i\eta} \right]'_\eta = 0$$

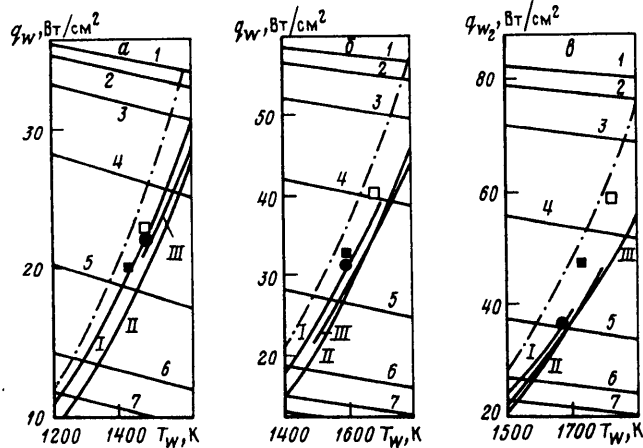
$$\left(\frac{l}{Sc_i} c'_{i\eta} \right)'_\eta + f c'_{i\eta} + \dot{w}_i = 0$$

$$\sum_{i=1}^5 c_i = 1, \quad \frac{1}{\rho} = \frac{T}{m}, \quad h = \sum_{i=1}^5 c_i h_i, \quad \chi = \int_0^1 \frac{d\eta}{\rho}, \quad \Delta = \frac{\delta}{R_m}, \quad y = \frac{\Delta}{\chi} \int_0^\eta \frac{d\eta}{\rho}$$

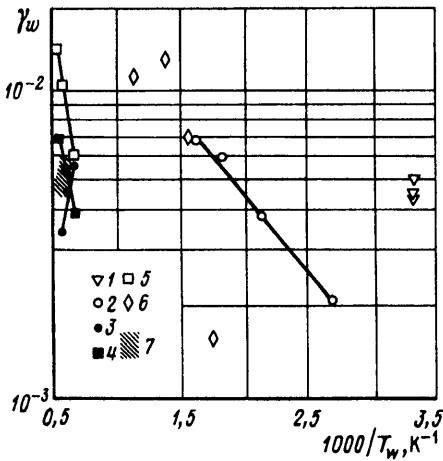
$$l = \frac{\mu \rho}{\eta_e^2}, \quad \eta_e = \frac{\Delta \sqrt{2 Re u_{1e}}}{\chi}, \quad Re = \frac{\rho_S V_S R_m}{\mu_e}, \quad y = \frac{y^0}{R_m}$$



Фиг. 4. Карты тепловых потоков в критической точке модели для трех режимов обтекания дозвуковыми струями диссоциированного углекислого газа при $N = 29$ (а), 37 (б) и 44 (в) кВт. Кривые 1–8 – расчетные зависимости при $\gamma_w = \text{const}$: $\gamma_w = 1, 10^{-1}, 3,2 \cdot 10^{-2}, 10^{-2}, 3,2 \cdot 10^{-3}, 10^{-3}, 3,2 \cdot 10^{-4}, \gamma_w = 0$. Кривые 9 – зависимости $q_w(T_w)$ для некаталитической поверхности в случае замороженного пограничного слоя; точки – экспериментальные данные: 10 – Cu, 11 – Mo, 12 – SiO₂, 13, 14 и 15 – покрытия на основе SiO₂–V₂O₃–SiB₄ (I), на основе алюмоборосиликатного стекла с добавкой MoSi₂ (II) и на основе системы Hf–Si–C–B (III)



Фиг. 5. Фрагменты карт тепловых потоков, представленных на фиг. 4. Штрихпунктирные кривые – зависимость $q_w = \sigma T_w^4$; кривые I–III – зависимости $q_w = \epsilon_\tau(T_w)\sigma T_w^4$ для покрытий I, II и III



Фиг. 6. Зависимости эффективных вероятностей гетерогенных реакций $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ от температуры: 1 – Mo, 2 – SiO_2 , 3 – покрытие I, 4 – покрытие II, 5 – покрытие III; 6 и 7 – экспериментальные данные по рекомбинации атомов O на кварце [18] и на боросиликатном стекловидном покрытии теплозащитных плиток "Space Shuttle" [19]

$$u = \frac{u_1}{u_{1e}}, \quad u_1 = \frac{R_m}{V_S} \frac{\partial U}{\partial r}, \quad \alpha_e = -\frac{V_e}{V_S} \frac{R_m}{u_{1e}^2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial y^0} \right)_e$$

