

УДК 533.6.011.5:532.526:541.2

© 2005 г. В. Л. КОВАЛЕВ, А. Ф. КОЛЕСНИКОВ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В АЭРОТЕРМОХИМИИ (обзор)

Создание воздушно-космических летательных аппаратов потребовало решения принципиально новых научно-технических проблем. Одной из важнейших было создание многоразовой тепловой защиты. Сведения о путях, методах и результатах решения этой проблемы, включая разработку композиционных материалов из ультратонких кварцевых волокон и углерод-углеродных материалов для тепловой защиты орбитального корабля “Буран”, представлены в [1, 2]. В число основных теплофизических характеристик этих материалов входят коэффициенты скоростей или вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода, а также коэффициенты аккомодации энергии рекомбинации при высоких температурах поверхности. В данной работе обсуждаются экспериментальные и расчетные аспекты определения этих параметров, которые актуальны и для новых теплозащитных материалов перспективных космических транспортных систем.

Для расчетов тепловых нагрузок и прогноза ресурса многоразовой тепловой защиты нужны сведения фундаментального характера о процессах термохимического взаимодействия диссоциированного воздуха с теплозащитными материалами. Среди них наиболее важны окисление, образование оксидного слоя и каталитическая рекомбинация атомов. Эти процессы зависят как от внешних факторов – степени диссоциации потока на внешней границе пограничного слоя, энергии диссоциации молекул газа, диффузии и газофазной рекомбинации атомов в пограничном слое, так и от свойств самой поверхности. Тепловые потоки к поверхностям с различными каталитическими свойствами могут различаться в несколько раз.

Общепринято описывать рекомбинацию атомов на поверхности реакциями первого порядка с эффективными коэффициентами $k_{wi} = 2\gamma_i \sqrt{RT/2\pi m_i} / (2 - \gamma_i)$, где γ_i определяют долю потока атомов i -го сорта, рекомбинирующих на поверхности. Эффект частичной аккомодации химической энергии молекул, образованных в результате рекомбинации атомов на поверхности, характеризуется коэффициентами аккомодации β_i , показывающими долю химической энергии, переданной поверхности при гетерогенной рекомбинации атомов i -го сорта. Составляющая теплового потока к поверхности, обусловленная диффузией частиц, зависит от эффективных коэффициентов передачи энергии $\gamma'_i = \gamma_i \beta_i$.

Несмотря на то, что о существенном влиянии гетерогенной рекомбинации атомов на теплообмен при гиперзвуковых скоростях полета было известно уже в 50-е годы [3], механизмы и скорости процессов, определяющих взаимодействие газа с поверхностью, гораздо менее изучены по сравнению с кинетикой и скоростями гомогенных химических реакций. Сложность проблемы определения каталитических свойств поверхности обусловлена тем, что не существует прямых методов измерения коэффициентов γ_i и β_i даже при комнатных температурах поверхности. Не существует и замкнутых теорий, которые могли бы априори предсказать каталитические свойства материала.

В [4] собраны и приведены в справочном виде полученные к концу 1980-х данные о γ_O , γ_N , γ_H , а также коэффициенты β для различных поверхностей, описаны методы их определения. Эти величины у разных авторов сильно различаются. Корректная интерпретация экспериментальных данных и исследование аэродинамического нагрева на всей траектории спуска в атмосфере возможны только на основе детального учета механизмов протекания гетерогенных каталитических реакций на теплозащитных покрытиях и достаточно полных моделей физико-химических процессов в газовой фазе. В [5] рассматриваются модели, полученные на основе такого подхода, обобщаются результаты исследований гетерогенных каталитических процессов в условиях входа космических аппаратов в атмосферы Земли и Марса.

1. Экспериментальные методы и установки. Методы исследования гетерогенной рекомбинации атомов на поверхностях твердых тел основаны на эффектах, сопутствующих рекомбинации, – изменении концентрации атомов в потоке вблизи исследуемой поверхности и выделении на ней тепла.

Начало исследованиям катализа диффузионными методами было положено Ленгмюром, когда он показал, что в сосуде с газообразным водородом наблюдается уменьшение давления вследствие гетерогенной диссоциации молекул водорода на нагреваемой вольфрамовой нити. Подробный обзор диффузионно-кинетических методов дан в [4]. К их достоинствам относятся сравнительно высокая точность и возможность восстановления как γ , так и β . Недостатки обусловлены принципиальными трудностями моделирования условий входа аппаратов в атмосферы Земли и Марса, в частности натурной среды и степени диссоциации потока за ударной волной.

Калориметрическими методами восстанавливаются эффективные коэффициенты передачи энергии каталитической рекомбинации γ_i' по тепловым потокам к исследуемой поверхности и ее температуре. Тепловой эффект гетерогенной рекомбинации атомов, по-видимому, впервые зарегистрировал Бонхофер [6], помещая в струю диссоциированного водорода шарик термометра, покрытый тонким слоем катализатора. Температура зависела от активности катализатора.

Данные о термохимической стойкости материалов и скоростях гетерогенной рекомбинации на теплозащитных покрытиях могут быть получены на основе экспериментов в высокоэнтальпийных потоках газов при натуральных параметрах среды (высокая степень диссоциации, температура поверхности образца $T_w \sim 1000\text{--}2000$ К, давление торможения $p_0 \sim 10^{-3}\text{--}10^{-1}$ атм). Эти условия существенно ограничивают возможности методов и подходов, традиционных в исследованиях катализа. Для решения проблемы высокотемпературного катализа в аэротермохимии используются установки с электродуговым нагревом газа, с высокочастотным нагревом газа и ударные трубы.

Электродуговые установки давно и широко применяются для испытаний материалов и элементов тепловой защиты [7]. При исследовании поверхностного катализа их применение ограничено присутствием продуктов термохимического разрушения электродов в потоке, загрязняющих поверхность. На электродуговой установке Центра НАСА им. Эймса обеспечен достаточно низкий уровень загрязнения сверхзвуковых потоков воздуха и определены каталитические свойства теплозащитных покрытий аппарата “Спейс Шаттл” при натуральных значениях температуры поверхности и давления торможения [8, 9]. Заметим, что установки такого класса с большим расходом газа не используются для экспериментов с CO_2 из-за высокого содержания СО в высокоэнтальпийном потоке.

Сформулированным выше условиям наиболее полно отвечают индукционные плазмотроны мощностью 100–1000 кВт, на которых возможно создание потоков газов в широких диапазонах давления ($10^{-2}\text{--}1$ атм) и энтальпии (10–40 МДж/кг) [10–15]. В дозвуковых и сверхзвуковых потоках азота и воздуха определены каталитические свой-

ства боросиликатного покрытия плитки и противоокислительного покрытия углерод-углерода, использовавшихся в системе тепловой защиты “Бурана” [11, 16–18], проведены многоцикловые испытания плиток на термохимическую стойкость [19].

Индукционные плазмотроны используются и для исследования теплозащитных материалов аппаратов, предназначенных для полетов на Марс [20–23]. В дозвуковых потоках диссоциированного углекислого газа определены эффективные коэффициенты γ_O и γ_{CO} на боросиликатном покрытии и углерод-углеродном материале с защитой от окисления [20, 21, 24].

В ударной трубе первые результаты по влиянию каталитичности поверхности на теплопередачу в потоках диссоциированного кислорода получены в [25]. Метод определения γ_O и γ_N при импульсном обдуве моделей сверхзвуковым потоком в ударной трубе и результаты, полученные на кварце, керамике, графите и силицированном графите, приведены в [4]. Однако ударно-трубный эксперимент с характерной продолжительностью 100 мкс не решает проблему катализа на теплозащитных покрытиях в целом, поскольку не обеспечивает моделирования термохимического воздействия высокоэнтальпийного потока воздуха на поверхность по таким факторам, как время воздействия (~15 мин для “Спейс Шаттл” и “Бурана”), степень диссоциации и диапазон давления.

Современный экспериментальный стенд MESOX [26] объединяет уникальный концентратор солнечного излучения с плотностью потока энергии до 4.5 МВт/м² для нагрева образцов до 2300 К и микроволновой генератор мощностью 1.2 кВт с частотой 2450 МГц для диссоциации воздуха. Установка применяется для исследований реакций каталитической рекомбинации атомов на поверхности и окисления при высокой температуре поверхности. Существенно, что MESOX в рамках одного эксперимента позволяет определять как коэффициент γ , так и коэффициент β .

Коэффициенты γ и β определяются расчетными методами из ограниченного числа измеряемых параметров. Поэтому диагностика высокоэнтальпийных потоков газов – одна из ключевых задач как эксперимента, так и численного моделирования. Принципиально важны поиск и реализация оптимальных режимов и параметров эксперимента, геометрия обтекания модели, измерения и расчетное восстановление параметров набегающего потока. Необходимы также материалы со стандартными каталитическими свойствами, модели катализа, численные методы расчета течений реагирующих газов и теплообмена. Существенным моментом является экстраполяция данных лабораторного эксперимента на натурные условия.

На высокоэнтальпийных установках используются как сверхзвуковые режимы обтекания моделей, так и дозвуковые. Преимуществом первых является то, что химические реакции в пограничном слое, как правило, “заморожены” и для определения γ можно пользоваться формулой Гуларда для теплового потока [3], а для градиента скорости в критической точке модели – теорией тонкого ударного слоя. Неравновесность набегающего сверхзвукового потока диссоциированного газа принципиально осложняет его диагностику. В неравномерном сверхзвуковом потоке тепловой поток в критической точке весьма чувствителен к отклонениям модели от оси симметрии потока.

Оптимальны условия, при которых набегающий поток равновесный, а пограничный слой на модели замороженный. Они реализуются на ВЧ-плазмотроне в дозвуковом режиме обтекания [17]. К его достоинствам относятся слабая чувствительность теплового потока в критической точке к положению модели относительно оси потока, возможность изменения степени неравновесности пограничного слоя от замороженного до равновесного, равномерная толщина пограничного слоя на плоском образце материала. Кроме того, в дозвуковых течениях пограничный слой достаточно толстый. Поэтому возбужденные молекулы, образовавшиеся в результате гетерогенной рекомбинации, дезактивируются в газовой фазе, что позволяет корректно вводить эффектив-

ный коэффициент γ [4]. Выбор оптимального режима для данного материала зависит также от диапазона изменения γ .

Используются две двумерные конфигурации обтекания моделей – осесимметричная и плоская. Соответственно тепловые потоки и температура поверхности измеряются и рассчитываются в критической точке цилиндрической модели с затупленным носком или на участке пластины.

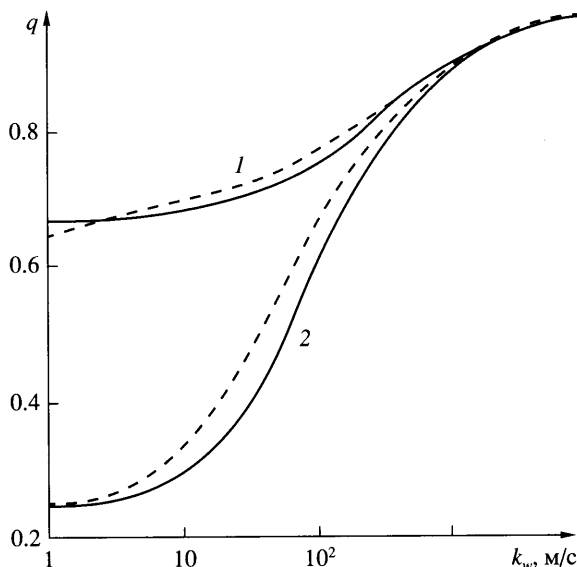
Диагностика течений в плазмотронах основана на контактных измерениях статического давления, давления торможения, тепловых потоков к высококаталитическим и низкокatalитическим материалам, энтальпии [18–21, 27–30], а также на спектральных измерениях температур [31]. Измерение концентраций атомов c_{Ae} на внешней границе пограничного слоя, необходимых для восстановления γ , все еще является проблемой. Для расчета равновесных концентраций c_{Ae} необходимо знать давление торможения и тепловой поток к эталонной высококаталитической поверхности. В химически неравновесном потоке при полной диссоциации молекул кислорода для определения c_{Ne} необходимы также измерения тепловых потоков к эталонной низкокatalитической поверхности [18].

Яркостная температура поверхности измеряется с помощью оптической пирометрии [20, 21] и инфракрасной техники [32, 33]. Для нахождения истинной температуры поверхности и теплового потока к ней нужны данные о спектральной и интегральной излучательных способностях покрытий при высоких температурах [34]. Определение этих характеристик в тех же условиях, при которых определяются каталитические свойства покрытия, все еще остается актуальной задачей. Один из подходов основан на одновременных измерениях температуры поверхности с помощью термопар и термовизионной системы [35].

