

УДК 533.6.011.5 : 532.526 : 541.2

© 2000 г. Н.Е. АФОНИНА, В.Г. ГРОМОВ, В.Л. КОВАЛЕВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИССОЦИИРОВАННОЙ СМЕСИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И АЗОТА

Предложена модель гетерогенного катализа диссоциированной смеси углекислого газа и азота на поверхности высокотемпературных теплозащитных материалов, учитывающая неравновесные реакции адсорбции-десорбции атомов кислорода и азота, молекул окиси углерода и их рекомбинацию в реакциях Или – Ридела. Из сопоставления измеренных на плазмотроне ВГУ-4 ИПМ РАН и рассчитанных для тех же условий величин тепловых потоков в диссоциированном углекислом газе выбраны параметры рассмотренной модели катализа на трех окислительно стойких покрытиях современных теплозащитных материалов. Для условий входа космического аппарата Mars miniprobe в атмосферу Марса проведено сравнение эффективности указанных покрытий. Показана возможность их использования для данной траектории входа.

Одним из основных факторов, определяющих интенсивность теплообмена при спуске космического аппарата в атмосфере Марса, является гетерогенная рекомбинация компонент диссоциированного углекислого газа, составляющего около 96% марсианской атмосферы. Уже при скорости полета порядка 6 км/с углекислый газ практически полностью диссоциирует при прохождении головной ударной волны. В то же время из-за большой разреженности атмосферы процесс рекомбинации в газовой фазе вблизи поверхности аппарата близок к замороженному. Теоретически величина теплового потока к лобовой поверхности аппарата может быть снижена за счет использования некаталитического покрытия до четырех раз на значительной части траектории спуска, включая область максимальных тепловых нагрузок.

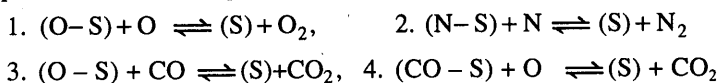
Большой объем экспериментальных и теоретических исследований по высокотемпературному катализу в диссоциированном воздухе был выполнен в связи с разработкой системы теплозащиты воздушно-космических самолетов Space Shuttle и Буран [1–4]. Первоначально в теоретических моделях гетерогенный катализ описывался реакциями первого порядка с константами скоростей, определяемыми из эксперимента. Позднее были предложены более точные модели [5–12], основанные на теории идеально адсорбированного слоя Ленгмюра [13]. Эти модели позволили при соответствующем подборе параметров удовлетворительно описать аэродинамический нагрев наветренной поверхности многоразовых космических аппаратов вдоль всей траектории спуска [6, 14].

Значительно меньше работ, посвященных изучению гетерогенного катализа при высоких температурах в диссоциированном углекислом газе. При изучении входа в атмосферу Марса в литературе рассматривались в основном предельные случаи идеально каталитической (максимальная скорость гетерогенной рекомбинации компонент диссоциированного углекислого газа) и некаталитической поверхностей [15–17]. Феноменологические модели каталитических свойств теплозащитных покрытий космических аппаратов, входящих в атмосферу Марса, основанные на детальном рассмотрении механизма протекания гетерогенных каталитических реакций, предложены в [18, 19].

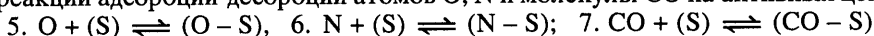
Первые результаты измерений параметров потока, а также величин теплового потока к каталитической поверхности и ее температуры в диссоциированном углекислом газе для трех видов покрытий теплозащитных материалов и кварца опубликованы в [20]. Там же определены значения эффективных констант скоростей гетерогенной каталитической рекомбинации атомов кислорода и молекул окиси азота на поверхности рассмотренных покрытий.

В данной работе для моделирования каталитических свойств поверхности теплозащитных материалов в диссоциированной смеси CO_2 и N_2 используется методология, разработанная в [5, 18, 19]. С помощью интерпретации экспериментальных данных получены явные зависимости коэффициентов каталитической активности от условий вблизи поверхности (температуры, давления и концентраций) для исследованных в [20] покрытий. На траектории входа космического аппарата Mars minirobe в атмосферу Марса рассчитаны тепловые потоки в критической точке для каждого из покрытий и установлена возможность их использования в системе теплозащиты этого аппарата.

