

Experimental Investigation of the Materials Surface Structure Influence on their Catalytic Activity

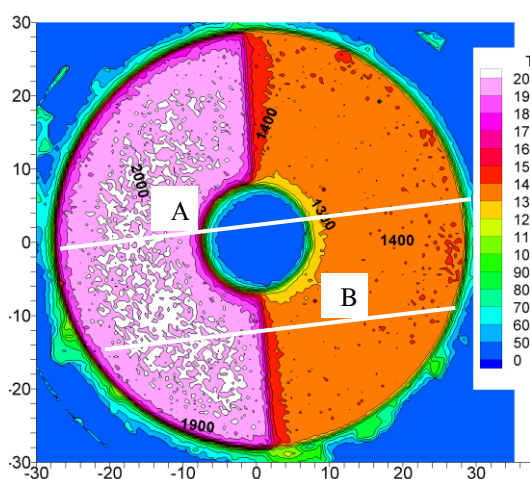
Yu. V. Brylkin, V.I. Vlasov, G.N. Zalogin, A.L. Kusov, N.F. Rudin

FGUP «TSNIImash», Korolev, Moscow Region, 141070, Russia
zalogin_gn@mail.ru

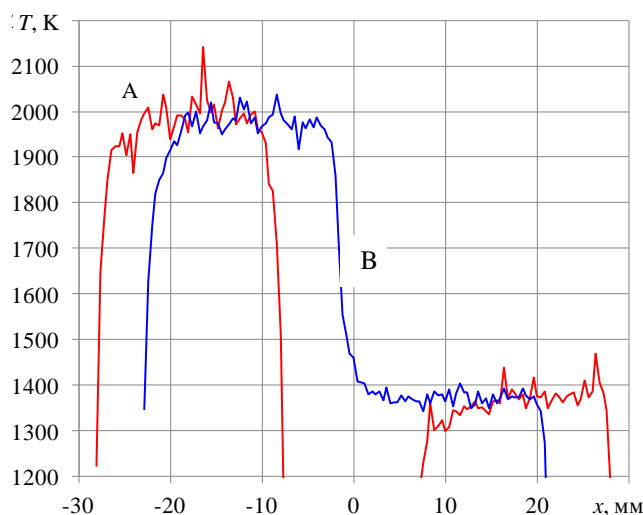
Abstract

Heat exchange experimental investigation on the rough surface was held in the high frequency plasmatron subsonic oxygen and nitrogen plumes at the plasmatron power 1 MW, gas pressure $p=2500$ Pa, energy input $N=100$ kW. Heat exchange features on the different chemical composition materials models with different roughness degree and surface layer porosity are under the consideration. Materials surface layer structure influence on their oxygen and nitrogen catalytic activity was investigated. Heat perceptive elements (HPE) for the purpose of investigation of the surface chemical properties (catalytic activity) influence on the heat exchange were made from polished (roughness altitude $h < \pm 0.3 \cdot \text{mkm}$) metals: cuprum, nickel alloy, aluminum alloy, titanium alloy, steel. Metal surface structure influence on the heat exchange was investigated using sensors with HPE of different roughness. Surface layer porosity influence on the heat exchange was held using quartz material TZMK-10 (brick heat resistance) without antioxidant film and porous Al_2O_3 . As a standard material with known (small) surface catalytic activity and known optical properties (spectral and integrated emissivity factor) the material TZMK-10 with antioxidant film was used.

Keywords: high frequency plasmatron, catalytic activity, surface structure.



a)



b)

Model surface temperature distribution, measured by infrared camera: a) termovision image at $t = 10$ s, b) temperature distribution in the A and B sections

УДК 533.6.011.8:541.12

Экспериментальные исследования влияния структуры поверхности материалов на их каталитическую активность

Ю.В. Брылкин, В.И. Власов, Г.Н. Залогин, А.Л. Кусов, Н.Ф. Рудин

*Центральный научно-исследовательский институт машиностроения
Россия, Моск. обл., г. Королев, 141070, ул. Пионерская, 4
zalogin_gn@mail.ru*

Аннотация

На основе результатов экспериментов, проведенных в дозвуковых струях воздуха и азота, генерируемых в ВЧ-плазмотроне мощностью 1 МВт при давлении $p = 25$ гПа и энерго-вкладе $N = 100$ кВт, рассмотрены особенности теплообмена моделей из материалов различного химического состава, имеющих различную степень шероховатости и пористости поверхностного слоя. Исследовано влияние структуры поверхностного слоя материала на их каталитическую активность в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота. При исследовании влияния химических свойств поверхности (каталитичности) на теплообмен тепловоспринимающие элементы (ТВЭ) датчиков были выполнены из полированных (высота шероховатости $h < \pm 3 \times 10^{-4}$ мм) металлов: меди, никелевого сплава, алюминиевого сплава АмГ6, титанового сплава ВТ20, стали. Влияние структуры поверхности металла (меди) на теплообмен проводилось датчиками, ТВЭ которых были выполнены с различной степенью шероховатости. Исследование влияния пористости поверхностного слоя на теплообмен проведено на кварцевом материале ТЗМК-10 (плиточная теплозащита) без противоокислительного покрытия, и пористом оксиде алюминия Al_2O_3 . В качестве эталонного материала, имеющего известную (низкую) каталитичность поверхности и известные оптические свойства (спектральную и интегральную степени черноты), использовался материал ТЗМК-10 с противоокислительным покрытием.

Ключевые слова: высокочастотный плазмотрон, каталитическая активность, структура поверхности.

1. Моделирование теплообмена спускаемых аппаратов в дозвуковых высокоэнтальпийных потоках газа

Применительно к задачам теплообмена в высокоэнтальпийных неравновесных потоках молекулярных газов важную роль играет проблема гетерогенных каталитических реакций рекомбинации атомов. В литературе обсуждаются два основных аспекта данной проблемы. Это, во-первых, создание теплозащитных материалов (ТЗМ) с низкой каталитичностью, и, во-вторых, поиск высококаталитических материалов или покрытий, необходимых при диагностике (определении энтальпии газа) высокоэнтальпийных газовых потоков.

Энтальпия газа является одной из важнейших характеристик высокотемпературных газовых потоков. Анализ результатов экспериментов по исследованию теплообмена в диссоциированных потоках воздуха и других молекулярных газов, проводимых в высокоэнтальпийных установках, невозможен без достаточно точного знания этой величины.

Подходы к измерениям энтальпии торможения (полной энтальпии) в гиперзвуковых потоках как моделируемых в ударных трубах, так и в натуральных условиях полета ЛА, сущест-

венно отличаются от подходов, применяемых для измерения этой величины в высокотемпературных газодинамических установках (ЭДУ и ВЧ-плазмотронах). В первом случае измерение энтальпии торможения $H_0 = c_p T_\infty + V^2/2 \approx V^2/2$ сводится к хорошо отработанным методикам измерения скорости ударной волны или скорости полета ЛА.

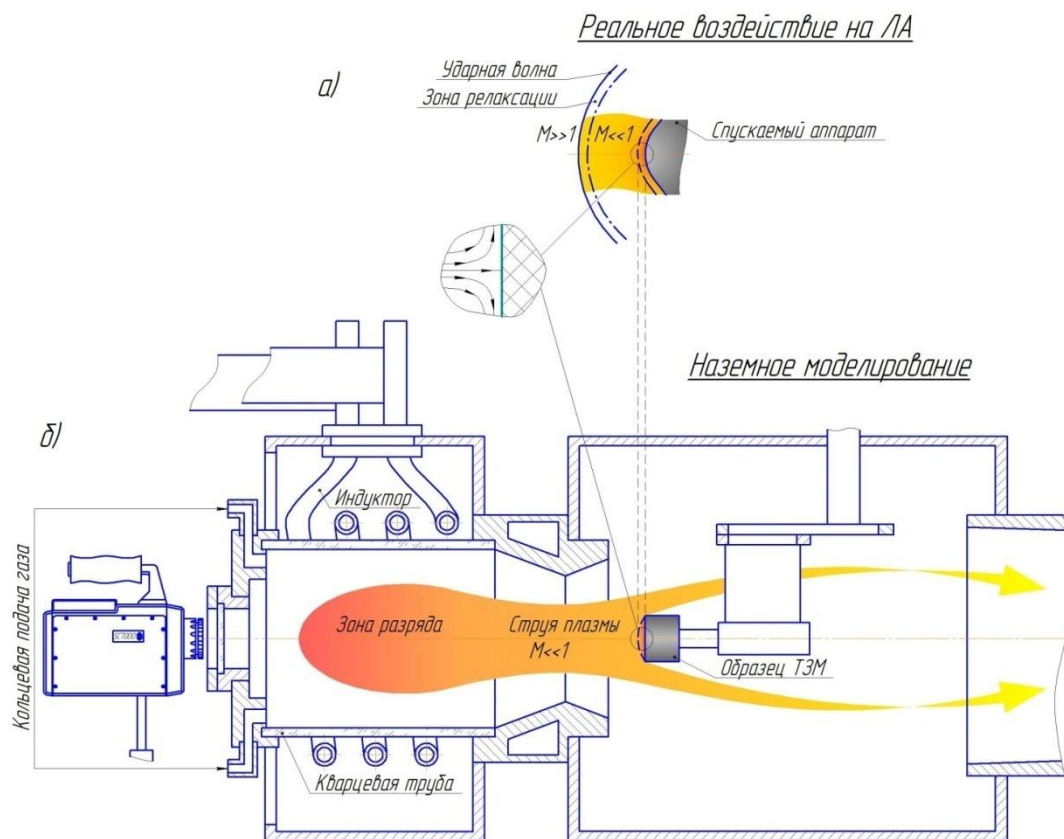


Рис. 1. Моделирование теплообмена СА в дозвуковом высокоэнтальпийном потоке газа:

а) – схема воздействия гиперзвукового потока на лобовой щит СА; б) – схема проведения наземных лабораторных испытаний ТЗМ в дозвуковом потоке с высокой температурой (до 6000 ÷ 10000 К)

Объяснение возможности моделирования теплообмена СА, движущихся с гиперзвуковой скоростью, в высокоэнтальпийных дозвуковых струях, ясно из данных, приведенных на рис. 1. В условиях спуска в атмосфере (рис. 1 а) газ нагревается при переходе через головной скачок уплотнения и на внешней границе пограничного слоя имеет параметры: энтальпию торможения $H_0 \approx V_\infty^2/2$ и давление $p'_0 \approx \rho_\infty V_\infty^2$. В струе газа, нагреваемого в ВЧ-разряде (рис. 1, б), путём варьирования параметров ВЧ-плазмотрона, на внешней границе пограничного слоя, формирующегося на поверхности модели, можно получить значения параметров, близкие к натурным [1, 2].

Установление соответствия между параметрами пограничного слоя при натурном обтекании СА и аналогичными параметрами обтекания модели, реализуемыми в высокотемпературных лабораторных установках, является обязательным условием всех проводимых испытаний.

Для обоснования возможности использования результатов экспериментов и установления упомянутого выше соответствия процесса теплообмена, необходимо проведение методических исследований параметров высокотемпературных газовых потоков, генерируемых в экспериментальных установках.

При моделировании теплообмена в высокотемпературных установках с дозвуковой или небольшой сверхзвуковой скоростью газового потока задача экспериментального определе-

ния энтальпии торможения газа существенно усложняется. В настоящее время используется три метода определения энтальпии торможения высокотемпературного газового потока. Первый основан на применении энтальпийного зонда – энтальпийметра с отбором и калориметрированием газа. Второй – более распространенный, основан на определении энтальпии по теплообмену тела (как правило, хорошо обтекаемого) с потоком газа [3]. В настоящее время широкое распространение получила конфигурация зонда в виде цилиндрического торца со скругленными кромками (евромодель). Кроме этих методов, ее определение возможно по температуре газа, измеренной спектральными методами.

2. Выбор эталонных материалов с высокой и низкой каталитической активностью

В калориметрическом методе искомая величина H_0 находится по данным измерений теплового потока к модели с высокой или известной каталитической активностью в отношении реакций рекомбинации атомов O и N (в воздушной атмосфере) или атомов O и молекул CO (в марсианской атмосфере) с использованием методов численного моделирования. Такой метод, с первого взгляда весьма простой и естественный, имеет целый ряд возможных источников погрешностей, связанных как с газодинамическими особенностями течения, например, малые числа Рейнольдса или сильно неоднородные струи, так и используемой в расчетах физико-химической моделью газа. Наибольшую погрешность в данную методику вносит недостаточно хорошо изученные каталитические свойства материалов или покрытий, используемых в калориметрических датчиках теплового потока. Имеющиеся в литературе данные о каталитической активности металлов и их окислов (например, меди), полученные в установках различных типов, весьма противоречивы.

Найденные в некоторых работах значения вероятности гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода незначительно превышают соответствующие значения на низкокаталитических материалах, таких как кварцевое стекло, плиточная теплозащита аппаратов «Буран» и «Space Shuttle» или карбид кремния SiC.

На диссоциацию газа за ударной волной тратится до $\frac{3}{4}$ энергии потока. На больших высотах при малых плотностях газа, когда трехчастичная рекомбинация атомов практически заморожена, атомы достигают поверхности тела и эта энергия может выделяться или не выделяется на ней в зависимости от ее каталитичности в отношении гетерогенной рекомбинации атомов. Поэтому различие в тепловых потоках молекулярных газов (кислорода O₂, азота N₂, углекислого газа CO₂, или их смесей) с высокой степенью диссоциации к моделям, имеющим высокую и низкую каталитичность поверхности, при неравновесном течении газа в пограничном слое может достигать трех раз.

В связи с этим имеются два типа задач. При разработке тепловой защиты спускаемых аппаратов следует использовать материалы с низкой каталитичностью. Для целей диагностики высокотемпературных диссоциированных газовых потоков следует применять высококаталитичные материалы (или покрытия).

Каталитичность поверхности характеризуется величиной K_w , входящей в граничное условие для концентраций компонентов, или связанной с ней вероятностью рекомбинации γ

$$K_w = \frac{2\gamma}{2-\gamma} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}} \quad (\text{при малых } \gamma, \quad K_w = \gamma \sqrt{\frac{kT}{2\pi m_A}}) \quad (2.1)$$

Величина γ определяется как отношение актов рекомбинации атомов на поверхности к полному числу соударений.

Механизмы протекания гетерогенных каталитических реакций (даже простейших реакций рекомбинации атомов) весьма сложны, а их теоретическое рассмотрение и интерпретация экспериментальных данных осложняются целым рядом факторов. В число этих факторов входят:

- естественная зависимость скорости реакции от химического состава исследуемого материала;
- зависимость скорости реакции от парциального давления рассматриваемого реагента;
- изменение состава поверхностного слоя в ходе эксперимента при воздействии диссоциированного воздуха (в первую очередь атомарного кислорода);
- влияние малых примесей в газе и различного рода загрязнений;
- влияние морфологии (шероховатости, пористости, проницаемости) поверхностного слоя.