Эталонные материалы со стабильной высокой и низкой каталитической активностью необходимы для восстановления энтальпии потока диссоциированного газа, например на основе формулы Фэя – Ридделла [36], и для восстановления концентрации атомов [30] и верификации данных по кинетике газофазных реакций [16]. Для воспроизводимости тепловых потоков на эталонных материалах окисная пленка должна быть стабильна, а ее каталитические свойства не должны изменяться в процессе термохимического воздействия. Так как на поверхности могут быть загрязняющие вещества, которые изменяют каталитическую активность покрытия, то необходимы предварительная очистка поверхности стандартными методами и достаточно длительная (около 10 мин) ее тренировка в потоке плазмы.

Для высококаталитических материалов данные о величинах γ противоречивы. Отчасти это вызвано тем, что наблюдаемая каталитичность зависит от условий обтекания поверхности. Наилучшим катализатором для каталитической рекомбинации атомов О при обтекании холодных поверхностей ($T_w \sim 300$ К) диссоциированным кислородом является серебро [25, 37]. В дозвуковых потоках воздуха и азота бескислородная медь при $p_0 \sim 0.1$ атм и $T_w \approx 300$ К может рассматриваться как эталонный высоко каталитичный материал [38], а в сверхзвуковых потоках воздуха – как материал с умеренной каталитичностью [39]. При температурах $T_w \sim 2000$ К в потоке диссоциированного азота пирографит имеет высокую каталитическую активность ($\gamma_N \sim 0.1$) [16]. В диссоциированном воздухе, азоте, кислороде и углекислом газе молибден при $T_w \sim 300$ К некаталитичен, а при высоких температурах наименее каталитичным является боросиликатное покрытие [16, 37]. Его каталитические свойства и чистого кварца близки, стабильны, и эти материалы могут использоваться в качестве эталонных вплоть до температур плавления.

Коэффициент каталитичности k_w восстанавливается из решения обратной задачи, постановка которой должна быть адекватной соответствующему диффузионно-кинетическому или калориметрическому методу, где k_w входит в граничное условие для концентрации атомов на стенке.



Фиг. 1. Зависимость теплового потока $q^0 = q/q^c$ в критической точке затупленного тела от k_w : 1 – неравновесный пограничный слой, 2 – замороженный. Сплошные кривые – расчет по асимптотическим формулам [44–46], штриховые – расчет [106], q^c – тепловой поток к идеально каталитической поверхности. Радиус затупления $R_0 = 0.5$ м, $T_w = 700$ К, $T_w = 6900$ К, $p_e = 0.216$ атм

В калориметрических методах используются приближенные формулы Гуларда [3] и Фея – Ридделла [36]. Первая применима для «замороженного» пограничного слоя на поверхности с каталитической активностью k_w , а вторая – для равновесного пограничного слоя или идеально каталитической стенки. Коэффициент k_w определяется с помощью формулы [3] по измеренным значениям теплового потока к исследуемой поверхности, известным значениям термодинамических параметров на внешней границе пограничного слоя и градиента скорости потока в критической точке. При этом энтропия на внешней границе пограничного слоя определяется с помощью [36] по измеряемому тепловому потоку к эталонной идеально каталитической поверхности, а градиент скорости – с помощью формулы Ньютона [40, 41] с соответствующей корреляцией для моделей с несферическим носком, следующей из [36]. Такой подход использовался для определения k_{wO} и k_{wN} на теплозащитных покрытиях в сверхзвуковых потоках воздуха и азота [8, 9, 11, 42, 43].

В многокомпонентном неравновесном пограничном слое для определения k_w могут быть использованы асимптотические формулы [44–46] (фиг. 1). С их помощью интерпретированы экспериментальные данные [9] по вероятностям рекомбинации на теплозащитном покрытии «Спейс Шаттла», обнаружен и объяснен эффект диффузионного разделения элементов смеси, обусловленный избирательностью каталитического воздействия поверхности на рекомбинацию атомов [45–48].

Совершенствование методик определения k_w связано с улучшением диагностики потока, уточнением физико – математических моделей процессов как в газовой фазе, так и на поверхности, применением современных численных методов. При дозвуковом режиме обтекания моделей диссоциированным воздухом использовались численные решения одномерных уравнений неравновесного пограничного слоя в критической точке [18]. Двумерные уравнения Навье–Стокса для неравновесного 5-компонентного воздуха решались неявным методом конечных элементов [49] в сопле, вдоль

плоской пластины и волнистой поверхности [35, 50]. В работах [21, 37, 51] последовательно решались три задачи: о течении равновесной плазмы в разрядном канале плазмотрона на основе двумерных уравнений Навье–Стокса для закрученного потока и квазиодномерного уравнения для осредненной комплексной амплитуды электрического поля; об осесимметричном обтекании цилиндрической модели дозвуковым потоком равновесного диссоциированного газа в рамках уравнений Навье–Стокса и об одномерном неравновесном пограничном слое конечной толщины в критической точке модели. На основе уравнений Навье–Стокса и уравнения для осредненной комплексной амплитуды электрического поля в квазиодномерном и двумерном приближении рассчитывались равновесные [39] и неравновесные [52] дозвуковые течения воздушной плазмы в разрядных каналах плазмотронов и сверхзвуковые течения диссоциированного воздуха в недорасширенных струях и обтекание модели [39].

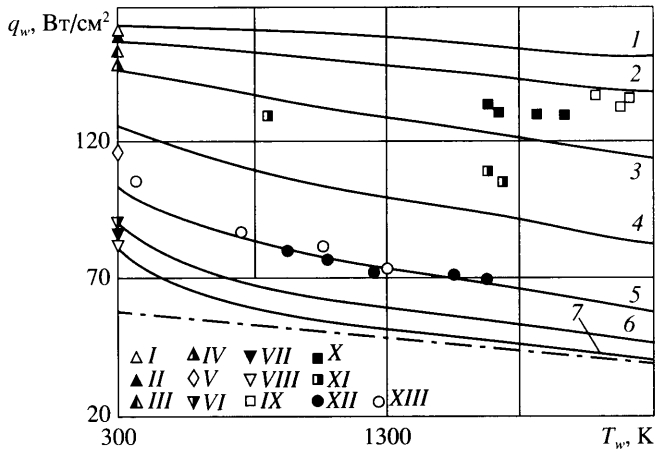
Вопрос о соответствии процесса рекомбинации атомов на поверхности материала в экспериментальной установке натурным условиям полета – ключевой в проблеме определения каталитических характеристик поверхности. Моделирование теплообмена при наличии неравновесных газофазных и поверхностных каталитических реакций для условий гиперзвукового полета возможно только локально. Условия такого моделирования в критической точке затупленного тела сформулированы в [53]. Они включают равенства в полете и эксперименте полной энтальпии, давления торможения и градиента скорости. Масштабным фактором моделирования является отношение эффективных радиусов модели и тела. В [53] получен также критерий выбора дозвукового или сверхзвукового режима обтекания модели в установке.

В [27] предложен эффективный инструмент определения k_w в виде карт тепловых потоков в координатах измеряемых параметров T_w и q_w (фиг.2). Они позволяют экстраполировать измеренные тепловые потоки и температуры поверхности на условия гиперзвукового полета [24, 54]. Каждому режиму обтекания соответствует своя карта тепловых потоков, зависящая от параметров набегающего потока и геометрии модели.

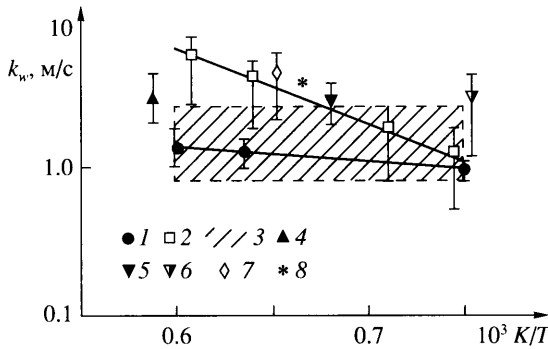
2. Данные лабораторных и летных экспериментов. Теплозащитные плитки аппаратов “Спейс Шаттл” покрыты реактивно обработанным боросиликатным стеклом, для которого экспериментальные значения γ приведены в [9, 42, 43, 55–58]. Они аппроксимированы в виде аррениусовских зависимостей $\gamma_A = a_A \exp(-E_A/T_w)$. В электродуговых установках получены значения $a_O = 16$, $E_O = 10271$ К, $a_N = 0.0714$, $E_N = 2219$ К (1090 К $< T_w < 1670$ К) [9]. В [55] для лучшего соответствия летному эксперименту предложены значения $a_O = 0.00941$, $E_O = 658.9$ К. В [58] на основе летных экспериментов получены величины $a_O = 8$, $E_O = 8600$ К, $a_N = 0.07$, $E_N = 2219$ К. Они согласуются с результатами [9, 55] при 800 К $< T_w < 1400$ К и подчеркивают преобладание рекомбинации кислорода в этих условиях. Результаты лабораторных и летных экспериментов для плотной теплозащиты аппарата “Спейс Шаттл” аппроксимируются зависимостями $k_w = 53 \exp(-1875/T_w)$ м/с (500 К $\leq T_w \leq 900$ К), $k_w = 660 \exp(-8017/T_w)$ м/с (900 К $\leq T_w \leq 1670$ К).

Значения k_w для покрытия теплозащитной плитки аппарата “Буран”, полученные в [4, 11, 16, 18, 19, 59, 60], приведены на фиг. 3. В [16, 19] рекомендовано $k_{wO} = k_{wN} = k_w = 1.2$ м/с, аппроксимация $k_w = 553 \exp(-8232/T_w)$ м/с дана в [60]. В [18, 59] предложены аппроксимации γ_N и эффективной вероятности рекомбинации атомов воздуха γ_A при 1230 К $\leq T_w \leq 1990$ К и $p = 10$ – 50 мбар с обратно пропорциональной зависимостью от парциального давления атомов. Данные летного эксперимента с аппаратом “Бор” оказались наиболее близкими к результатам [16, 19] (фиг. 4, [60]).

На фиг. 5 [60] представлена зависимость равновесной температуры углерод-углеродного носка фюзеляжа “Бурана” вдоль траектории. Летные данные [1, 60] согласуются с расчетами при $k_w = 3.5$ м/с. На фиг. 6 [60] показано распределение равновесной температуры поверхности аппарата “Бор” на высоте при $h = 72.4$ км при скоро-



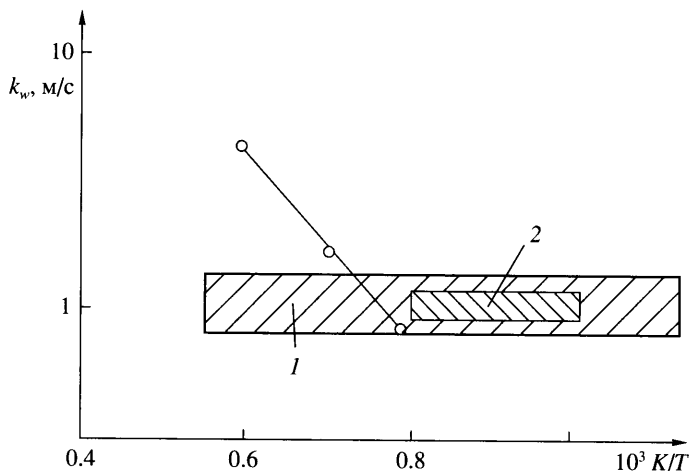
Фиг. 2. Карта тепловых потоков. Кривые 1–7 – $\gamma_N = 1, 10^{-1}, 10^{-1.5}, 10^{-2}, 10^{-2.5}, 10^{-3}, 0$ соответственно. Штрихпунктирная кривая – замороженный пограничный слой на некаталитической поверхности. Экспериментальные результаты – материалы: I – Pt, II – Cu, III – Au, IV – Ni, V – Be, VI – W, VII – Cr, VIII – Mo, IX – пирографит, X – углерод, XI – углерод с окислительностойким покрытием, XII – покрытие теплозащитной плитки, XIII – кварц



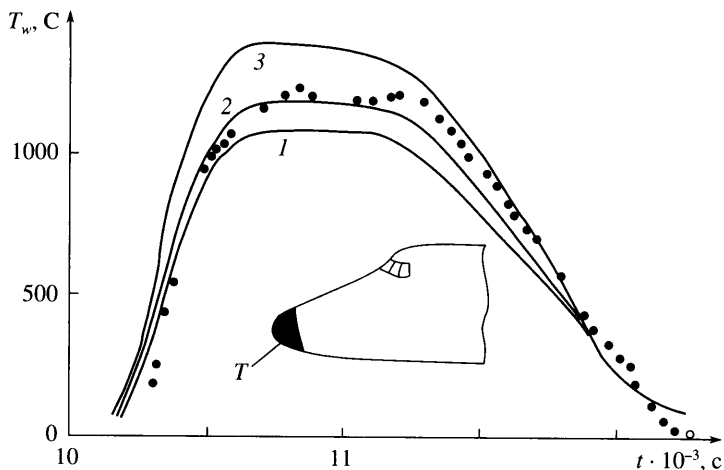
Фиг. 3. Каталитичность теплозащитной плитки “Бурана”. Точки 1 – данные [19], 2 и 7 – [60], 3 – [11], 6 – [4], 8 – летный эксперимент на аппарате “Буран” [1]; 4, 5 – k_{wN} и k_{wO} на противоокислительном покрытии углерод-углерода [19]

сти $V_\infty = 6.45$ км/с. Измеренная температура углерод-углеродного материала на носовом затуплении также соответствует $k_w = 3.5$ м/с. Данные для плиточной теплозащиты на линии растекания лежат между кривыми для $k_w = 1$ и 1.5 м/с.

