

## **ПРОБЛЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ ПРИ ВХОДЕ В АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ И МАРСА**

При входе тел в атмосферы Земли и Марса тепловые потоки, полученные при различных предположениях о каталитических свойствах поверхности, могут отличаться в несколько раз. В работе анализируются модели описания каталитических свойств теплозащитных покрытий современных космических аппаратов. Основное внимание уделяется моделям, построенным на основе детального учета процесса протекания гетерогенных каталитических реакций.

### **Введение**

Неравновесные процессы в газовой фазе и на поверхности оказывают большое влияние на тепловые потоки к телу и его температуру. При этом если отличие в тепловых потоках для различных моделей гомогенных химических реакций достигает 25 %, то тепловые потоки, полученные при различных предположениях о каталитических свойствах поверхности, отличаются значительно больше. Теоретически величина теплового потока к лобовой поверхности аппарата может быть снижена за счет использования некаталитического покрытия в несколько раз на значительной части траектории спуска, включая область максимальных тепловых нагрузок. Несмотря на то, что о существенном влиянии гетерогенной рекомбинации на теплообмен при гиперзвуковых скоростях полета стало известно еще в 50-е годы [1], она все еще остается недостаточно изученной как теоретически, так и экспериментально. Необходимы разумные модели описания гетерогенных каталитических процессов, чтобы достаточно точно предсказать теплообмен с поверхностью спускаемых космических аппаратов. Эффекты каталитической рекомбинации при гиперзвуковом обтекании обычно учитываются с помощью введения коэффициентов рекомбинации  $\gamma_i$  ( $0 \leq \gamma_i \leq 1$ ), которые показывают для каждого сорта частиц долю частиц рекомбинирующих на поверхности из тех, которые на нее попадают. Современные модели гетерогенного катализа учитывают также эффект частичной аккомодации химической энергии молекул, сформированных в результате рекомбинации. С этой целью вводятся коэффициенты аккомодации  $\beta_i$ , показывающие количество энергии, переданное поверхности после рекомбинации. Энергия, передаваемая поверхности, зависит от произведения коэффициентов каталитической рекомбинации  $\gamma_i$  и аккомодации химической энергии  $\beta_i$ . Суммарный коэффициент передачи энергии каталитической рекомбинации  $\gamma_i' = \gamma_i \beta_i$ . Отметим, что в диффузионно-кинетических экспериментах определяется  $\gamma_i$ , а в газодинамических -  $\gamma_i'$ .

Большой объем экспериментальных и теоретических исследований по высокотемпературному катализу в диссоциированном воздухе был выполнен при разработке системы теплозащиты воздушно - космических самолетов "Space Shuttle" и "Буран" [2 - 4]. Первоначально гетерогенная рекомбинация в теоретических моделях описывалась реакциями первого порядка с постоянными коэффициентами каталитической активности. В дальнейшем предлагались аррениусовские температурные зависимости для коэффициентов рекомбинации атомов кислорода и азота на поверхности высокотемпературной

теплозащиты многоразовых аппаратов [5,6]. Позднее были разработаны более точные модели, основанные на детальном учете механизма гетерогенных каталитических реакций [4]. Эти модели позволили при соответствующем подборе параметров удовлетворительно описать аэродинамический нагрев наветренной поверхности многоразовых аппаратов вдоль всей траектории спуска [7].

Значительно меньше работ, посвященных изучению гетерогенного катализа при высоких температурах в диссоциированном углекислом газе, который является основным компонентом атмосфер Марса и Венеры. Экспериментальные результаты приведены в работах [8 - 9]. Отметим работу [8], в которой даны измерения величин теплового потока к каталитической поверхности и ее равновесной температуры в диссоциированном углекислом газе для трех видов современных теплозащитных материалов, определены величины эффективных коэффициентов гетерогенной каталитической рекомбинации атомов кислорода и молекул окиси углерода. В работах [10 - 12] рассматривались предельные случаи идеально каталитической (максимальная скорость гетерогенной рекомбинации компонент диссоциированного углекислого газа) и некаталитической поверхностей. Модели, основанные на детальном рассмотрении механизма протекания гетерогенных каталитических реакций, разработаны в [13 - 15].

