

Heterogeneous Recombination of Nitric Oxide in Problems of High-Speed Flow of Dissociated Air around Blunt Bodies: Influence on the Chemical Composition of the Gas and Heat Exchange with the Surface

A. A. Kroupnov, M. Ju. Pogosbekian, V. I. Sakharov

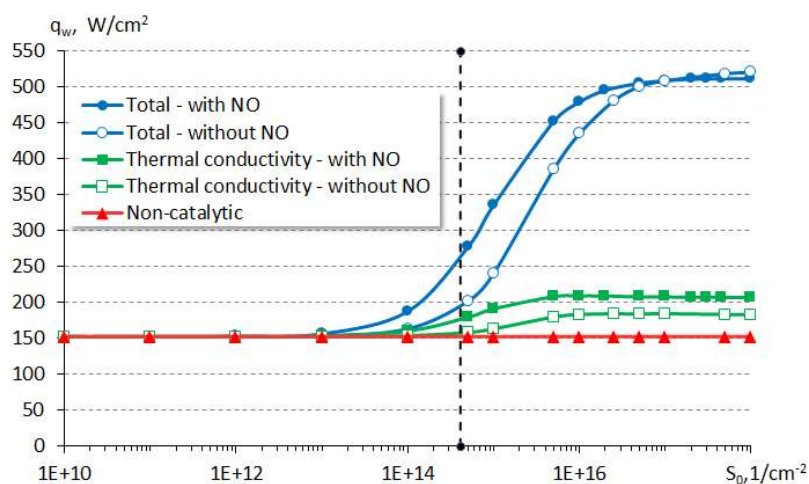
*Institute of Mechanics, Lomonosov Moscow State University,
Moscow, 119192, Russia*

kroupnov@imec.msu.ru, pogosbekian@imec.msu.ru, sakharov@imec.msu.ru

Abstract

An important component of space flight safety is the effectiveness of thermal protection of the surface of reusable spacecraft, which is ensured by the use of modern materials with the lowest catalytic activity when interacting with the atmospheric gas mixture. Using the stage-by-stage heterogeneous kinetics of the interaction of a dissociated gas mixture with the surface of β -cristobalite, a numerical simulation of the flow of a supersonic multicomponent nonequilibrium-dissociated air around a cylindrical model was performed within the framework of the Navier-Stokes equations taking into account chemical reactions in the flow for the conditions of heat exchange experiments on the VGU-4 induction RF plasmatron (IPMech RAS). A comparative analysis of the calculations of the flow in a plasmatron with and without the formation of nitrogen oxide on the streamlined surface is carried out, and the need to take into account the heterogeneous recombination of nitrogen oxide in the boundary conditions is shown. The dependence of the flow characteristics in a wide range of adsorption site density is determined, simulating modes from non-catalytic to full catalytic. The contribution of diffusion and thermal conductivity processes to the heat flux to the surface is shown for various modes of gas interaction with the surface material.

Keywords: dissociated air, nitrogen oxide, heterogeneous catalysis, heat exchange, HF plasmatron, β -cristobalite, density of adsorption sites.



Dependence of the heat flux to the surface from density of adsorption sites

УДК (539.196+541.127+ 533.6.011.8)

Гетерогенная рекомбинация оксида азота в задачах высокоскоростного обтекания затупленных тел потоком диссоциированного воздуха: влияние на химический состав газа и теплообмен с поверхностью

А. А. Крупнов, М. Ю. Погосбекян, В. И. Сахаров

НИИ Механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, 119192, Мичуринский проспект, 1
kroupnov@imec.msu.ru, pogosbekian@imec.msu.ru,
sakharov@imec.msu.ru

Аннотация

Важной составляющей безопасности космических полетов является эффективность тепловой защиты поверхности многоразовых космических аппаратов, которая обеспечивается применением современных материалов с наименьшей каталитической активностью при взаимодействии с атмосферной газовой смесью. С использованием постадийной гетерогенной кинетики взаимодействия диссоциированной газовой смеси с поверхностью β -кристобалита выполнено численное моделирование обтекания цилиндрической модели сверхзвуковым многокомпонентным неравновесно-диссоциированным воздухом в рамках уравнений Навье–Стокса с учетом химических реакций в потоке для условий экспериментов по теплообмену на индукционном ВЧ-плазмотроне ВГУ-4 (ИПМех РАН). Проведен сравнительный анализ расчетов течения в плазмотроне с учетом и без учета образования оксида азота на обтекаемой поверхности, показана необходимость учета гетерогенной рекомбинации оксида азота в граничных условиях. Определена зависимость характеристик течения в широком диапазоне плотности адсорбционных центров, моделирующих режимы от некаталитического до идеально каталитического. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалом поверхности.

Ключевые слова: диссоциированный воздух, оксид азота, гетерогенный катализ, теплообмен, ВЧ-плазмотрон, β -кристобалит, плотность адсорбционных центров.

1. Введение

При входе многоразовых космических аппаратов в атмосферу Земли на больших сверхзвуковых скоростях реализуются режимы течения, вызывающие сильное увеличение тепловой нагрузки на теплозащитное покрытие поверхности. Возможность прогнозирования интенсивности взаимодействия диссоциированного воздуха с материалом поверхности позволяет точно определять свойства конкретного теплозащитного материала и оптимизировать его эффективную массу, обеспечивая безопасность космических миссий. В наземных экспериментальных установках только индукционные высокочастотные плазмотроны (ВЧ-плазмотроны) позволяют воспроизвести условия входа в атмосферу. Для интерпретации полученных экспериментальных данных необходимо провести численное моделирование течения в камере ВЧ-плазмотрона.

В представленной работе рассматривается задача обтекания образца теплозащитного материала на основе β -кристобалита в условиях, соответствующих экспериментам, проводимым на плазмотроне ВГУ-4 ВЧ (ИПМех РАН), рабочие характеристики которого подробно описаны в [1]. Данный плазмотрон на протяжении многих лет успешно применяется для исследования тепловой нагрузки на поверхность различных материалов в сверхзвуковых потоках высокоэнтальпийного диссоциированного газа [2–4]. Для анализа и интерпретации экспериментальных данных разработан программный комплекс NIGHTTEMP, способный совместно рассчитывать течение диссоциированной и частично ионизированной газовой смеси во всех областях плазмотрона, начиная от разрядного канала с индукционным нагревом газа и заканчивая рабочей зоной с образцом исследуемого материала [5, 6].