При испытаниях высокотемпературных ТЗМ в потоках диссоциированных газов физические и химические свойства поверхностного слоя существенно изменяются. Причём протекающие процессы при таком воздействии значительно отличаются от аналогичных процессов, идущих при обычном нагреве в печах или лучистым потоком. Такие изменения поверхностного слоя происходят как на ТЗМ многоразового использования, так и в большей степени на аблирующих материалах.

В экспериментальных исследованиях гетерогенной рекомбинации атомов используется весьма обширный арсенал методов и устройств [4], в которых перечисленные факторы проявляются в различной степени.

В большинстве работ по исследованию гетерогенной рекомбинации атомов обращают внимание на первые два аспекта. При рассмотрении рекомбинации атомов кислорода на металлах учитывают возможность образования в поверхностном слое оксидов. Однако определение толщины и состава образующихся пленок требует сложного оборудования. Поэтому этот вопрос в достаточной мере не исследован. Влияние малых примесей в газе на скорость реакций обычно исключают путём использования специально очищенных газов, а влияние загрязнений на каталитическую активность материала определяется в специальных методических экспериментах [5]. В некоторых случаях перед проведением эксперимента поверхность материала очищается механически или путём воздействия спирта, кислот или щелочи.

Публикации по вопросу влияния морфологии поверхности на скорость каталитических реакций применительно к задачам теплообмена практически отсутствуют. В то же время в химической литературе, связанной с гетерогенным катализом, этот вопрос достаточно хорошо исследован [6], что связано с повышением производительности процесса за счет применения катализаторов с большей удельной поверхностью.

В табл. 1 из работы [6] приведены значения удельных поверхностей некоторых катализаторов и носителей катализаторов. Из приведенных данных следует, что удельные поверхности различных материалов различаются на три порядка.

Таблица 1

Сравнение удельных поверхностей некоторых твердых тел

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г
Железо (Fe)	0.6
Fe + 10 % Al ₂ O ₃	11
Оксид цинка ZnO	1.6
α - Al ₂ O ₃	5
η - Al ₂ O ₃ , прогретая до 750 К	215
η - Al ₂ O ₃ , прогретая до 900 К	145
Al ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃	160
Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (рентгеноаморфный)	400
Цеолит (кристаллический алюмосиликат)	400 ÷ 800
Активированный уголь	800

Поскольку количество активных центров поверхности, на которых происходит адсорбция реагентов и гетерогенная реакция, пропорционально её площади, то каталитическая активность материала существенно зависит от этого параметра. Увеличение удельной поверхности за счёт шероховатости или пористости приводит к существенному изменению каталитичности низкокаталитического материала (например, SiO_2 или Al_2O_3) в сторону увеличения. Основываясь на приведенных рассуждениях, есть основания предполагать, что каталитичность материалов и сильно развитой поверхностью или пористых, будет существенно возрастать по сравнению с гладкой.

Рассмотрим это свойство поверхности применительно к реакциям рекомбинации атомов и теплообмена ЛА.

На рис. 2 схематично показан адсорбционный слой из атомов газа на гладкой (а), шероховатой (б) и пористой (в) поверхностях.

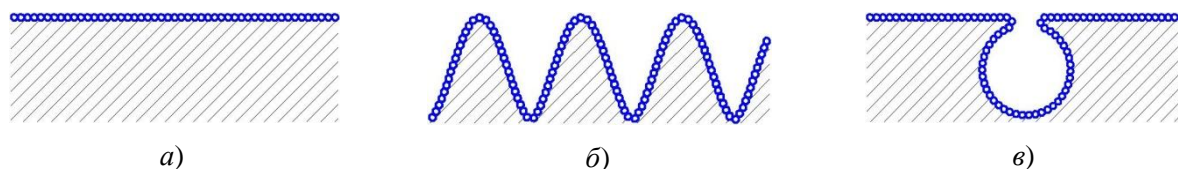


Рис. 2. Адсорбционные слои на различных поверхностях

Скорость реакции гетерогенной рекомбинации атомов для ударного механизма Или-Райдла пропорциональна количеству активных центров на единице поверхности, а во втором случае (адсорбционный механизм Ленгмюра – Хиншельвуда) – их квадрату. На кварцевом стекле при $T_w > 1000$ К преобладает второй механизм [7].

На реальной поверхности, имеющей неровности, как связанные с технологией изготовления материала, так и образовавшиеся в результате воздействия плазменного потока, количество активных центров может быть существенно больше (на рис. 2, б). При этом увеличение количества активных центров в 3 раза, что вполне реально, при высоких температурах и преимущественному протеканию реакции по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда, приведет к возрастанию вероятности рекомбинации на порядок величины. В некоторых случаях (например, число Дамкёлера $Z = K_w \rho_w / (\alpha / c_p) \sim 0.1 - 1$ на гладкой поверхности, где K_w – константа скорости гетерогенной рекомбинации атомов; ρ_w – плотность газа при температуре стенки; α / c_p – коэффициент теплообмена) такое изменение может привести к существенному возрастанию теплового потока. Наличие пор в поверхностном слое материала также может приводить к существенному возрастанию её каталитичности за счет увеличения количества активных центров поверхности и связанному с этим возрастанию скорости реакции (см. рис. 2, в). Возникновение или увеличение пористости поверхностного слоя приводит также к росту проницаемости.

Если наряду с температурой поверхности материала и давлением газа, вероятность рекомбинации атомов зависит также и от морфологии поверхности, то при разработке физико-химических моделей реакций гетерогенной рекомбинации атомов и переносе получаемых данных на условия полета важно разделять влияние этих факторов. А это можно сделать только путём проведения соответствующих исследований, связанных с измерениями геометрических параметров поверхности и поверхностного слоя.

Учитывая выше изложенное, для вероятности гетерогенной рекомбинации атомов можно записать следующую структурную формулу:

$$\gamma_w = f_1(p, T_w) f_2(S/S_0) \quad (2.1)$$

Здесь функция $f_1(p, T_w)$, которая обычно определяется экспериментально для анализируемого материала или покрытия и связана с химическими свойствами материала, а $f_2(S/S_0)$

– функция, связанная с отличием поверхности исследуемого материала от идеальной. Значения этой функции, особенно при высоких температурах, когда процесс рекомбинации идёт по механизму Ленгмюра ÷ Хиншельвуда, может существенно превышать 1. Поскольку ранее этот фактор во внимание не принимался, он, возможно, может служить одной из причин значительного разброса значений γ_w , получаемых разными авторами для одного и того же материала [4]. Из формулы (2.1) следует, что при разработке и изготовлении многоразовых материалов тепловой защиты гиперзвуковых ЛА необходимо свести к минимуму параметры шероховатости и пористости поверхностного слоя. В то же время при определении энтальпии диссоциированного газа (например, в потоках ВЧ-плазмотрона) увеличение шероховатости и пористости поверхностного слоя зонда (возрастание величины f_2) приведет к увеличению каталитичности и снижению погрешности определения энтальпии.

Таким образом, к эталонным материалам, используемым в качестве тепловоспринимающих элементов (ТЭВ) датчиков теплового потока, предъявляются весьма жесткие требования. Выбирая материалы ТЭВ необходимо учитывать три основных аспекта:

1. Выбранные материалы должны обладать достаточно высокими (или низкими) хорошо известными значениями вероятности рекомбинации атомов.
2. Они должны обладать высокой стабильностью каталитических и оптических свойств при воздействии плазменного потока.
3. Структура поверхности (шероховатость и пористость) не должны значительно меняться при воздействии плазменного потока.

3. Результаты летных экспериментов

Измерения тепловых потоков в летных экспериментах проводились при запусках аппаратов «Space Shuttle», «Буран» и OREX (Япония). Эти результаты широко известны и опубликованы в большом количестве работ.

В целом ряде полетов на этих аппаратах проводились экспериментальные исследования теплообмена [8–10]. Они были направлены на изучение перехода пограничного слоя от ламинарного к турбулентному, определение влияния конечной каталитичности тепловой защиты на тепловые потоки и температуру поверхности, измерениям теплообмена на стыке теплозащитных материалов.

Каталитичность ТЗМ в условиях летного эксперимента определялась из условия лучшего совпадения экспериментально измеренных и полученных в расчетах значениях температуры поверхности, при варьировании величины K_w . При проведении расчетов обтекания и теплообмена ЛА траекторные параметры известны с достаточной точностью. Используемые физико-химические модели газа и численные методы также прошли соответствующую верификацию и валидацию. Так что погрешность численных методов сведена к минимуму.

Измерения температуры поверхности плиточной теплозащиты были проведены при запуске аппарата Бор-4 [11], а в [12] проведено сравнение результатов определения каталитичности в ВЧ-плазмотроне и летных условиях.

Приведенные данные по каталитичности плиточной теплозащиты аппаратов «Буран» и «Space Shuttle», полученные в летных экспериментах, показывают её низкое значение $K_w = 1 \div 2$ м/с ($\gamma = 0.3 \times 10^{-2} \div 0.6 \times 10^{-2}$) при $T \approx 1200$ К. В то же время на материалах с высокой каталитичностью (шпинель на ЛА «Space Shuttle» и платина на ЛА Бор-4) измеренная температура существенно выше. Хорошее согласие результатов измерений температуры поверхности плиточной теплозащиты (чистой и покрытой шпинелью) в полете ЛА «Space Shuttle» с расчетом получено при значениях $K_w = 0.8$ м/с и 15 м/с ($\gamma = 0.25 \times 10^{-2}$, и 4×10^{-2}) [8]. На ЛА Бор-4 аналогичное сравнение температур на чистой плитке и плитке, покрытой платиной, дает значения $K_w = 1.5$ м/с и 30 м/с ($\gamma = 0.47 \times 10^{-2}$ и 0.1). Низкие значения каталитичности плиточной теплозащиты были получены также в [13].

Непосредственные измерения конвективных тепловых потоков к различным материалам в летных условиях проводились на демонстраторе OREX.

Для исследования влияния каталитичности поверхности тепловой защиты на теплообмен и температуру поверхности измерения проводились на трех материалах: черном стеклянном покрытии керамической плитки, противоокислительном покрытии из карбида кремния (SiC) нанесенного на материал C/C и на керамической плитке, покрытой золотом.

На плитке с золотым покрытием, которое является хорошим катализатором гетерогенных реакций рекомбинации атомов азота и кислорода, измеренная температура \sim на 250 К выше, чем на низкокatalитическом стекле и SiC.

В этом летном эксперименте возможным фактором, приводящим к различию температур на разных материалах, кроме каталитичности, является интегральная степень черноты поверхности ϵ .

Проведенный анализ данных по теплообмену, полученных в условиях летных экспериментов на плиточной теплозащите, позволяет сделать следующие выводы:

- черное покрытие RCG плиточной теплозащиты аппарата «SpaceShuttle» и аналогичного покрытия ЛА «Бор» и «Буран» имеют низкую каталитическую активность;
- каталитичность платины, согласно данным, полученным в летном эксперименте ЛА «Бор», близка к идеальной. Аналогичные результаты получены и при измерениях, проведенных при запусках ЛА «SpaceShuttle», на плитках, покрытых шпинелью.

Низкую каталитичность в отношении рекомбинации атомов (близкую по величине к соответствующему значению на плиточной теплозащите) имеет также и карбид кремния (SiC) в условиях пассивного окисления, когда на его поверхности образуется пленка кварцевого стекла (SiO₂) [14]. Данные, полученные в летном эксперименте, и ВЧ-плазматроне хорошо согласуются.

4. Высококatalитичные материалы и покрытия

Начиная с работы [15], довольно долгое время считалось, что использование при изготовлении калориметрических датчиков металлов, таких как медь (Cu), серебро (Ag), золото (Au), платина (Pt) устраняет, по крайней мере, частично остроту проблемы выбора высококatalитичного материала. В табл. 2 приведены минимальные и максимальные значения вероятностей рекомбинации на этих металлах, согласно данным, приведенным в [4].

Приведенные данные показывают, что разброс значений вероятностей рекомбинации, полученных разными авторами различными методами, достигает двух и более порядков величины. Причем большие значения получаются при проведении экспериментов в высоко-температурных установках (электродуговых и ВЧ-плазматронах).

Таблица 2

Вероятности рекомбинации атомов O и N на металлах

Металл	O, γ_{\min}	O, γ_{\max}	N, γ_{\min}	N, γ_{\max}
Серебро (Ag)	1.4×10^{-2}	0.22	5.6×10^{-5}	0.6
Золото (Au)	$(2.8 \div 4) \times 10^{-4}$	9×10^{-2}	4.5×10^{-2}	0.8
Медь (Cu)	0.15×10^{-2}	0.1	1.4×10^{-1}	1.0
Платина (Pt)	1×10^{-3}	9×10^{-2}	3.2×10^{-2}	1.0

Для эффективной вероятности рекомбинации атомов азота и кислорода в потоке диссоциированного в ВЧ-плазматроне воздуха в [16] получено значение $\gamma > 0.17$ ($T = 300 \div 500$ К). Там же получено близкое значение γ для платины при $T = 1700$ К. Близкие значения γ на меди получены в [17, 13, 24]. В [18] определение энтальпии торможения в ЭДУ проводились никелевым зондом. Считалось, что $\gamma_N = 0.1$, а $\gamma_O = 8.5 \times 10^{-3}$.

Таким образом, имеющаяся совокупность экспериментальных данных, полученных в наземных и летных экспериментах для высоко и низкокatalитических материалов, находя-

щихся в одних и тех же условиях обтекания, позволяет достаточно адекватно судить о значениях вероятности рекомбинации атомов.

В последнее время, однако, появился целый ряд работ [19–22], в которых на металлах и их оксидах, включая наиболее часто используемую медь, получены очень низкие значения вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота. Эти данные нарушают достаточно стройную картину, сложившуюся в результате длительных и тщательно проведенных в ряде стран исследований каталитичности материалов тепловой защиты аппаратов многоразового использования. Для понимания сути рассматриваемой проблемы рассмотрим данные по каталитичности меди и ее оксидов, приведенные в [22] для атомов O и в [25] для атомов N (рис. 3, а, б).