В настоящей работе анализируются современные модели описания каталитических свойств теплозащитных покрытий космических аппаратов при входе в атмосферы Земли и Марса, построенные на основе детального учета процесса протекания гетерогенных каталитических реакций на поверхности теплозащитных покрытий.

## 1. Моделирование гетерогенных каталитических процессов.

Термины “катализ” и “катализатор” впервые ввел в 1836 г. Берцелиус. Современные определения по существу не отличаются от данных Освальдом (1884 – 1901). Катализатор - это такое вещество, которое, не изменяясь и не входя в конечный продукт химической реакции, изменяет ее скорость. Термин “катализ” используется для описания действия катализаторов. При гомогенном катализе реакция происходит в объеме, а при гетерогенном - на поверхности.

В задачах гиперзвуковой аэродинамики и теплообмена катализатором является поверхность обтекаемого тела. При математической постановке задачи учет каталитических свойств поверхности приводит к появлению в граничных условиях на поверхности дополнительных источников членов – скоростей образования компонентов за счет гетерогенных каталитических реакций  $R_i$ . Например, при обтекании тела многокомпонентной смесью газов граничные условия для диффузионных потоков  $J_i$  на не разрушаемой каталитической поверхности имеют вид  $J_i = R_i$ . При входе в атмосферы Земли, Марса и Венеры на поверхности космических аппаратов имеет место каталитическая рекомбинация частиц, в процессе которой формируются молекулы кислорода, азота, окиси азота, окиси углерода, двуокиси углерода и другие частицы. В современных моделях детально рассматривается процесс протекания гетерогенных каталитических реакций. Учитываются адсорбция частиц на поверхности, химические реакции на ней и десорбция продуктов реакций. Рассматривается два механизма рекомбинации: ударный и ассоциативный. В первом случае в молекулу рекомбинируют адсорбированная частица и частица из

газовой фазы (механизм Или – Райдила), а во втором рекомбинируют две адсорбированные частицы (механизм Ленгмюра – Хиншельвуда). На больших высотах, где важно влияние малой плотности, в силу температурных скачков на поверхности возвращаемых аппаратов энергетически возможны реакции диссоциативной адсорбции и реакции диссоциации адсорбированных молекул. Каждый из этих шагов описывается потоком вовлеченных частиц - числом частиц на единицу площади в единицу времени. В соответствии с теорией идеального адсорбированного слоя Ленгмюра на основе закона действующих поверхностей эти потоки могут быть получены как функции условий у поверхности (температуры  $T$ , давления  $p$  и концентраций компонентов  $x_i$ ) и степеней заполнения поверхности  $\theta_i$  адсорбированными компонентами (долей мест занятыми адсорбированными атомами сорта  $i$ ). Предполагая условия стационарности, баланс массы на границе газ – поверхность может быть записан в терминах атомных и молекулярных потоков прибывающих на поверхность и покидающих ее. Этот баланс дает неизвестные величины заполнения поверхности, с помощью которых и вычисляются коэффициенты рекомбинации как функции условий у поверхности.

## 2. Описание каталитических свойств поверхности при входе в атмосферу Земли.

### 2.1. Выражения для скоростей образования компонент в результате гетерогенных каталитических реакций в диссоциированном воздухе.

В [16, 17] получены структурные формулы для скоростей рекомбинации атомов кислорода  $R_O$  и азота  $R_N$  на поверхности

$$R_O = -m_O p \frac{2(k_1 k_3 + k_3 k_5 K_3 \theta) \theta + 2k_1 k_5 K_3 \theta_O \theta}{(k_3 + 2k_5 K_3 \theta_O) / p K_3 + (k_1 + 2k_5 K_3 \theta) x_O} \left( x_O^2 - \frac{K_{p_1}}{p} x_{O_2} \right) \quad (1.1)$$

$$R_N = -m_N p \frac{2(k_2 k_4 + k_4 k_6 K_4 \theta) \theta + 2k_2 k_5 K_4 \theta_N \theta}{(k_4 + 2k_6 K_4 \theta_N) / p K_4 + (k_2 + 2k_6 K_4 \theta) x_N} \left( x_N^2 - \frac{K_{p_2}}{p} x_{N_2} \right) \quad (1.2)$$