Граничные условия на внешней границе пограничного слоя и на поверхности будут

$$\eta = 1: u = h = 1, c_i = c_{ie} \quad (4.3)$$

$\eta = 0: u = f = y = 0, T = T_w$ (4.4)

$$-I_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}}} I_{\text{CO}}, \quad -I_{\text{CO}} = \frac{K_{w1}\rho}{\eta_e V_S u_{1e}} \sqrt{\frac{\text{Re} u_{1e}}{2}} c_{\text{CO}}, \quad I_c = 0$$

$$-I_0 = \frac{K_{w2}\rho}{\eta_e V_S u_{1e}} \sqrt{\frac{\text{Re} u_{1e}}{2}} c_0 \left(I_i = -\frac{l}{\text{Sc}_i} c'_m \right)$$

Здесь U, V – компоненты скорости в цилиндрической системе координат y^0, r , связанной с торцом цилиндрической модели; Sc_i – числа Шмидта; δ – толщина пограничного слоя; $\alpha_e > 0$ – параметр, учитывающий внешнюю завихренность потока. Энтальпия h , температура T , плотность ρ , молекулярный вес m и вязкость μ смеси отнесены к их значениям на внешней границе пограничного слоя. Нижний индекс S соответствует параметрам в выходном сечении канала плазматрона на оси симметрии потока.

Безразмерные параметры Δ, u_{1e} и α_e определены из численного решения задачи обтекания модели дозвуковой струей диссоциированного равновесного углекислого газа в рамках уравнений Навье – Стокса по профилям компонент скорости U и V . При фиксированном расходе газа через канал эти параметры слабо зависят от энерго-вклада в разряд. Для рассматриваемых режимов обтекания модели (см. таблицу) они имели значения $\Delta = 0,4, u_{1e} = 0,372\text{--}0,410, \alpha_e = 2,025\text{--}2,200$.

Для численного решения одномерной краевой задачи (4.2)–(4.4) использовалась разностная схема [17] четвертого порядка аппроксимации. Эта схема обеспечивает высокую точность расчетов теплового потока даже с небольшим количеством узлов сетки (~ 10) в пограничном слое.

5. Рассчитанные карты тепловых потоков в критической точке модели $q_w = q_w(T_w, \gamma_w = \text{const})$ для трех режимов дозвукового обтекания модели ($M = 0,04\text{--}0,07$) представлены на фиг. 4 и 5.

Верхние границы карт тепловых потоков соответствуют полностью каталитической поверхности ($\gamma_w = 1$), нижние – полностью некаталитической поверхности

($\gamma_w = 0$). Штриховые кривые соответствуют предельному случаю теплообмена замороженного пограничного слоя с полностью некаталитической поверхностью. Левая граница карты – теоретически возможный интервал тепловых потоков к холодной ($T_w = 300$ К) поверхности. Для каждого покрытия поле возможных пар значений q_w, T_w на карте тепловых потоков справа ограничивается кривой $q_w = \varepsilon_\tau(T_w)\sigma T_w^4$, соответствующей тепловому потоку к теплоизолированной поверхности. Для покрытий I–III эти границы обозначены теми же цифрами. Для покрытия естественной частью границы справа является также отрезок вертикальной прямой $T_w = T_w^*$, где T_w^* – предельная температура, при которой поверхность остается неразрушаемой.

Во всех режимах теплообмена, представленных в таблице и на фиг. 4 и 5, каталитичность поверхности существенно влияет на тепловой поток к ней. Для холодных поверхностей ($T_w \approx 300$ К) отношение $q_w(\gamma_w = 1)/q_w(\gamma_w = 0) \approx 3$, при высоких температурах $T_w \approx 1800\text{--}2000$ К это отношение достигает 4. Отметим, что, согласно представленным результатам, при обтекании поверхностей углекислым газом роль каталитичности в теплообмене становится существенной при значительно более низких температурах на внешней границе пограничного слоя, чем в случае обтекания воздухом. Это объясняется значительной концентрацией молекул СО и атомов О в потоке уже при температурах $T_c \approx 2700$ К.

Вклад газофазных реакций (4.1) в теплопередачу максимален в случае холодной некаталитической поверхности – в рассматриваемых режимах он составляет около 50% теплового потока от замороженного пограничного слоя. С увеличением T_w роль газофазных реакций в теплообмене уменьшается и основным неравновесным процессом, определяющим тепловой поток, являются гетерогенные каталитические реакции. Поэтому рассматриваемые режимы теплообмена близки к оптимальным для определения каталитических характеристик высокотемпературных поверхностей.