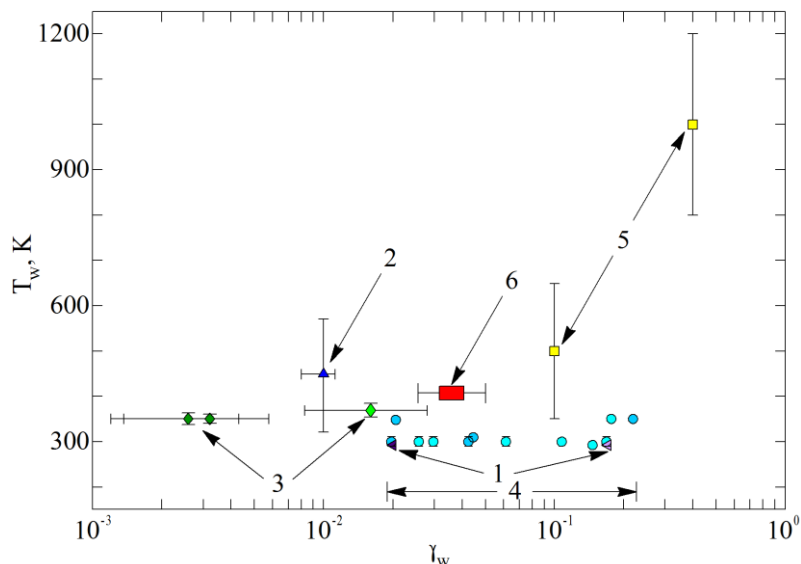


Рис. 3, а. Совокупность экспериментальных данных по каталитичности меди (Cu) (открытые символы) и оксида меди (CuO) (закрытые символы) из [22]: 1 – [15], 2 – [19], 3 – [22], 4 – [23], 5 – [24], 6 – авторские результаты для атомов N

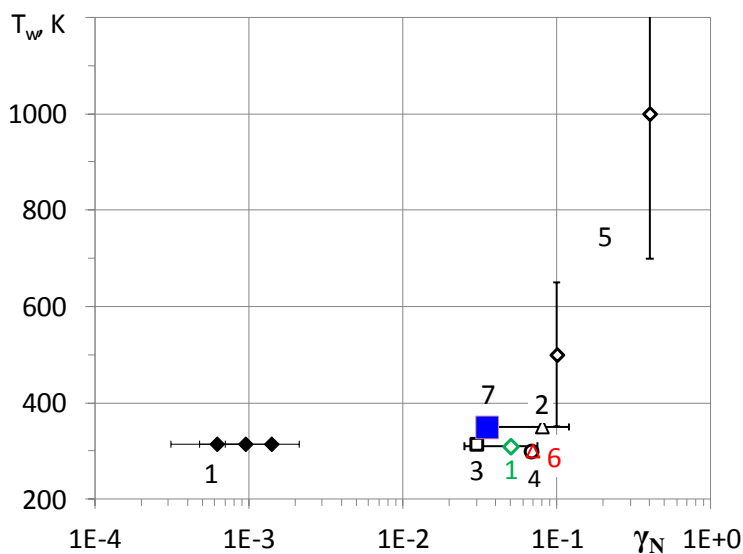


Рис. 3, б. Совокупность экспериментальных данных по каталитичности меди (Cu) (открытые символы) и оксида меди (CuO) (закрытые символы) из [25]: 1 – \blacklozenge , \diamond [25], 2 – Δ [26], 3 – \square [27], 4 – \circ [28], 5 – \diamond [24], 6 – Δ [29], 7 – \blacksquare авторские результаты для атомов N

Как следует из данных, представленных в табл. 2 и на рис. 3, значения вероятности рекомбинации атомов имеют очень большой разброс, превышающий 2 порядка величины. Меньшие из значений γ ($\sim 1.5 \times 10^{-3}$), полученные при низких давлениях и малой степени диссоциации [22] противоречат результатам, полученным в ВЧ-плазмотронах при больших давлениях и степенях диссоциации. Такие низкие значения γ соответствуют вероятности рекомбинации атомов на плиточной теплозащите, полученных по результатам летных экспериментов. Полученные в настоящей работе значения γ на поверхности меди, основанные на данных одновременных измерений тепловых потоков к медному датчику и эталонным материалам с высокой и низкой каталитичностью, обсуждаются в п. 6.1.

4.1. Теоретическая интерпретация

Обсуждаемое противоречие, связанное с низкими значениями вероятности рекомбинации атомов на меди, полученные в ряде работ, можно объяснить как методическими ошибками, связанными при малой степени диссоциации кислорода в смеси его с аргоном, так и не правильной интерпретацией полученных результатов. Это связано с тем, что процессы гетерогенной рекомбинации атомов, в сильно различающихся условиях проведения экспериментов, могут лимитироваться различными механизмами. Так, полученные в [30] при низких давлениях в канальном реакторе высокие значения вероятности рекомбинации атомов азота и кислорода на противоокислительном покрытии RPP углеродного материала, из которого изготавливались носовая часть и кромки крыльев ЛА «Space Shuttle», нельзя было непосредственно использовать при расчете теплообмена в условиях полета. Перенос получаемых значений γ на условия, отличные от экспериментальных, возможен только путем разработки модели процесса, учитывающей основные факторы.

Рассмотрим возможное влияние различных гетерогенных процессов на скорость гетерогенной рекомбинации атомов на поверхности металла при относительно низких температурах поверхности ($T_w < 400$ К). Такие температуры реализуются при измерениях тепловых потоков охлаждаемыми или нестационарными калориметрическими датчиками.

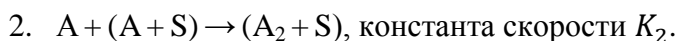
В простейшем случае взаимодействия с поверхностью материала смеси атомов А и молекул A_2 газа одного сорта, достаточно рассмотреть три реакции на поверхности:

Реакция адсорбции атомов



Поскольку адсорбция атомов на поверхности имеет химический характер (большая энергия активации), обратным процессом при низких температурах можно пренебречь.

Реакция гетерогенной рекомбинации по ударному механизму Или – Райдила



Реакция адсорбции-десорбции молекул



Атомы (А) и молекулы (A_2) занимают доли активных центров поверхности θ_A и θ_{A_2} . Остается свободными θ_s активных центров. При этом выполняется естественное условие:

$$\theta_A + \theta_{A_2} + \theta_s = 1.$$

Уравнения для θ_A и θ_{A_2} записываются в виде

$$\frac{d\theta_A}{dt} = K_1 n_A \theta_s - K_2 n_A \theta_A,$$

$$\frac{d\theta_{A_2}}{dt} = K_3 n_{A_2} \theta_s - K_{-3} \theta_{A_2} + K_2 n_A \theta_A.$$

В стационарном процессе, который реализуется в ВЧ или дуговых плазмотронах, можно считать $d\theta_A/dt = 0$ и $d\theta_{A_2}/dt = 0$.

$$K_1 n_A \theta_s - K_2 n_A \theta_A = 0 ;$$

$$K_3 n_{A_2} \theta_s - K_{-3} \theta_{A_2} + K_2 n_A \theta_A = 0 .$$

В ударных трубах [22] или пульсирующем плазменном реакторе [31] это условие может не выполняться.

По определению вероятность рекомбинации атомов

$$\gamma = \frac{K_2}{K_1} \theta_A$$

Решая систему трех уравнений, получаем для γ выражение

$$\gamma = \left[\frac{K_1}{K_2} + \frac{K_3 n_{A_2} + K_1 n_A}{K_{-3}} + 1 \right]^{-1} \quad (4.1)$$

Полученное выражение (4.1), кроме констант скоростей всех реакций, содержит концентрации компонентов в газовой фазе (или их парциальные давления).

Если, как это обычно делается, не учитывать процесс адсорбции молекул, то для вероятности рекомбинации получим выражение

$$\gamma^* = \frac{K_2}{K_1 + K_2}$$

Учитывая это, выражение (4.1) можно записать в виде

$$\gamma = \left[\frac{1}{\gamma^*} + \frac{K_3 n_{A_2} + K_1 n_A}{K_{-3}} \right]^{-1} = \left[\frac{1}{\gamma^*} + Ap \right]^{-1} \quad (4.2)$$

Здесь p – давление газа, определяемое в основном молекулами. При низких температурах, когда $K_{-3} \ll K_3$, K_1 , второй член, в скобках, связанный с возможной адсорбцией молекул, существенно уменьшает величину γ^* . Кроме того, величина γ при таком рассмотрении зависит от давления газа. Выражение (4.2) можно преобразовать к виду

$$\gamma = \gamma^* \left(\frac{1}{1 + A^* p} \right) \quad (4.3)$$

На низкокatalитических материалах зависимость γ от давления (парциального давления атомов) наблюдается при высоких температурах, когда процесс рекомбинации идет по механизму Ленгмюра – Хиншельвуда.

В рассматриваемом случае снижение вероятности рекомбинации с увеличением давления связано с заполнением части активных центров поверхности адсорбированными молекулами.

В некоторых работах (например [21]), получены зависимости вероятности рекомбинации атомов от давления газа. На рис. 4 показаны зависимости от давления вероятностей рекомбинации атомов азота N на целом ряде материалов: меди, латуни, алюминии, оксиде алюминия (Al_2O_3) (данные из [21]). Маркерами показаны данные экспериментов, сплошными кривыми – аппроксимации по данным для Al и Cu. Полученные экспериментальные зависимости γ описываются (по крайней мере, качественно) зависимостью (4.3).

Зависимость γ от давления ($\gamma \sim 1/p$) при комнатной температуре $T = 300$ К и низкой степени диссоциации азота ($\alpha \sim 0.3\%$) была получено также в экспериментах [32] на молибденовом стекле.

5. Проведение экспериментов по уточнению каталитической активности материалов

С целью выбора материала с высокой и низкой каталитической активностью в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов азота и кислорода была проведена серия

экспериментов в установке с У-13ВЧП с ВЧ-плазмотроном [1, 33] в потоках азота и воздуха. Эксперименты проводились без сопла (выходное сечение $D = 180$ мм). Модель устанавливалась на расстоянии $L = 65$ мм от выходного сечения. Во всех экспериментах реализовывался дозвуковой режим течения с давлением газа $p = 25$ мбар и мощностью по анодному питанию $N = 100$ кВт. Расход плазмообразующего газа (азота и воздуха) составлял $G = 5.1$ г/с.

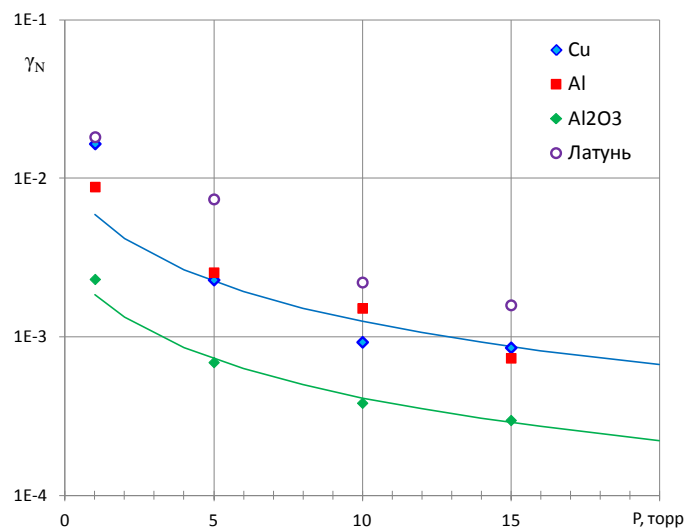


Рис. 4. Зависимости вероятности рекомбинации атомов азота от давления газа на различных материалах по данным [21]

В ходе экспериментов проводилась регистрация электрических параметров установки – тока и напряжения на индукторе, расхода газа и давления в разрядной и рабочей камерах, времени ввода-вывода моделей и зондов. Схема эксперимента показана на рис. 1, б.

После выхода на заданный режим в поток плазмы последовательно вводились охлаждаемый водой калориметрический датчик теплового потока и трубка Пито. Для получения более стабильных результатов поверхность датчика перед каждым экспериментом зачищалась мелкой наждачной бумагой и протиралась спиртом. После измерений параметров струи вводилась модель с исследуемыми материалами, помещенная в охлаждаемую державку. Измерения температуры поверхности модели проводилась ИК-камерой М-40, работающей в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 7 \div 8.4$ мкм через разрядную камеру плазмотрона. Поскольку воздушная плазма прозрачна для инфракрасного излучения, такая схема измерений позволяет проследить все особенности нагрева образцов и получить распределения температуры и теплового потока по поверхности модели, обращенной к плазменному потоку.

Державка и модель показаны на рис. 5 а и б.

Модель представляла собой цилиндр состоящий из двух половинок, одна из которых была выполнена из материала ТЗМК-10 с черным противокислительным покрытием, а вторая – из того же материала без покрытия. В центре заподлицо с поверхностью вставлялись нестационарные датчики теплового потока из различных металлов. Регистрация их нагрева проводилась с помощью зачеканенной с тыльной стороны термопары (хромель-капель).

Такая конфигурация модели была выбрана по целому ряду причин. Как показали результаты описанных выше исследований, плиточная теплозащита является хорошо изученным материалом. Её основные свойства: теплопроводность, степень черноты (интегральная и спектральная) и каталитичность при высоких температурах (до 1500 К) достаточно хорошо известны, что позволяет использовать этот материал в качестве эталона.

ТЗМК-10 без покрытия представляет собой сильно пористый материал из тонких волокон кварцевого стекла. Основным его достоинством, применительно к данным эксперимен-

тальным исследованиям являлась низкая теплопроводность. Устанавливаемый в центре модели нестационарный калориметр хорошо теплоизолирован и дает линейную зависимость температуры от времени.

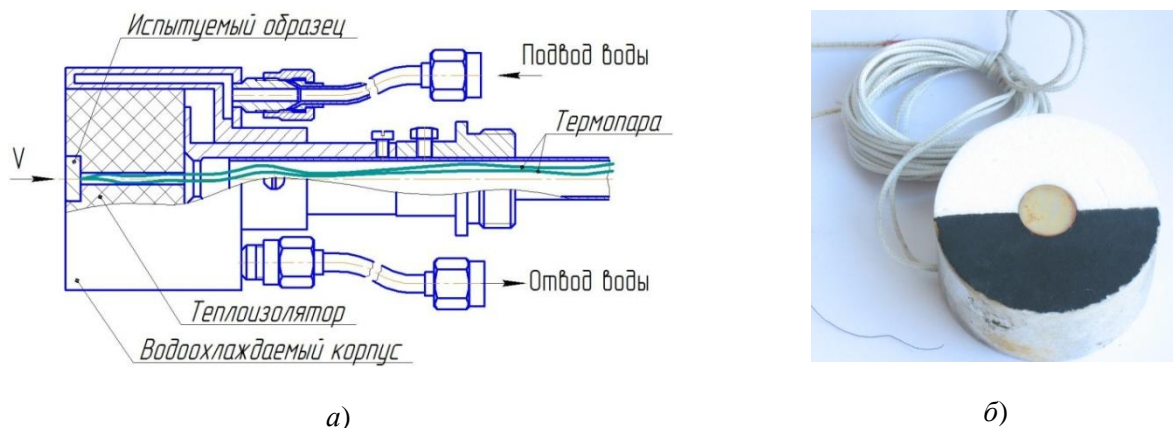


Рис. 5. Охлаждаемая державка (а), 1 и 2 – образцы ТЗМ (модели); б) – модель

Кроме металлов были проведены эксперименты по исследованию каталитичности пористого оксида алюминия (Al_2O_3). В этих экспериментах образцы диаметром ~ 22 мм и толщиной $\delta = 5$ мм вставлялись заподлицо в цилиндрическую оправку из материала ТЗМК-10 без покрытия и помещались в охлаждаемую державку. На рис. 6 показаны модели до и после эксперимента. При нагреве верхний слой материала ТЗМК-10 без покрытия дает усадку, что хорошо заметно на фотографиях.