Здесь  $k_i, K_i, K_{p_1}, K_{p_2}$  - константы скоростей и константы равновесия элементарных стадий, константы равновесия гомогенных реакций диссоциации – рекомбинации кислорода и азота,  $m_i$  - молекулярные веса компонентов,  $\theta$  - доля свободной поверхности. На поверхности учитывались все перечисленные выше элементарные стадии гетерогенной рекомбинации атомов. Реакции с участием окиси азота считались замороженными. Полностью механизм гетерогенных каталитических реакций приведен в [16, 17]. Там же даны выражения для степеней заполнения поверхности адсорбированными частицами и для доли свободной поверхности. Согласно теории абсолютных скоростей реакций константы скоростей элементарных стадий  $k_j$  и их константы равновесия  $K_i$  - могут быть представлены в виде аррениусовских зависимостей от температуры

$$k_j(T) = a_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad K_j(T) = b_j \exp\left(\frac{Q_j}{RT}\right).$$

## 2.2. О механизме гетерогенной рекомбинации

Корректный подбор параметров модели (предэкспоненциальных множителей  $a_j$  и  $b_j$ , энергий активации  $E_j$  и теплот реакций  $Q_j$ ) может быть осуществлен при достаточно точном знании механизма гетерогенной рекомбинации. Имеющиеся экспериментальные данные, не позволяют предсказать, какой из двух механизмов преобладает: ударный или ассоциативный. Из (1.1) – (1.2) следует, что при больших температурах, где преобладают процессы десорбции, или малых парциальных давлениях ( $K_3 p x_o \ll 1$ ,  $K_4 p x_N \ll 1$ ) оба механизма приводят к первому порядку зависимости коэффициента рекомбинации от концентрации атомов. При малых температурах, когда преобладают процессы адсорбции, или больших парциальных давлениях ( $K_3 p x_o \gg 1$ ,  $K_4 p x_N \gg 1$ ) механизм Или - Райдила приводит к нулевому порядку зависимости коэффициента рекомбинации от концентрации атомов, а механизм Ленгмюра – Хиншельвуда к обратно пропорциональной зависимости. В работе [18] предпринята попытка объяснить свои экспериментальные данные, полученные при малых парциальных давлениях, за счет реакции Ленгмюра – Хиншельвуда. С другой стороны, в целом ряде диффузионно-кинетических и газодинамических экспериментов не обнаружено обратно пропорциональной зависимости коэффициентов рекомбинации от концентраций [2, 19]. В условиях, когда характерная числовая концентрация атомов  $N_a \geq 10^{14} - 10^{15}$ , протекание гетерогенной рекомбинации по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда возможно лишь при значениях коэффициента гетерогенной рекомбинации порядка единицы [20]. Однако, первый кинетический порядок реакции гетерогенной рекомбинации отмечается в большом количестве работ и при значениях коэффициента рекомбинации порядка  $10^{-6} - 10^{-2}$  [2]. Поэтому процесс, видимо, происходит по механизму Или – Райдила. Незначительный вклад в рекомбинацию механизма Ленгмюра – Хиншельвуда подтверждается также оценками, проведенными в [21]. В связи с этим, при анализе диффузионно – кинетических и газодинамических экспериментов, за исключением исследований при ультра малых концентрациях атомов, как правило, ограничиваются рассмотрением механизма Или – Райдила. На наш взгляд, для проверки преобладания одного механизма над другим и анализа процесса перехода от одного механизма к другому необходимо большее количество данных в температурном диапазоне 300÷1500 К при различных парциальных давлениях.

Отметим, что сильной адсорбции (хемосорбции) при малых температурах предшествует слабая физическая адсорбция за счет Ван дер Вальсовских сил. При входе тел в атмосферу температуры поверхности столь высоки, что физическая адсорбция протекает много быстрее, чем хемосорбция и ею обычно пренебрегают. Учет двух типов адсорбции, позволяет объяснить немонотонную зависимость вероятности рекомбинации атомов кислорода и азота на кварце с минимумом в области низких температур [2, 19, 22]. Действительно, повышение рекомбинационной способности каталитической активности при низких температурах поверхности  $T \leq 300$  К связано с рекомбинацией на физадсорбиро-

ванных атомах, а при высоких температурах поверхности  $T \geq 500$  К - на хемосорбированных [2]. Наблюдаемое при  $T = 300 \div 400$  К снижение каталитической активности разделяет температурные области, в которых рекомбинация происходит с участием хемосорбированных и физадсорбированных атомов.