Пик температуры на фиг. 6 соответствует плитке, покрытой платиновой чернью. Скачок температуры вызван эффектом “сверхравновесного нагрева”. Он обусловлен существенным увеличением рекомбинационной составляющей теплового потока к высококаталитической поверхности после прохождения участка с низкой каталитической способностью. Скачки температуры до 400 К на плитках, покрытых высококаталитической шпинелью, наблюдались и в летных экспериментах на “Спейс Шаттле” [42]. “Сверхравновесный” скачок температуры 450 К на кольцевом участке



Фиг. 4. Сравнение лабораторных и летных данных по каталитичности плиточной теплозащиты: 1 – данные [19], 2 – летный эксперимент на аппарате “Бор” [60], точки – лабораторные данные [60]

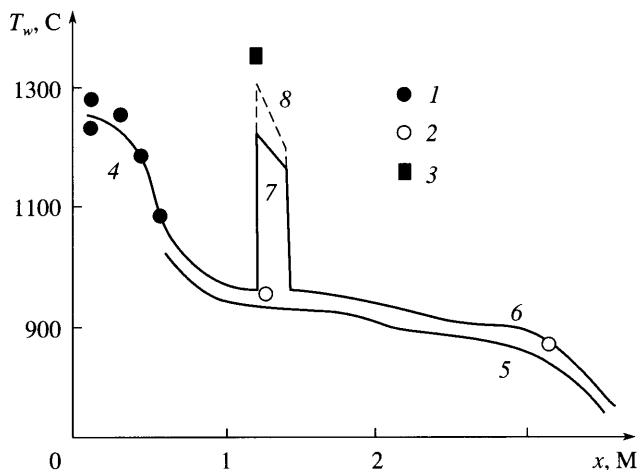


Фиг. 5. Температура в критической точке углеродного носка фюзеляжа “Бурана” в зависимости от времени спуска; точки – данные летного эксперимента, кривые 1–3 – расчет при $k_w = 0, 3.5 \text{ м/с}$ и ∞

шпинели, нанесенном на поверхность теплозащитной плитки, обнаружен также в эксперименте на плазмотроне [33].

На титановой поверхности в потоке диссоциированного азота обнаружен эффект “аномального” увеличения теплового потока (на 20%) в критической точке модели при слабом вдуве кислорода в неравновесный пограничный слой [61]. Он объяснен взаимодействием газофазных обменных реакций и каталитической рекомбинации атомов O на поверхности, на которой сильно различаются коэффициенты рекомбинации ($k_{wN} = 0, k_{wO} = 2 \text{ м/с}$).

В потоке диссоциированного азота наблюдался “аномально” высокий унос платинового покрытия, предварительно нанесенного на низкокatalитическую поверхность



Фиг. 6. Температура поверхности вдоль линии растекания аппарата “Бор”. Точки (измерения) 1 – противоокислительное покрытие углерод – углеродного материала, 2 – плиточная теплозащита, 3 – плитка теплозащиты с покрытием из платиновой черни. Кривые 4–8 – расчеты при $k_w = 3.5, 1, 1.5, 10^2 \text{ м/с}$ и 10^3 м/с ($h = 72.4 \text{ км}$, $V_\infty = 6.45 \text{ км/с}$)

теплозащитной плитки [32]. Он объяснен тем, что выделяющаяся при рекомбинации атомов энергия превышает энергию сублимации покрытия и достаточна для выбивания атомов Pt из решетки вследствие низкой теплопроводности кварца. В диссоциированном воздухе такого эффекта нет из-за обменных реакций, которые вблизи каталитической поверхности эффективно снижают концентрацию атомов N.

Многоцикловые испытания материалов на индукционных плазмотронах в реальном масштабе времени полета “Бурана” показали, что свойства покрытий меняются со временем в результате процессов окисления [19]. Происходит также образование и развитие пористого слоя в покрытии, изменяются его оптические свойства (уменьшается степень черноты) и морфология. Возрастает, хотя и не критично, каталитичность плиточного покрытия. Например, после 1000 мин суммарного времени воздействия потока диссоциированного воздуха на поверхности плитки коэффициент k_{wN} увеличился с 1.2 до 2 м/с при $T_w = 1300\text{--}1800 \text{ К}$.

В диссоциированном воздухе для стекловидных покрытий экспериментально обнаружена немонотонная зависимость коэффициентов рекомбинации от температуры [43, 56]. В диссоциированном углекислом газе она также имеет место для $\gamma_O(T_w)$ на боросиликатном покрытии [21]. Такое поведение эффективных коэффициентов рекомбинации объясняется в основном преобладанием процессов десорбции при высоких температурах [5, 62].

3. Теоретические модели гетерогенного катализа при входе в атмосферу Земли. Экспериментальные значения γ и β характеризуются большим разбросом, так как зависят от условий, в которых они получены. Поэтому использование эффективных коэффициентов в общем случае не позволяет корректно описать теплообмен на всей поверхности и на всей траектории спуска космического аппарата. Это приводит к необходимости учета детальных механизмов гетерогенных каталитических процессов. Выделяются три основные стадии: адсорбция частиц на активных центрах, взаимодействие адсорбированных компонентов между собой в реакциях Ленгмюра – Хиншельвуда (ассоциативный механизм) или реакциях Или – Райдила с частицами из газовой фазы (ударный механизм) и десорбция продуктов рекомбинации.

В исследованиях аэродинамического нагрева применяется теория идеального адсорбированного слоя Ленгмюра. Предполагается, что реакции протекают стационарно, а на единице площади поверхности имеется конечное и не изменяющееся в ходе процесса число энергетически равноценных и одинаково доступных для адсорбции активных центров, каждый из которых может адсорбировать одну частицу [5, 63]. При этом считается, что между адсорбированными частицами отсутствует какое-либо физическое взаимодействие, приводящее к изменению характера и прочности адсорбционной связи.

Для диссоциированного воздуха в [5] получены формулы для скоростей рекомбинации атомов на поверхности, учитывающие ударный и ассоциативный механизмы рекомбинации с образованием молекул O_2 , N_2 и NO :

$$R_O = -\rho(k_{wO} + k_{wON})c_O = -\rho k_{wO}c_O, \quad R_N = -\rho(k_{wN} + k_{wNO})c_N = -\rho k_{wN}c_N$$

$$R_{O_2} = \rho k_{wO}c_O, \quad R_{N_2} = \rho k_{wN}c_N, \quad R_{NO} = \rho \frac{m_O}{m_{NO}} k_{wON}c_O = \rho \frac{m_N}{m_{NO}} k_{wNO}c_N$$

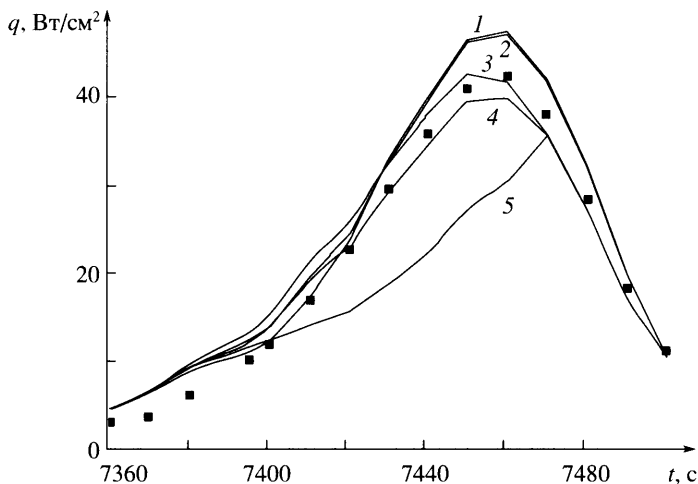
В силу линейной зависимости системы стехиометрических уравнений гетерогенных каталитических и гомогенных химических реакций, скорости R_A можно выразить через отклонения от равновесия независимых гомогенных реакций v_f в виде $R^s = W_s \epsilon_s^{-1} v$. Компоненты матриц W_s , ϵ_s зависят от температуры, парциальных давлений и коэффициентов скоростей обратных процессов гетерогенных реакций, констант равновесия реакций адсорбции–десорбции и независимых гомогенных реакций [45].

Модели гетерогенной рекомбинации на теплозащитных покрытиях, имеющиеся в литературе, следуют из приведенных выше формул при определенных наборах параметров. Они отличаются детализацией механизма гетерогенных каталитических реакций и величинами коэффициентов скоростей элементарных стадий.

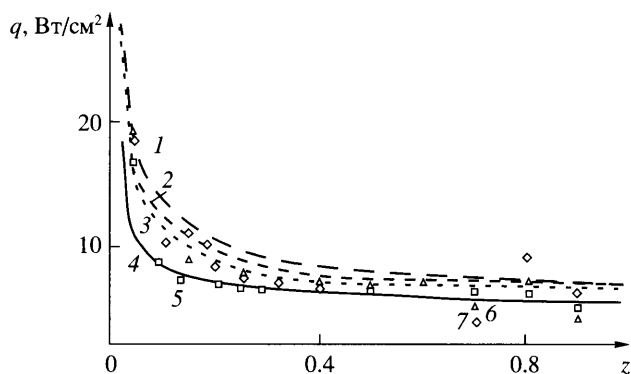
Параметры моделей катализа определяют зависимости коэффициентов скоростей элементарных стадий $k_i(T_w)$, их констант равновесия $K_i(T_w)$. К ним относятся энергии десорбции E_{di} , энергии активации реакций Или – Райдила E_{eri} , реакций Ленгмюра – Хиншельвуда E_{lhi} , предэкспоненциальные множители, плотность активных центров адсорбции C_a , расстояние между ними Δ , а также множители P_i , учитывающие ряд неопределенностей, в том числе пространственную ориентацию частиц. В принципе, указанные величины могут быть определены методами статистической и квантовой механики. Например, в [64] для изолированных пар Si–O и Si–N с помощью потенциала Морзе вычислены потенциальные энергии атомов O и N на SiO_2 , энергии миграции $E_{mO} = 159.1$ кДж/моль и $E_{mN} = 82.2$ кДж/моль. Для различных видов кварца найдено, что $C_a \approx 4.5 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2}$, а $\Delta \approx 5 \text{ \AA}$. Это значение C_a согласуется с величинами, использованными в [65–69].

Квантово-механические расчеты представляют собой трудоемкую задачу. Поэтому используются полуэмпирические формулы, такие как соотношение Гиршфельдера $E_{eri} = 0.055E_{di}$ [57] и оценка $E_{lhi} = 2E_{di} - D_{ii}$ [70], где D_{ii} – энергия связи атомов в молекуле.

В задачах аэротермохимии параметры моделей катализа определяются подгонкой рассчитанных величин тепловых потоков к экспериментально измеренным. Значения параметров модели катализа существенно зависят от выбранного механизма гетерогенной рекомбинации. Например, в [71] в предположении, что рекомбинация идет по ударному механизму, для согласования с экспериментальными данными $E_{dN} = 359.89$ кДж/моль, а если по ассоциативному, то $E_{dN} = 574.340$ кДж/моль. При выбранном механизме различия в их значениях объясняются тем, что решение многопараметрической обратной задачи в общем случае неоднозначно. Так, в [72] по-



Фиг. 7. Тепловые потоки в критической точке аппарата “OREX” и летные данные вдоль траектории (точки). Кривые 1 и 2 – модели [64] с замороженными и равновесными реакциями образования NO, 3 – модель [72], 4, 5 – модели [66] с учетом и без учета образования NO

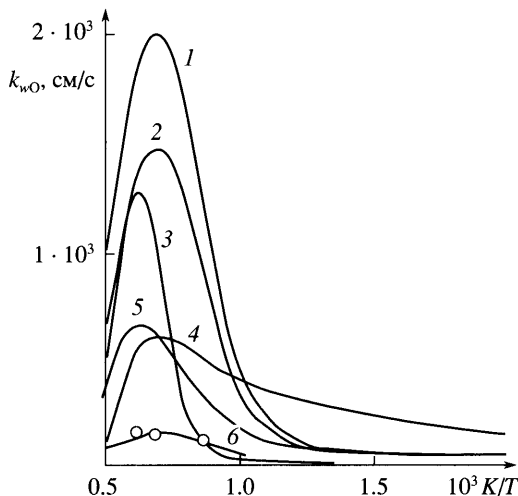


Фиг. 8. Тепловые потоки вдоль линии растекания аппарата “Спейс Шаттл”. Кривые 1–4 – модели [69, 67, 71, 74]. Точки 5–7 – летный эксперимент [9]. $z = x/L$, x – расстояние от носа вдоль оси симметрии, L – длина аппарата

казано, что на аппарате “Спейс Шаттл” одинаковый уровень тепловых потоков предсказывают модели [64, 66], учитывающие оба механизма рекомбинации с разными значениями параметров. Такой же уровень тепловых потоков дает и модель [73–75], основанная только на ударном механизме рекомбинации. Этот факт имеет место и для капсулы “OREX” (см. фиг. 7 [72]).