Рис. 6. Пористый Al_2O_3 в ТЗМК -10 без покрытия до и после эксперимента

5.1. Результаты измерений тепловых потоков к металлам

Нестационарный калориметрический датчик теплового потока предназначен для измерений тепловых постоянных по величине потоков в широком диапазоне их изменения ($10 < q < 4 \times 10^3$ кВт/м²). Обычно он представляет собой цилиндр высотой и диаметром $\sim 2 \div 5$ мм, выполненный из металла с высокой теплопроводностью (например, меди), помещённый в цилиндрическую втулку из теплоизолятора (иногда это пластинка или набор последовательно установленных изолированных друг от друга пластин). С тыльной стороны к нему приварена термопара. Датчики размещаются на специальных моделях заподлицо с поверхностью. Такие датчики, как правило, являются одноразовыми. Толщина калориметра h выбирается так, чтобы для условий испытаний критерий Био $Bi = \alpha h / \lambda \leq 2 \times 10^{-3} \ll 1$, а критерий Фурье $Fo = a\tau / h^2 \geq 0.5$ (здесь λ, a – коэффициенты теплопроводности и темпера-

туропроводности материала калориметра, $\alpha = q/(T_0 - T_w)$ – коэффициент теплообмена, τ – время). Указанные условия обеспечивают однородность температуры T по толщине датчика в каждый момент времени, а также практически одинаковый для всех точек датчика темп нагрева dT/dt , что при отсутствии перетечек тепла через боковые стенки позволяет для определения теплового потока q использовать соотношение (калориметр регулярного режима)

$$q = \frac{mc}{S} \frac{dT}{dt},$$

где m , c и S – масса, удельная теплоёмкость и тепловоспринимающая площадь калориметра. Для регистрации термо ЭДС используются стандартные средства с хорошо известными калибровочными кривыми, устанавливающими связь между термо ЭДС и температурой спая.

В данной серии экспериментов использовались датчики значительно большего диаметра. Параметры используемых датчиков представлены в табл. 3.

Измерения теплового потока нестационарными калориметрами проводились на металлах: меди (Cu), алюминии (Al), никеле (Ni), титане (Ti), стали. Внешние поверхности датчиков шлифовались на шлифовальном станке Struers Tegramin-30. Фотографии калориметров из Ni, Al, стали и Ti приведены на рис. 7, а–г.

Таблица 3

Параметры калориметрических датчиков

Материал тепловоспринимающего элемента	Диаметр D , мм	Масса m , г	Толщина h , мм	Примечание
Сталь 20	14.83	6.315	4.8	Полированная поверхность
Сплав АМгб	14.97	1.94	4.23	Полированная поверхность
Титановый сплав BT20	15.15	3.89	5.00	Полированная поверхность
Никелевый сплав	15.26	6.62	4.49	Полированная поверхность
Медный сплав № 1	15.23	6.415	4.23	Полированная поверхность
Медная проволока $D = 0.09$ мм	15.16	6.17	4.98	Медная гильза с углублением ($\varnothing 13.3$ мм, $h = 2.7$ мм), заполненная медной проволокой с \varnothing сеч. 90 мкм
Медные гранулами $D \approx 200 \div 300$ мкм	15.2	5.02	4.2	Медная гильза с углублением ($\varnothing 13.8$ мм, $h = 3.2$ мм), заполненная медными гранулами
Медная стружка $\approx 10 \div 200$ мкм	16.1	4.65	3.00	Медная гильза с медной стружкой $\approx 10 \div 200$ мкм
Медный сплав № 1	14.93	7.25	4.64	шероховатость $R_z = 80$ мкм



а) – Никель (Ni)



б) – Алюминий (Al)



в) – Сталь



г) – Титан Ti

Рис. 7. Калориметры из полированных металлов

Все датчики после полировки имеют зеркальную поверхность и визуально практически не отличаются.

Поверхности указанных металлов исследовались на оптическом (увеличение ~ 10 раз) и туннельном (увеличение ~ 10000 раз) микроскопах. Туннельный микроскоп позволяет получать профилограмму поверхности.

На рис. 8 приведены фотографии образца полированного алюминия, а на рис. 9 профилограмма поверхности.

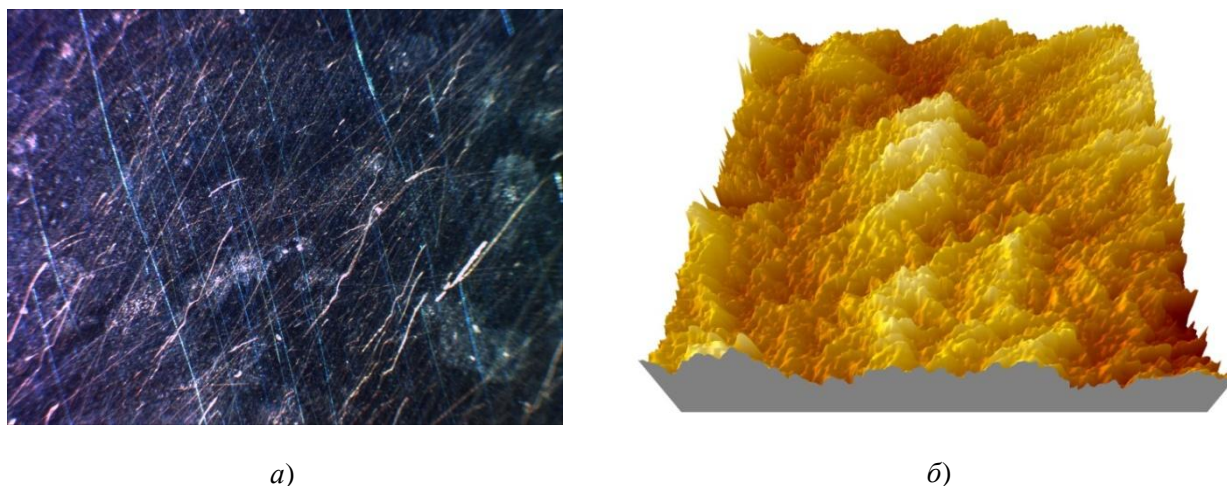


Рис. 8. Фотографии поверхности полированного Al. а) – оптический микроскоп, увеличение ~ 10 , б) – туннельный микроскоп, увеличение ~ 10000

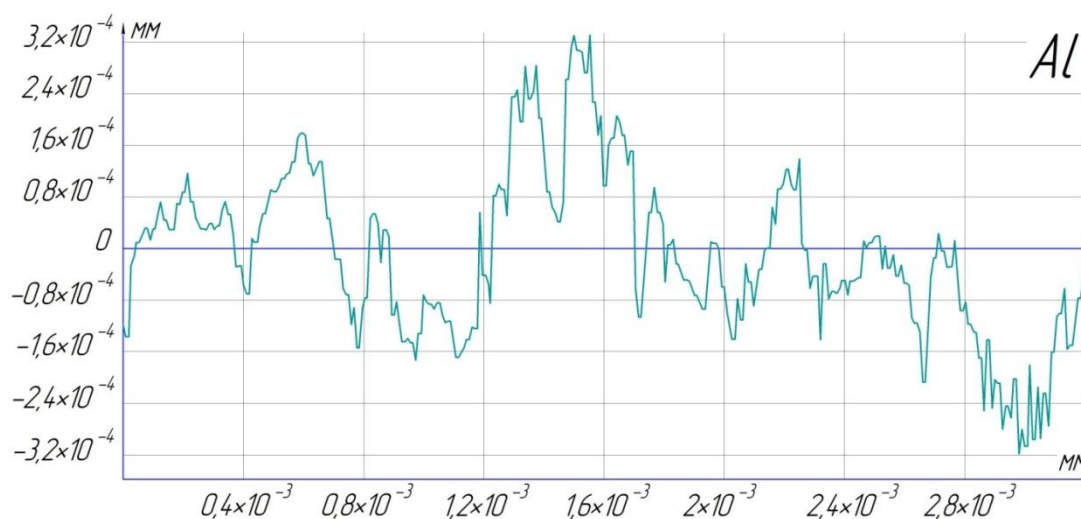


Рис. 9. Профиль поверхности полированного Al

Особое внимание в данной серии экспериментов было уделено calorиметрическим датчикам из меди. Наряду с полированной поверхностью были изготовлены датчики:

- из медного сплава № 1 с шероховатостью $R_z = 80$ мкм;
- calorиметр в виде медной гильзы ($\varnothing 15.16$ мм, $h = 4.98$ мм) с углублением ($\varnothing 13.3$ мм, $h = 2.7$ мм), заполненным спрессованной медной проволокой диаметром 90 мкм;
- calorиметр в виде медной гильзы ($\varnothing 15.2$ мм, $h = 4.2$ мм) с углублением ($\varnothing 13.8$ мм, $h = 3.2$ мм), заполненной медными гранулами диаметром $\approx 200 \div 300$ мкм;
- calorиметр в виде медной гильзы ($\varnothing 16.1$ мм, $h = 3$ мм) с медной стружкой размером $\approx 10 \div 200$ мкм.

Целью данных экспериментов было исследование структуры поверхности на ее каталитическую активность.

Перечисленные датчики показаны на рис. 10, *a–г*.



a) полированная медь

б) шероховатая медь

в) спрессованные
медные сферы
 $D = 200 \div 300$ мкм

г) спрессованная медная
проволока
 $D = 0.09$ мм

Рис. 10. Поверхности медных калориметрических датчиков

Фотографии медных калориметров под микроскопом показаны на рис. 11, *a–г*, а профилограмма поверхности на рис. 12.

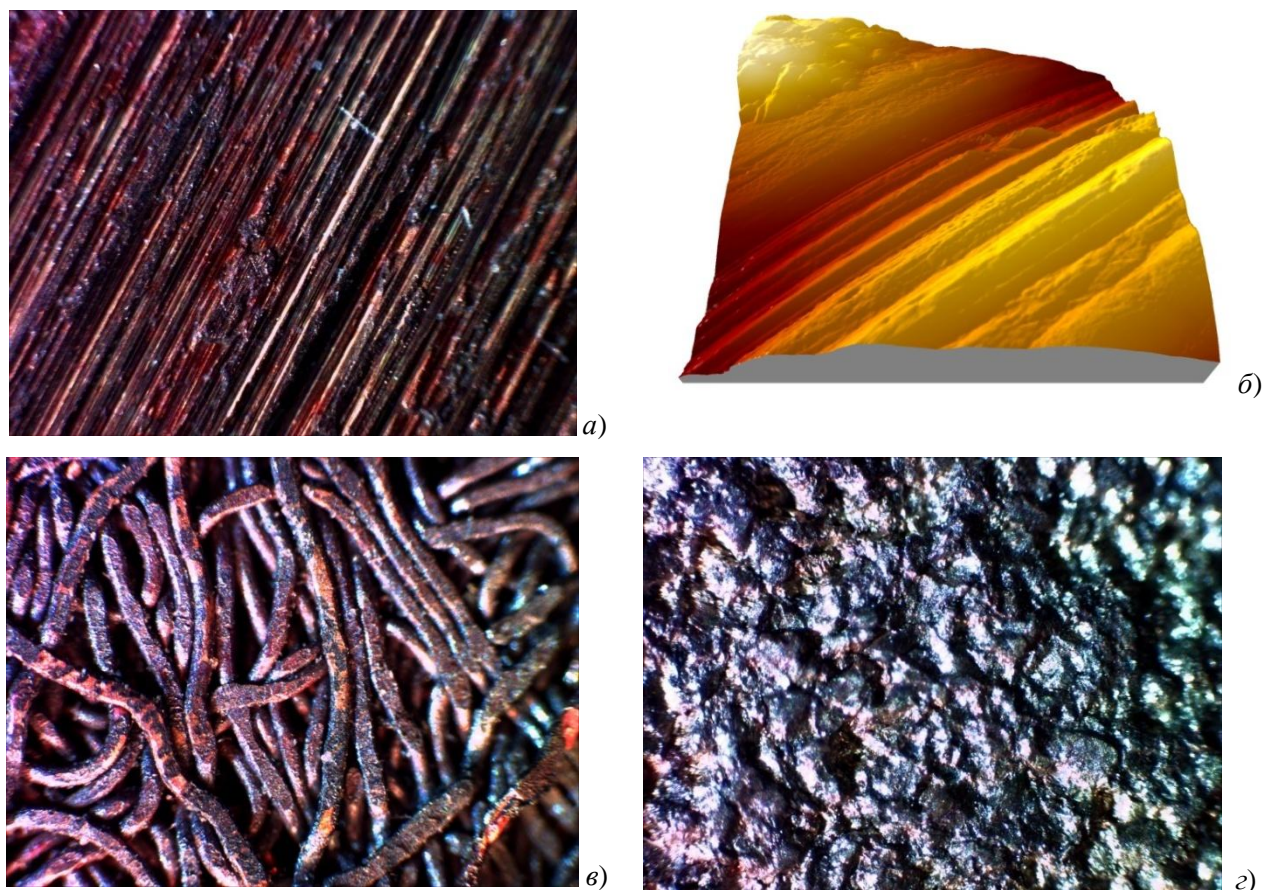


Рис. 11. Поверхности медных калориметрических датчиков под микроскопом: *a)* полированная медь, оптический микроскоп, увеличение ~ 10 ; *б)* полированная медь, туннельный микроскоп, увеличение ~ 10000 ; *в)* спрессованная медная проволока $D = 90$ мкм, увеличение ~ 25 ; *г)* спрессованная медная стружка, увеличение ~ 25