### 2.3. Анализ моделей, построенных на основе теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра.

Модели, построенные с помощью теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра, следуют из (1.1) – (1.2) при тех или иных предположениях о механизме гетерогенной рекомбинации и величинах констант скоростей элементарных стадий.

Предположим, что преобладает механизм рекомбинации Или - Райдила при быстрой адсорбции - десорбции атомов и медленной молекул. Тогда с помощью экспериментальных данных [5] можно определить неизвестные константы скоростей элементарных стадий для поверхности силицированного теплозащитного покрытия. Выражения  $R_O, R_N$  в этом случае будут [16,17]

$$R_O = -\rho \frac{m_O}{m} \frac{k_{wO} p K_3}{1 + p K_3 (x_O + x_N)} \left( x_O^2 - \frac{K_{p_1}}{p} x_{N_2} \right), \quad R_N = -\rho \frac{m_N}{m} \frac{k_{wN} p K_4}{1 + p K_4 (x_O + x_N)} \left( x_N^2 - \frac{K_{p_2}}{p} x_{N_2} \right)$$

$$K_3 = K_4 = 0.2236 \sqrt{T} \exp \left( 46 \left( \frac{492}{T} - 0.311 \right) \right), \quad k_{wi} = \sqrt{RT / 2\pi m_i} \gamma_i, \quad \gamma_i = a_i \exp \left( -\frac{E_i}{RT} \right) \quad (1.3)$$

Здесь  $\rho, m$  - плотность и молекулярный вес смеси.

Для такой модели эффективные коэффициенты рекомбинации  $\gamma_i^{eff}$ , определяемые с помощью соотношений  $k_{wi}^{eff} = \sqrt{RT / 2\pi m_i} \gamma_i^{eff}$ ,  $R_i = -\rho k_{wi}^{eff} c_i$ , являются немонотонными функциями от температуры. В диапазоне  $1000 \text{ K} \leq T \leq 1700 \text{ K}$  имеется ярко выраженный максимум, величина и положение которого зависит от давления и состава газа у поверхности [16,17]. Этот факт подтверждается и экспериментальными данными [23]. Он имеет большое значение для проектирования перспективных многоцветных аппаратов, входящих в атмосферу с большими скоростями. Такое поведение  $\gamma_i^{eff}$  связано с тем, что при низких температурах поверхность полностью покрыта адсорбированными компонентами, однако скорость рекомбинации за счет реакции Или - Райдила мала. При увеличении температуры скорость рекомбинации растет, а с ней растет и коэффициент каталитической активности. При достаточно высоких температурах преобладают процессы десорбции, степень заполнения поверхности уменьшается, и результирующая величина скорости гетерогенной рекомбинации атомов также уменьшаются. В рамках модели (1.3) имеет место и наблюдавшийся в экспериментах [3] факт обратной пропорциональной зависимости эффективного коэффициента каталитической активности  $k_{wN}^{eff}$  от полного давления в интересном для практики диапазонах изменения давления и температуры у поверхности. Он обусловлен тем, что величина  $k_{wN}^{eff}$  существенно зависит от уровня диссоциации у поверхности, который меняется при изменении давления [7].

Для бинарной смеси атомов и молекул в работе [24] предложена модель, основанная на механизме рекомбинации Или – Райдила, а в [25] предложены две модели, основанные на механизме Или - Райдила и одна модель, основанная на механизме Ленгмюра – Хиншельвуда. Для многокомпонентных смесей в [26 – 28] учитываются оба механизма рекомбинации. Константы скоростей элементарных стадий и их константы равновесия, которые используются в моделях, получены на основе экспериментальных данных по коэффициентам рекомбинации и анализа структуры поверхности. Отметим, что определение констант скоростей элементарных стадий представляет собой сложную задачу. Она не решена до сих пор, как в теоретическом, так и экспериментальном плане. Например, в [25] величины констант равновесия одних и тех же процессов адсорбции – десорбции существенно различаются в зависимости от того, в какой из двух предложенных моделях используются. Это можно объяснить тем, что их аппроксимации, так же как и аппроксимации других констант скоростей элементарных стадий получены подгонкой соответствующих формул к экспериментальным данным методом наименьших квадратов. При многопараметрической зависимости такой подход неоднозначен.