Численное моделирование тепловой нагрузки на поверхность обтекаемого тела возможно лишь при известных процессах взаимодействия диссоциированных газов с исследуемыми материалами, определяемых их каталитическими свойствами. В последнее время разрабатываются модели гетерогенного катализа на основе квантово-механических и молекулярно-динамических расчетов, позволяющие описывать взаимодействие газовой смеси с идеальным сечением кристаллической структуры теплозащитного материала. Однако реальные поверхности практически никогда не бывают идеальными, а состоят из большого числа областей различных идеальных сечений, а фактическое значение плотности адсорбционных центров может превышать идеальное значение на два порядка [7]. Детальное исследование на атомном уровне структуры удельных поверхностей теплозащитных материалов возможно только с привлечением современного высокоточного оборудования и связано с большими затратами времени и средств, что представляется несоразмерным цели исследуемой задачи и ожидаемым результатам. Но, как отмечают авторы в [8,9], варьирование величины плотности адсорбционных центров, найденной для идеального сечения кристаллической структуры теплозащитного материала, позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, полученными в ВЧ плазмотроне. Корректная интерпретация экспериментальных данных и исследование нагрева поверхности летательного аппарата в атмосфере возможны только при детальном анализе механизмов гетерогенных химических реакций на поверхности теплозащиты.

Учет каталитических процессов на поверхности важен для широкого круга задач высокоскоростной аэродинамики. В [10, 11] граничные условия для сплошной среды выведены в рамках поуровневой кинетики в газовой фазе с частичным учетом гетерогенных процессов на поверхности. Разработка модели поверхностной химии для прямого статистического метода Монте-Карло (ПСМ), применимого к неравновесным высокотемпературным течениям около возвращаемых аппаратов, приведена в [12,13]. В предыдущей работе авторов граничные условия сформулированы с учетом детальной кинетики гетерогенных процессов и показана их роль при обтекании модельного тела высокоскоростным диссоциированным потоком воздуха [9].

Система уравнений для моделирования течения многокомпонентного химически реагирующего газа вблизи поверхности твердого тела содержит, помимо уравнений неразрывности, импульса и энергии, уравнения диффузии. Уравнения диффузии, описывающие сохранение массы отдельных химических компонентов газовой смеси, содержат так называемые источники членов, определяющие скорости образования химических компонентов в результате гомогенных химических реакций. Для замыкания уравнений диффузии на обтекаемой поверхности необходимо задать граничные условия. Помимо чисто математической функции замыкания дифференциальных уравнений второго порядка, эти условия должны соответствовать реальным процессам взаимодействия химических компонентов газовой смеси с материалом поверхности. Отметим, что многие распространенные граничные условия, использующие понятие вероятности гетерогенной рекомбинации, являются математической абстракцией и фактически не имеют физического и химического содержания [14–16]. Задачу формирования граничных условий на каталитической поверхности твердого тела

можно разделить на два этапа. На первом этапе необходимо определить последовательность элементарных процессов взаимодействия химических компонентов с поверхностной атомной структурой рассматриваемого материала. На втором этапе рассчитываются константы скорости полученной замкнутой системы гетерогенных каталитических реакций. Основные стадии гетерогенного катализа, состоящие из процессов адсорбции/десорбции газофазных частиц на свободных или занятых поверхностных адсорбционных центрах, поверхностной диффузии и рекомбинации/диссоциации адсорбированных частиц, были предложены в работах Ленгмюра [17]. Константы скорости элементарных стадий могут быть найдены по теории переходного состояния, адаптированной к гетерогенным процессам [18]. Граничными условиями на каталитической поверхности для уравнений диффузии являются скорости появления газофазных компонентов на поверхности, определяемые кинетикой гетерогенных каталитических реакций. Скорости отдельных каталитических реакций рассчитываются по закону действующих поверхностей, аналогичному закону действующих масс для газофазных химических реакций.

При рассмотрении течения многокомпонентной газовой смеси, содержащей как гомоядерные, так и гетероядерные молекулы, важным вопросом является баланс скоростей их появления на обтекаемой поверхности в результате гетерогенных каталитических реакций. Например, при взаимодействии диссоциированного воздуха с каталитической поверхностью образуются молекулы кислорода, азота и оксида азота. Возникает вопрос: в какой степени учет рекомбинации оксида азота в граничных условиях влияет на тепловые потоки к поверхности и химический состав газа в пристеночной области по сравнению с рекомбинацией только гомоядерных молекул кислорода и азота? Эта задача решается в предлагаемой работе на основе численного моделирования в рамках уравнений Навье – Стокса течения диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне с использованием ранее полученной авторами полной модели гетерогенного катализа на поверхности β -кристобалита [16].

2. Постановка задачи численного моделирования обтекания тела в ВЧ плазматроне

Численный расчет проводился с использованием программного комплекса NIGHTEMP [5, 6], основанного на интегрировании полных уравнений Навье – Стокса на многоблочной структурированной криволинейной сетке с использованием метода конечных объемов и предназначенного для расчета внешних и внутренних течений. Рассматривалось течение частично диссоциированного и ионизированного химически неравновесного воздуха, состоящего из следующих компонентов: O, O⁺, N, N⁺, O₂, O₂⁺, N₂, N₂⁺, NO, NO⁺, e⁻. Система газофазных химических реакций и соответствующие константы скоростей реакций были взяты из работы [19, 20], а коэффициенты вязкости, теплопроводности и многокомпонентной диффузии рассчитывались с использованием приближенных формул работы [21–23]. Схема расчетной области, моделирующей течение в плазматроне, представлена на рис. 1, где в качестве иллюстрации показаны распределения температуры газа и локального числа Маха, полученные в расчетах. В рабочей камере реализован сверхзвуковой режим обтекания исследуемого образца с числом Маха 1.5. Значение в точке торможения температуры поверхности теплозащитного материала β -кристобалита, измеренное в эксперименте, составляет $T_w = 849$ К. Полное описание деталей и параметров данного эксперимента и его численное моделирование приведены в работе [2]. Для детального учета взаимодействия диссоциированной газовой смеси с поверхностью теплозащитного материала в блок задания граничных условий программного комплекса NIGHTEMP внесены соответствующие изменения. Использование специального алгоритма пересчета [24] позволяет сопоставлять результаты экспериментов в плазматроне с реальными условиями входа в атмосферу Земли возвращаемых космических аппаратов.