На фиг. 4, 5 точками нанесены результаты измерений q_w на холодных поверхностях меди и молибдена и результаты измерений q_w и T_w на кварце и высокотемпературных покрытиях трех теплозащитных материалов. Все экспериментальные точки попадают в расчетные поля тепловых потоков. Точки 10, 11, соответствующие металлическим охлаждаемым поверхностям, располагаются на левых границах карт тепловых потоков, точки 13–15 – вблизи правых границ. Во всех трех режимах точки 13 практически лежат на кривых I – это означает, что плиточное покрытие излучает тепло как адиабатическая поверхность ($q_c \ll \varepsilon_\tau \sigma T_w^4$). Точки 14 и 15 смещены вверх относительно кривых II и III на соответствующие величины q_w . Интересно, что они расположены вблизи штрихпунктирной кривой, соответствующей зависимости $q_w = \sigma T_w^4$, т.е. поверхности покрытий II и III в рассматриваемых режимах теплообмена практически эквивалентны адиабатическим поверхностям абсолютно черных тел, но с разной каталитичностью.

Данные по γ_w для молибдена при $T_w = 300$ К и зависимости $\gamma_w(T_w)$ для кварца и высокотемпературных покрытий, определенные по фиг. 4, приведены на фиг. 6.

Во всех трех режимах при одной и той же температуре поверхности $T_w = 300$ К для молибдена получены значения $\gamma_w = (4,5\text{--}5) \cdot 10^{-3}$ с незначительным разбросом.

Для кварца значение γ_w растет с температурой в интервале $T_w = 470\text{--}620$ К. Это качественно согласуется с экспериментальными данными [18] по вероятности рекомбинации атомов кислорода на кварце при этих температурах. При $T_w \approx 620$ К значение средней эффективной вероятности гетерогенной рекомбинации компонентов СО и О совпадает с данными [18] для атомов О.

При температурах поверхности $T_w = 1470\text{--}1670$ К для покрытия I γ_w уменьшается с ростом температуры поверхности. Зависимость $\gamma_w(T_w)$ для этого покрытия хорошо согласуется с экспериментальными данными [19] по вероятности гетерогенной реком-

бинации атомов кислорода на боросиликатном стекловидном покрытии, используемом в системе плиточной тепловой защиты "Space Shuttle".

Зависимости $\gamma_w(T_w)$ для окислительно-стойких покрытий II и III в интервале $T_w = 1420-1840$ К имеют качественно иной характер – γ_w возрастает с ростом температуры поверхности.

Из высокотемпературных покрытий наибольшую каталитическую активность имеет покрытие III, наименьшую каталитичность при максимально достигнутой на нем температуре $T_w \cong 1670$ К – покрытие I. Это минимальное значение γ_w близко к значениям $\gamma_{wO} \cong \gamma_{wN} \cong 3 \cdot 10^{-3}$, полученным на этом же покрытии в экспериментах, выполненных на индукционном плазмотроне ВГУ-2 на чистых диссоциированных азоте и кислороде [6]. В то же время неожиданно, что при $T_w \leq 1420$ К покрытие I оказалось более каталитически активным, чем покрытие II. Ранее на покрытиях I и II в потоках диссоциированного воздуха, азота и кислорода такого противоположного характера изменения γ_w от T_w , как на фиг. 6, не наблюдалось [5, 6, 16]. Отметим, что полученные в [5, 6, 16] средние значения $\gamma_w \cong (6-7) \cdot 10^{-3}$ для вероятности рекомбинации атомов O и N на покрытии II при $T_w = 1700-1800$ К хорошо согласуются с данными на фиг. 5 при этих же температурах.