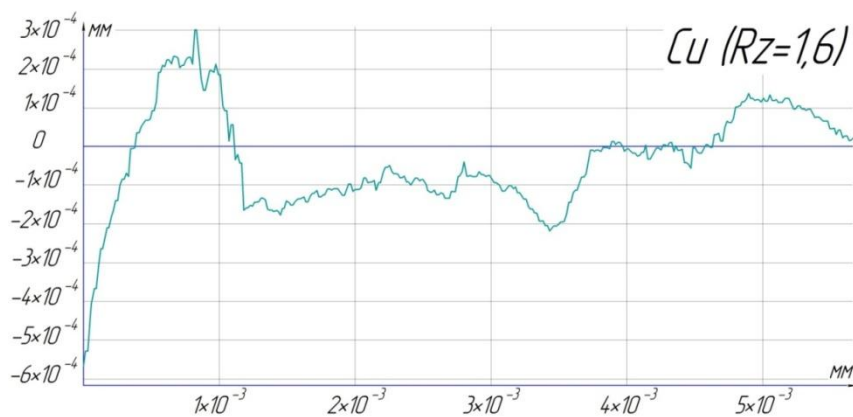
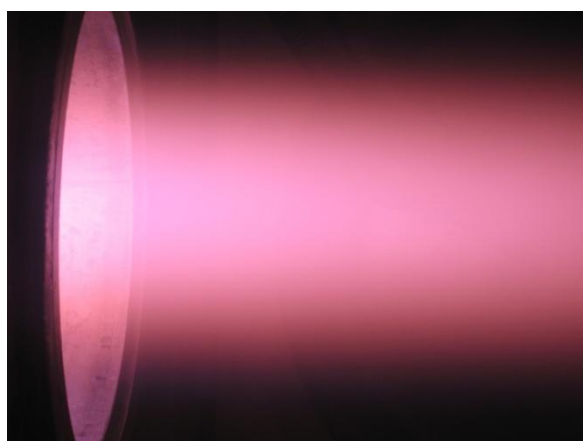
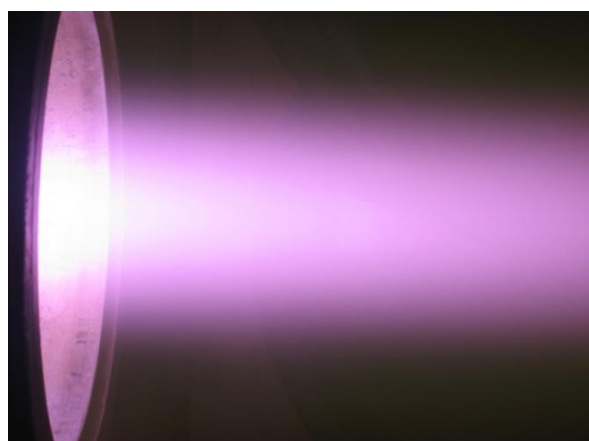


Рис. 12 Профиль поверхности полированной меди

На рис. 13, *а* и *б* показаны фотографии свободных плазменных струй воздуха и азота, а на рис. 14 – фотографии моделей в ходе экспериментов.

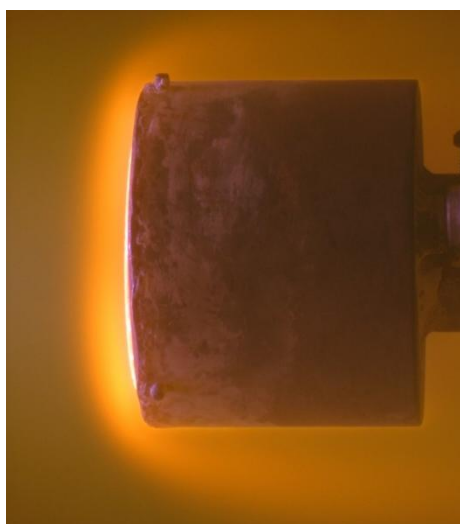


а)

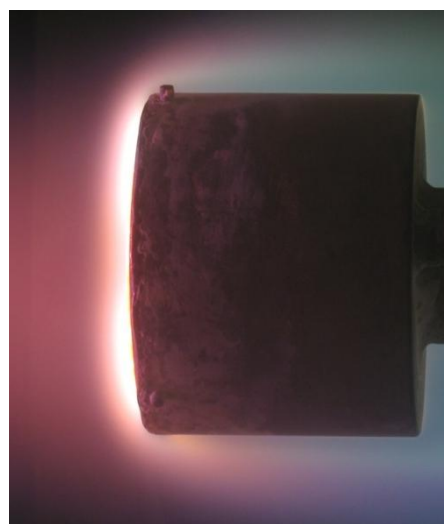


б)

Рис. 13. Свободная струя $p = 25$ мбар, $N = 100$ кВт: *а)* воздух; *б)* азот



а)



б)

Рис. 14. Модель в потоке плазмы (калориметр из стали): *а)* азот; *б)* воздух

В табл. 4 приведены значения тепловых потоков к различным металлам в потоках азота и воздуха, измеренных калориметрическими датчиками. В 1 и 3 столбцах табл. 4 материалы расположены по убывающим значениям тепловых потоков.

Таблица 4

Результаты измерений теплового потока к металлам

Материал	q , кВт/м ² , азот	Материал	q , кВт/м ² , воздух
Медная проволока	286	Медная проволока	378.5
Шероховатая медь	285	Шероховатая медь	345
Медная стружка	272	Медная стружка	335
Медь полированная	270	Медь полированная	307
Медные гранулы	223	Сталь 20	295
Сталь 20	210	Титан	275
Титан	206	Медные гранулы	255
Никель	179	АМг6	250
АМг6	166	Никель	243

Данные, приведенные в табл. 4, позволяют выявить некоторые качественные закономерности. Тепловые потоки в диссоциированном воздухе ко всем исследуемым материалам (к некоторым значительно) превышают соответствующие значения, полученные в азоте при одинаковых режимах работы установки. Каталитическая активность некоторых материалов (сталь, АМг6) в азоте существенно ниже, чем в воздухе. Состояние поверхности (на примере медных калориметров) в потоке воздуха сильнее влияют на величину теплового потока, чем в азоте.

6. Результаты экспериментальных исследований теплообмена на неметаллических материалах

При расшифровке экспериментальных данных по измерению ИК-излучения от образцов ТЗМ с использованием ИК-камеры А-40, работающей в диапазоне длин волн $\Delta\lambda = 7 \div 8.4$ мкм, для получения значений температуры необходимо задавать значения спектральной излучательной способности ε_λ . Для нахождения соответствующего теплового потока необходимо задать значения интегральной излучательной способности ε . Для материала ТЗМК-10 с черным покрытием эти данные были заимствованы из работы [34]. Для материала ТЗМК-10 без покрытия значения ε_λ и ε были приняты величины для кварцевого стекла из [35]. Значения ε_λ и ε для оксида алюминия (Al_2O_3) были взяты также из этой работы. Используемые значения приведены в табл. 5.

Таблица 5

Оптические свойства материалов

Материал	спектральная излучательная способность ε_λ ($\Delta\lambda = 7 \div 8.4$ мкм)	интегральная излучательная способность ε
ТЗМК-10 с черным покрытием	0.875	0.915 ($T = 1200$ К), 0.79 ($T = 1873$ К)
ТЗМК-10 без покрытия (кварц)	~0.8	0.45 ÷ 0.5
Оксид алюминия (Al_2O_3)	0.95	0.4 ÷ 0.45

Для ТЗМК-10 с черным покрытием ε уменьшается линейно с ростом температуры.

На рис. 15, *a* и *б* показана зависимость температуры поверхности плитки с покрытием и без покрытия от времени, измеренные ИК термовизионной системой, в потоке воздуха. На рис. 16, *a* и *б* приведены аналогичные данные, полученные в потоке азота. На каждом из рисунков приведены данные, полученные в разных экспериментах. Наиболее стабильные результаты получены на плитке с покрытием в потоке воздуха.

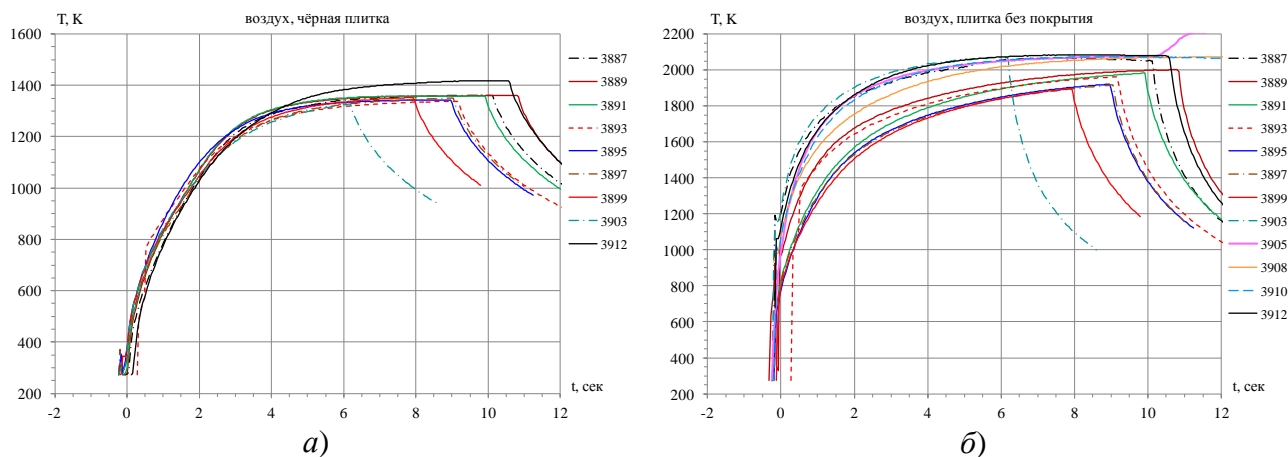


Рис. 15. Зависимость температуры поверхности плитки с покрытием (*a*) и без покрытия (*б*) от времени в потоке воздуха

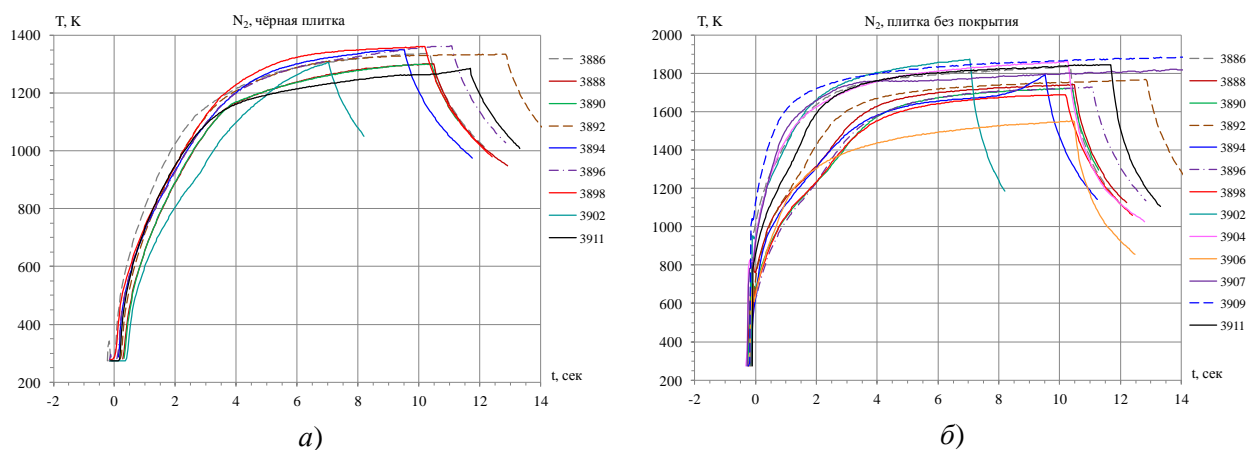


Рис. 16. Зависимость температуры поверхности плитки с покрытием (*a*) и без покрытия (*б*) от времени в потоке азота

За исключением одного из экспериментов, значения температуры в выбранной точке практически совпадают. Температура на плитке без покрытия при достаточно больших временах ($t \geq 6$ с), когда процесс прогрева можно считать квазистационарным, имеет разброс ~ 200 К. Это связано с изменением поверхности материала при воздействии плазменного потока (оплавление) и вызванное этим изменение оптических и каталитических свойств.

На рис. 17 и 18, *a* и *б* показаны распределения температуры поверхности модели (см. рис. 5, *б*), состоящей из двух половинок – плитка с покрытием (справа) и без него (слева) и калориметрический датчик теплового потока (медь) диаметром $D \sim 15$ мм в центре. Расшифровка показаний термовизора проводилась с использованием данных по оптическим свойствам, приведенным в табл. 5. На рис. 17 показаны распределения температуры на 1-й секунде нагрева, а на рис. 18 – на 10-й секунде. Приведенные данные показывают, что за счет очень малой теплопроводности материал быстро нагревается.