Расчеты [7] показали, что немонотонная зависимость коэффициентов рекомбинации от температуры имеет место как для моделей рекомбинации на основе механизма Или – Райдила, так и для моделей на основе механизма рекомбинации Ленгмюра – Хиншельвуда. Установлено, что модель (1.3) дает результаты, количественно и качественно хорошо согласующиеся с данными лабораторных и летных экспериментов [3,29]. В условиях лабораторных экспериментов [3] она предсказывает величины тепловых потоков, близкие к их значениям на некаталитической поверхности. Наблюдаемый в температурной зависимости максимум лишь на 30% превышает соответствующее значение теплового потока для некаталитической поверхности. Модель работы [24] в этих условиях занижает тепловой поток, а модель работы [26] завышает. Аналогичные тенденции сохраняются и при сравнении с летными экспериментальными данными. Отметим, что в модели работы [27] не только учитывались оба механизма рекомбинации, но и образование монооксида азота в процессе рекомбинации, а также адсорбция воды. При предлагаемом наборе параметров рекомбинация атомов кислорода является процессом первого порядка, а рекомбинация атомов азота идет с помощью механизма Или – Райдила для  $T \leq 1100 \text{ K}$  и с помощью механизма Ленгмюра – Хиншельвуда при более высоких температурах. Заметим, что указанная модель не дает снижения коэффициента рекомбинации при высоких температурах. В связи с этим, требуется корректировка энергии десорбции кислорода до величины, равной примерно половине энергии связи  $\text{Si-O}$  (250 Кдж/моль). В работе [28] учитывается скольжение на поверхности при полете в верхних слоях атмосферы и эффект частичной аккомодации химической энергии. Однако, сравнение с данными, полученными на Space Shuttle, показало плохое совпадение рассчитанных тепловых потоков в условиях, когда скольжение существенно.

#### 2.4 Влияние энергетической неоднородности поверхности

Опыт показывает, что имеют место отклонения от свойств идеального адсорбированного слоя. В таких случаях принято говорить о реальных адсорбированных слоях [30]. Присущие им закономерности объясняются эффектом взаимного влияния адсорбированных частиц и энергетической неоднородностью поверхности. Для энергетически неодно-

родной поверхности при переходе от одного активного центра поверхности к другому изменяются теплоты и энергии активации:  $Q_i(s) = Q_i(0) + \varphi(s)$ ,  $E_j(s) = E_j(0) + b\varphi(s)$ .

Например, в случае равномерно неоднородной поверхности  $\frac{\varphi(s)}{RT} = -fs$ , а для экспоненциально неоднородной поверхности  $\varphi(s) = \ln(1 + ms)^{-nRT}$ . Учет энергетической неоднородности поверхности приводит к необходимости интегрирования вкладов медленных (лимитирующих) стадий в выражениях для скоростей образования компонент в результате гетерогенных каталитических реакций  $R_i$ . В работе [31] проведено сравнение рассчитанных тепловых потоков с измеренными во время полетов космического аппарата "Space Shuttle". Установлено, что результаты для равномерно неоднородной поверхности ( $f=5$ ) совпадают с результатами для экспоненциально неоднородной поверхности при  $f=5$ ,  $n=10, b=1$ ,  $m = \frac{f}{n}$  и являются заниженными по сравнению с экспериментальными данными. Показано также, что величины тепловых потоков существенно зависят от параметров  $b$  и  $f$ . Уменьшение  $b$  до 0.5 при сохранении значений остальных параметров приводит к завышению теплового потока, а увеличение параметра неоднородности  $f$  - к резкому падению теплового потока.