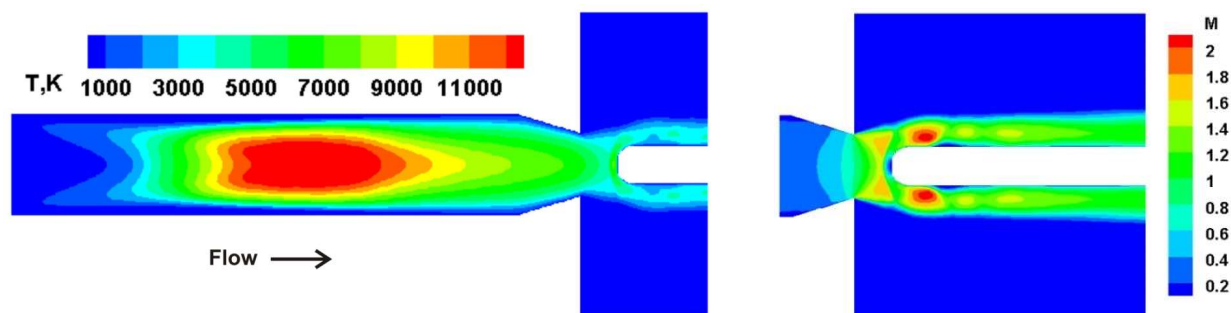
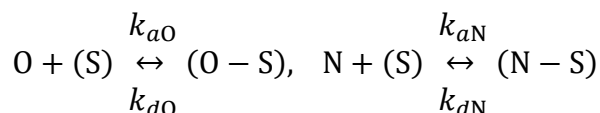


Рис. 1. Расчетная область численного моделирования обтекания модели с плоским датчиком в плазматроне. Цветом показаны распределения температуры газа и локального числа Маха

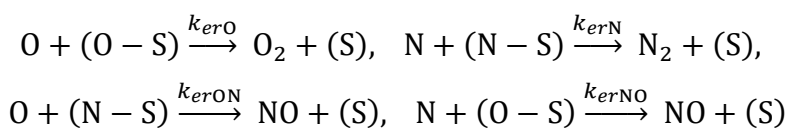
3. Граничные условия на каталитической поверхности в задаче обтекания тела

Рассматривается следующая система гетерогенных реакций [25] с учетом образования NO:

1. Адсорбция/десорбция атомов



2. Ударная рекомбинация (механизм Или – Ридела)



Оксид азота образуется на поверхности двумя способами: в первом случае газофазный атом кислорода взаимодействует с адсорбированным атомом азота, во втором случае газофазный атом азота взаимодействует с адсорбированным атомом кислорода.

Введем переменные:

y_{O_*}, y_{N_*}, y_S – количество адсорбированных атомов кислорода и азота и свободных мест адсорбции ($\frac{\text{mole}}{\text{cm}^2}$), y_O, y_N – концентрация атомов кислорода и азота ($\frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$). Концентрации адсорбированных компонентов удовлетворяют соотношению

$$y_{O_*} + y_{N_*} + y_S = S_0,$$

где S_0 – количество мест адсорбции на единицу площади поверхности ($\frac{\text{mole}}{\text{cm}^2}$).

Выражения для источниковых членов появления адсорбированных и газофазных компонентов на поверхности, согласно теории действующих поверхностей, w_i ($\frac{\text{mole}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$) будут иметь вид

$$w_{O_*} = k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*},$$

$$w_{N_*} = k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*},$$

$$w_O = -k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S + k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*},$$

$$w_N = -k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S + k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*},$$

$$w_{O_2} = k_{er} \cdot y_O \cdot y_{O_*},$$

$$w_{N_2} = k_{er} \cdot y_N \cdot y_{N_*},$$

$$w_{NO} = k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}$$

Система уравнений для расчета степеней заполнения и числа свободных мест адсорбции в предположении квазистационарности

$$\begin{aligned} w_{O_*} &= k_{aO} \cdot y_O \cdot y_S - k_{dO} \cdot y_{O_*} - k_{erO} \cdot y_O \cdot y_{O_*} - k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*} = 0, \\ w_{N_*} &= k_{aN} \cdot y_N \cdot y_S - k_{dN} \cdot y_{N_*} - k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*} - k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} = 0, \\ y_{O_*} + y_{N_*} + y_S &= S_0 \end{aligned}$$

Окончательные формулы для исходных условий и степеней заполнения поверхности атомами кислорода и азота

$$\begin{aligned} w_{O_2} &= k_{er} \cdot y_O \cdot y_{O_*}, \quad w_{N_2} = k_{erN} \cdot y_N \cdot y_{N_*}, \\ w_{NO} &= k_{erON} \cdot y_O \cdot y_{N_*} + k_{erNO} \cdot y_N \cdot y_{O_*}, \\ w_O &= -2 \cdot w_{O_2} - w_{NO}, \quad w_N = -2 \cdot w_{N_2} - w_{NO}. \\ y_{O_*} &= S_0 \cdot \left(1 + \left(1 + \frac{k_{aN} \cdot y_N}{k_{dN} + k_{erN} \cdot y_N + k_{erON} \cdot y_O} \right) \cdot \frac{k_{dO} + k_{erO} \cdot y_O + k_{erNO} \cdot y_N}{k_{aO} \cdot y_O} \right)^{-1}, \\ y_{N_*} &= S_0 \cdot \left(1 + \left(1 + \frac{k_{aO} \cdot y_O}{k_{dO} + k_{erO} \cdot y_O + k_{erNO} \cdot y_N} \right) \cdot \frac{k_{dN} + k_{erN} \cdot y_N + k_{erON} \cdot y_O}{k_{aN} \cdot y_N} \right)^{-1}, \\ y_S &= S_0 - y_{O_*} - y_{N_*} \end{aligned}$$

Если в приведенных выше условиях положить $k_{erON} = 0$, $k_{erNO} = 0$, то получим соотношения без учета образования на поверхности оксида азота NO.

Граничные условия на поверхности записываются как

$$J_{wi} = -w_i, \quad i = O, N, O_2, N_2, NO$$

Для ионизованных компонентов использовались некаталитические граничные условия

$$J_{wi} = 0, \quad i = O^+, N^+, O_2^+, N_2^+, NO^+, e^-$$

Константы скорости рассматриваемых гетерогенных реакций [25] приведены в таблице 1.