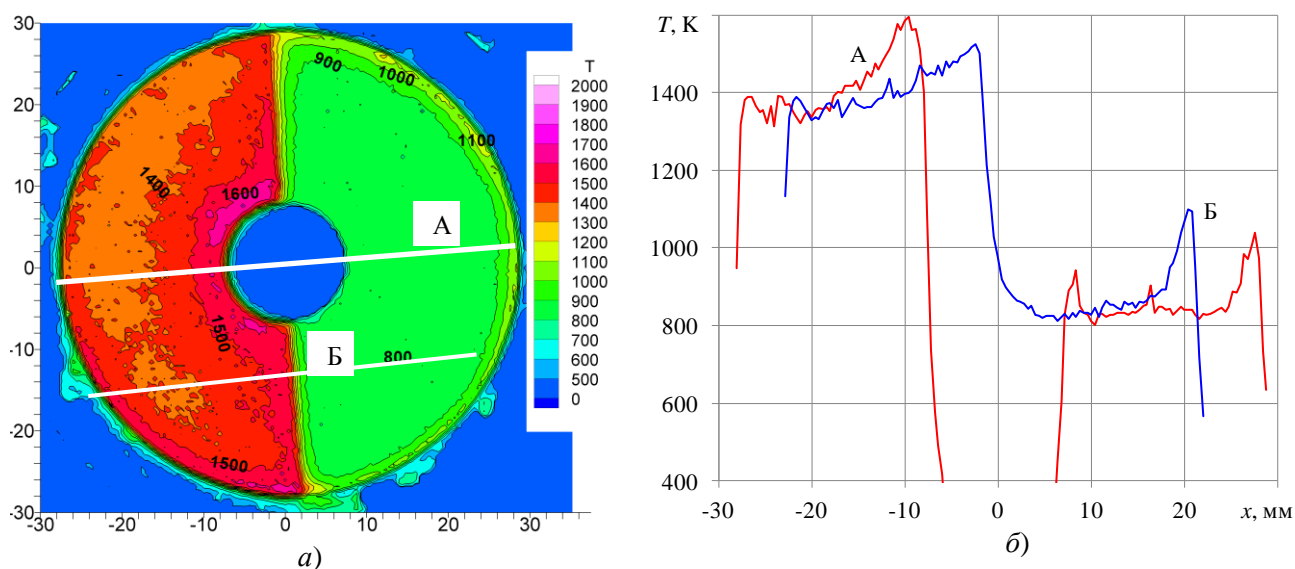


Рис. 17. Распределение температуры по модели: а) термовизионное изображение при $t = 1$ с, б) распределение в сечениях А и Б

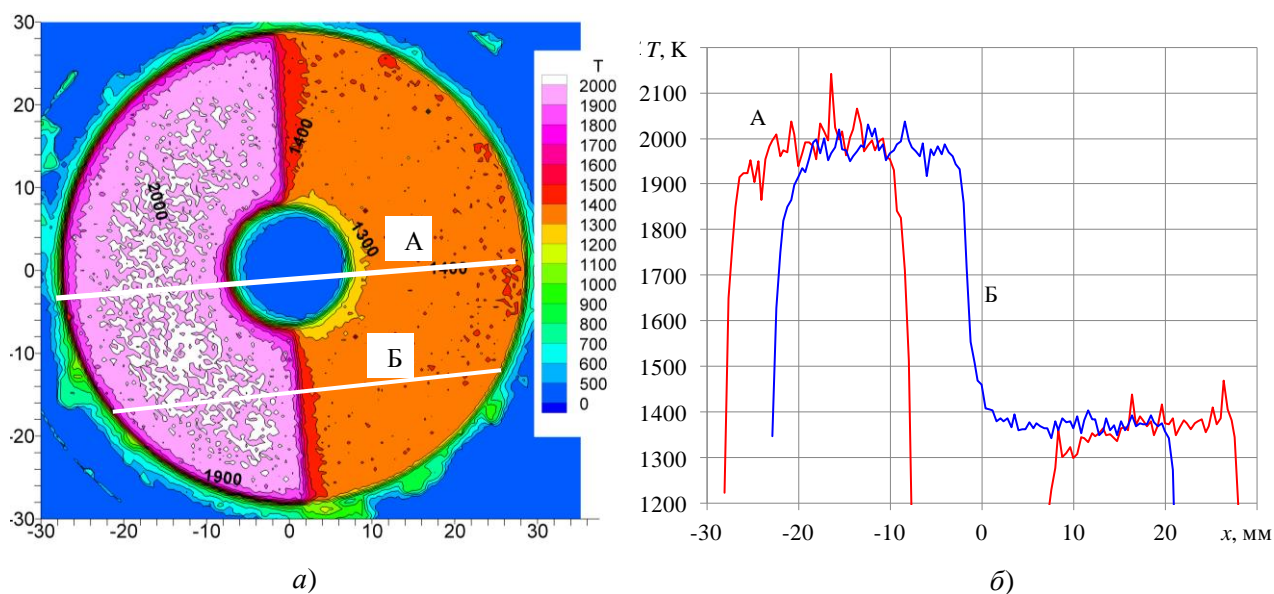


Рис. 18. Распределение температуры по модели: а) – термовизионное изображение при $t = 10$ с, б) – распределение в сечениях А и Б

Приведенные на рис. 17 и 18 данные, получены в потоке воздуха.

На правых рисунках (б) приведены распределения температуры на линиях А и Б.

Интересной особенностью распределения температуры является наличие максимума вблизи границ раздела материалов. Этот максимум уменьшается по мере прогрева и на квазистационарном режиме практически отсутствует.

Аналогичные данные для модели из плитки без покрытия со вставкой из волокнистого оксида алюминия (Al_2O_3) приведены на рис. 19, а и б.

Температуры на поверхности кварцевого материала и оксида алюминия различаются незначительно. Высокая температура, реализующаяся на поверхности этих материалов свидетельствуют о их высокой каталитической активности в отношении реакций рекомбинации атомов кислорода и азота.

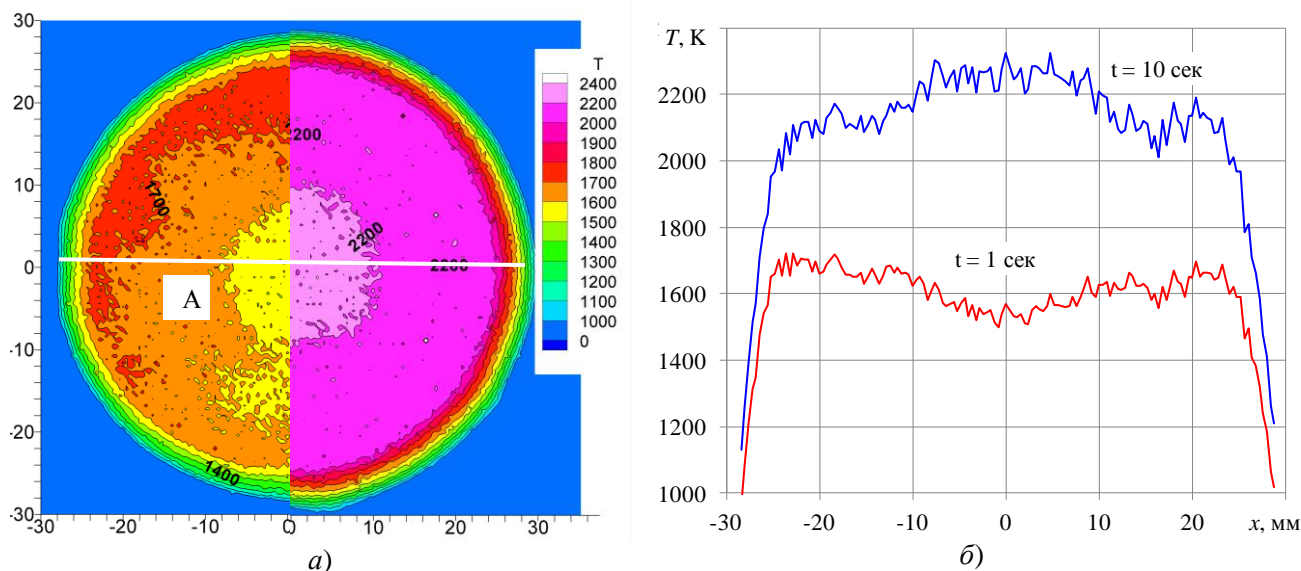


Рис. 19. Распределение температуры по модели: а) слева $t = 1$ с, справа – $t = 10$ с; б) распределение температуры по модели в сечении А

На рис. 20 показаны температуры поверхности черной и белой плиток и оксида алюминия в потоке диссоциированного воздуха. Данные на белой плитке и Al_2O_3 получены в одном эксперименте, а на черной плитке – в другом. Скачки температуры на первых двух материалах связаны с увеличением мощности на 16 секунде со 100 до 200 кВт.

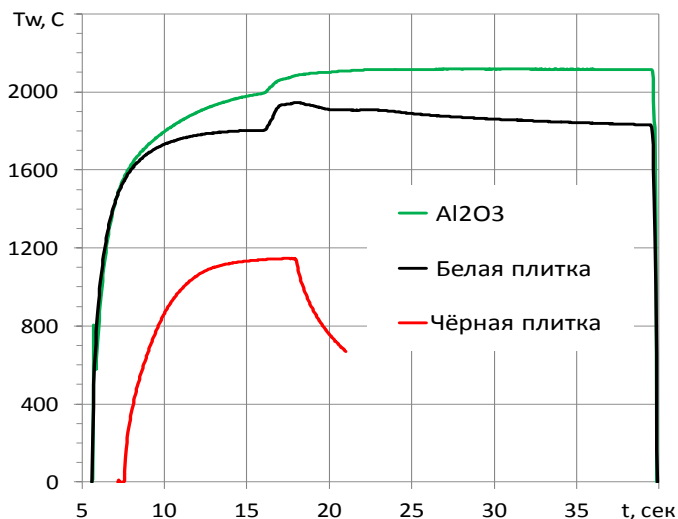


Рис. 20. Температура поверхности различных материалов в процессе эксперимента

Приведенные на рис. 20 данные показывают очень большое отличие температуры на низкокatalитической плитке и пористых материалах.

Так тепловой поток к материалу ТЗМК-10 без покрытия в потоке воздуха, определенный по формуле $q = \varepsilon \sigma T_w^4$, при $\varepsilon = 0.45$ и температуре $T_w = 2050$ К составляет $q \sim 450$ кВт/м², а при $\varepsilon = 0.4 \div 400$ кВт/м², а на Al_2O_3 еще выше. Максимальный тепловой поток к медному калориметру из прессованной проволоки – $q = 378$ кВт/м².

Снижение температуры белой плитки со временем связано с началом плавления и изменением структуры поверхностного слоя (уменьшение пористости). Этот эффект приводит к уменьшению кatalитичности поверхности и снижению теплового потока и температуры.

6.1. Уточнение каталитичности меди в отношении реакций рекомбинации атомов азота

Как показывает проведенный ранее анализ течения газа около модели при работе ВЧ-плазмотрона на азоте, пограничный слой при $p = 25$ мбар можно считать химически замороженным. В этом случае весьма наглядным является анализ теплообмена, выполненный с использованием формулы Гуларда для теплового потока к поверхности с конечной каталитической активностью [15]. Эта формула при числе Льюиса $Le = 1$ имеет вид

$$q = \frac{\alpha}{c_p} \left(H_0 - c_p T_w - \frac{h_d}{1+Z} \right) \quad (6.1)$$

Здесь α/c_p – коэффициент теплообмена; h_d – энтальпия, затраченная на диссоциацию молекул; $Z = K_w \rho_w / (\alpha/c_p)$ – число Дамкёлера для гетерогенной рекомбинации атомов.

При проведении экспериментов с описанной выше моделью, в одном эксперименте измеряются температуры трех материалов и определяются тепловые потоки к ним. При высокой энтальпии газа $H_0 \gg c_p T_w$. Записав эту формулу для каждого из материалов (q_1 – плитка с покрытием, q_2 – плитка без покрытия (или Al_2O_3), q_3 – исследуемый металл) и считая, что на плитке с покрытием величина $Z_1 \ll 1$, на плитке без покрытия $Z_2 \gg 1$, получим выражение для каталитичности исследуемого металла

$$K_w = \frac{\alpha}{c_p} \frac{1}{\rho_w} \frac{q_3 - q_1}{q_2 - q_3} \quad (6.2)$$

В случае, если плитка с покрытием имеет конечную каталитичность, т.е. величина Z_1 конечна, получим

$$K_w = \frac{\alpha}{c_p} \frac{1}{\rho_w} \left[\frac{q_3 - q_1}{q_2 - q_3} + \frac{q_2 - q_1}{q_2 - q_3} Z_1 \right] \quad (6.3)$$

В условиях описанных выше экспериментов, коэффициент теплообмена модели $\alpha/c_p \approx 0.02$ кг/м²с, $\rho_w \approx 0.015$ кг/м³. На квазистационарном участке теплообмена ($t \sim 10$) тепловой поток к плитке с покрытием $q_1 = 170$ кВт/м². К плитке без покрытия тепловой поток $q_2 = 300$ кВт/м² (при $\varepsilon = 0.45$). Измеренные тепловые потоки к полированной и шероховатой меди составили $q_3 = 270$ и 285 кВт/м² соответственно. Расчеты по формуле (6.3) для каталитичности полированной и шероховатой поверхности меди K_{wCu} дают значения 5.6 и 7.5 м/с соответственно. Вероятности рекомбинации γ при этом равны ($T_w = 400$ К) $(3 \div 4) \times 10^{-2}$. Эти значения согласуются с данными, приведенными в [26–29] (см. рис. 3, б).

В потоке воздуха пограничный слой нельзя считать замороженным из-за быстро идущих обменных реакций. Поэтому для получения значений K_w или γ задачу следует решать численно.

7. Результаты расчетов течения газа в разрядной камере, струе и около калориметра и модели для условий экспериментов

Для получения абсолютных значений вероятности гетерогенной рекомбинации на различных материалах используются расчеты неравновесного пограничного слоя на сфере с радиусом, обеспечивающим величину теплового потока измеренного (или рассчитанного) к медной модели, имеющей такую же форму, как державка для образцов ТЗМ и каталитичность которой считается известной. В качестве граничных условий при этом задаются значения энтальпии торможения – H_0 , давления p и скорости газа V на оси струи.

Эти данные определяются расчетным путем по методике, изложенной в [36, 37] с использованием экспериментально измеренных значений давления p , перепада полного и статического давлений трубкой Пито Δp и теплового потока к водоохлаждаемому медному

калориметру. При этом, проводя серию расчетов течения газа в разрядной камере, струе, около трубки Пито и калориметра, добиваются лучшего совпадения расчетных параметров с экспериментально измеренными.

Распределения параметров газа: энтальпии торможения, поступательной температуры, электронно-колебательной температуры, массовые концентрации атомов азота и линии тока в разрядной камере ВЧ-плазмотрона при $p=25$ мбар и $N=100$ кВт, полученные таким образом, приведены на рис. 21, а–г) для случая работы плазмотрона на азоте (из баллона).