### 2.5. Частичная аккомодация химической энергии.

Неполная передача химической энергии в процессе гетерогенной рекомбинации связана с образованием на поверхности молекул с возбужденными электронными, колебательными и вращательными степенями свободы [32]. Для поверхностей теплозащитных покрытий сравнения калориметрических измерений  $\gamma'$  в электродуговых установках и измерений коэффициента рекомбинации  $\gamma$  показывают небольшую величину коэффициента аккомодации химической энергии ( $\beta = 0,1 \div 0,2$ ) [33]. Вместе с тем, аналогичные сравнения, проведенные в [34] дают  $\beta \approx 1$ . В [2] показано, что на траектории входа планирующего аппарата в атмосферу Земли возбужденные частицы оказывают влияние на тепловой поток к поверхности с высокими каталитическими свойствами, а для низкокаталитических покрытий их влияние не столь существенно. В настоящее время имеется немного теоретических моделей, в которых этот эффект учитывается [28,35-37]. Как отмечается в [36] механизм выделения энергии все еще не ясен, однако величины  $\beta$ , найденные при высоких температурах, могут привести к заключению, что здесь важную роль играет механизм рекомбинации Или – Райдила и что интересной является высказанная идея о предвестнике рекомбинации [37].

### 3. Моделирование каталитических свойств теплозащитных покрытий при входе в атмосферу Марса.

Все поставленные выше проблемы, связанные с описанием каталитических свойств поверхности, при входе в атмосферы других планет становятся еще более актуальными.

Атмосфера Марса состоит главным образом из углекислого газа (97%), азота (3%) и аргона (1%). В работах [13, 14] на основе теории идеального адсорбированного слоя Ленгмюра получены граничные условия на каталитической поверхности, обтекаемой дис-

социированной смесью углекислого газа и азота. Детально рассмотрен процесс протекания гетерогенных каталитических реакций, включающий ударный и ассоциативный механизмы рекомбинации. Из структуры полученных выражений для скоростей рекомбинации атомов кислорода и азота в атмосфере Марса следует, что в них могут быть использованы константы скоростей элементарных стадий, найденные экспериментально в диссоциированном воздухе. Показано, что наилучшими для теплозащиты являются поверхности, которые способствуют быстрой адсорбции атомов углерода и молекул моноокси углерода. В работе [15] для моделирования каталитических свойств поверхности теплозащитных материалов при входе в атмосферу Марса используется методология, разработанная в [13, 14, 16]. Построена модель гетерогенного катализа диссоциированной смеси углекислого газа и азота на поверхности высокотемпературных теплозащитных материалов, учитывающая неравновесные реакции адсорбции-десорбции атомов кислорода и моноокси углерода, их рекомбинацию в реакциях Или - Райдила. Из сопоставления рассчитанных величин тепловых потоков и измеренных в [8] выбраны параметры модели катализа на трех покрытиях современных теплозащитных материалов. Для условий входа в атмосферу Марса космического аппарата Mars minirobe проведено исследование эффективности их использования.

Остановимся более подробно на результатах работы [15]. При разумных скоростях входа в атмосферу Марса концентрации атомов азота и углерода у поверхности очень малы. Поэтому предполагалось, что в процессе гетерогенной рекомбинации участвуют атомы кислорода и молекулы моноокси углерода в соответствии с механизмом Или – Райдила. В этом случае массовые скорости рекомбинации атомов кислорода и молекул окиси углерода можно записать в виде [15]

$$R_o = -\rho(k_o^{(1)}c_o + k_o^{(3)}c_{co} + k_o^{(4)}c_o), \quad R_{co} = -\rho(k_{co}^{(3)}c_{co} + k_{co}^{(4)}c_o)$$