Подробный анализ теоретических моделей гетерогенной рекомбинации, используемых при исследовании аэродинамического нагрева в диссоциированном воздухе, дан в [5]. Ниже обсуждаются наиболее принципиальные результаты.

На фиг. 8 [62] результаты расчетов тепловых потоков на линии растекания наветренной поверхности аппарата “Спейс Шаттл” сравниваются с измеренными на теплонапряженном участке траектории спуска. Модель [69] дает завышенные значения тепловых потоков на участке поверхности $0.1 < x/L < 0.6$. Хорошее согласие с летны-



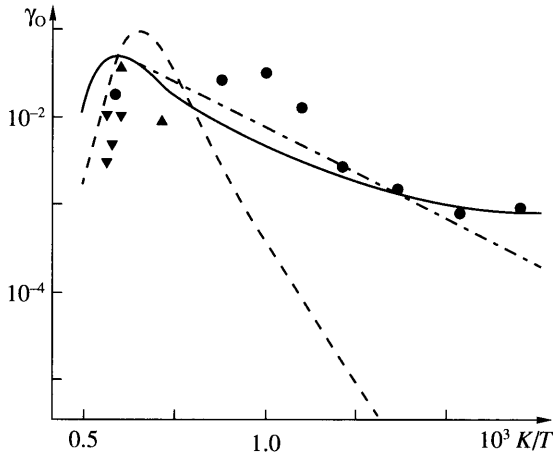
Фиг. 9. Рассчитанный коэффициент каталитической активности k_{wO} теплозащитной плитки. Точки – эксперимент [19], 1–3 [69]: учитываются оба механизма рекомбинации (1), ударный (2), ассоциативный (3); 4–6 модели [67, 71, 74]

ми данными дает модель [73–75], в которой коэффициенты скоростей элементарных стадий определены по данным [76]. Модели [67, 71] дают промежуточные результаты. При $x/L > 0.5$, когда $T_w < 1000$ К, уровни тепловых потоков, предсказываемые различными моделями, различаются в пределах 10–25%. Аналогичные результаты имеют место и для других точек траектории.

На фиг. 9 [62] сравниваются $k_{wO}(T_w)$, рассчитанные в критической точке затупленного тела, с экспериментальными данными, полученными в индукционном плазмотроне [19]. При высоких T_w модель [69] дает существенно более высокие значения $k_{wO}(T_w)$, чем эксперимент. Модель [73–75] хорошо согласуется с экспериментальными данными. Модели [67, 71] в области высоких T_w предсказывают близкие значения $k_{wO}(T_w)$. Они занимают промежуточное положение между величинами, полученными с помощью моделей [69, 74]. Аналогичные результаты имеют место и для k_{wN} . Расчеты показали, что в условиях эксперимента [19] R_O на порядок больше, чем R_N , так как за счет обменных реакций концентрация атомов N у поверхности незначительна [77, 78], и количество адсорбированных атомов азота также мало. Реакции Ленгмюра – Хиншельвуда в модели [69] не влияют существенно на степени заполнения поверхности адсорбированными атомами, а следовательно, и на скорость гетерогенной рекомбинации. Модели [71, 74] предсказывают значения тепловых потоков, близкие к некаталитической поверхности, а модель [69] дает тепловые потоки, соответствующие идеально каталитической поверхности. Другие модели занимают промежуточное положение.

Для кривых на фиг. 9 характерно наличие максимума в области высоких температур. Уменьшение $\gamma(T_w)$ при высоких температурах объясняется преобладающей ролью десорбции [62]. Может сказаться и неполная аккомодация энергии каталитической рекомбинации [70]. Поверхностная рекомбинация может также подавляться разложением компонентов боросиликатного покрытия при $T_w \sim 1500$ К [79].

На фиг. 10 [80] сравниваются $\gamma_O(T_w)$, полученные с помощью моделей катализа [64, 67, 69], с экспериментальными данными для боросиликатного покрытия [43] и SiO_2 [81]. При низких T_w модель [69] занижает $\gamma_O(T_w)$ более чем на порядок. Модели [64, 67] удов-

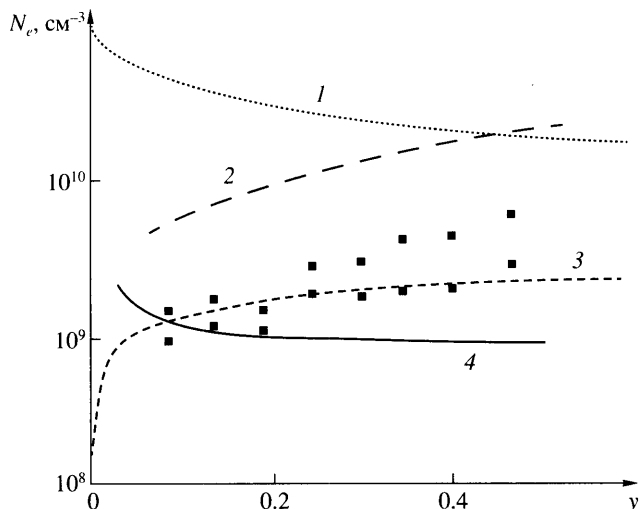


Фиг. 10. Рассчитанные коэффициенты γ_0 и экспериментальные данные. Сплошная – [67], штриховая – [64], штрихпунктирная – [64]. Точки 1 – данные для SiO_2 [81], 2 и 3 – для боросиликатного покрытия [43]

летворительно согласуются с экспериментом. Они так же, как модель [73–75], предсказывают максимум при $T_w \approx 1600$ К.

Важен вопрос о влиянии давления – измеряемого параметра – на коэффициенты рекомбинации. При больших T_w и малых p_i , когда преобладают процессы десорбции, оба механизма рекомбинации приводят к первому порядку зависимости γ_i от p_i , а при малых T_w и больших p_i , когда преобладают процессы адсорбции, ударный механизм приводит к нулевому порядку зависимости γ_i от p_i , а ассоциативный – к обратно пропорциональной [5]. Например, в [18, 59] построена модель гетерогенной рекомбинации атомов на плиточном покрытии, в которой при больших T_w основным является ассоциативный механизм, приводящий к обратно пропорциональной зависимости от парциального давления атомов. Зависимость γ_i от полного давления p может быть иной, чем от парциальных давлений атомов p_A из-за существенного влияния p на степень диссоциации [62]. В рамках модели [73–75] при $p = 0.1\text{--}1$ атм и $T_w = 1000\text{--}2000$ К получено $k_{wN} \sim p^{-1}$. В том же диапазоне p такая же зависимость обнаружена экспериментально в диссоциированном азоте [16]. Уменьшение эффективного коэффициента γ с увеличением давления установлена и в диссоциированном углекислом газе [24].

За счет высокой энергии, выделяемой при интенсивном образовании NO на поверхности, тепловые потоки могут существенно увеличиться [82, 83]. В [66] этому процессу отведена основная роль. Если в этой модели образование NO игнорируется или недооценивается, то рассчитанные тепловые потоки в критической точке капсулы “OREX” на высотах $h \geq 60$ км заметно ниже экспериментальных. При достаточно больших скоростях образования NO на поверхности согласие летных и рассчитанных данных становится удовлетворительным. Модель [64] предсказывает тепловые потоки, согласующиеся с этими летными данными, при любой скорости образования NO на поверхности. Такой же уровень тепловых потоков дает модель [73–75], в которой образование NO не учитывается (фиг. 7 [72]). На линии растекания аппарата “Спейс Шаттл” в теплонапряженной точке траектории учет образования NO в равновесных реакциях на поверхности в рамках последней модели приводит к существенно более высоким значениям тепловых потоков по сравнению с летными данными. Рассчитанные и экспериментальные результаты согласуются, если образование NO не учитывать [83]. В целом, вопрос об образовании молекул NO на теплозащитных покрытиях



Фиг. 11. Плотность электронов у аппарата RAM-C в сечении $x/R = 8.1$ при $h = 81$ км. Кривая 1 – некаталитическая поверхность, 2 – расчет [85], 3 – идеально каталитическая поверхность, 4 – расчет [86], точки – летные данные [86]

остается открытым. Экспериментальные данные о скорости обазования NO на кварце имеются только при комнатных температурах поверхности [84].

Каталитическая рекомбинация заряженных частиц существенно сказывается на уровне ионизации у поверхности. Рассчитанная концентрация электронов в вязком ударном слое (фиг. 11 [83]) и данные баллистических экспериментов на высоте $h = 81$ км ([85, 86]) около аппарата RAM-C хорошо согласуются для поверхности, идеально каталитической относительно рекомбинации заряженных частиц. Для некаталитической – распределение электронов качественно и количественно различается с измеренным. В [86] рассчитанная для такой поверхности электронная концентрация также убывает с увеличением поперечной координаты и отличается от экспериментальных данных почти на порядок. Отмеченный эффект наблюдался и в экспериментах на ударной электроразрядной трубе [87].

Механизмы каталитических процессов с участием заряженных частиц на теплозащитных покрытиях практически не изучены. Отсутствуют также количественные оценки коэффициентов скоростей элементарных стадий. В основном рассматриваются предельные случаи каталитической активности поверхности. Граничные условия на поверхности при обтекании тела частично ионизованным воздухом на основе детального моделирования гетерогенных каталитических процессов получены в [73, 74, 88]. Показано, что k_{wO} и k_{wN} функции не только температуры и парциальных давлений, но и диффузионных потоков заряженных компонентов. Если эту зависимость не учитывать, то в условиях сильной ионизации тепловой поток к поверхности оказывается завышенным больше, чем на 10% [88].

Эффект неполной аккомодации энергии гетерогенной рекомбинации связан с образованием на поверхности частиц с возбужденными внутренними степенями свободы. Возбужденные молекулы обнаружены при рекомбинации N и O на металлах [70, 89]. Влияние этого эффекта на теплообмен рассматривалось в [4, 47, 65, 70, 90–94]. Для металлов и их оксидов характерны умеренные и высокие значения $\beta \geq 0.5–0.7$ [4]. Для теплозащитных покрытий сравнение калориметрических измерений коэффициента γ [8, 9, 43] с измерениями γ [95, 96] показывает малую величину $\beta \sim 0.1–0.2$, что противоречит данным [11] ($\beta \approx 1$) для кварца.

В теоретических моделях имеет место неопределенность в выборе кинетического механизма и коэффициентов скоростей элементарных стадий. На величине β сказываются также полнота и точность моделирования физико-химических процессов в газовой фазе. Так, различия в описании диффузии и потока колебательной энергии в расчетах обтекания тел потоками диссоциированного воздуха приводят к качественным различиям в зависимостях тепловых потоков от β [94].

Остановимся на некоторых характерных моделях, учитывающих неполную аккомодацию энергии рекомбинации. В [70] предполагалось, что на металлах при низких T_w гетерогенная рекомбинация N осуществляется ударным механизмом, а при высоких T_w – ассоциативным. В первом случае возбужденные молекулы быстро десорбируются ($\beta < 1$), а во втором они дольше находятся на поверхности и практически полностью передают ей энергию рекомбинации ($\beta \approx 1$). В результате β возрастает с увеличением T_w от малых величин до единицы. Такое поведение β наблюдалось на W. Однако для Pt и Ir обнаружена немонотонная зависимость [70]. Это возможно, если при высоких T_w адсорбированные атомы медленно теряют свою энергию и до стадии полной аккомодации могут сформировать возбужденные молекулы в реакции Ленгмюра – Хиншельвуда [70, 97]. Немонотонное поведение β может быть вызвано и рекомбинацией хемосорбированного атома и атома – предвестника, находящегося в промежуточном состоянии.

В [4] при ударном механизме рекомбинации учитывались электронно-возбужденные O_2^* , O^* , N_2^* , N^* и колебательно-возбужденные N_2^{**} . Показано, что в сверхзвуковом потоке в критической точке затупленного тела максимальный унос энергии электронно-возбужденными молекулами с высоко каталитической поверхности может составлять 15–20%. Поэтому погрешность восстановления γ_0 по измеренному тепловому потоку достигает целого порядка. Для низко каталитических покрытий снижение теплового потока за счет образования возбужденных молекул несущественно.