1. Рассматривается обтекание каталитической поверхности диссоциированной смесью углекислого газа и азота (O , N , C , O_2 , N_2 , NO , CO , CO_2), моделирующей газовую среду в ударном слое при входе космического аппарата в атмосферу Марса со скоростями до 8 км/с. В механизм гетерогенных каталитических реакций включены перечисленные ниже реакции Или – Ридела

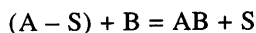


и реакции адсорбции-десорбции атомов O , N и молекулы CO на активных центрах



Не учтены реакции рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда и адсорбция молекул O_2 , N_2 , NO , CO_2 . Считалось, что в рассматриваемых диапазонах изменения температуры и давления ($300 \leq T_w \leq 2000 \text{ K}$, $10^{-3} \leq p \leq 1 \text{ атм}$) эти процессы менее вероятны. Гетерогенные реакции с участием атомарного углерода также не учитывались.

Согласно закону действующих поверхностей, массовая скорость образования компонента AB в j -й реакции Или – Ридела

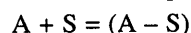


определяется выражением

$$r_{\text{AB}}=k_j m_{\text{AB}} \frac{\rho}{m} (\theta_{\text{A}} x_{\text{B}}-K_j x_{\text{AB}} \theta), \quad k_j=\gamma_j \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_{\text{B}}}}$$

Здесь γ_j – вероятность образования частицы AB при столкновении частицы B с поверхностью, полностью покрытой адсорбированными частицами A ; K_j – константа равновесия этой реакции, x_i – молярные концентрации компонентов, θ_i – степени заполнения поверхности адсорбированными веществами, θ – доля свободной поверхности, ρ – плотность, T – температура, R – универсальная газовая постоянная, m_i , m – молекулярный вес i -го компонента и газовой смеси соответственно.

Массовая скорость адсорбции-десорбции компонента A в j -й реакции адсорбции



равна

$$r_{\text{A}}=k_j m_{\text{A}} \frac{\rho}{m} \left(x_{\text{A}} \theta - \frac{K_j}{p} \theta_{\text{A}} \right), \quad k_j=\gamma_j \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_{\text{A}}}}$$

где p – давление, γ_j – вероятность адсорбции при столкновении частицы A с полностью свободной поверхностью. Константы равновесия процессов адсорбции-десорбции K_j выражаются через статистические суммы реагентов Q_k и энергию адсорбции E_{A}

следующим образом:

$$K_j = \frac{Q_A Q_S}{Q_{(A-S)}} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

С учетом условия стационарного заполнения поверхности адсорбированными частицами массовые скорости образования компонентов в гетерогенных каталитических реакциях R_i могут быть выражены через отклонения от равновесия v_k ($k = 1, \dots, 4$) независимых гомогенных реакций [5, 18, 19]

$$R_O = -m_O \frac{p}{m} \theta [2k_1 d_O v_1 + (k_3 d_O + k_4 d_{CO}) v_3]$$

$$R_{CO} = -m_{CO} \frac{p}{m} \theta (k_3 d_O + k_4 d_{CO}) v_3$$

$$R_{CO_2} = m_{CO_2} \frac{p}{m} \theta [(k_3 d_O + k_4 d_{CO}) v_3 + l_0 k_3 K_3 d_O v_4]$$

$$R_N = -2m_N \frac{p}{m} \theta k_2 d_N v_2$$

$$d_O = \frac{1}{l_O x_O + l'_O x_{CO} + K_5 / p}, \quad d_{CO} = \frac{1}{l_{CO} x_O + K_7 / p}, \quad d_N = \frac{1}{l_N x_N + K_6 / p}$$

$$v_1 = x_O^2 - \frac{K_{p1}}{p} x_{O_2}, \quad v_2 = x_N^2 - \frac{K_{p2}}{p} x_{N_2}$$

$$v_3 = x_O x_{CO} - \frac{K_{p3}}{p} x_{CO_2}, \quad v_4 = x_O x_{CO_2} - K_{p4} x_{O_2} x_{CO}$$

Здесь K_{pk} – константы равновесия соответствующих реакций в газовой фазе.