Где  $c_i$  - массовые концентрации компонентов, а  $k_i^{(j)}$  - коэффициенты каталитической активности атомов кислорода и молекул окиси углерода в соответствующих реакциях Или – Райдила с учетом заполнения активных центров адсорбированными частицами. Для описания каталитических свойств поверхности в рамках предложенной модели катализа необходимо указать температурные зависимости величин констант скоростей элементарных стадий и констант равновесия реакций адсорбции – десорбции, которые входят в эти выражения. Рассматривалось три вида силицированных покрытий, для которых на высокочастотном плазмотроне получены данные о тепловых потоках для трех режимов дозвукового обтекания модели [8]. Экспериментальные данные не позволяют однозначно определить все параметры модели гетерогенного катализа. Их величины варьировались при выполнении условия, что среднеквадратичное отклонение рассчитанных тепловых потоков от экспериментально измеренных не превышает 5 %. Расчеты показали, что в области  $T \leq 1500$  К имеется значительный разброс рассчитанных значений  $\gamma_o^{eff}$  и  $\gamma_{co}^{eff}$  в зависимости от набора полученных наборов параметров модели. Вероятно, могут быть рекомендованы те значения параметров, при которых наблюдается согласие с аппроксимацией эффективных коэффициентов рекомбинации [38]. Обнаружено что, влияние вариации параметров модели на величины максимальных тепловых потоков к поверхности Mars minirobene превышает нескольких процентов. Этот факт объясняется прежде всего тем, что условия экспериментов, на основе которых были выбраны эти параметры, моделируют

условия близкие к натурным, при которых достигаются максимальные тепловые нагрузки. Полученные результаты показали возможность использования исследованных теплозащитных покрытий в системе теплозащиты Marsmini probe В частности, установлено, что использование плиточной теплозащиты космического аппарата "Буран" приводит к снижению максимального теплового потока в 2,5 раза и уменьшению максимальной температуры поверхности с 2170 до 1695 К.

### Заключение

Представленный здесь короткий обзор имеет цель привлечь внимание к проблемам моделирования каталитических свойств поверхности теплозащитных покрытий космических аппаратов. Ясно, что имеющиеся в настоящее время модели еще далеки от совершенства, однако они могут быть уточнены за счет привлечения новых экспериментальных данных.

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goulard R On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer. Jet Prop V.28, N 11. P. 737-745.
2. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. М., Энергоатомиздат, 1994, 399 с.
3. Баронец П.Н., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. и др. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля "Буран" на индукционных плазматронах Гагаринские научные чтения по авиации и космонавтике 1990,1991. М.: Наука.1991. С. 41--52.
4. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы при входе в атмосферу. М., Механико – математический факультет МГУ, 1999, 128 с.
5. Scott C.D. Catalytic Recombination of Nitrogen and Oxygen on High temperature. AIAA Pa 1477
6. Zobu E.V. Analysis of STS-2 experimental heating rates and transition data. AIAA Paper, 82-
7. 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, N 6. С.133-44.
8. 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, N 6. С.144-157.
9. Serpka S., Chen Y-K., Marsh A Experimental Investigation of Surface Reactions in Carbon Monoxide and Oxygen Mixtures. J. Thermophysics and Heat Transfer. V. 14. N 1. 2000. P. 45-52
10. Chen Y.-K., Henline W.D., Stewart D.A., Candler G. A Navier-Stokes solution with surface catalysis for Martian atmospheric entry. J. Spacecrafts 1993 RV. 30. N 1. P. 32-42.
11. Mitchell R.A., Gnoffo P. Wake flow about the Mars Pathfinder entry vehicle. J. Space and Rockets. 1995. V.32. N 5. P. 771--776.
12. Gupta R.N., Lee K.P., Scott C A Drotermal study of Mars Pathfinder Aeroshell. J. Space and Rockets. 1996. V.33. N 1. P.61--69.
13. 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.
14. Ковалев В.Л. Моделирование каталитических свойств теплозащитных покрытий при входе в атмосферу Марса. Вестн. Моск. ун-та. Сер. 1. Математика. Механика. 1999, N 1. С. 37-43.