Таблица 1

Константы скорости элементарных стадий для поверхности β -кристобалита в обобщенной форме Аррениуса $k(T) = AT^n e^{-E_a/RaT}$ и их значения для $T=849$ К, и Q – теплота реакций (реагенты \rightarrow продукты + Q)

Reaction	A	n	E_a , kcal/mole	Q , kcal/mole	k , $T=849$ К
Adsorption, [cm ³ /mole/s]					
O + (S) \rightarrow (O – S)	3.015E+07	1.473	0.07	116.76	5.967×10^{11}
N + (S) \rightarrow (N – S)	2.352E+07	1.462	0.10	80.30	4.246×10^{11}
Desorption, [1/s]					
(O – S) \rightarrow O + (S)	1.249E+10	0.034	58.34	-116.76	1.475×10^{-5}
(N – S) \rightarrow N + (S)	1.548E+10	0.024	40.12	-80.30	8.428×10^{-1}
Eley – Rideal recombination, [cm ³ /mole/s]					
O + (O – S) \rightarrow O ₂ + (S)	1.657E+09	0.929	0.33	6.50	7.168×10^{11}
N + (N – S) \rightarrow N ₂ + (S)	7.506E+07	1.489	0.03	148.08	1.694×10^{12}
N + (O – S) \rightarrow NO + (S)	2.072E+07	1.421	0.21	37.64	2.656×10^{11}
O + (N – S) \rightarrow NO + (S)	9.051E+07	1.461	0.06	74.10	1.661×10^{12}

Плотность мест адсорбции для идеальной поверхности равна $S_0 = 4.10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Тепловые эффекты реакций Q , приведенные в таблице, не включены в формулировку граничных условий ввиду стационарности задачи. Они являются просто характеристиками реакций, используемых в тексте нашей статьи.

4. Результаты и их обсуждение

Для исследования взаимодействия высокотемпературного диссоциированного воздушного потока с поверхностью теплозащитного материала β -кристобалита была проведена серия расчетов с различными параметрами S_0 в диапазоне $10^{10} \div 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, поскольку, как отмечено выше, определение реальной структуры поверхности на атомном уровне крайне затратно. Варьирование этого параметра позволяет описывать различные наноструктурированные поверхности рассматриваемого теплозащитного материала. Оценка этого физически обоснованного параметра на основе сопоставления расчетных и экспериментальных данных позволяет охарактеризовать эффективную структуру поверхности, не прибегая к дорогостоящим исследованиям поверхности с использованием электронной и атомно-силовой микроскопии. Расчеты проводились для температуры поверхности $T_w = 849 \text{ K}$, что соответствует реально измеренной температуре в экспериментах на ВЧ плазмотроне. Поэтому все дальнейшие результаты и выводы будут соответствовать этой температуре. Результаты расчетов для тех же условий, но без учета поверхностного образования оксида азота в граничных условиях взяты из предыдущей работы [26]. Следует отметить, что при высоких температурах поверхности $1500 \div 2000 \text{ K}$ необходимо провести новые численные исследования.

На рис. 2 представлены расчетные конвективные потоки тепла к поверхности в точке торможения. Синие кривые соответствуют полному конвективному потоку, а зеленые — вкладу теплопроводности в полный тепловой поток.

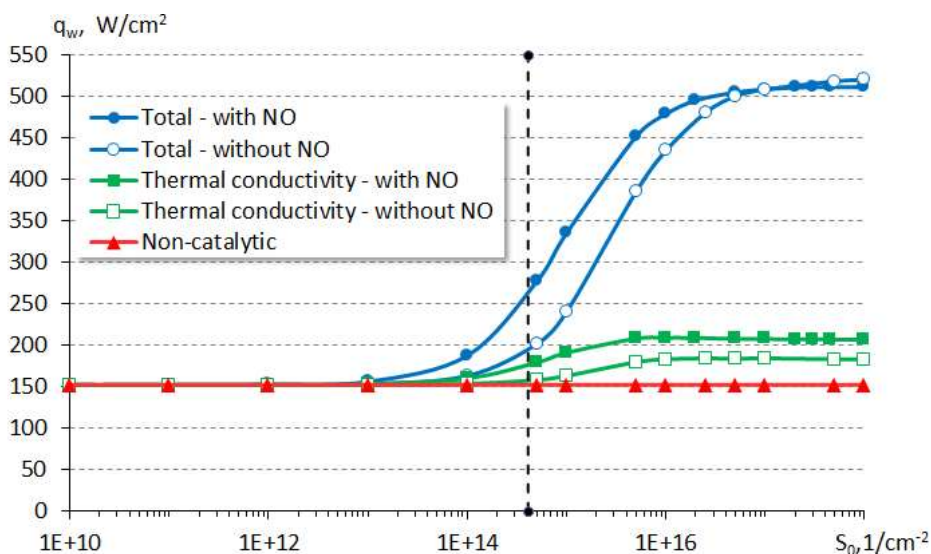


Рис. 2. Зависимость теплового потока к поверхности от плотности адсорбционных центров

При учете образования оксида азота NO на поверхности тепловой поток к поверхности начинает расти при меньших значениях плотности центров адсорбции, чем при отсутствии рекомбинации на поверхности оксида азота. Когда плотность центров адсорбции достигает 10^{17} , тепловые потоки выравниваются, а при дальнейшем увеличении тепловой поток, полученный без учета образования NO на поверхности, начинает незначительно (не более 3 %) превышать тепловой поток в условиях поверхностной рекомбинации NO. Для плотности центров адсорбции, соответствующей идеально плоской поверхности, тепловой поток при образовании оксида азота на поверхности на 35 % больше соответствующего значения без образования NO. Вклад теплопроводности в общий тепловой поток к поверх-

ности с учетом гетерогенной рекомбинации оксида азота при всех значениях поверхностной плотности мест адсорбции превышает соответствующее значение без учета поверхностного образования NO на $15 \div 20 \%$, т.е. при образовании оксида азота на поверхности температура газа вблизи поверхности существенно возрастает. В рассматриваемых условиях течения в плазматроне с ростом поверхностной плотности мест адсорбции вклад диффузионных процессов существенно, более чем в полтора раза, превышает вклад процессов теплопроводности, независимо от учета гетерогенной рекомбинации оксида азота.

Зависимости концентраций газофазных компонентов вблизи поверхности показаны на рис. 3. Активация гетерогенных каталитических процессов начинается при значении поверхностной плотности адсорбционных центров $S_0 > 10^{14}$ как с учетом образования оксида азота на поверхности, так и без него.