Величины l_i равны отношениям констант скоростей процессов Или – Ридела к константам скоростей реакций адсорбции

$$l_O = \frac{k_1}{k_5}, \quad l'_O = \frac{k_3}{k_5}, \quad l_N = \frac{k_2}{k_6}, \quad l_{CO} = \frac{k_4}{k_7}$$

Доля незанятой поверхности θ определяется из выражения

$$\frac{1}{\theta} = 1 + (x_{O_2} l_O K_1 + x_{CO_2} l'_O K_3 + x_O) d_O + (x_{N_2} l_N K_2 + x_N) d_N + (x_{CO_2} l_{CO} + x_{CO}) d_{CO}$$

Учитывая, что при $T_w \leq 3000$ К величины $K_{pi} \ll 1$, массовые скорости рекомбинации атомов кислорода и молекул окиси углерода в гетерогенных каталитических реакциях можно приближенно записать в виде

$$R_O = -\rho(k_O^{(1)} c_O + k_O^{(3)} c_{CO} + k_O^{(4)} c_O), \quad R_{CO} = -\rho(k_{CO}^{(3)} c_{CO} + k_{CO}^{(4)} c_O)$$

$$k_O^{(1)} = 2\gamma_1^* \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}}, \quad k_O^{(3)} = \frac{m_O}{m_{CO}} \gamma_3^* \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_{CO}}}, \quad k_O^{(4)} = \gamma_4^* \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}}$$

$$k_{CO}^{(3)} = \gamma_3^* \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_{CO}}}, \quad k_{CO}^{(4)} = \frac{m_{CO}}{m_O} \gamma_4^* \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}}$$

$$\gamma_1^* = \gamma_1 \theta^*, \quad \gamma_3^* = \gamma_3 \theta^*, \quad \gamma_4^* = \gamma_4 \theta^*$$

$$\theta_O^* = \theta x_O d_O, \quad \theta_{CO}^* = \theta x_{CO} d_{CO}$$

где c_i – массовые концентрации компонентов. Коэффициенты $\gamma_1^*, \gamma_3^*, \gamma_4^*$ – вероятности рекомбинации атомов кислорода и молекул окиси углерода в соответствующих реакциях Или – Ридела с учетом заполненности активных центров адсорбированными частицами.

2. Для описания каталитических свойств поверхности в рамках предложенной модели катализа необходимо указать зависимость величин γ_j ($j = 1, \dots, 7$) и констант равновесия реакций адсорбции K_j ($j = 5, \dots, 7$) от температуры. В настоящей работе используется модельное представление этих функций, параметры которых находятся из эксперимента.

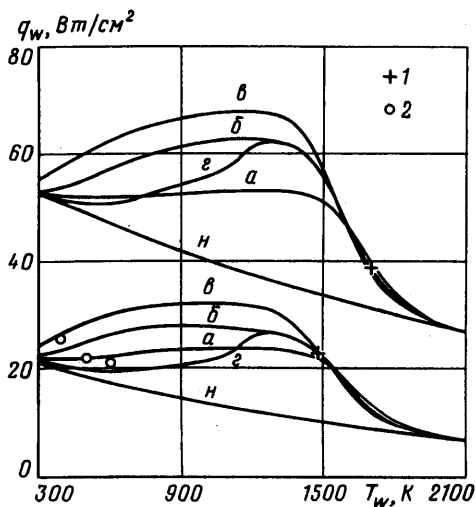
Рассмотрены экспериментальные данные [20] для трех видов силицированных покрытий теплозащитных материалов: стекловидного покрытия плиточной теплозащиты ВКС "Буран" на основе системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiB}_4$ (покрытие I), окислительно стойкого покрытия углеродного материала на основе алюмоборосиликатного стекла с добавкой MoSi_2 (покрытие II) и покрытия нового композитного материала [21] на основе системы Hf-Si-C-B (покрытие III). Для этих материалов получены на высокочастотном плазмотроне экспериментальные данные о тепловых потоках для трех режимов дозвукового обтекания модели [20]. Так как в экспериментах использовался углекислый газ, адсорбция и гетерогенная рекомбинация атомов азота при их обработке не учитывались.

Для уменьшения числа параметров модели на основе анализа литературных данных сделаны следующие упрощающие предположения: 1) статистические суммы $Q_{(A-S)}$ и Q_S совпадают; 2) вероятности рекомбинации могут быть представлены в виде аррениусовской зависимости от температуры $\gamma_j(T) = a_j \exp(-E_j^{ER}/RT)$, а процесс адсорбции идет с нулевой энергией активации ($\gamma_5 = \text{const}$, $\gamma_7 = \text{const}$).