Экспериментальные зависимости $\gamma_w(T_w)$, представленные на фиг. 6, в исследованных интервалах T_w могут быть аппроксимированы аналитическими выражениями вида

$$\gamma_w = a \exp(-b \cdot 10^3/T_w)$$

Коэффициенты a и b для кварца и покрытий I, II и III приведены ниже:

Покрытие	a	b	T_w , К
Кварц	$4,52 \cdot 10^{-2}$	1,15	470–620
I	$1,13 \cdot 10^{-4}$	-5,79	1470–1670
II	$8,54 \cdot 10^{-2}$	4,38	1420–1740
III	$4,04 \cdot 10^{-1}$	6,18	1470–1840

Возвращаясь к фиг. 4, отметим следующее обстоятельство. В первом режиме теплообмена при $N = 29$ кВт на всех трех покрытиях получены близкие значения тепловых потоков $q_w = 20-23$ Вт/см² и температуры поверхности $T_w = 1420-1470$ К. При этих значениях T_w расчетный диапазон тепловых потоков ограничен значениями 9 и 35 Вт/см², соответствующими $\gamma_w = 0$ и 1. Эти крайние значения q_w практически точно совпадают с результатами расчетов [2] тепловых потоков к полностью некаталитической и каталитической поверхностям при $T_w = 1500$ К в критической точке спускаемого аппарата "Marsnet" (радиус затупления $R_w = 1,25$ м) при движении со скоростью $V_\infty = 5,21$ км/с на высоте $h = 44$ км в атмосфере Марса. Отсюда следует, что, как видно из фиг. 4, а за счет применения всех трех покрытий возможно снижение теплового потока в окрестности критической точки аппарата "Marsnet" в 1,6 раза по сравнению с максимальной тепловой нагрузкой на полностью каталитическую поверхность.

Третий режим теплообмена при $N = 44$ кВт с хорошей точностью моделирует теплопередачу к поверхности аппарата "Mesur" ($R_w = 0,5$ м) при спуске его в атмосфере Марса. Согласно расчетам [1] при $V_\infty = 6,155$ км/с, $h = 41,67$ км, для полностью каталитической и некаталитической поверхностей в критической точке аппарата $q_w = 77$ и 35 Вт/см², а в эксперименте при уровне температур поверхности покрытий I–III $T_w = 1670-1840$ К расчетные значения тепловых потоков в критической точке модели при $\gamma_w = 1$ и 0 соответственно равны 80 и 20 Вт/см² (фиг. 4, в), т.е. для каталитических поверхностей расчетные значения q_w в случаях гиперзвукового обтекания аппарата

"Mesur" и дозвукового обтекания модели в третьем режиме практически совпадают. Разница соответствующих значений q_w при $\gamma_w = 0$ может объясняться, по крайней мере частично, разницей кинетик газозфазных реакций, использованных в [1] и в настоящих расчетах.

Из фиг. 4, в видно, что за счет применения плиточного кварцевого покрытия, используемого в системе тепловой защиты "Бурана", тепловые потоки в окрестности носового затупления аппарата "Mesur" в теплонапряженной точке траектории могут быть радикально снижены – в 2,2 раза по сравнению с максимально возможным потоком к полностью каталитической поверхности.

Заключение. Качественное и количественное согласие полученных зависимостей эффективных вероятностей гетерогенных реакций $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, $\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$ от температуры поверхности на кварце и на покрытии теплозащитной плитки "Бурана" с экспериментальными данными [18, 19] по гетерогенной рекомбинации атомов O говорит о том, что на кварцевых и силикатных поверхностях механизмы гетерогенной рекомбинации в смеси O и CO аналогичны механизмам гетерогенной рекомбинации атомов кислорода, которые рассматривались в [20–22]. Уменьшение γ_w с ростом T_w в интервале 1470–1670 К обусловлено ростом скорости десорбции атомов кислорода.

В данной работе значения γ_w для поверхностей молибдена, кварца и теплозащитных покрытий определены фактически с использованием, при определении энтальпии потока, поверхности меди как эталонной полностью каталитической поверхности. Уточнение энтальпии путем независимых измерений приведет к смещению вверх верхних границ расчетных полей тепловых потоков. При этом, как видно из фиг. 4, нижние границы полей тепловых потоков, соответствующие $\gamma_w = 0$, сместятся вверх существенно меньше. Поэтому можно ожидать, что уточнение энтальпии потока приведет к уменьшению полученных здесь значений γ_w для каталитических поверхностей, но несущественно улучшит точность определения γ_w для низкокatalитического плиточного покрытия на кварцевой основе.

Применение этого покрытия в системе тепловой защиты аппаратов типа "Mesur" и "Marsnet" может существенно снизить (до 2 раз) тепловые нагрузки в области лобового затупления аппаратов, где термохимическое воздействие на поверхность максимально.