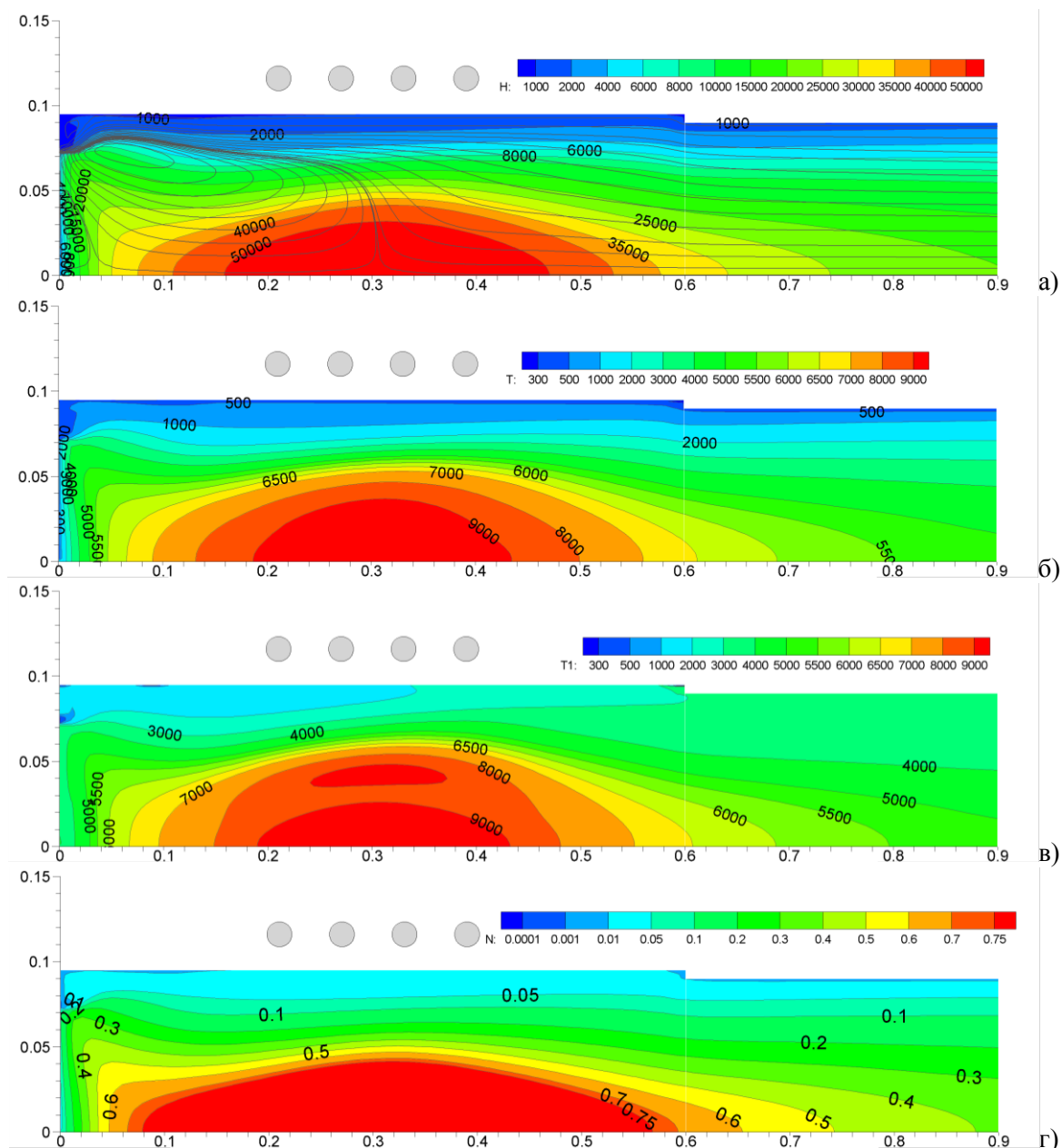


Рис. 21. Расчетные поля параметров в разрядной камере (азотная плазма): а) поле полной энтальпии H_0 и линии тока; б) поле поступательной температуры T ; в) поле электронно-колебательной температуры T_{e-vib} ; г) поле массовой концентрации атомов азота

На рис. 22, а–г) приведены аналогичные данные при работе плазмотрона на воздухе.

В условиях проведенных экспериментов ($p=25$ мбар, энерговыход $N=100$ кВт) расчетные значения поступательной T и электронно-колебательной температуры T_{e-vib} близки. В зоне разряда энтальпия в азоте и воздухе достигает значения $H_0=50$ МДж/кг, а массовая концентрация атомов азота $C_N \approx 0.75$. То есть в потоке воздуха в зоне разряда газ (и кислород

и азот) практически полностью диссоциирован, а в азоте степень диссоциации молекул N_2 $\alpha=0.75$.

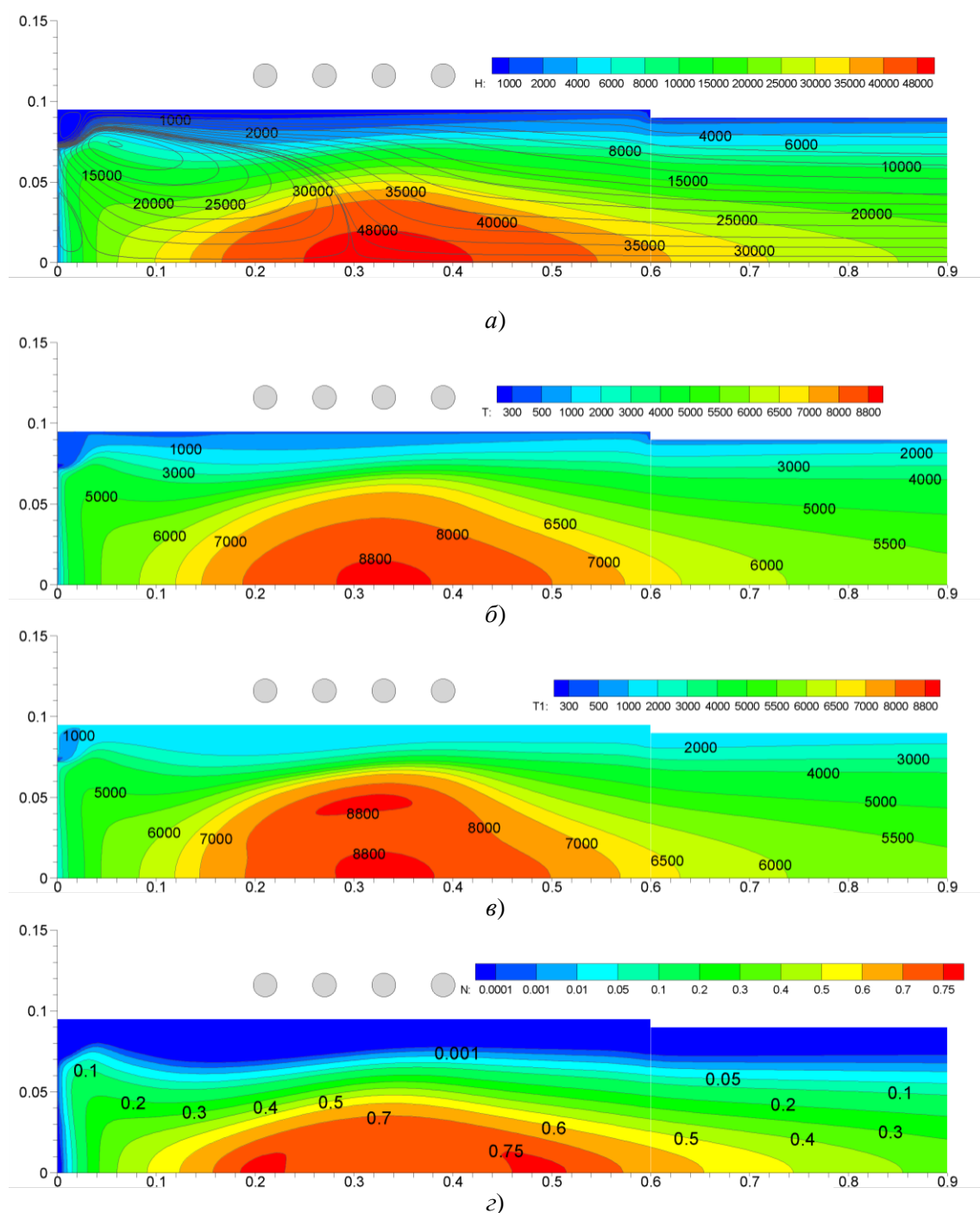


Рис. 22. Расчетные поля параметров в разрядной камере (воздушная плазма): а) поле полной энтальпии H_0 и линии тока; б) поле поступательной температуры T ; в) поле электронно-колебательной температуры T_{e-vib} ; г) поле массовой концентрации атомов азота

На рис. 23, а показаны расчетные распределения параметров H_0, T, T_{e-vib} на срезе соплового блока при работе плазматрона на азоте и воздухе а на рис. 23, б – осевая скорость и окружная скорость.

Энтальпия торможения и температура в потоке воздуха несколько выше, чем в азоте. В потоке азота колебательная температура остается высокой даже вблизи стенки разрядной камеры.

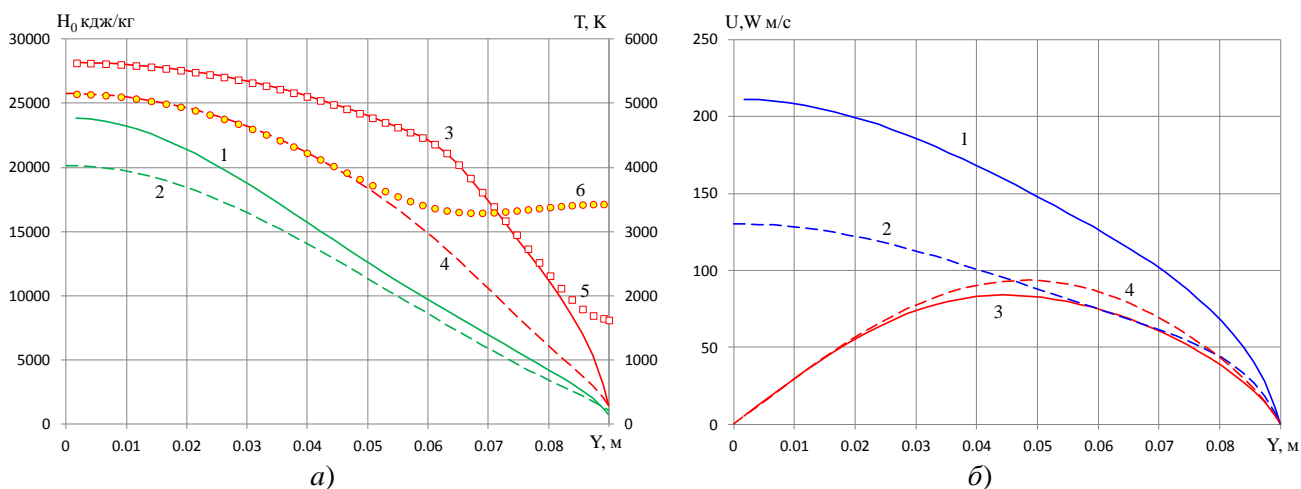


Рис. 23. Распределение параметров плазменной струи на выходе из разрядной камеры: а) 1 – полная энтальпия H_0 (воздух), 2 – азот, 3 – поступательная температура T (воздух), 4 – азот, 5 – электронно-колебательная температура T_{e-vib} (воздух), 6 – азот; б) 1 – осевая скорость U (воздух), 2 – азот, 3 – окружная скорость W (воздух), 4 – азот

На рис. 24 показаны распределения полного давления $P_0 = p_{cm} + \rho U^2$ и массового потока ρU в поперечном сечении струи.

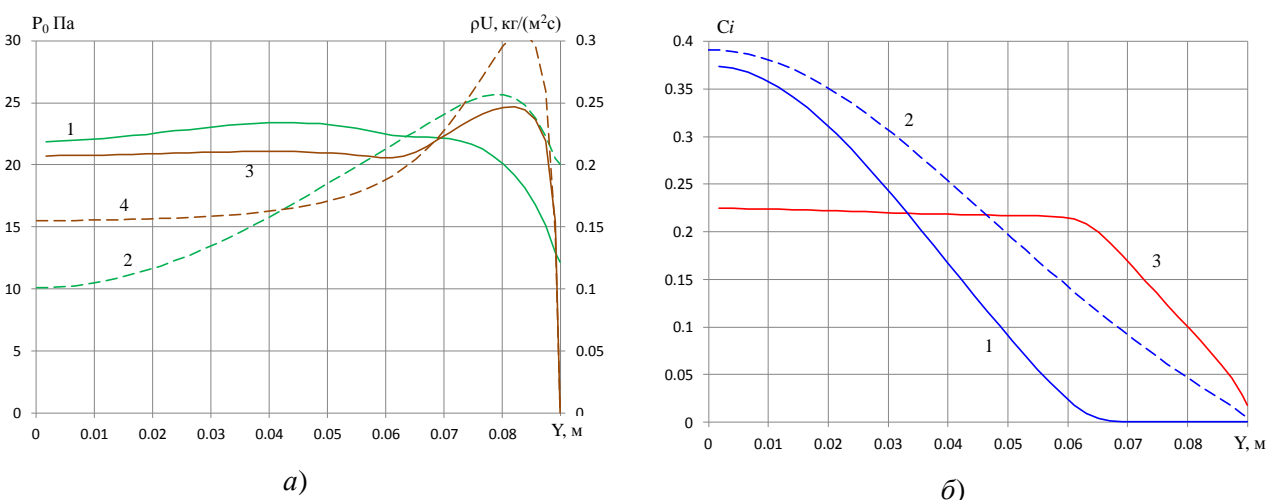


Рис. 24. Распределение параметров плазменной струи на выходе из разрядной камеры: а) 1 – полное давление $P_0 = p_{cm} + \rho U^2$ (воздух), 2 – азот, 3 – массовый поток ρU (воздух), 4 – азот; б) 1 – массовая концентрация атомов азота C_N в воздухе, 2 – в азоте, 3 – массовая концентрация атомов кислорода C_O в воздухе

На рис. 24, б приведены распределения массовых концентраций атомов азота и кислорода в выходном сечении разрядной камеры.

Как следует из представленных данных, в потоке воздуха в большей части сечения струи кислород полностью диссоциирован (кривая 3). Распределение концентрации атомов азота по сечению струи для воздуха и азота существенно различаются, особенно на периферии струи. Это связано с тем, что в диссоциированном воздухе рекомбинация атомов азота протекает в основном в быстрых обменных реакциях с участием окиси азота NO, а в чистом азоте в медленно текущих реакциях трёхчастичной рекомбинации.

Полученные расчетные данные используются далее при расчетах обтекания и теплообмена моделей плазменной струей.

На рис. 25, а–в приведены расчетные распределения параметров в окрестности модели, обтекаемой потоком воздуха, а на рис. 25, г – распределение теплового потока по поверх-

ности модели, состоящей из различных материалов. Расчеты проводились на основе численного решения уравнений Навье – Стокса.