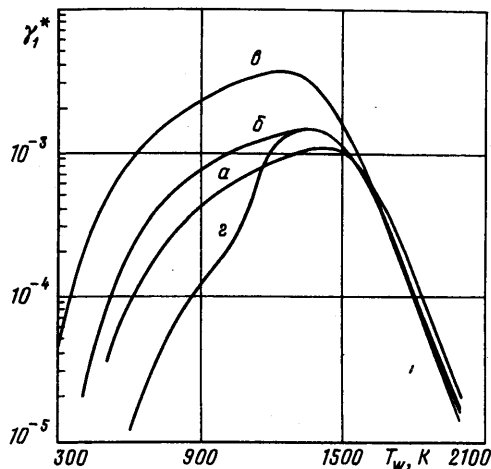
3. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно определить все параметры модели катализа. Их величины варьировались в разумных пределах при выполнении условия, что среднеквадратичное отклонение рассчитанных тепловых потоков от экспериментально измеренных не превышает 5%. Тепловые потоки рассчитывались в настоящей работе, так же как и в [20], в рамках задачи о пограничном слое конечной толщины с использованием модели газовой среды, подробно описанной в [22]. При таком подходе состав газа на внешней границе пограничного слоя считается равновесным. Температура газа на внешней границе пограничного слоя находилась из условия совпадения рассчитанных и измеренных тепловых потоков q_w^f к холодной идеально каталитической поверхности ($T_w = 300 \text{ K}$, $\gamma_i^* = 1$). Последние были выбраны на основе анализа экспериментальных данных для медной и серебряной поверхностей [20, 23] и приведены в табл. 1. В этой таблице для трех режимов обтекания приведены также скорость дозвуковой струи в центре выходного сечения канала плазмотрона V_s ,

Таблица 1

Параметры	Режимы		
	1	2	3
p_e , гПа	100	100	100
T_e , К	3320	4360	5800
V_s , м/с	47,3	76,1	105,6
q_w^f Вт/см ²	46,4	74,4	103,7
N , кВт	29	37	44
Δp , Па	10,5	17,5	24,5



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Зависимости от температуры тепловых потоков к покрытию I в критической точке для первого и третьего режимов испытаний и различных наборов параметров модели для условий [20]. Кривые *н* – тепловые потоки к некаталитической поверхности. Кривые *а*, *б*, *в* получены без учета адсорбции молекул CO, а кривая *г* с учетом адсорбции CO. Кривая *в* соответствует модели, в которой процесс адсорбции атомов O считался равновесным. Значения параметров модели, при которых получены соответствующие кривые, приведены в табл. 2. Точки 1 – результаты [20], точки 2 – [23]

Фиг. 2. Зависимости от температуры вероятности рекомбинации атомов O в реакциях Или – Ридеала для покрытия I. Обозначения те же, что и на фиг. 1

измеренное давление p_e на внешней границе пограничного слоя, подводимая к индуктору мощность N и скоростной напор Δp .

На фиг. 1 в зависимости от температуры поверхности представлены рассчитанные тепловые потоки к покрытию I в критической точке экспериментальной модели для первого (нижний набор кривых) и третьего (верхний набор кривых) режимов испытаний при различных наборах параметров модели катализа в условиях экспериментов [20]. Точками 1 отмечены экспериментальные результаты, по которым выбирались параметры модели, а кривые *н* соответствуют тепловым потокам в случае некаталитической поверхности. Кривые *а*, *б*, *в* получены без учета адсорбции молекул CO, а кривая *г* – с учетом адсорбции CO. Кривая *в* соответствует модели, в которой процесс адсорбции атомов O близок к равновесному. Значения параметров, при которых получены кривые, приведены в табл. 2, где величины энергий активации и теплот адсорбции даны в кДж/моль. Там же приведены значения параметров модели, выбранные для покрытий II и III.

Отметим, что предсказываемые тепловые потоки к поверхности с покрытием I при низких температурах удовлетворительно согласуются по величине с экспериментальными тепловыми потоками для кварца (точки 2) [23], в основном определяющего каталитические свойства этого покрытия. Вместе с тем в промежуточной области изменения температуры $400 < T < 1400$ К различие в величинах тепловых потоков, полученных при различных наборах параметров модели, достигает 50%. При наличии дополнительных экспериментальных данных по тепловым потокам в этой температурной области параметры модели могут быть уточнены.