15. Афолина Н.Е., Громов В.Г., Ковалев В.Л. Моделирование каталитических свойств покрытий высокотемпературных теплозащитных материалов в диссоциированной смеси углекислого газа и азота. Известия РАН. МЖГ. 2000. N 1.
16. 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.: МГУ. 1987. С. 58-69.
17. Ковалев В.Л., Суслов О.Н. Моделирование взаимодействия частично ионизованного воздуха с каталитической поверхностью высокотемпературной теплоизоляции Изв. РАН. МЖГ. N 5. 1996. С.179-190.
18. Залогин Г.Н., Лунев В.В. О каталитических свойствах материалов в неравновесном потоке диссоциированного воздуха. Изв. РАН. МЖГ. 1997. N 5. С. 161-170.
19. Kim Y.C., Boudart M. Recombination of O, N and H Atom on Silica: Kinetics and Mechanism. J. Langmuir. 1991. N 7. P. 2999-3005.
20. Hardy W.A., Linnett J. Mechanism of Atom Recombination on Surface. Proceedings of the 11th Int. Symp. on Combustion, Berkeley, Calif. 1966. P.167-179
21. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука. 1980. 310 с.
22. Gordiets B.F., Ferreira C. Self-Consistent Modelling of Volume and Surface Processes in Air Plasma. AIAA Paper 97-2504.
23. Kolodziej P., Stewart D. Nitrogen Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation and Analysis of Its Effect on Surface Catalysis. AIAA Paper 87-1637.
24. Jumper E.J., Seward W.A. Model for Oxygen Atom Recombination on Silicon Dioxide Surfaces. J. Thermophysics and Heat Transfer. 1991. V. 5. N 3. P.284--291.
25. Willey R.J. Comparison of Kinetic Models for Atom Recombination on High - Temperature Reusable Surface Insulation. J. Thermophysics and Heat Transfer. 1993. V. 7. N 1. P. 55-62.
26. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz M. Modeling of Nitrogen and Oxygen Recombination on Partial Catalytic Surfaces. Universitat Stuttgart, Institut fur Technische Verbrennung. Preprint N 23. ASME J. of Heat Transfer.
27. Nasuti F., Barbato M., Bruno M. Material - Dependent Catalytic Recombination Modeling for Hypersonic Flows. J. Thermophysics and Heat Transfer. 1996. V. 10. N 1. P. 131-136.
28. Daiss A., Fruauf H.H., Messerschmid M. Modeling of Catalytic Reactions on Silica Surfaces with Consideration of Slip Effects. J. Thermophysics and Heat Transfer. 1997. V. 11, N 3, P. 346--352.
29. Scott C.D. Effect of Nonequilibrium and Wall Catalysis on Shuttle Heat Transfer. J. Spacecraft and Rockets. 1985. V. 22. N 5. P.489-498.
30. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука. 1964. 608 с.
31. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Особенности моделирования теплообмена с каталитическими поверхностями при входе тел в атмосферу Земли. Москва. Вест. Московского ун-та. Сер. I. Математика. Механика. 1998. N 5.
32. Halpern B., Rosner D. Chemical Energy Accomodation at Catalytic Surfaces. Chemical Society. Faraday Transaction J. V. 74. 1978. P. 1833-1912.
33. Scott C.D. Recombination of Atomic Species on Surfaces. In Capitelli, editor, Molecular Physics and Hypersonic Flows, v. C - 482 of NATO - ASI, P. 161 - 180. Kluwer Publishers. 1996.
34. Жестков Б.Е. Определение каталитических свойств материалов. Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации, 1990 г. М.: Наука. 1991. С. 123- 124.
35. Susliov O.N., Tirsikij G. The kinetics of the Recombination of Nitrogen Atoms on HRSI in Hypersonic Thermochemical Non - Equilibrium Flows. In J.J. Hunt, editor, 2nd Europ. Symp. on Aerothermodynamics for Space Vehicles, P. 413 - 419. ESA - ESTec Noordwijk, The Netherlands, 1994.
36. Barbato M., Vellucci V., Bruno M. Effects of Catalytic Boundary Conditions Accounting for Incomplete Chemical Energy Accomponation. AIAA Paper 98 - 2846.
37. Cacciattire M., Rutigliano M., Billingham G. Energy - Rideal and Lengmuir - Hinshelwood Oxygen Atom Recombination Reaction on Silica: Energy Transfer and Recombination Coefficient Calculation 1st Electronic Conference on Vibrational Kinetics in Nonequilibrium Flows, May 1997, Bari, Italy.
38. Kolesnikov A.F., Pershin I.S., Vasil'evskii S.A., and Jakushkin M.I. Quartz Surface Catalycity in Dissociated Carbon Dioxide Flows. AIAA Paper 98-2847.