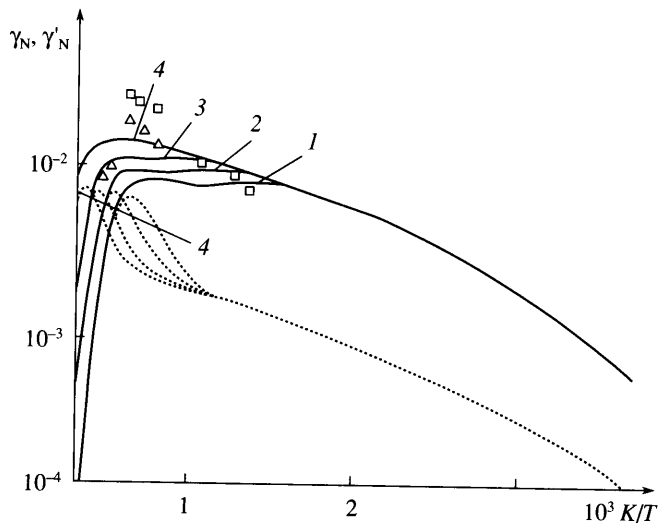
Ударный механизм рекомбинации атомов N с образованием электронно-возбужденных молекул N_2^* на поверхности стекловидного покрытия рассмотрен в [47]. Установлено, что β монотонно меняется с температурой в пределах 0.3–1 при $T_w = 1000$ –2000 К и $p_N = 10^{-4}$ –1 атм.

В [93] методами молекулярной динамики на основе полуклассического траекторного приближения изучалась рекомбинация атомов O на SiO_2 и получено, что $\beta \leq 0.2$. Это связано с низкой вероятностью рекомбинации при больших T_w в реакциях Ленгмюра – Хиншельвуда в отличие от [70].

В [98] анализировалось влияние на теплообмен образования возбужденных частиц на поверхности SiO_2 в бинарной смеси O– O_2 . Использовалась поуровневая кинетика с коэффициентами скоростей [99]. Показано, что образование возбужденных молекул на поверхности существенно сказывается на кинетике и скоростях реакций в газовой фазе.

В [100] построена модель, описывающая процессы в установке MESOX с учетом образования в газовой фазе и на поверхности электронно-возбужденных молекул. Для одной из разновидностей кварца получены тепловые потоки и коэффициенты γ и β , согласующиеся с экспериментальными данными.

При локальных числах Кнудсена $Kn \leq 0.3$, соответствующих полету на больших высотах, наряду с эффектами скольжения на поверхности [80, 101, 102] имеют место диссоциация адсорбированных молекул и диссоциативная адсорбция [5]. Эти реакции и неполная аккомодация энергии рекомбинации на SiO_2 учитывались в рамках ударного и ассоциативного механизмов рекомбинации в [65, 92]. Для бинарной смеси

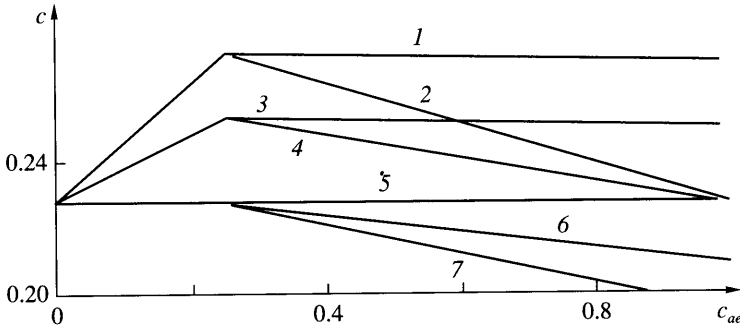


Фиг. 12. Температурные зависимости коэффициентов рекомбинации γ_N (сплошные кривые) и передачи энергии рекомбинации γ'_N (штриховые) при давлениях 10, 10^2 , 10^3 , 10^4 Па (1–4). Точки – экспериментальные данные [9] (а) и [43] (б)

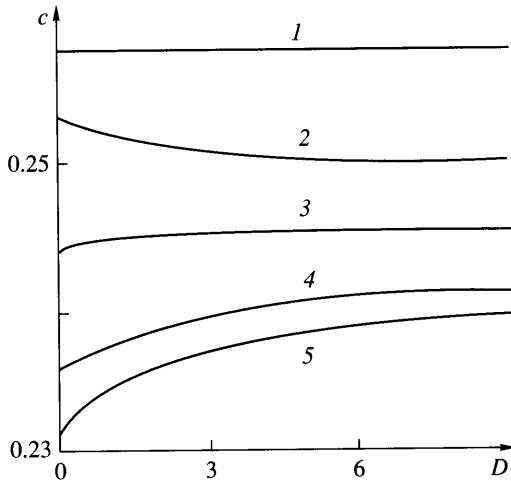
$N-N_2$ получено, что величины γ'_N и γ_N сильно различаются при низких T_w ($\beta_{N_2} \approx 0.2$), где считалось, что преобладал ударный механизм рекомбинации, и близки при высоких T_w ($\beta_{N_2} = 1$), где преобладал ассоциативный механизм (фиг. 12 [65, 92]). Для смеси $O-O_2$ получено $\beta_{O_2} \approx 0.4$. При этом, γ_O и γ'_O согласуются с экспериментальными данными [43]. Однако эта модель для $h = 92.35$ км на линии растекания аппарата “Спейс Шаттл” предсказывает тепловые потоки, соответствующие некаталитической поверхности, что ниже измеренных в полете. Для высот 85.74 и 77.91 км рассчитанные тепловые потоки находятся в хорошем согласии с летными данными.

Многокомпонентная диффузия в задачах обтекания тел потоками химически реагирующих газов анализировалась в [45, 48, 88, 103–107]. Нагрев поверхности аппаратов “Буран” и “Спейс Шаттл” практически не зависит от модели диффузии [107]. Однако при обтекании поверхностей смесями с достаточно высоким уровнем ионизации модель бинарной диффузии приводит к существенным ошибкам. Тепловой поток к некаталитической стенке при постоянных концентрациях химических элементов может быть на 30% выше, чем при правильном учете многокомпонентной диффузии с учетом разделения элементов [88]. В [107] предложена модифицированная модель бинарной диффузии, которая для диссоциированного воздуха дает результаты, практически совпадающие с точными.

При гиперзвуковом обтекании тела диссоциированным воздухом диффузионное разделение химических элементов существенно зависит от концентрации атомов на внешней границе пограничного слоя и от характера протекания гомогенных и гетерогенных каталитических реакций (фиг. 13, 14 [45]). В отличие от случая идеально каталитической стенки на поверхностях с избирательным каталитическим действием диффузионное разделение элементов имеет место даже тогда, когда на внешней границе пограничного слоя присутствуют одни атомы. На химически нейтральной поверхности диффузионное разделение элементов может вызываться гомогенными химически-



Фиг. 13. Зависимость концентрации элемента O c на поверхности от концентрации атомов на внешней границе пограничного слоя c_{ae} и скоростей гетерогенных каталитических реакций. Линии соответствуют комбинациям безразмерных коэффициентов каталитичности (α_O, α_N) : 1 – $(\infty, 0)$, 2 – (∞, ∞) , 3 – $(1, 0)$, 4 – $(1, 1)$, 5 – $(0, 0)$, 6 – $(0, 1)$, 7 – $(0, \infty)$



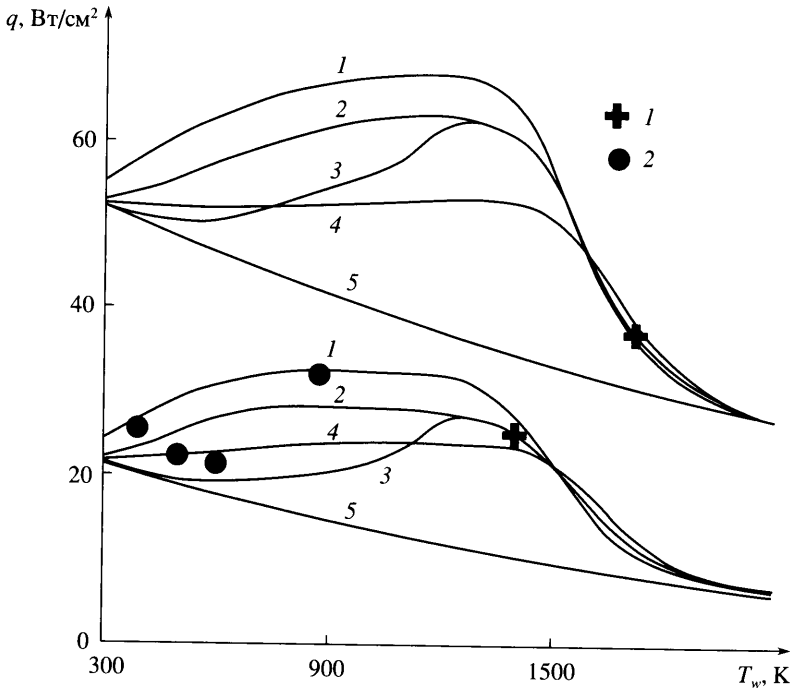
Фиг. 14. Зависимость концентрации элемента кислорода c от безразмерной скорости рекомбинации атомов O в газовой фазе D_1 . Кривые 1–5: $\alpha_O = \infty, 5, 1, 0.3, 0$ [45]

ми реакциями рекомбинации атомов кислорода и азота при условиях, когда их константы скорости существенно различаются [45, 48].

4. Гетерогенные каталитические процессы при входе в атмосферу Марса. В разреженной атмосфере Марса влияние гетерогенного катализа на теплообмен более существенно, чем при входе в атмосферу Земли [108–115].

Эффективные вероятности рекомбинации $\gamma = \gamma_O = \gamma_{CO}$ на трех различных теплозащитных покрытиях [35, 116] и кварце в потоках диссоциированного углекислого газа получены из экспериментов на индукционном плазмотроне [20, 21, 37]. В [117] каталитические свойства SiO_2 по отношению к рекомбинации O и CO при низких температурах поверхности определялись диффузионным методом.

Механизм гетерогенной рекомбинации продуктов диссоциации углекислого газа детально рассмотрен в [118, 119]. Модели каталитических свойств теплозащитных покрытий [34, 116] и кварца на основе такого подхода разработаны в [110–115].

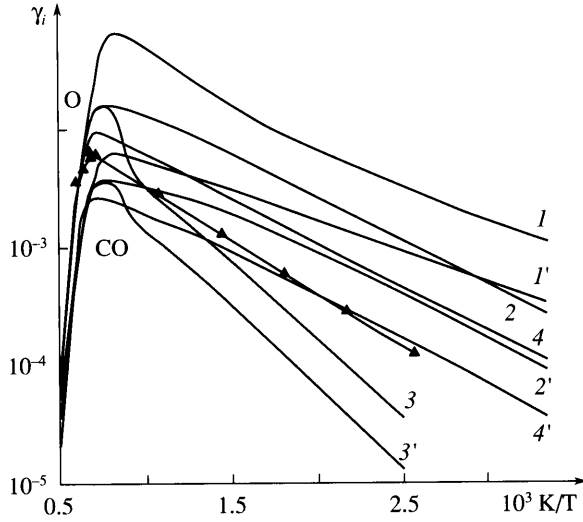


Фиг. 15. Тепловые потоки к боросиликатному покрытию в диссоциированном углекислом газе. Кривые 1–4 соответствуют параметрам из табл. 1, 5 – некаталитическая поверхность. Нижние кривые – экспериментальный режим 1, верхние – режим 3 [20]. Точки 1, 2 – экспериментальные данные [20, 21]

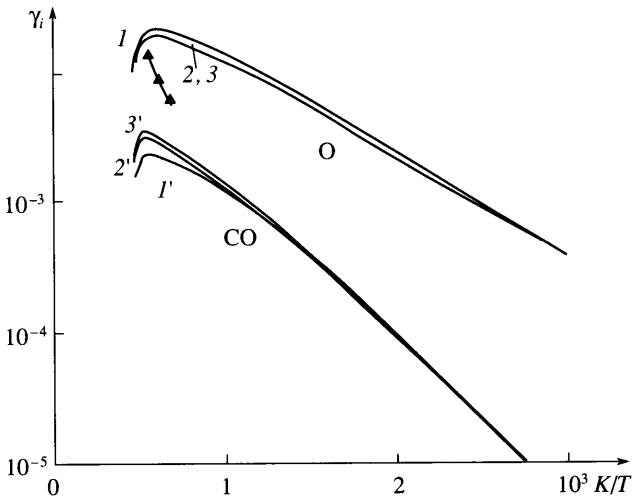
В [110–112] исследовался теплообмен при скоростях входа до 8 км/с. Учитывались неравновесные реакции адсорбции – десорбции атомов O и N, молекул CO и их рекомбинация в реакциях Или – Райдила. Считалось, что адсорбция идет с нулевой энергией активации, а значения других параметров модели определялись из условия, что среднеквадратичное отклонение рассчитанных тепловых потоков не превышает 5% от измеренных в эксперименте [20] при $T_w \geq 1500$ К. При этом оказалось, что выбор параметров модели неоднозначен (табл.1). Для найденных наборов параметров при $400 \text{ K} \leq T_w \leq 1400 \text{ K}$ различие в тепловых потоках достигает 50% (фиг. 15), а также значителен разброс значений γ_O и γ_{CO} (фиг. 16). Набор (4) дает зависимости $\gamma_O(T_w)$ и