На фиг. 2 в зависимости от температуры представлены полученные в расчетах величины вероятности рекомбинации атомов кислорода при столкновении с поверх-

Таблица 2

Кривая	a_1^{ER}	a_3^{ER}	a_4^{ER}	γ_5	γ_7
<i>a</i>	0,015	0,015	0	0,025	0
<i>б</i>	0,038	0,038	0	0,025	0
<i>в</i>	0,018	0,018	0	1,0	0
<i>г</i>	0,038	0,038	0,038	0,025	0,013
Покрытие II	0,016	0,016	0	0,016	0
Покрытие III	0,042	0,042	0	0,025	0

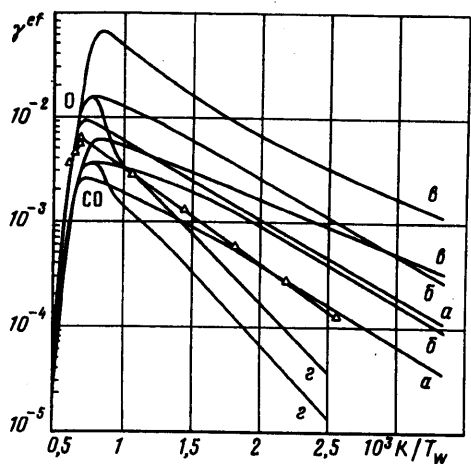
Кривая	E_O^{ad}	E_{CO}^{ad}	E_1^{ER}	E_3^{ER}	E_4^{ER}
<i>a</i>	300	0	25	15	0
<i>б</i>	280	0	25	15	0
<i>в</i>	280	0	15	10	0
<i>г</i>	280	280	25	15	25
Покрытие II	380	0	20	25	0
Покрытие III	400	0	15	25	0

ностью γ_1^* в реакции Или – Ридела для тех же наборов параметров модели описания каталитических свойств покрытия I. Вероятность рекомбинации является произведением двух функций $\gamma_1^* = \gamma_1 \theta_O^*$. Одна из них возрастает с ростом температуры, а другая, как показали расчеты, при больших температурах резко убывает. В связи с этим образуется четко выраженный максимум при $T_w \approx 1350$ К. Причина такого поведения этой величины обусловлена тем, что при достаточно низких температурах поверхность полностью покрыта адсорбированными компонентами, однако скорость рекомбинации за счет реакции Или – Ридела мала. При увеличении температуры скорость рекомбинации растет, а с ней растет и коэффициент каталитической активности. При достаточно высоких температурах (для каждого покрытия своей) преобладают процессы термической десорбции, степень заполнения поверхности уменьшается и результирующая константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов кислорода также уменьшается. Ранее этот факт был обнаружен в диссоциированном воздухе [5, 6] и подтвержден экспериментально [24]. Из фиг. 2 видно, что максимальное значение γ_1^* не превышает 10^{-2} и в зависимости от выбора параметров модели катализа может меняться в пределах порядка.

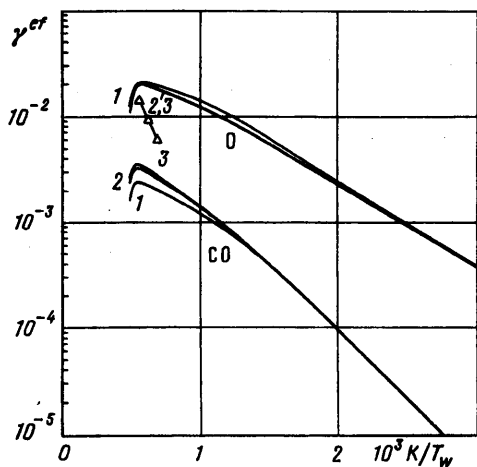
На фиг. 3 для покрытия I в первом режиме испытаний для различных наборов параметров модели представлены в зависимости от обратной температуры эффективные коэффициенты гетерогенной рекомбинации γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} , определяемые выражениями

$$R_O = -\rho \gamma_O^{ef} \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_O}} c_O, \quad R_{CO} = -\rho \gamma_{CO}^{ef} \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_{CO}}} c_{CO}$$

Там же дана аппроксимация этих величин (точки) [23], полученная на основе сравнения расчетов тепловых потоков с экспериментальными данными с использованием более простой модели катализа, в которой, в частности, считалось, что $\gamma_O^{ef} = \gamma_{CO}^{ef}$.