Индукционный плазматрон ВГУ-4 обладает хорошими возможностями моделирования термохимического воздействия потоков диссоциированного углекислого газа на поверхность в окрестности носового затупления аппаратов "Mesur" и "Marsnet" на теплонапряженных участках траекторий входа в атмосферу Марса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (код проекта 036) и Европейского Космического Агентства в рамках программы "Аэротермохимия гиперзвуковых течений".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Y.K., Henline W.D., Stewart D.A., Candler G.V. Navier – Stokes solutions with surface catalysis for Martian atmospheric entry // J. Spacecraft and Rockets. 1993. V. 30. № 1. P. 32–42.
2. Kay R.D., Netterfield M.P. Thermochemical non-equilibrium computations for a Mars entry vehicle // AIAA Paper. 1993. 93–2841. 7 p.
3. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Влияние каталитической активности поверхности на неравновесный теплообмен в дозвуковой струе диссоциированного азота // Изв. АН СССР. МЖГ. 1985. № 3. С. 166–172.
4. Колесников А.Ф., Якушин М.И. Об определении эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации по тепловым потокам к поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом // Мат. моделирование. 1989. Т. 1. № 3. С. 44–60.
5. Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Определение эффективных вероят-

- ностей гетерогенной рекомбинации атомов в условиях влияния газозафазных реакций на тепловой поток // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 521–529.
6. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля "Буран" на индукционных плазматронах // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990, 1991 г. М.: Наука, 1991. С. 41–52.
 7. Gordeev A.N., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I. An induction plasma application to "Buran's" heat protection tiles ground tests // SAMPE Journal. 1992. V. 28. № 3. P. 29–33.
 8. Индукционные плазматроны. Рекламное объявление ИПМех АН СССР // Изв. АН СССР. МЖГ. 1990. № 3. С. 191–192.
 9. Колесников А.Ф. Условия моделирования в дозвуковых течениях теплопередачи от высокоэнтальпийного потока к критической точке затупленного тела // Изв. РАН. МЖГ. 1993. № 1. С. 172–180.
 10. Лозино-Лозинский Г.Е. Полет "Бурана" // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1989 г. М.: Наука, 1990. С. 6–21.
 11. Кравецкий Г.А., Кузнецов А.В., Костиков В.И., Родионова В.В. Жаростойкое противокислительное защитное покрытие на углерод-углеродных, углерод-карбидокремниевых материалах и элементы конструкции из них для авиационной, ракетно-космической техники // Тр. 1-й Междунар. авиационно-космической конф. "Человек–Земля–Космос". 1992. Т. 5. Материалы и технология производства авиационно-космической техники. М.: Изд. Инж. академии, 1995. С. 249–254.
 12. Андрианова В.Г., Петров В.А., Резник В.Ю. Некоторые особенности исследования излучательных характеристик покрытий на низкотеплопроводной подложке // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 4. С. 788–790.
 13. Андрианова В.Г., Горячковский Ю.Г., Петров В.А., Резник В.Ю., Филлин Ю.В. Исследование спектральной излучательной способности боросиликатных покрытий на высоко-температурных теплоизоляционных материалах // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 5. С. 992–995.
 14. 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.
 15. Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Кубарев С.Н. и др. Численное исследование дозвуковых неравновесных течений и теплообмена в индукционных плазматронах // Тепломассообмен – ММФ-92; 2-й Минский междунар. форум. Минск: Ин-т тепло- и массообмена, 1992. Т. 3. С. 176–179.
 16. Vasil'evskii S.A., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I. Mathematical models for plasma and gas flows in induction plasmotrons // Molecular Physics and Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelly. Dordrecht etc. Kluwer, 1996. P. 495–504. (NATO ASI ser. V. 482).
 17. Петухов И.В. Численный расчет двумерных течений в пограничном слое // Численные методы решения дифференциальных и интегральных уравнений и квадратурные формулы. М.: Наука, 1964. С. 304–325.
 18. Greaves J.C., Linnett J.W. Recombination of oxygen atoms on silica from 20-degrees C to 600-degrees C // Trans. Faraday Soc. 1955. V. 55. № 8. P. 1355–1361.
 19. 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.
 20. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 399 с.
 21. Jumper E.J. Recombination of oxygen and nitrogen on silica-based thermal protection surfaces: mechanism and implications // Molecular Physics and Hypersonic Flows / Ed M. Capitelly. Dordrecht etc. Kluwer, 1996. P. 181–191. (NATO ASI ser. V. 482).
 22. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф., Крупнов А.А., Якушин М.И. Анализ феноменологических моделей, описывающих каталитические свойства высокотемпературных многофазных покрытий // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 6. С. 133–144.