Таблица 1

Кривая	a_1^{ER}	a_3^{ER}	a_4^{ER}	γ_5	γ_7	E_O^{ad}	E_{CO}^{ad}	E_1^{ER}	E_2^{ER}	E_3^{ER}
1	0.018	0.018	0	1.0	0	280	0	15	10	0
2	0.038	0.038	0	0.025	0	280	0	25	15	0
3	0.038	0.038	0.038	0.025	0.013	280	280	25	15	25
4	0.015	0.015	0	0.025	0	300	0	25	15	0
Покрытие II	0.016	0.016	0	0.016	0	380	0	20	25	0
Покрытие III	0.042	0.042	0	0.025	0	400	0	15	25	0



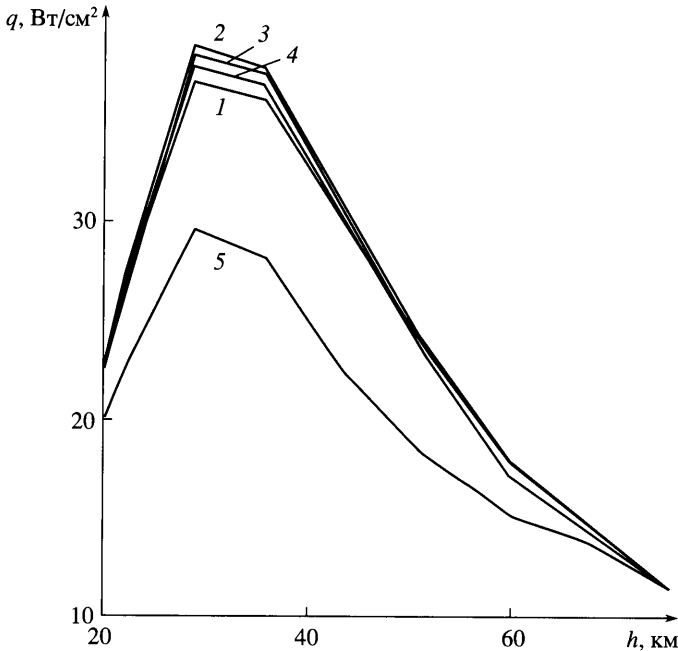
Фиг. 16. Эффективные вероятности гетерогенной рекомбинации на боросиликатном покрытии $\gamma_O(1-4)$ и $\gamma_{CO}(1'-4')$. Цифры соответствуют параметрам из табл. 1



Фиг. 17. Эффективные вероятности гетерогенной рекомбинации на противоокислительном покрытии углерод – углеродного материала $\gamma_O(1-3)$ и $\gamma_{CO}(1'-3')$. Цифры соответствуют режимам экспериментов [20]

$\gamma_{CO}(T_w)$ для боросиликатного покрытия, хорошо согласующиеся с аппроксимацией экспериментальных данных [21]. Для покрытия углерод-углеродного материала данные [20] располагаются между рассчитанными $\gamma_O(T_w)$ и $\gamma_{CO}(T_w)$ (фиг. 17).

Расслоение кривых для разных условий эксперимента в плазматроне обусловлено их зависимостью не только от T_w , но и от p_O , p_N . Различный характер зависимостей $\gamma(T_w)$ в высокотемпературной области, обнаруженный в [20] для боросиликатного и противоокислительных покрытий, в рамках теоретической модели объясняется разницей теплот адсорбции на этих покрытиях, определяющих положение точки макси-



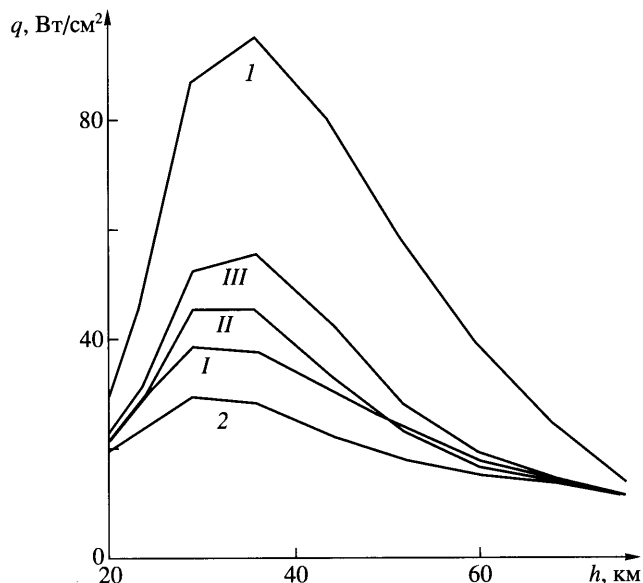
Фиг. 18. Тепловые потоки на траектории “Mars Miniprobe” к боросиликатному покрытию в зависимости от высоты полета. Кривые 1–4 соответствуют параметрам из табл. 1, 5 – некаталитическая поверхность

му. Для боросиликатного покрытия эксперименты проводились при температурах, больших значения, при котором достигается максимум $\chi(T_w)$, а для двух других – при меньших.

Для аппарата “Mars Miniprobe” расчеты с наборами параметров модели катализа из табл. 1 дают близкие величины максимальных тепловых потоков (фиг. 18). Это объясняется тем, что условия экспериментов [20], на основе которых выбраны параметры, корректно моделируют условия нагрева в теплонапряженной точке траектории. Так же как и в диссоциированном воздухе, боросиликатное покрытие имеет низкую каталитическую активность. Оно позволяет снизить максимальный тепловой поток в 2.5 раза по сравнению с расчетным тепловым потоком к идеально каталитической поверхности, что соответствует снижению температуры на 500 К. Более высокие тепловые потоки достигаются при использовании углерод – углеродных материалов с противомокислительными покрытиями (фиг. 19), максимальные температуры поверхности на данной траектории не превышают предельно допустимые.

Физическая адсорбция атомов учитывалась при интерпретации экспериментальных данных в диффузионной трубке [57] и при исследовании химического состава у поверхности космического аппарата, движущегося на стационарной орбите [120]. Влияние физически адсорбированных атомов на теплообмен анализировалось в [113, 114]. Для химически адсорбированных атомов O в реакции Ленгмюра – Хиншельвуда использовались параметры, приведенные в [64, 65], для реакций Или – Райдила использовался набор параметров (4) из табл. 1, а для физически адсорбированных атомов параметры выбраны на основе данных [57, 120] и условия согласования рассчитанных и измеренных тепловых потоков на кварце при низких температурах [21] (табл. 2).

Физическая адсорбция атомов O приводит к увеличению теплового потока при $T_w \leq 600$ К, что согласуется с экспериментальными данными (фиг. 20), а при высоких



Фиг. 19. Тепловые потоки для различных теплозащитных покрытий при спуске аппарата “Mars Miniprobe” в зависимости от высоты полета. I – боросиликатное покрытие, II и III – углерод-углеродные материалы с противобоокислительным покрытием [116]; I – идеально каталитическая поверхность, 2 – некаталитическая поверхность

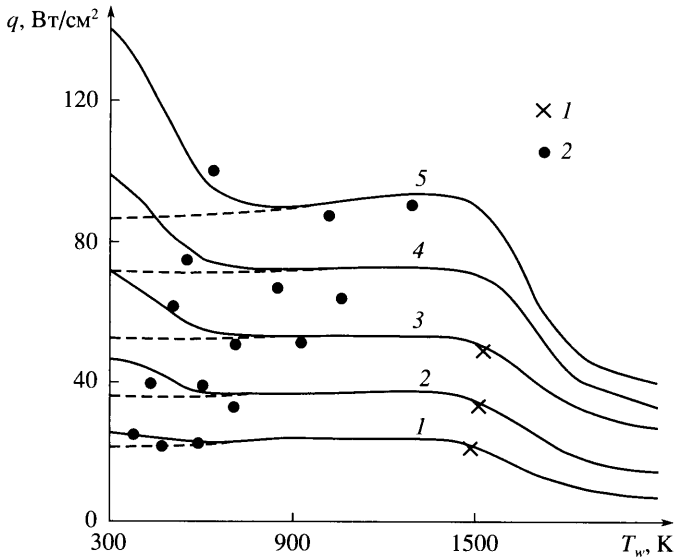
температурах не влияет на теплообмен. При $T_w \leq 600$ К она приводит к существенному увеличению γ_O (до трех порядков) и практически не сказывается на γ_{CO} (фиг. 21).

Учет физической адсорбции атомов объясняет обнаруженный экспериментально минимум коэффициента рекомбинации при $T_w \leq 1000$ К [4, 57]. Высокие значения γ имеют место при низких температурах, что обусловлено рекомбинацией на физически адсорбированных атомах и при высоких из-за рекомбинации на хемосорбированных атомах. В промежуточной области наблюдается минимум.

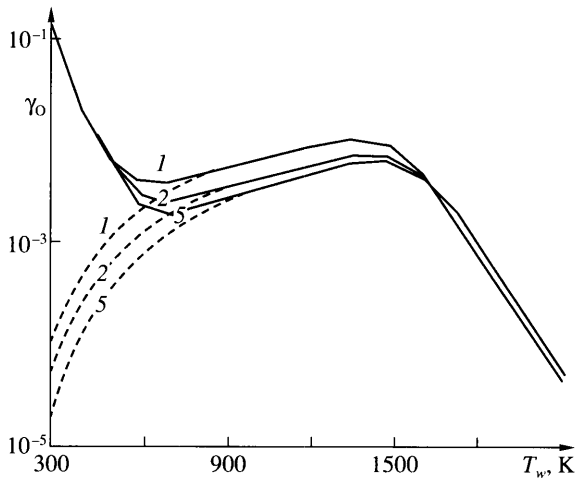
В кормовой части спускаемого аппарата уровень тепловых потоков на несколько порядков ниже, чем на лобовой поверхности. Тем не менее учет влияния гетерогенной рекомбинации атомов на теплообмен в этой области важен в связи с тем, что в кормовой части аппарата может быть расположена полезная нагрузка, чувствительная к нагреву [115].

Таблица 2

№	Реакция	A	E, кДж/моль	Q, кДж/моль	Источник
1	$O + (S) \rightleftharpoons (O-S)$	0.025	0	300	[110]
2	$(O-S) + O \rightarrow (S) + O_2$	0.015	25	–	[110]
3	$(O-S) + CO \rightarrow (S) + CO_2$	0.015	15	–	[110]
4	$O + (F) \rightleftharpoons (O-F)$	0.5	0	20	[120]
5	$(O-F) + (S) \rightarrow (F) + (O-S)$	0.053	0	–	[120]
6	$(O-S) + (O-F) \rightarrow (F) + (S) + O_2$	0.053	0	–	[120]
7	$(O-S) + (O-S) \rightarrow 2(S) + O_2$	0.02	125	–	[65]
		1.0	500	–	[64]



Фиг. 20. Тепловые потоки к боросиликатному покрытию и кварцу с учетом физической адсорбции. Точки 1, 2 – эксперименты [20, 21], цифры у кривых соответствуют экспериментальным режимам [21]



Фиг. 21. Вероятности рекомбинации атомов кислорода γ_0 на боросиликатном покрытии с учетом (сплошные) и без учета (штриховые) физической адсорбции. Цифры у кривых – экспериментальные режимы [21]

Заключение. Большой объем экспериментальных и теоретических исследований по высокотемпературному катализу в диссоциированном воздухе выполнен в связи с разработкой систем теплозащиты воздушно-космических самолетов “Спейс Шаттл” и “Буран”. Изучены вопросы, связанные с термохимической стойкостью и каталитическими свойствами поверхностей плиток из ультратонких кварцевых волокон со стекловидным покрытием и композиционных углерод-углеродных материалов. Эти

материалы обеспечили допустимые уровни температуры поверхности многоразовой тепловой защиты при спуске в атмосфере Земли.

Исследована возможность снижения тепловых нагрузок на поверхность космических аппаратов и зондов, предназначенных для спуска в атмосфере Марса за счет применения низкокаталитических теплозащитных материалов относительно гетерогенной рекомбинации атомов О и молекул СО. Получены экспериментальные данные о каталитических свойствах в диссоциированном углекислом газе для указанных выше покрытий, построены теоретические модели с детальным учетом механизма гетерогенных каталитических процессов.