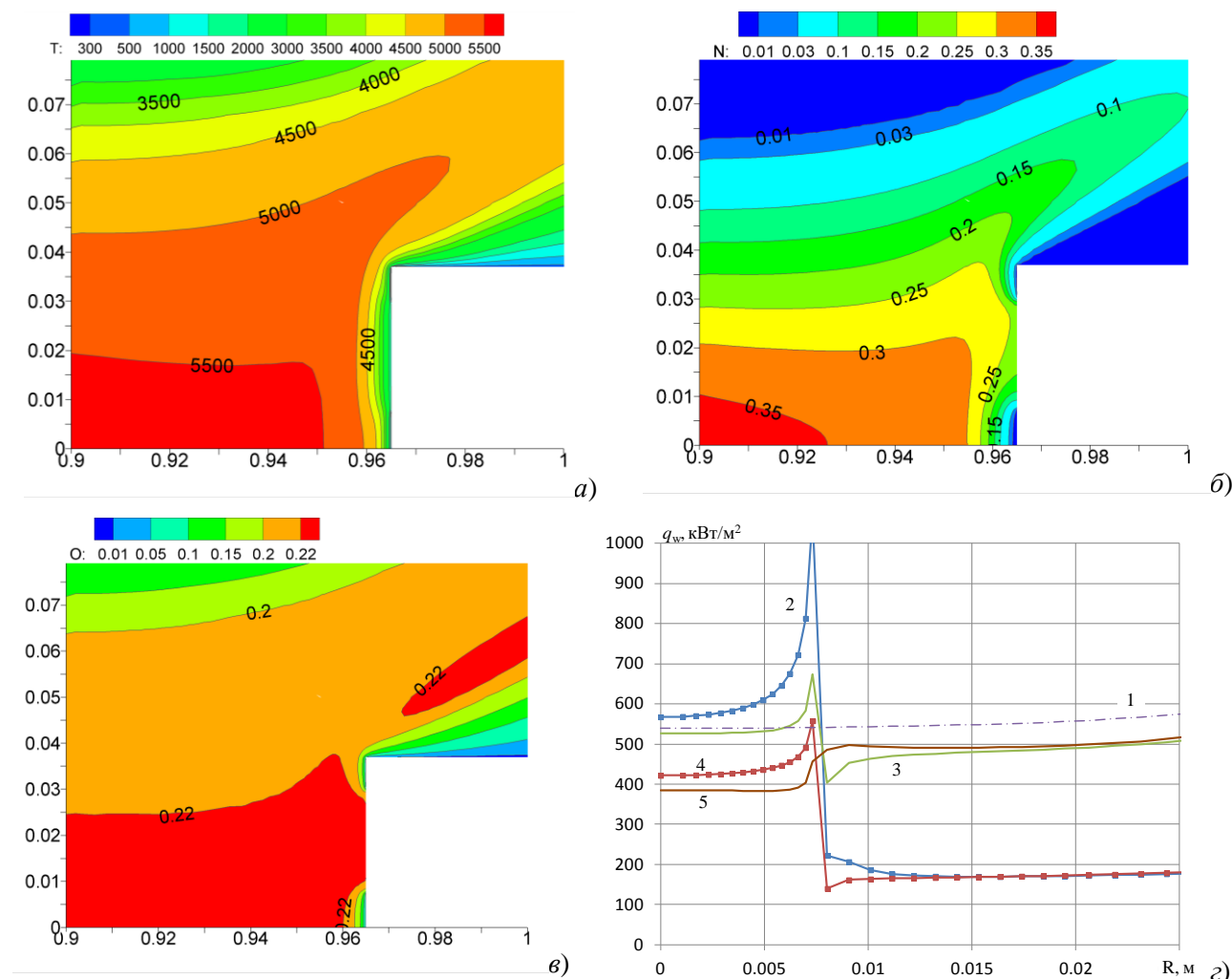


Рис. 25. Распределение параметров в окрестности модели, обтекаемой струёй диссоциированного воздуха: а) температура газа; б) массовая концентрация атомов N; в) массовая концентрация атомов O; г) распределение теплового потока по поверхности модели, обтекаемой струёй диссоциированного воздуха: 1 – полностью медная поверхность, 2 – каталитический калориметр в некаталитической горячей оправке, 3 – каталитический калориметр в высококatalитической горячей оправке, 4 – низкокatalитический калориметр в некаталитической горячей оправке, 5 – низкокatalитический калориметр в высококatalитической горячей оправке

Приведенные данные показывают, что на стыке материалов возможны значительные изменения теплового потока (кривая 2), которые отсутствуют на однородном материале в таких же условиях обтекания (кривая 1). Полученные в расчетах увеличения теплового потока связаны с диффузией атомов, которая может иметь место даже против направления движения газа. Этот эффект может приводить к возрастанию погрешности измерений теплового потока датчиками, каталитичность поверхности которых отличается от материала модели. Отметим, что этот эффект при решении уравнений пограничного слоя не проявляется, поскольку в них учитывается только составляющая диффузии, направленная по толщине пограничного слоя.

8. Методы описания структуры поверхности

Как показывают результаты проведенных экспериментов, при численном моделировании задач теплообмена к поверхностям материалов с развитой структурой поверхности и

поверхностного слоя, для правильного учета влияния каталитичности на теплообмен необходимо установление связи величин геометрической (гладкой) поверхности и истинной (с учетом шероховатости и пористости). Причем размеры неровностей и пор должны учитываться до наноразмерных значений.

В работе [38] предложена методика описание шероховатых поверхностей на основе понятия фрактала. При этом для вероятности гетерогенной рекомбинации атомов по механизму Или – Райдила получается следующая зависимость

$$\begin{aligned} \gamma_w &= 1 - (1 - \gamma_{w0})^{[M]} + \gamma_{w0} (1 - \gamma_{w0})^{[M]} (M - [M]), \\ M &= S/S_0, \end{aligned} \quad (8.1)$$

где $[M]$ – целая часть от M ; $\gamma_{w0} = f_1(p, T_w)$ – вероятность гетерогенной рекомбинации атомов при однократном отражении атомов. При $\gamma_{w0} \rightarrow 0$ значение $\gamma_w \rightarrow M\gamma_{w0}$, т.е. в этом случае $f_2(S/S_0) = S/S_0$. Аналогичные соотношения имеют место и при рассмотрении взаимодействия (гетерогенного горения) твердого углерода (например, графита) с окислителем (кислородом) в кинетическом режиме.

9. Заключение

1. Эксперименты, проведенные в ламинарных диссоциированных потоках азота и воздуха с моделями, имеющими разную степень шероховатости и пористости поверхностного слоя, показали существенное влияние этих факторов на теплообмен. Изменение теплового потока в химически неравновесных диссоциированных газах связано с влиянием каталитических свойств поверхности, которые зависят как от химического состава материала, так и от физических характеристик поверхностного слоя.

2. Результаты проведенных экспериментов показали, что каталитичность (в отношении реакций гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и азота) пористых материалов на основе кварцевого стекла и оксида алюминия, имеющих, согласно литературным данным, при отсутствии пор низкую каталитическую активность, существенно возрастает, превышает каталитичность меди, и приближается к идеальной. Таким образом, для снижения погрешности измерения энтальпии газа в ламинарных потоках высокоэнтальпийных диссоциированных газов, целесообразно использование датчиков с сильно развитой структурой поверхностного слоя.

3. На примере калориметрических датчиков из меди показано, что шероховатость поверхности также увеличивает её каталитическую активность, а вместе с этим тепловой поток в стенку.

4. Для правильной интерпретации экспериментальных данных по каталитической активности материалов тепловой защиты и переноса этих данных на условия натурального полета ЛА в атмосфере, необходимо проводить измерения геометрических характеристик поверхности (шероховатости и пористости) до и после эксперимента, а также исследовать эти характеристики в лётных испытаниях.

5. Наиболее универсальным методом, пригодным для численного моделирования структуры рельефа поверхности является фрактальная модель, учитывающая микроструктуру рельефа.

6. Полученные в ряде работ (например, [22], [25]) низкие значения вероятности рекомбинации атомов азота и кислорода на поверхности меди ($\gamma \sim 10^{-3}$, $K_w < 1$ м/с), характерны для плиточного кварцевого материала с противоокислительным покрытием. Поэтому эти значения не могут быть непосредственно перенесены на условия, отличные от тех, в которых они были получены. Вероятным объяснением снижения γ в этих экспериментах является заполнение активных центров поверхности молекулярной составляющей или какими-нибудь примесями.

Литература

1. Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. и др. Высокочастотный плазмотрон – установка для исследований аэрофизических проблем с использованием высокоэнтальпийных газовых потоков // *Космонавтика и ракетостроение*, 1994, № 2, с. 22–32.
2. 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.
3. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т.2. Под ред. Фортова В.Е. М.: «Наука». С. 634.
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. Васильев В.А., Залогин Г.Н., Землянский Б.А. и др. Экспериментальные исследования влияния окисления и загрязнения теплозащитных материалов на их каталитическую активность // В сб. : *Ракетно-космическая техника*, сер. 2, вып. 1, ЦНИИМАШ, 1996, с. 5–16.
6. Бремер Г., Вендланд К.-П. Введение в гетерогенный катализ. Из-во «Мир». 1981. 160 с.
7. 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.
8. Rakish J.V., Stewart D.A., Lanfranco M.J. Results of a flight experiment of the catalytic efficiency of the Space Shuttle heat shield // *AIAA Paper*, 1984, N 944, p. 14.
9. Zoby E.V., Gupta R.N., Simmonds A.L. Temperature dependent reaction-rate expression for oxygen recombination at Shuttle entry conditions // *AIAA Paper*, 1984, N 224, p. 8.
10. Shim J.L., Moss J.N., Simmonds A.L. Viscous shock layer heating analysis for the Shuttle windward symmetry plane with surface finite catalytic recombination rates // *Entry vehicle, heating and thermal protection systems*. Vol. 85, 1983.
11. Lozino-Losinsky G., Timoshenko V. Lessons Learned from the Bor Flight Campaign // *Proceedings of the European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, 1998, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, ESA SP-426, pp. 675–683, 1988.
12. Воинов Л.П., Залогин Г.Н., Лунев В.В., Тимошенко В.П. Сравнительный анализ лабораторных и натурных данных о каталитичности материалов теплозащиты ЛА “Бор” и “Буран” // *Космонавтика и ракетостроение*, 1994, № 2, с. 51–57.
13. Баронец П.И., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. Якушин М.И. Отработка теплозащитных материалов орбитального корабля “БУРАН” на индукционных плазмотронах // *Гагаринские научные чтения по космонавтике и авиации*, 1990,1991гг. – М.: Наука. 1991. С. 41–52.
14. Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б. Экспериментальное определение каталитичности карбида кремния и анализ данных, полученных в ходе летного эксперимента спускаемого аппарата OREX // *Космонавтика и ракетостроение*. 2005. № 2 (39). С. 8–17.
15. Goulard R. On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation on Heat Transfer // *Jet Propulsion*. 1958. Vol. 28, № 11. Pp. 737–745.
16. Залогин Г.Н., Итин П.Г., Кнотько В.Б. и др. Диагностика неравновесной плазмы и определение каталитических свойств материалов в струе ВЧИ-плазмотрона // В сб. *Плазмохимия-89*, т.2, М.: ИХСРАН, 1989, с. 245–271.
17. Жестков Б.Е., Книвель А.Я. Экспериментальное исследование гетерогенной рекомбинации // *Труды ЦАГИ*. 1981. Вып. 2111, с. 215–227.
18. Scott C.D. Catalytic Recombination of Nitrogen and Oxygen on High Temperature Reusable Surface Insulation // *AIAA Paper*, 1980, № 80-1477, 9 p.
19. Park C., Raiche G.A., Driver D.M. et al. Comparison of Enthalpy Determination Methods for Arc-Jet Facility // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. Vol. 20, No. 4, October–December 2006.
20. Cauquot P., Cavadias S., Amouroux J. Thermal Energy Accommodation from Oxygen Atoms Recombination on Metallic Surfaces // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. Vol. 12, No. 2, April–June 1998.
21. Sarrette J.-P., Rouffet B., Ricard A. Determination of Nitrogen Atoms Probabilities on Copper, Aluminium, Alumina, Brass and Nylon Surfaces // *Plasma Process. Polym.* 2006, 3, pp. 120–126.

22. Park G. Oxygen Catalytic Recombination on Copper Oxide in Tertiary Gas Mixtures // Journal of Spacecraft and Rockets. Vol. 50, No. 3, May–June 2013.
23. Herdrich G., Auweter-Kurtz M., Fertig M. at el. Catalysis of Candidate TPS Materials for Expert-Basis for TPS Desing and Catalysis Based In-Flight Instrumentations // Proceeding of the 5th European Workshop on Thermal Protection Systems and Hot Structures, Noordwijk. The Netherlands, 17-19 May 2006.
24. Anderson L.A. Effect of Surface Catalytic Activity in Stagnation Heat Transfer Rates // AIAA J. 1973. Vol. 11, № 2. Pp. 649–656.
25. Cheung T. M. Nitrogen Catalytic Recombination on Copper Oxide in Tertiary Gas Mixtures // Master Thesis, Delft University of Technology, 2015.
26. Prok G. M., Effect of Surface Preparation and Gas Flow on Nitrogen Atom Surface Recombination // NASA TN D-1090, 1961.
27. Pope R.B., Stagnation-Point Convective Heat Transfer in Frozen Boundary Layers // AIAA Journal, Vol. 6, No. 4, 1968, p. 619.
28. Rahman M., Linnett J.W., Recombination of Atoms at Surfaces, Part 12 - Nitrogen Atoms at Some Metal and Alloy Surfaces // Trans. of the Faraday Society, Vol. 67, 1971, p. 183.
29. Hartunian, R. A., Thompson, W. P., and Safron, S., Measurements of Catalytic Efficiency of Silver for Oxygen Atoms and the O-O₂ Diffusion Coefficient // The Journal of Chemical Physics, Vol. 43, No. 11, 1965, p. 4003.
30. Breen J., Delgass W.N., Nordine P.C. Rosner D.E. Catalysis study for space shuttle vehicle thermal protection systems // NASA. Report. CR-134124. 1973.
31. Nguyen-Xuan F., Makkard O., Cavadias S. at al. Catalycity Measurements on Metallic and SiC Material Surfaces, in a Pulsed Plasma Reactor // Second European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles. Noordwijk. 1994.
32. Словецкий Д.И., Тодесайте Р.Д. Исследование механизма разложения молекул азота в тлеющем разряде. Экспериментальное исследование влияния тлеющего разряда на коэффициент скорости рекомбинации атомов на поверхности разрядной трубки // Химия высоких энергий. Т.7, № 4. 1973.
33. Власов В.И., Залогин Г.Н., Лунев В.В. О каталитичности материалов в высокотемпературных многокомпонентных газах // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2008. Т. 7. 8с. <http://chemphys.edu.ru/issues/2008-7/articles/437/>
34. Дождиков В.С., Петров В.А. Излучательные характеристики теплозащитных материалов орбитального корабля «Буран» // Инж.-физ.ж. 2000. Т. 73. № 1. С. 26–30.
35. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник. Под общ. ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия. 1974. 472 с.
36. Власов В.И. Теоретические исследования течения высокотемпературного газа в разрядной и рабочих камерах ВЧ-плазмоторона // Космонавтика и ракетостроение, ЦНИИмаш, № 23, 2001. С. 18–26.
37. Власов В.И. Численное моделирование неравновесного течения в разрядной камере ВЧ-плазмоторона // Фундаментальные проблемы высокоскоростных течений. Тез. докл. Международной конф. ЦАГИ. 2004. С. 294–295.
38. Брылкин Ю.В., Кусов А.Л. Моделирование структуры рельефа реальных поверхностей на основе фракталов в аэродинамике разреженных газов // Космонавтика и ракетостроение, 2014, № 3(76). С. 22–28.

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2015 г.