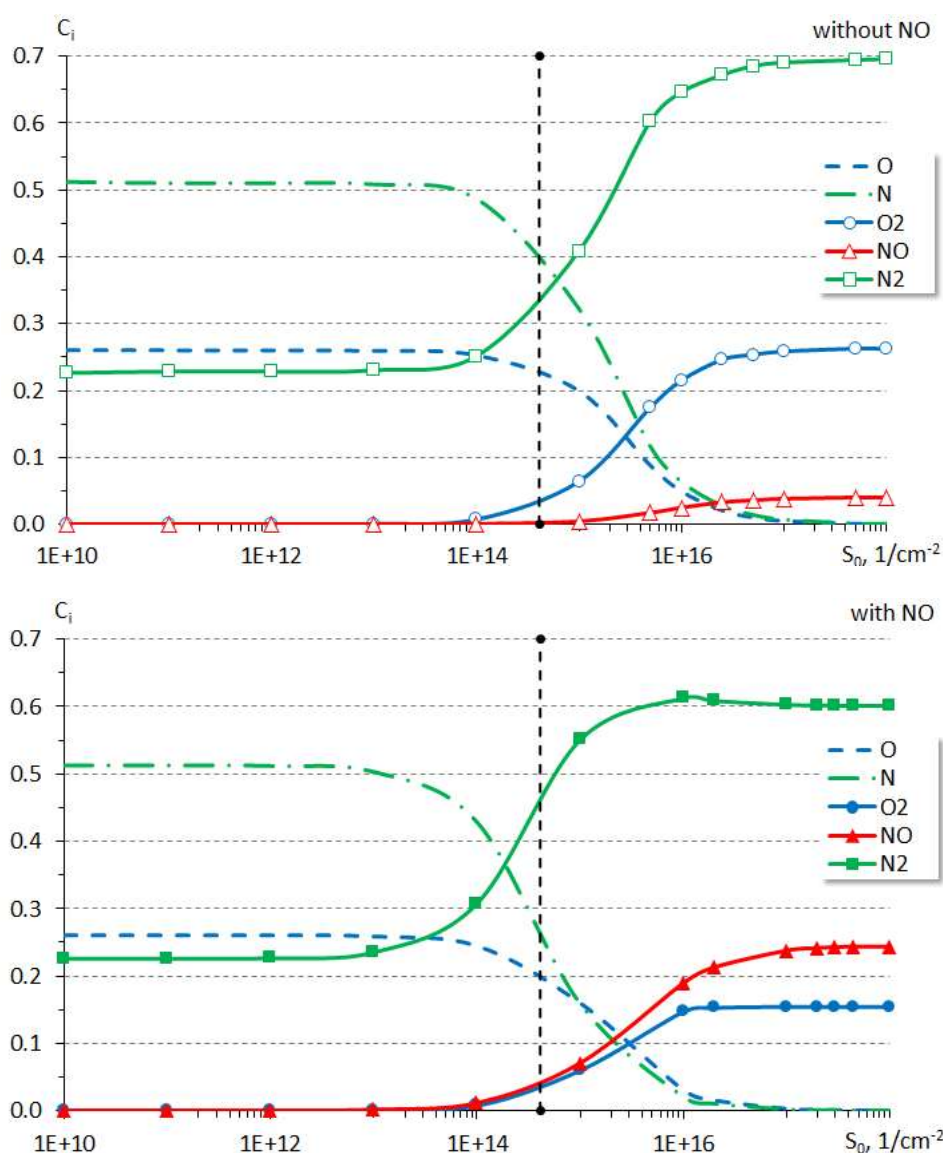


Рис. 3. Зависимость концентраций компонентов газовой фазы вблизи поверхности от плотности центров адсорбции

С ростом поверхностной плотности адсорбционных центров с учетом образования оксида азота газофазная концентрация атомов азота вблизи поверхности падает значительно резче, чем при отсутствии поверхностной рекомбинации оксида азота, при этом во всем диапазоне изменения поверхностной плотности адсорбционных центров с учетом образования оксида азота газофазная концентрация оксида азота превышает концентрацию молекул

кислорода. Даже без учета образования оксида азота на поверхности его газофазная концентрация демонстрирует незначительный рост с ростом поверхностной плотности адсорбционных центров. При учете поверхностной рекомбинации оксида азота с ростом поверхностной плотности адсорбционных центров при выходе на идеально каталитический режим протекания поверхностных реакций ($S_0 > 10^{16}$) газофазная концентрация молекул азота на поверхности оказывается на 15 % меньше соответствующей величины без учета образования оксида азота на поверхности, но при значении поверхностной плотности адсорбционных центров, соответствующем идеально плоской поверхности, газофазная концентрация молекул азота на поверхности оказывается на 35 % больше соответствующей величины без учета образования.

На рис. 4 представлена зависимость степеней заполнения поверхности адсорбированными атомами кислорода и азота от плотности мест адсорбции.