Разработанные модели позволяют с достаточной точностью предсказать тепловые потоки вдоль всей поверхности аппарата при входе в атмосферу Земли и Марса. Вместе с тем остается неопределенность механизмов гетерогенных каталитических процессов на поверхности и скоростей элементарных стадий. В связи с этим необходимы расширение возможностей экспериментальных установок и разработка новых методов исследования кинетики поверхностных процессов.

Несмотря на существенное увеличение производительности современных компьютеров, позволяющее многомерное моделирование на основе квантовой механики и молекулярной динамики, такие подходы требуют больших затрат и усилий. В настоящее время их все еще невозможно использовать для описания гетерогенных каталитических процессов на теплозащитных материалах в диссоциированных газах. Такое моделирование может быть эффективно использовано для определения некоторых параметров кинетических моделей.

Для теплозащитных систем перспективных воздушно-космических аппаратов требуются материалы, способные выдерживать температуры выше 2000 К. Необходима дальнейшая разработка моделей гетерогенного катализа с учетом процессов окисления и термохимического “старения” материалов многоразового использования в этих условиях.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 02-01-00759, 02-01-00870, 05-01-00843, 05-01-00844), проекта “Ведущие научные школы” 00-15-96030, INTAS/CNES (проект 03-53-5117).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозино-Лозинский Г.Е. Полет “Бурана” // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1989.М.: Наука, 1990. С. 6–21.
2. Авиационно-космические системы / Под ред. Г.Е. Лозино-Лозинского и А.Г. Братухина. М.: МАИ, 1997. 437 с.
3. Goulard R. On catalytic recombination rates in hypersonic stagnation heat transfer // *Jet Propuls.* 1958. V. 28. № 11. P. 737–745.
4. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М.: Энергоатомиздат, 1994. 399 с.
5. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002. 224 с.
6. Bonhoeffer K.F. Das Verhalten von aktiven Wasserstoff // *Z. Physikal. Chem.* 1924. Bd. 113. H. 3/4. S. 199–219.
7. Анфимов Н.А., Беда Г.А., Даниленко И.П., Золотарев С.Л., Фадеев В.А. Электродуговые газодинамические установки ЦНИИмаша. Схемы и методики испытаний // Космонавтика и ракетостроение. Калининград: Изд-во ЦНИИМаш, 1994. Вып. 2. С. 33–46.
8. Stewart D.A., Chen Y.-K., Bamford D.J., Romanovsky A.B. Predicting material surface catalytic efficiency using arc-jet tests // *AIAA Paper.* 1995. № 95–2013.
9. Scott C.D. Catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high temperature reusable surface insulation // *Progr. Astronautics and Aeronaut.: Aerothermodynamics and Planetary Entry / Ed. A.L. Crosbie.* N.Y.: AIAA, 1981. P. 192–212.

10. Баронец П.Н., Колесников А.Ф., Мысова В.М., Першин И.С., Рулев Ю.К., Якушин М.И. Моделирование физико-химических процессов неравновесного теплообмена в дозвуковых струях индукционного плазмотрона // Проблемы физической газовой динамики: Тр. ЦАГИ. 1990. Вып. 2424. С. 283–293.
11. Андропова Ю.И., Жестков Б.Е., Макаров И.Г., Литвин А.С. Определение каталитических свойств материалов по тепловому потоку // Аэродинамика аэрокосмических аппаратов. М.: ЦАГИ, 1992. Т. 1. С. 209–216.
12. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б., Кузьмин Л.А., Лунев В.В., Мурзинов И.Н., Румынский А.Н. Высокочастотный плазмотрон – установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // Космонавтика и ракетостроение. Калининград: Изд-во ЦНИИМаш, 1994. Вып. 2. С. 22–32.
13. Auweter-Kurtz M., Kurtz H.L., Laure S. Plasma generators for re-entry simulation // J. Propulsion and Power. 1996. V. 12. № 6. P. 1053–1061.
14. Bascle J.M., Conte D., Leroux R. A new test facility for experimental characterization of high temperature composites and ceramics // 3rd Europ. Workshop on TPS. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1998.
15. Garcia A., Chazot O., Fletcher D. Investigations in plasmatron facilities on catalycity determination // Proc. 4th Europ. Symp. Aerothermodynamics for Space Vehicles. 2001 / Ed. R.A. Harris. Capua, Italy. ESA SP-487. 2002. P. 489–495.
16. Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И. Определение эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов в условиях влияния газозфазных реакций на тепловой поток // Теплофизика высоких температур. 1991. Т. 29. № 3. С. 521–529.
17. Kolesnikov A.F. The aerothermodynamic simulation in sub- and supersonic high enthalpy jets: experiment and theory / Ed. J.J. Hunt: Proc. 2nd Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1994. ESA SP-367. 1995. P. 583–590.
18. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. Методика и результаты экспериментального определения каталитической активности материалов при высоких температурах // Изв. РАН. МЖГ. 2003. № 5. С. 178–189.
19. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Якушин М.И. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля “Буран” на индукционных плазмотронах // Гагаринские научные чтения по авиации и космонавтике 1990, 1991. М.: Наука, 1991. С. 41–52.
20. Бькова 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. Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil' evskii S.A., Jakushin M.I. Study of quartz surface catalycity in dissociated carbon dioxide subsonic flows // J. Spacecraft and Rockets. 2000. V. 37. № 5. P. 573–579. (AIAA Paper 98–2847.)
22. Herdrich G., Auweter-Kurtz M., Endlich P. Mars re-entry simulation using the inductively heated plasma generator IPG4 // AIAA Paper. 2001. № 2001–3013.
23. Knotko V.B., Osipov V.A., Rumynsky A.N., Zalogin G.N., Zemliansky B.A. Experimental study of different thermal protection materials in dissociated carbon dioxide flow // Proc. 3rd Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles / Ed. R.A. Harris. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1998. ESA SP-426. 1999. P. 147–154.
24. Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil' evskii S.A. Predicting catalycity of Si-based coating and stagnation point heat transfer in high-enthalpy CO₂ subsonic flows for the Mars entry conditions // Intern. Workshop on Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science. Lisbon, Portugal, 2003. ESA SP-544. 2004. P. 77–83.
25. Vidal R.J., Golian T.C. Heat transfer measurements with a catalytic flat plate in dissociated oxygen // AIAA J. 1967. V. 5. № 8. P. 1579–1587.
26. Balat M.J.H., Czerniak M., Badie J.M. Ceramic catalysis evaluation at high temperature using thermal and chemical approaches // J. Spacecraft and Rockets. 1999. V. 36. № 2. P. 273–279.
27. 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.

28. Дорошенко В.М., Мысова В.М., Рулёв Ю.К., Якушин М.И. Измерение энтальпии в высокотемпературных дозвуковых струях азота и воздуха на индукционном плазмотроне // Инж.-физ. ж. 1987. Т. 53. № 3. С. 492–493.
29. Залогин Г.Н., Кнотько В.Б., Лунев В.В., Остапович О.Н., Редичкин С.Б. Измерение энтальпии в высоко-температурном дозвуковом потоке малой плотности // Инж.-физ. ж. 1988. Т. 54. № 1. С. 5–9.
30. Власов В.И., Залогин Г.Н., Кнотько В.Б. Диагностика неравновесного плазменного потока высокочастотного индукционного плазмотрона с применением двойного каталитического зонда // Космонавтика и ракетостроение. Калининград: Изд-во ЦНИИМаш, 2000. Вып. 19. С. 97–106.
31. Быкова Н.Г., Васильевский С.А., Колесников А.Ф. Влияние излучения на пространственное распределение температуры дозвуковых потоков индукционной плазмы // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 1. С. 16–22.
32. Залогин Г.Н., Итин П.Г., Лунев В.В., Перов С.Л. Аномальный теплообмен на каталитической поверхности в потоке диссоциированного азота // Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1988. М.: Наука, 1989. С. 26–33.
33. Баронец П.Н., Колесников А.Ф., Кубарев С.Н., Першин И.С., Труханов А.С., Якушин М.И. Сверхравновесный нагрев поверхности теплозащитной плитки в дозвуковой струе диссоциированного воздуха // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 3. С. 144–150.
34. Андрианова В.Г., Горячковский Ю.Г., Петров В.А., Резник В.Ю., Филин Ю.В. Исследование спектральной излучательной способности боросиликатных покрытий на высокотемпературных теплоизоляционных материалах // Теплофизика высоких температур. 1982. Т. 20. № 5. С. 992–995.
35. Shvedchenko V.V., Zhestkov B.Eu., Fischer W.P.P., Ebeling W.-D. Methodology and results of catalycity and plasma erosion tests on FEI components // SAE Techn. Paper 1994. № 941586.
36. 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.
37. Kolesnikov A.F., Yakushin M.I., Vasil' evskii S.A., Pershin I.S., Gordeev A.N. Catalysis heat effects on quartz surfaces in high-enthalpy subsonic oxygen and carbon dioxide flows // Proc. 3rd Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles / Ed. R.A. Harris. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 1998. ESA SP-426. 1999. P. 537–544.
38. Колесников А.Ф., Якушин М.И. Об определении эффективных вероятностей гетерогенной рекомбинации по тепловым потокам к поверхности, обтекаемой воздухом// Мат. моделирование. 1989. Т. 1. № 3. С. 44–60.
39. Афонина Н.Е., Васильевский С.А., Громов В.Г., Колесников А.Ф., Першин И.С., Сахаров В.И., Якушин М.И. Течение и теплообмен в недорасширенных струях воздуха, истекающих из звукового сопла плазмотрона // Изв. РАН. МЖГ. 2002. № 5. С. 156–168.
40. Черный Г.Г. Течения газа с большой сверхзвуковой скоростью. М.: Физматгиз. 1959. 220 с.
41. Лунев В.В. Гиперзвуковая аэродинамика. М.: Машиностроение, 1975. 327 с.
42. Stewart D.A., Rakich J.V., Lanfranco M.J. Catalytic surface effects experiment on Space Shuttle // Prog. Astronautics and Aeronautics / Ed. T.E. Horton. N.Y.: AIAA, 1982. V. 82. P. 248–272.
43. Kolodziej P., Stewart D.A. Nitrogen recombination on high-temperature reusable surface insulation and the analysis of its effects on surface catalysis // AIAA Paper. 1987. № 87–1637.
44. Суслов О.Н. Асимптотическое интегрирование уравнений многокомпонентного химически неравновесного пограничного слоя // Аэродинамика гиперзвуковых течений при наличии вдува. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 6–39.
45. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Эффект диффузионного разделения химических элементов на каталитической поверхности // Изв. АН СССР. МЖГ. 1988. № 4. С. 115–121.
46. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Асимптотические формулы для исследования тепломассобмена в химически неравновесном пограничном слое на каталитической поверхности // Докл. РАН. 1995. Т. 345. № 4. С. 483–486.
47. Suslov O.N., Tirskiy G.A. The kinetics of the recombination of nitrogen atoms on HRSI in hypersonic thermochemical non-equilibrium flows // 2nd Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles. ESA-ESTEC Noordwijk, The Netherlands, 1994. P. 413–419.
48. Tirskiy G., Vasil' evskiy S., Kovalev V. Elements separation in hypersonic flow over a body due to the multicomponent diffusion, non-equilibrium homogeneous chemical reactions and heteroge-