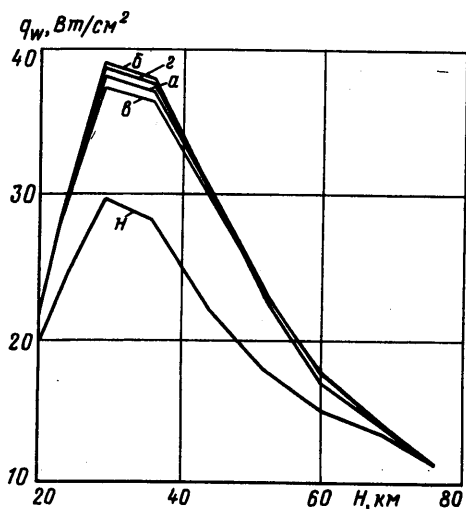
Фиг. 3



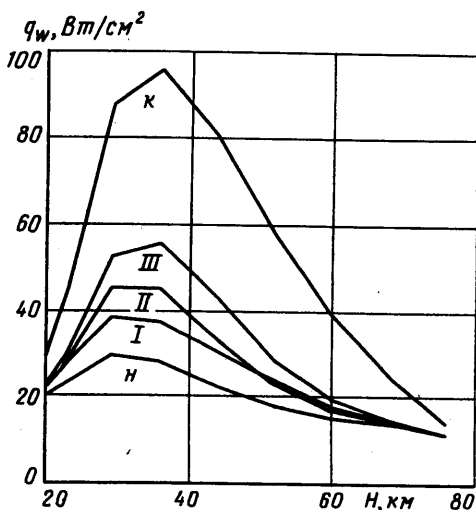
Фиг. 4

Фиг. 3. Зависимости от температуры эффективных коэффициентов гетерогенной рекомбинации γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} для покрытия I. Точки – данные и аппроксимация [23]. Другие обозначения те же, что и на фиг. 1

Фиг. 4. Зависимости от температуры эффективных коэффициентов гетерогенной рекомбинации γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} для покрытия III. Кривые 1, 2, 3 соответствуют режимам испытаний. Точки – данные [20]



Фиг. 5



Фиг. 6

Фиг. 5. Величины тепловых потоков в критической точке в зависимости от высоты полета для различных наборов параметров модели описания каталитических свойств поверхности в условиях входа аппарата Mars minirobe. Параметры траектории представлены в табл. 3. Обозначения те же, что и на фиг. 1

Фиг. 6. Величины тепловых потоков в критической точке в зависимости от высоты полета для различных покрытий в условиях входа аппарата Mars minirobe. Параметры траектории представлены в табл. 3. Римские цифры – номера покрытий, н – некаталитическая поверхность, к – идеально каталитическая поверхность

H , км	V_{∞} , м/с	ρ_{∞} , кг/м ³	T_{∞} , К
75,92	5800	$3,01 \cdot 10^{-6}$	129
67,89	5791	$9,51 \cdot 10^{-6}$	130
59,87	5769	$2,89 \cdot 10^{-5}$	134
51,84	5690	$8,37 \cdot 10^{-5}$	140
43,82	5536	$2,27 \cdot 10^{-4}$	148
36,79	5172	$5,81 \cdot 10^{-4}$	158
28,95	4539	$1,23 \cdot 10^{-3}$	167
23,16	3471	$2,27 \cdot 10^{-3}$	174
17,89	2549	$3,84 \cdot 10^{-3}$	182

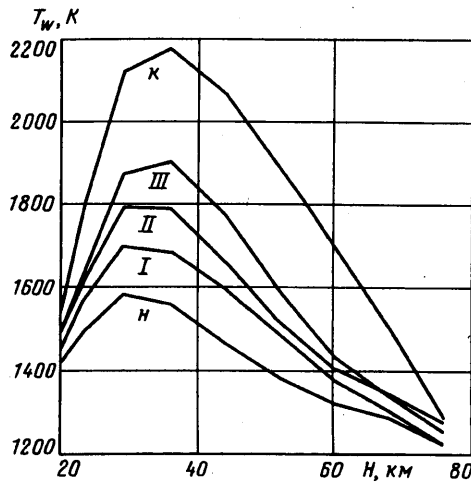
Видно, что в области $T_w \leq 1500$ К имеется значительный разброс рассчитанных значений γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} в зависимости от набора параметров модели. Аппроксимация [23] хорошо согласуется с кривыми a , располагаясь между γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} .

Аналогичные результаты для покрытия III представлены на фиг. 4 для трех режимов испытаний (кривые 1, 2, 3 соответственно). Экспериментально-расчетные результаты [20] также располагаются между рассчитанными γ_O^{ef} и γ_{CO}^{ef} . Отметим некоторое расслоение кривых для разных режимов испытаний, что обусловлено зависимостью эффективных коэффициентов гетерогенной рекомбинации не только от температуры, но и других параметров течения у поверхности (концентраций и давления). Различный характер зависимости γ^f для покрытий II, III и покрытия I в высокотемпературной области, отмеченный в [20], можно объяснить различием теплот адсорбции на этих покрытиях, определяющих положение точки максимума этих величин в зависимости от температуры. Из фиг. 3, 4 видно, что для покрытия I эксперименты проводились в области изменения температуры, расположенной слева от того значения, при котором достигается максимальное значение γ^f , а для покрытия III – справа от этой точки. Такой же факт имеет место и для покрытия II.