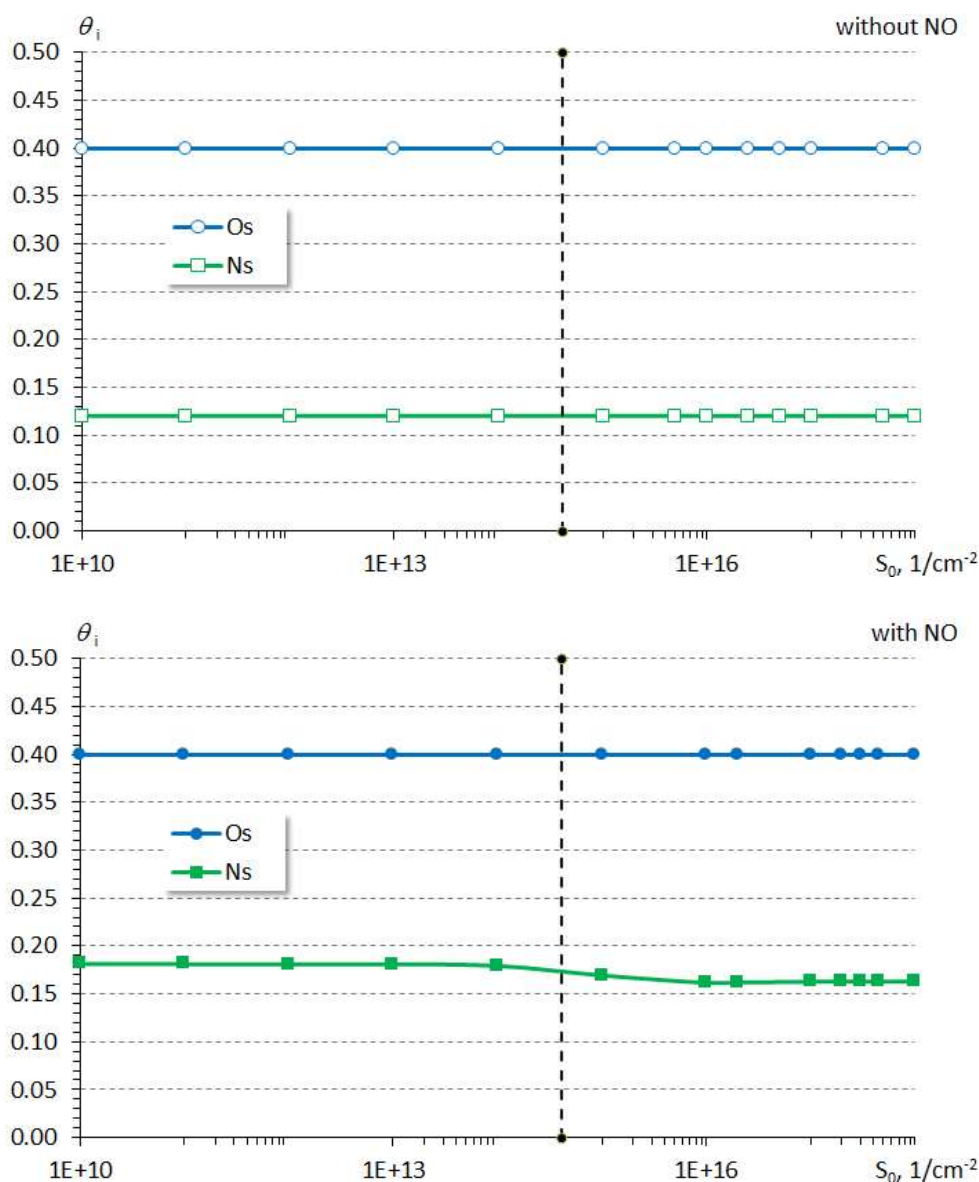


Рис. 4. Зависимость степеней заполнения поверхности θ_i ($i = O, N$) от плотности мест адсорбции

В рассматриваемом диапазоне поверхностной плотности мест адсорбции образование оксида азота на поверхности не влияет на степень заполнения поверхности атомами кислорода, а степень заполнения поверхности атомами азота с учетом образования оксида азота

на поверхности увеличивается на $35 \div 50 \%$, что объясняется тем, что скорости рекомбинации адсорбированных атомов азота при взаимодействии с газофазным кислородом и атомами азота практически одинаковы для рассматриваемой температуры поверхности, а скорость рекомбинации адсорбированных атомов кислорода при образовании молекул кислорода почти в три раза превышает скорость образования оксида азота (см. формулы для степеней заполнения и табл. 1). При дальнейшем увеличении плотности мест адсорбции, как было показано в работе [26], степени заполнения атомами кислорода и азота стремятся к нулевым значениям.

Скорость образования молекул кислорода, азота и оксида азота на поверхности в результате гетерогенных реакций представлена на рис. 5. В данной постановке задачи, поскольку не учитываются процессы молекулярной адсорбции/десорбции, эта величина совпадает со скоростью рекомбинации этих молекул на поверхности. При учете поверхностной рекомбинации оксида азота скорость образования оксида азота превышает скорости образования молекул кислорода и азота во всем возможном диапазоне изменения плотности поверхностных адсорбционных центров, при этом в диапазоне плотности поверхностных адсорбционных центров $10^{14} < S_0 < 10^{15}$ численные скорости появления молекул кислорода и азота на поверхности показывают незначительное снижение на $5 \div 10 \%$, а при дальнейшем увеличении плотности поверхностных адсорбционных центров ($S_0 > 10^{16}$) наблюдается резкое падение на 40% и 60% соответственно скоростей образования молекул кислорода и азота. При отсутствии образования оксида азота на поверхности численная скорость образования молекул азота на поверхности превышает соответствующую скорость для молекул кислорода во всем диапазоне изменения плотности мест поверхностной адсорбции. В случае образования оксида азота на поверхности с ростом плотности мест поверхностной адсорбции ($S_0 > 10^{15}$) численная скорость образования молекул кислорода на поверхности начинает существенно (на $20 \div 27 \%$) превышать численную скорость образования молекул азота на поверхности. Суммарная численная скорость образования всех молекул на поверхности с учетом граничных условий образования оксида азота на поверхности при $S_0 < 5 \times 10^{15}$ превышает соответствующую скорость без учета поверхностного образования оксида азота, но при больших значениях параметра $S_0 > 5 \times 10^{15}$ учет поверхностного образования оксида азота приводит к уменьшению общего числа образующихся молекул на поверхности.

5. Заключение

В работе представлено численное моделирование обтекания образцов теплозащитного покрытия на основе β -кристобалита недорасширенными сверхзвуковыми струями высокоэнthalпийного воздуха, соответствующими условиям в индукционном ВЧ-плазматроне. Расчеты выполнены в рамках уравнений Навье – Стокса на многоблочной расчетной сетке для течения многокомпонентного химически реагирующего газа. В качестве граничных условий на обтекаемой поверхности использована ранее разработанная авторами постадийная модель гетерогенного катализа на основе квантово-механического подхода. В результате расчетов получены концентрации компонентов газовой фазы вблизи поверхности, степень заполнения поверхности атомами кислорода и азота, конвективные тепловые потоки к поверхности и их структура (вклад теплопроводности и диффузии). Определены численные скорости образования молекул кислорода, азота и оксидов азота в результате гетерогенных каталитических реакций. Определены зависимости перечисленных характеристик течения в широком диапазоне плотностей адсорбционных центров, моделирующих режимы от некаталитического до идеально каталитического. Показан вклад процессов диффузии и теплопроводности в тепловой поток к поверхности для различных режимов взаимодействия газа с материалом поверхности. Проведен сравнительный анализ расчетов течения в ВЧ-плазматроне с учетом и без учета образования оксида азота на обтекаемой поверхности. Проведенные исследования показали необходимость учета гетерогенной рекомбинации оксида азота в граничных условиях для рассматриваемых условий течения.