- neous surface recombination // Shock Waves: Proc. 23rd Intern. Symp. of Shock Waves / Ed. K.Lu. Frank. Fort Worth, Texas, USA, 2001. P. 1018–1024.
49. *Yegorov I.V., Yegorova M.V., Ivanov D.V.* Simulation of non-equilibrium separated flows // AIAA. 1997. № 97–2583.
 50. *Zhestkov B.Eu., Ivanov D.V., Shvedchenko V.V., Yegorov I.V., Fischer W.P.P., Antonenko J.* Calculated and experimental flat and wavy surface temperature distributions // AIAA Paper. 1999. № 99–0733.
 51. *Vasil'evskii S.A., Kolesnikov A.F., Yakushin M.I.* Mathematical models for plasma and gas flows in induction plasmatrons // Mol. Phys. and Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. NATO ASI Ser. C. Dordrecht: Kluwer, 1996. V. 482. P. 495–504.
 52. *Vanden Abeele D., Degrez G.* Efficient model for inductive plasma computations // AIAA J. 2000. V. 38. № 2. P. 234–242.
 53. *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.
 54. *Kolesnikov A.F.* The concept of local simulation for stagnation point heat transfer in hypersonic flows: Applications and validation // AIAA Paper. 2000. № 2000–2515.
 55. *Zoby E.V.* Analysis of STS-2 experimental heating rates and transition data // AIAA Paper. 1982. № 82–0822.
 56. *Stewart D.A., Leiser D.B.* Catalytic surface effect on ceramic coating for an aeroassisted orbital transfer vehicle // Ceramic Eng. Sci. Proc. 1984. V. 5. P. 491–505.
 57. *Kim Y.C., Boudart M.* Recombination of O, N and H atom on silica: Kinetics and mechanism // J. Langmuir. 1991. № 7. P. 2999–3005.
 58. *Gupta R.N.* Reevaluation of flight-derived surface recombination-rate expressions for oxygen and nitrogen // J. Spacecraft and Rockets. 1996. V. 33. № 3. P. 451–454.
 59. *Залогин Г.Н., Лунев В.В.* О каталитических свойствах материалов в неравновесном потоке диссоциированного воздуха // Изв. РАН. МЖГ. 1997. № 5. С. 161–170.
 60. *Воинов Л.П., Залогин Г.Н., Лунев В.В., Тимошенко В.П.* Сравнительный анализ лабораторных и натуральных данных о каталитичности материалов теплозащиты летательных аппаратов “Бор” и “Буран” // Космонавтика и ракетостроение. М.: Изд. ЦНИИмаш, 1994. № 2. С. 51–57.
 61. *Васильевский С.А., Колесников А.Ф., Якушин М.И.* Эффект увеличения теплового потока к титановой поверхности при вдуве кислорода в неравновесный пограничный слой // Изв. АН СССР. МЖГ. 1991. № 4. С. 148–155.
 62. *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.
 63. *Агафонов В.П., Кузнецов М.М.* Моделирование неравновесных тепловых потоков к каталитической поверхности // Учен. зап. ЦАГИ. 1979. Т. 10. № 4. С. 66–78.
 64. *Nasuti F., Barbato M., Bruno C.* Material-dependent catalytic recombination modeling for hypersonic flows // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1996. V. 10. № 1. P. 131–136.
 65. *Daiss A., Frühauf H.H., Messerschmid E.W.* Modeling of catalytic reactions on silica surfaces with consideration of slip effects // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1997. V. 11. № 3. P. 346–352.
 66. *Kurotaki T.* Construction of catalytic model on SiO₂-based surface and application to real trajectory // AIAA Paper. 2000. № 2000–2366.
 67. *Jumper E.J., Seward W.A.* Model for oxygen atom recombination on silicon-dioxide surfaces // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1991. V. 5. № 3. P. 284–291.
 68. *Jumper E.J., Newman M., Seward W.A., Kitchen D.R.* Recombination of nitrogen on silica-based, Thermal-Protection-Tile-Like Surfaces // AIAA Paper. 1993. № 93-0477.
 69. *Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J.* Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces. Universität Stuttgart, Institut für Technische Verbrennung. Preprint № 23. 1994.
 70. *Halpern B., Rosner D.E.* Chemical energy accommodation at catalytic surfaces // Chem. Soc. Farad. Trans. J., 1978. V. 74. P. 1833–1912.
 71. *Willey R.J.* Comparison of kinetic models for atom recombination on high-temperature reusable surface insulation // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1993. V. 7. № 1. P. 55–62.

72. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Влияние образования оксида азота в гетерогенных каталитических реакциях на тепловые потоки к поверхности многоразовых космических аппаратов // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 2004. № 1. С. 31–36.
73. 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.
74. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Моделирование взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью высокотемпературной теплоизоляции // Изв. РАН. МЖГ. 1996. № 5. С. 179–190.
75. Kovalev V.L., Suslov O.N., Tirskey G.A. Phenomenologic theory for heterogeneous recombination of partially dissociated air on high temperature surfaces // Mol. Phys. and Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. NATO ASI Ser. C. Dordrecht: Kluwer, 1996. V. 482. P. 193–203.
76. Scott C. D. Effect of nonequilibrium and wall catalysis on shuttle heat transfer // J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. № 5. P. 489–499.
77. Агафонов В.П., Никольский В.С. Взаимодействие газофазных и поверхностных реакций при течении сильно диссоциированного воздуха в пограничном слое // Учен. зап. ЦАГИ. 1980. Т. 11. № 2. С. 46–53.
78. Воронкин В.Г., Залогин Г.А. О механизме рекомбинации атомарного азота вблизи каталитической поверхности, обтекаемой диссоциированным воздухом // Изв. АН СССР. МЖГ. 1980. № 3. С. 156–158.
79. Stewart D.A., Leiser D.B. Effect of radiant and convective heating on optical and thermochemical properties of reusable surface insulation // AIAA Paper. 1976. № 76–444.
80. Sarma G.R.S. Physico-chemical modeling in hypersonic flow simulation // Progr. in Aerospace Sciences. 2000. V. 36. P. 281–349.
81. Greaves J.C., Linnett J.W. Recombination of atoms at surfaces. P. 6. Recombination of oxygen atoms on silica from 20 C to 600 C // Trans. Faraday. Soc. 1978. V. 55. P. 623–634.
82. Bruno C., Guarino L. Re-entry problems // Nonequilibrium processes in ionized gases / Eds. M. Capitelli and J.M. Beardsley. NATO ASI Series B, ESTEC, ESA–SP–367, 1994. P. 413–429.
83. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Особенности моделирования теплообмена с каталитическими поверхностями при входе тел в атмосферу Земли // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 1. Математика, механика. 1998. № 5. С. 64–67.
84. Copeland R.A., Pallix J.B., Stewart D.A. Surface-catalysed NO from recombination of N and O atoms // J. Thermophys. and Heat Transfer. 1998. V. 12. № 4. P. 496–505.
85. Воронкин В.Г. Неравновесный вязкий ударный слой на притупленных конусах // Изв. АН СССР. МЖГ. 1979. № 6. С. 15–20.
86. Candler G., MacCormack R.W. The computation of hypersonic ionized flows in chemical and thermal nonequilibrium // AIAA Paper. 1989. № 89-0312.
87. Gorelov V.A., Gladyshev M.K., Kireev A.Yu. et al. Ionization near hypersonic vehicles: The experience of numerical, laboratory and flight investigations // AIAA Paper. 1995. № 95–1940.
88. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Многокомпонентный неравновесный вязкий ударный слой на каталитической поверхности // Гиперзвуковые течения при обтекании тел и в следах. М.: Изд-во МГУ, 1983. С. 53–62.
89. Melin G.A., Madix R.J. Energy accommodation during oxygen atom recombination on metal surfaces // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. № 1. P. 198–211.
90. Rosner D.E., Feng H.H. Energy transfer effects of exited molecule production by surface-catalyzed atom recombination // Chem. Soc. Faraday Trans. Journal. 1974. V. 70. P. 884–906.
91. 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.: МФТИ, 1985. С. 29–33.
92. Daiss A., Frühauf H. H., Messerschmid E.W. Chemical reactions and thermal non-equilibrium on silica surface // Mol. Phys. and Hypersonic Flows / Ed. M. Capitelli. NATO ASI Ser. C. Dordrecht: Kluwer. 1996. V. C. 482. P. 203–218.
93. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. Eley–Rideal and Lengmuir–Hinshelwood oxygen atom recombination reaction on silica: Energy transfer and recombination coefficient calculation // 1st Electronic Conf. on Vibrational Kinetics in Non-equilibrium Flows, Bari, Italy, 1997.

94. *Barbato M., Bellucci V., Bruno C.* Effects of thermal non-equilibrium on catalytic boundary conditions for application to air inlets // *System Analys. Modeling Simulation*. 1999. V. 34. № 3. P. 435–483.
95. *Scott C.D.* Wall catalytic recombination and boundary conditions in nonequilibrium hypersonic flows with applications // *Advances in hypersonics. Modeling hypersonic flows* / Eds. J.J. Bertin et al. Boston: Birkhauser, 1992. V. 2. P. 176–250.
96. *Carleton K.L., Marinelli W.J.* Spacecraft thermal energy accomodation from atomic recombination // *J. Thermophys. and Heat Transfer*. 1992. V. 6. № 4. P. 650–655.
97. *Halpern B., Rosner D.E.* Incomplete energy accomodation in surface-catalyzed reactions // *Amer. Geophys. Union*. 1982. V. 26. P. 167–171.
98. *Kustova E., Nagnibeda E., Armenise I., Capitelli M.* Nonequilibrium kinetics and heat transfer in O_2/O mixtures near catalytic surfaces // *J. Thermophys. and Heat Transfer*. 2002. V. 16. № 2. P. 238–244.
99. *Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.* Eley – Rideal and Langmuir – Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica // *J. Thermophys. and Heat Transfer*. 1999. V. 13. № 2. P. 195–203.
100. *Balat-Pichelin M.J.H., Kovalev V.L., Kolesnikov A.F., Krupnov A.A.* An analysis and predicting the efficiency of atomic oxygen recombination and chemical energy accommodation on heated silica surfaces // *Rarefied Gas Dynamics: Proc. 24th Simp. Bary, Italy, 2004*. 6 p.
101. *Gubta R.N., Scott C.D., Moss J.N.* Surface-slip equations for low Reynolds number multicomponent air flow // *AIAA Paper*. 1984. № 84–1732.
102. *Кирютин Б.А., Турский Г.А.* Граничные условия скольжения на каталитической поверхности в многокомпонентном потоке газа // *Изв. РАН. МЖГ*. 1996. № 1. С. 159–168.
103. *Анфимов Н.А.* О некоторых эффектах, связанных с многокомпонентным характером газовых смесей // *Изв. АН СССР. Механика и машиностроение*. 1963. № 5. С. 117–123.
104. *Турский Г.А.* Определение эффективных коэффициентов диффузии в ламинарном многокомпонентном пограничном слое // *Докл. АН СССР*. 1964. Т. 155. № 6. С. 1278–1281.
105. *Громов В.Г.* Химически неравновесный ламинарный пограничный слой в диссоциированном воздухе // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1966. № 2. С. 3–9.
106. *Воронкин В.Г., Гераскина Л.К.* Неравновесный ламинарный пограничный слой диссоциирующего воздуха на осесимметричных телах // *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1969. № 3. С. 144–150.
107. *Ковалев В.Л.* Моделирование процессов диффузии при описании химически неравновесных течений у каталитических поверхностей // *Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика*. 1995. № 1. С. 86–89.
108. *Micheltree R.A., Gnoffo P.A.* Wake flow about the Mars Pathfinder entry vehicle // *J. Spacecraft and Rockets*. 1995. V. 32. № 5. P. 771–776.
109. *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.
110. *Афонина Н.Е., Громов В.Г., Ковалев В.Л.* Моделирование каталитических свойств покрытий высокотемпературных теплозащитных материалов в диссоциированной смеси углекислого газа и азота // *Изв. РАН. МЖГ*. 2000. № 1. С. 106–116.
111. *Афонина Н. Е., Громов В.Г., Ковалев В.Л.* Модель гетерогенной рекомбинации на теплозащитных покрытиях космических аппаратов, входящих в атмосферу Марса, с учетом конечной скорости адсорбции атомов кислорода // *Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика*. 2001. № 3. С. 40–45.
112. *Afonina N.E., Gromov V.G., Kovalev V.L.* Catalysis modeling for thermal protection systems of vehicles entering into martian atmosphere // *AIAA Paper*. 2001. № 01-2832.
113. *Афонина Н.Е., Громов В.Г., Ковалев В.Л.* Исследование влияния различных механизмов гетерогенной рекомбинации на тепловые потоки к каталитической поверхности в диссоциированном углекислом газе // *Изв. РАН. МЖГ*. 2002. № 1. С. 132–140.
114. *Afonina N.E., Gromov V.G., Kovalev V.L.* Effect of different heterogeneous recombination mechanisms on heat fluxes to catalytic surfaces in carbon dioxide // *Proc. 4th Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles*. Capua, Italy, 2001. Noordwijk, The Netherlands. ESA Publ. Division, ESTEC, ESA SP-487. 2002. P. 131–136.

115. *Афони́на Н.Е., Гро́мов В.Г., Ковале́в В.Л.* Об использовании низкокаталитических покрытий на подветренной поверхности входящего в атмосферу Марса спускаемого аппарата // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 2003. № 6. С. 18–22.
116. *Кра́вецкий Г.А., Кузнецо́в А.В., Костико́в 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 Межд. авиационно-космической конф. “Человек–Земля–Космос”. 1992. Т. 5. Материалы и технология производства авиационно-космической техники. М.: Изд.-е. Инж. акад., 1995. С. 249–254.
117. *Sepka S., Copeland R., Chen Y-K., Marshall J.* Experimental investigation of surface reactions in carbon monoxide and oxygen mixtures // J. Thermophys. and Heat Transfer. 2000. V. 14. № 1. P. 45–52.
118. *Ковале́в В.Л.* Феноменологические модели каталитических свойств теплозащитных покрытий космических аппаратов, входящих в атмосферу Марса // Тр. 14-й сессии Междунар. школы по моделям механики сплошной среды. М.: МФТИ, 1998. С. 83–91.
119. *Ковале́в В.Л.* Моделирование каталитических свойств теплозащитных покрытий при входе в атмосферу Марса // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 1999. № 1. С. 37–43.
120. *Gordiets V.F., Ferreira C.M.* Self-consistent modelling of volume and surface processes in air plasma // AIAA J. 1998. V. 36. № 9. P. 1643–1651.

Москва

Поступила в редакцию
10.IV.2003