4. Для оценки влияния модели катализа на величины тепловых потоков к поверхности марсианских космических аппаратов проведены расчеты обтекания сферического затупления радиуса $R_0 = 0,38$ м для условий, соответствующих траектории спуска аппарата Mars miniprobe с таким же радиусом затупления тормозного щита [25]. Используемые в расчетах параметры набегающего потока для рассмотренных точек траектории спуска приведены в табл. 3. Расчет обтекания выполнен в рамках приближения вязкого ударного слоя. Модель газовой среды и метод решения уравнений подробно описаны в [22]. Предполагалось, что марсианская атмосфера состоит из 95,7% углекислого газа, 2,7% азота и 1,6% аргона. В силу аддитивного характера структурных формул при описании гетерогенной рекомбинации атомов азота были использованы результаты [5, 6], полученные при исследовании теплообмена в диссоциированном воздухе с многоразовыми покрытиями на кремнеземной основе. Поверхность предполагалась равновесно излучающей. Коэффициенты черноты поверхности определялись в соответствии с рекомендациями [20].

На фиг. 5 в зависимости от высоты полета H приведены величины тепловых потоков в точке торможения для покрытия I при указанных выше вариантах модели катализа. Отметим, что влияние вариации наборов параметров модели на величины максимальных тепловых потоков не превышает нескольких процентов. Это объясняется прежде всего тем, что условия экспериментов [20], на основе которых были выбраны эти параметры, близки к натурным условиям полета, при которых достигаются максимальные тепловые нагрузки.

На фиг. 6, 7 в зависимости от высоты полета для покрытий I (вариант a), II и III, а также для некаталитической (кривая n) и идеально каталитической поверхностей (кри-



Фиг. 7. Величины равновесной температуры поверхности в зависимости от высоты полета для различных покрытий в условиях входа аппарата Mars miniprobe. Обозначения те же, что на фиг. 6

вая к) приведены соответственно величины тепловых потоков и равновесной радиационной температуры поверхности в точке торможения. Эти результаты показывают, что самую низкую каталитическую активность имеет покрытие I. За счет его использования максимальный тепловой поток может быть снижен в 2,5 раза по сравнению с тепловым потоком к идеально каталитической поверхности. Соответствующее снижение равновесной радиационной температуры поверхности составляет ~500 К. Для сравнения за счет использования некаталитической поверхности максимальный тепловой поток может быть снижен в 3,2 раза.

Более высокие значения тепловых потоков и температуры поверхности достигаются при использовании покрытий II и III. Тем не менее для всех покрытий максимальные температуры поверхности на данной траектории не превышают предельно допустимые температуры для таких покрытий в случае длительного использования (соответственно 1800 К для покрытий I, II и 1900 К для покрытия III).

Заключение. На основе теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра предложена модель взаимодействия диссоциированной смеси углекислого газа и азота с каталитической поверхностью, учитывающая неравновесный характер протекания реакций адсорбции-десорбции и реакций Или – Ридела. Получены структурные формулы для коэффициентов каталитической активности от условий на поверхности (температуры, давления и концентраций компонентов). С помощью интерпретации экспериментальных данных, полученных на индукционном плазматроне [20], определены параметры модели для трех покрытий высокотемпературных теплозащитных материалов. Выполненные исследования показали, что для более точного моделирования каталитических свойств поверхности необходимы дополнительные экспериментальные данные в более широком диапазоне определяющих параметров.