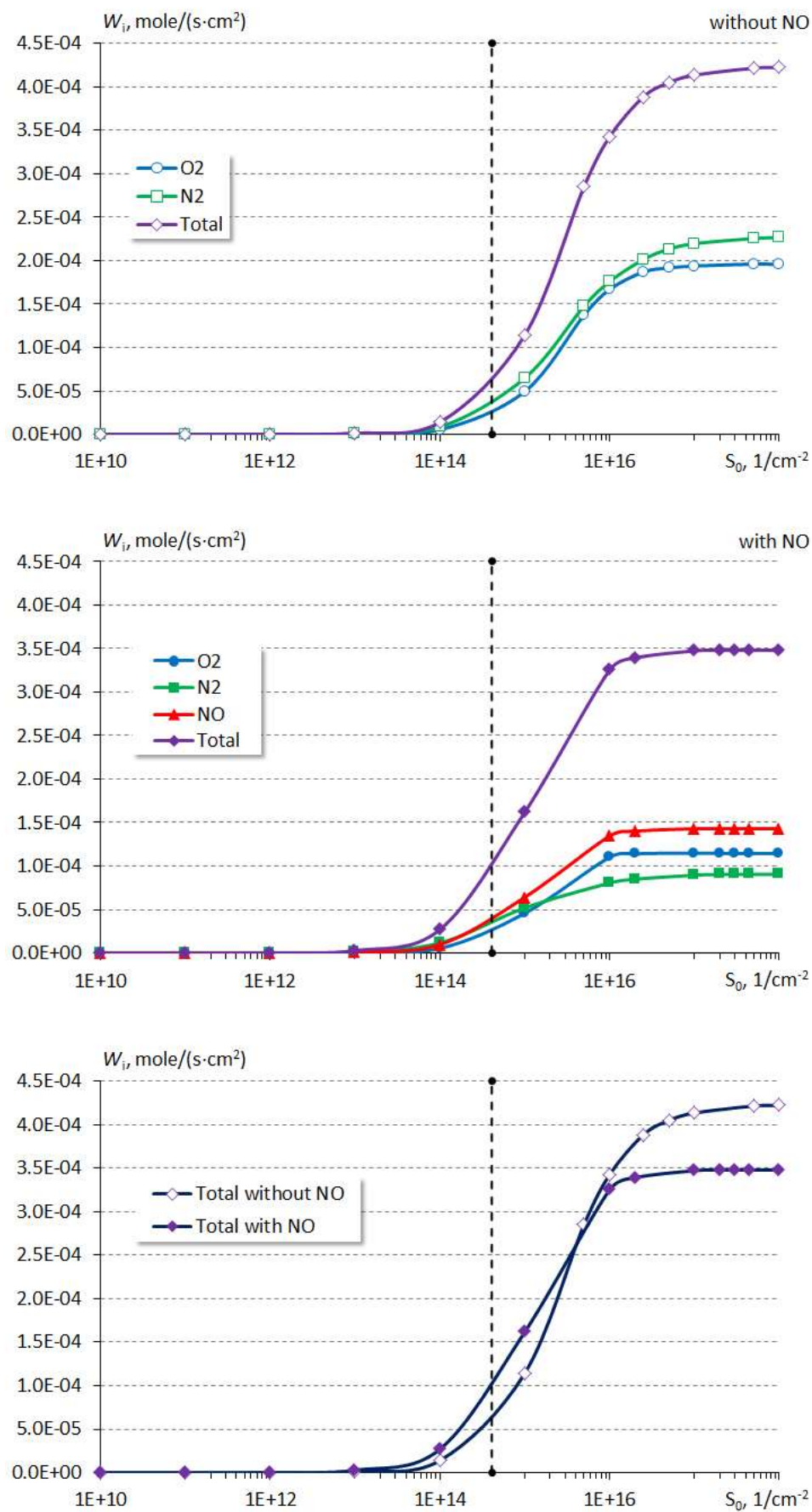


Рис. 5. Зависимости скорости появления молекул O_2 , N_2 , NO на поверхности от плотности мест адсорбции

Литература

1. Гордеев А.Н., Колесников А.Ф. Высокочастотные индукционные плазмотроны серии ВГУ. Сб. Актуальные проблемы механики: Физико-химическая механика жидкостей и газов. Москва, Наука, 2010. С. 151–177.
2. Васильевский С.А., Гордеев А.Н., Колесников А.Ф., Сахаров В.И., Чаплыгин А.В. Экспериментальное и численное исследование теплового эффекта катализа на поверхностях металлов и кварца в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2018. Т.19, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2018-19-4/articles/779/>
3. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Колесников А.Ф., Чаплыгин А.В., Сахаров В.И., Лысенков А.С., Нагорнов И.А., Кузнецов Н.Т., Влияние добавки 2 об. % графена на теплообмен керамического материала в недорасширенных струях диссоциированного воздуха // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1839–1850.
4. Chaplygin A.V., Simonenko E.P., Kotov M.A., Sakharov V.I., Lukomskii I.V., Galkin S.S., Kolesnikov A.F., Lysenkov A.S., Nagornov I.A., Mokrushin A.S., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T., Yakimov M.Y., Shemyakin A.N., Solovyov N.G. Short-Term Oxidation of HfB₂-SiC Based UHTC in Supersonic Flow of Carbon Dioxide Plasma // Plasma. 2024. Vol. 7, issue 2. Pp. 300–315. <https://doi.org/10.3390/plasma7020017>
5. Afonina N.E., Gromov V.G., Sakharov V.I. HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations, in: Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Spase Vehicles., Cologne, 2004. Pp. 323–328.
6. Сахаров В.И. Численное моделирование термически и химически неравновесных течений и теплообмена в недорасширенных струях индукционного плазмоторона // Известия РАН Механика жидкости и газа. 2007. № 6. С. 157–168.
7. Романовский Б.В., Основы катализа, Бином, Москва, 2015. 175 С.
8. Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю., Сахаров В.И. Применение моделей гетерогенного катализа при решении задач струйного обтекания моделей из меди для условий экспериментов на индукционном ВЧ-плазмотроне // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2023. Т.24, вып. 4. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>
9. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J. The influence of heterogeneous catalytic processes on the heat flux to the surface and the chemical composition of the shock layer at high-speed flow around blunt bodies // Acta Astronaut. 2024. Vol. 219. Pp. 517–531. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2024.03.044>
10. Shakurova L., Kustova E. State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime // Phys. Rev. E. 2022. Vol. 105, issue 3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126>
11. Shakurova L., Armenise I., Kustova E. State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment // Physics of Fluids. 2023. Vol. 35. <https://doi.org/10.1063/5.0161025>.
12. Molchanova A.N., Kashkovsky A.V., Bondar Y.A. Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method // Physics of Fluids. 2018. Vol. 30. <https://doi.org/10.1063/1.5048353>
13. Litvintsev A.S., Molchanova A.N., Bondar Y.A. NO production on the reentry spacecraft thermal protection system surface in the direct simulation Monte Carlo method // J. Phys. Conf. Ser. 2019. Vol. 1404. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1404/1/012118>
14. Лунев В.В. Течение реальных газов с большими скоростями, Физматлит, Москва, 2007. 760 с.
15. Anderson J.D. Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics – Second edition, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, 2006.
16. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J. Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material // Acta Astronaut. 2023. Vol. 203. Pp. 454–468. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.12.027>

17. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum // J. Am. Chem. Soc. 1918. Vol. 40. Pp. 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
18. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J.W. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 3rd Edition, Third, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017.
19. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekyan M. Ju., Shatalov O. P., Nikolsky V. S. Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air. AIAA Paper-94-1990. <https://doi.org/10.2514/6.1994-1990>
20. Лосев С.А., Макаров В.Н., Погосбекян М.Ю. Модель физико-химической кинетики за фронтом очень сильной ударной волны в воздухе // Изв. РАН. МЖГ. 1995. № 2. С. 169–182.
21. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, New York, 1977.
22. Gurvich L.V., Veyts I.V., Alcock C.B. Thermodynamic Properties of Individual Substances, Begell House Inc., 1994. <https://doi.org/10.1615/0-8493-9926-2.0>
23. Park C., Howe J.T., Jaffe R.L., Candler G.V. Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II - Mars entries // J. Thermophys. Heat Trans. 1994. Vol. 8. <https://doi.org/10.2514/3.496>
24. Колесников А. Ф., Сахаров В. И. Подобие теплообмена модели в недорасширенных струях диссоциированного воздуха в ВЧ-плазматроне и при обтекании сферы высокоскоростным потоком в земной атмосфере // Известия РАН. Механика жидкости и газа. 2016. № 3. С. 110–116.
25. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J. Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material // Acta Astronaut. 2023. Vol. 203. Pp. 454–468. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.12.027>
26. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., Sakharov V. I. New models of heterogeneous catalysis for numerical study of flows and heat transfer in an induction HF plasmatron // Fluid Dynamics. 2024. <http://dx.doi.org/10.1134/s0015462824603097>

References

1. Gordeev A. N., Kolesnikov A. F., *High-Frequency Induction Plasmatrons of the VGU Series*, in: Topical Problems in Mechanics. Physico-Chemical Mechanics of Liquids and Gases, Nauka, Moscow, 2010, pp. 151–177 [in Russian].
2. Chaplygin A., Gordeev A., Kolesnikov A., Sakharov V., Vasil'evskii S., Experimental and numerical study of thermal effect of catalysis on the surfaces of metals and quartz in underexpanded jets of dissociated air, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2018, vol. 19, no. 4 [in Russian]. <https://doi.org/10.33257/PhChGD.19.4.779>
3. Simonenko E. P., Simonenko N. P., Kolesnikov A. F., Chaplygin A. V., Sakharov V. I., Lysenkov A. S., Nagornov I. A., Kuznetsov N. T., Effect of 2 vol % Graphene Additive on Heat Transfer of Ceramic Material in Underexpanded Jets of Dissociated Air, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, pp. 2050–2061. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601866>
4. Chaplygin A. V., Simonenko E. P., Kotov M. A., Sakharov V. I., Lukomskii I. V., Galkin S. S., Kolesnikov A. F., Lysenkov A. S., Nagornov I. A., Mokrushin A. S., Simonenko N. P., Kuznetsov N.T., Yakimov M. Y., Shemyakin A. N., Solovyov N. G., Short-Term Oxidation of HfB₂-SiC Based UHTC in Supersonic Flow of Carbon Dioxide Plasma, *Plasma*, 2024, vol. 7, issue 2, pp. 300–315. <https://doi.org/10.3390/plasma7020017>
5. Afonina N. E., Gromov V. G., Sakharov V. I., HIGHTEMP technique of high temperature gas flows numerical simulations, in: *Proc. 5th Europ. Symp. on Aerothermodyn. Spase Vehicles.*, Cologne, 2004, pp. 323–328.
6. Sakharov V. I., Numerical simulation of thermally and chemically nonequilibrium flows and heat transfer in underexpanded induction plasmatron jets, *Fluid Dynamics*, 2007, vol. 42, pp. 1007–1016. <https://doi.org/10.1134/S0015462807060166>

7. Romanovski B. V., *Basics of Catalysis*, Binom, Moscow, 2015. 175 p. [in Russian]
8. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. Ju., Sakharov V. I., Application of Heterogeneous Catalysis Models in Solving Problems of Jet Flow around Copper Models for Experimental Conditions on Induction HF Plasmatron, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, no. 4 [in Russian]. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-4/articles/1060/>
9. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., The influence of heterogeneous catalytic processes on the heat flux to the surface and the chemical composition of the shock layer at high-speed flow around blunt bodies, *Acta Astronaut*, 2014, vol. 219. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2024.03.044>
10. Shakurova L., Kustova E., State-specific boundary conditions for nonequilibrium gas flows in slip regime, *Phys. Rev. E*, 2022, vol. 105, issue 3. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.105.034126>
11. Shakurova L., Armenise I., Kustova E., State-specific slip boundary conditions in non-equilibrium gas flows: Theoretical models and their assessment, *Physics of Fluids*, 2023, vol. 35. <https://doi.org/10.1063/5.0161025>
12. Molchanova A. N., Kashkovsky A. V., Bondar Y. A., Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method, *Physics of Fluids*, 2018, vol. 30. <https://doi.org/10.1063/1.5048353>
13. Litvintsev A. S., Molchanova A. N., Bondar Y. A., NO production on the reentry spacecraft thermal protection system surface in the direct simulation Monte Carlo method, *J. Phys. Conf. Ser.*, 2019, vol. 1404. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1404/1/012118>
14. Lunev V. V., *Flow of real gases at high speeds*, Fizmatlit, Moscow, 2007. 760 p. [in Russian]
15. Anderson J. D., *Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics – Second edition*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, Reston, 2006.
16. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material, *Acta Astronaut*, 2023, vol. 203. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.12.027>
17. Langmuir I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, vol. 40, pp. 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja02242a004>
18. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics, 3rd Edition*, Third, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany, 2017.
19. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekyan M. Ju., Shatalov O. P., Nikolsky V. S., Thermochemical nonequilibrium kinetic models in strong shock waves on air, AIAA Paper-94-1990. <https://doi.org/10.2514/6.1994-1990>
20. Losev S. A., Makarov V. N., Pogosbekyan M. Yu., Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air, *Fluid Dynamics*, 1995, vol. 30, pp. 299–309. <https://doi.org/10.1007/BF02029844>
21. Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hil, New York, 1977.
22. Gurvich L. V., Veyts I. V., Alcock C. B., *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Begell House Inc., 1994. <https://doi.org/10.1615/0-8493-9926-2.0>
23. Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V., Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions. II – Mars entries, *J. Thermophys. Heat Trans.*, 1994, vol. 8. <https://doi.org/10.2514/3.496>
24. Kolesnikov A.F., Sakharov V.I., Similarity between the heat transfer to a model in an underexpanded dissociated-air jet of a high-frequency plasmatron and to a sphere in a high-velocity flow in the terrestrial atmosphere, *Fluid Dynamics*, 2016, vol. 51. <https://doi.org/10.1134/S0015462816030121>
25. Kroupnov A.A., Pogosbekian M.J., Interaction of dissociated air with the surface of β -cristobalite material, *Acta Astronaut*, 2023, vol. 203. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.12.027>
26. Kroupnov A. A., Pogosbekian M. J., Sakharov V. I., New models of heterogeneous catalysis for numerical study of flows and heat transfer in an induction HF plasmatron, *Fluid Dynamics*, 2024. <http://dx.doi.org/10.1134/s0015462824603097>

Статья поступила в редакцию 28 октября 2024 г.