Для условий входа космического аппарата Mars miniprobe в атмосферу Марса проведено сравнение эффективности указанных покрытий. Полученные результаты показали возможность их использования в системе теплозащиты аппарата. В частности, установлено, что использование стекловидного покрытия плиточной теплозащиты космического аппарата "Буран" приводит к снижению максимального вдоль траектории теплового потока к лобовой поверхности аппарата в 2,5 раза по сравнению с идеально каталитической поверхностью и уменьшению максимальной температуры поверхности с 2170 до 1695 К.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-01-00259) и ФЦП "Интеграция" (код проекта 2.1-414).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Оработка теплозащитных материалов орбитального корабля "Буран" на индукционных плазмотронах // Гагаринские научные чтения по авиации и космонавтике 1990, 1911 гг. М.: Наука, 1991. С. 41–52.
2. Лозино-Лозинский Г.Е. Полет "Бурана" // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации 1989. М.: Наука, 1990. С. 6–21.
3. Scott C.D. Effect of nonequilibrium and wall catalysis on shuttle heat transfer // J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. № 5. P. 489–499.
4. 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. 200 с.
5. Ковалев В.Л., Сулов 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., Сулов О.Н. Моделирование взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью высокотемпературной теплоизоляции // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 5. С. 179–190.
7. Залогин Г.Н., Лунев В.В. О каталитических свойствах материалов в неравновесном потоке диссоциированного воздуха // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 5. С. 161–170.
8. Jumper E.J., Seward W.A. Model for oxygen atom recombination on silicon-dioxide surfaces // J. Thermophysics and Heat Transfer. 1991. V. 5. № 3. P. 284–291.
9. Willey R.J. Comparison of kinetic models for atom recombination high – temperature reusable surface insulation // J. Thermophysics and Heat Transfer. 1993. V. 7. № 1. P. 55–62.
10. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces // Universitat Stuttgart, Institut fur Technische Verbrennung: Preprint № 23. Juni 1994. ASME J. Heat Transfer.
11. Nasuti F., Barbato M., Bruno C. Material-dependent catalytic recombination modeling for hypersonic flows // J. Thermophysics and Heat Transfer. 1996. V. 10. № 1. P. 131–136.
12. Dais A., Frühauf H.H., Messerschmid E.W. Modeling of catalytic reactions on silica surfaces with consideration of slip effects // J. Thermophysics and Heat Transfer. 1997. V. 11. № 3, P. 346–352.
13. Langmuir I. Monolayers on Solids // J. Chemical Society. 1940. V. 4. P. 511–540.
14. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф., Крупнов А.А., Якушин М.И. Анализ феноменологических моделей, описывающих каталитические свойства поверхности высокотемпературной многоразовой теплоизоляции // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 6. С. 133–144.
15. Chen Y.-K., Henline W.D., Stewart D.A., Candler G.V. Navier – Stokes solution with surface catalysis for Martian atmospheric entry // J. Spacecraft and Rockets. 1993. V. 30. № 1. P. 32–42.
16. Mitcheltree R.A., Gnoffo P.A. Wake flow about the Mars Pathfinder entry vehicle // J. Spacecraft and Rockets. 1995. V. 32. № 5. P. 771–776.
17. Gupta R.N., Lee K.P., Scott C.D. Aerothermal study of Mars Pathfinder Aeroshell // J. Spacecraft and Rockets. 1996. V. 33. № 1. P. 61–69.
18. Ковалев В.Л. Феноменологические модели каталитических свойств теплозащитных покрытий космических аппаратов, входящих в атмосферу Марса // Труды XIV сессии Международной школы по моделям механики сплошной среды. М.: МФТИ, 1998. С. 83–91.
19. Ковалев В.Л. Моделирование каталитических свойств теплозащитных покрытий при входе в атмосферу Марса // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 1999. № 1. С. 37–43.
20. Быкова Н.Г., Васильевский С.А., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Першин И.С., Якушин М.И. Определение эффективных вероятностей каталитических реакций на поверхностях теплозащитных материалов в потоках диссоциированного углекислого газа // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 6. С. 144–157.
21. Кравецкий Г.А., Кузнецов А.В., Костиков В.И., Родионов 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.: Инж. Академия. 1995. С. 249-254.

22. *Афонина Н.Е., Громов В.Г.* Исследование на основе модели вязкого ударного слоя течения в области торможения при входе космического аппарата в марсианскую атмосферу: Препринт № 31-97. М.: ИМ МГУ, 1997. 73 с.
23. *Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil'evskii S.A., Jakushin M.I.* Study of quartz surface catalycity in dissociated carbon dioxide subsonic flows // AIAA Paper 98-2847. 1998. 11 p.
24. *Kolodziej P., Stewart D.A.* Nitrogen recombination on high-temperature reusable surface insulation and the analysis of its effects on surface catalysis // AIAA Paper 87-1637. 1987. 10 p.
25. *V. Rubio Garcia, L. Marraffa, G. Scoon, R. Roumeas, R. Seiler.* Mars Mini-probes. Elements of aerothermodynamics and entry trajectories // Proc. Third European Sympos. on Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESTEC. Noordwijk. The Netherlands. 24-26 November 1998. P. 155-162.

Москва

Поступила в редакцию
30.XII.1998