

УДК 533.16

К ВОПРОСУ О ФИЗИЧЕСКОЙ ТРАКТОВКЕ ПРОЦЕССА РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНЫХ КОМПОНЕНТ ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. В. В. Горский^{1, 2, *}

¹АО “ВПК “НПО машиностроения”, г. Реутов, Россия

²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

*E-mail: v.a.sysenko@vpk.npomash.ru

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

В данной работе для описания скорости протекания гетерогенных каталитических реакций применяется физико-химическая трактовка данного явления, повсеместно используемая в литературе для самых различных гетерогенных химических реакций и основанная на записи этой скорости в аррениусовской форме. Приводятся результаты исследований, посвященных анализу влияния, оказываемого применением различных подходов к описанию гетерогенных реакций рассматриваемого типа на качество описания литературных экспериментальных данных по каталитическим свойствам карбида кремния.

DOI: 10.31857/S0040364421050082

ВВЕДЕНИЕ

Вопросам, связанным с каталитичностью стенки, обтекаемой диссоциированной газовой смесью, посвящена обширная библиография, в том числе монографии [1–4]. При этом для математического описания физико-химических превращений, протекающих на стенке, повсеместно используются полуэмпирические модели Или–Райдила (I–R) и Ленгмюра–Хиншельвуда (L–H), в рамках которых тем или иным образом скорость прохождения гетерогенной рекомбинации атомарных компонент газовой смеси пропорциональна скорости соударения этих частиц со стенкой. Однако в данных “газодинамических” моделях не учитываются физико-химические аспекты протекания данного гетерогенного процесса. Поэтому возникают серьезные сомнения в обоснованности использования на практике кинетических коэффициентов, входящих в эти модели.

В частности, необходимо отметить, что результаты подробного изучения каталитических свойств карбида кремния, опубликованные в работе [5], свидетельствуют о том, что кинетические коэффициенты зависят от условий проведения эксперимента. Поэтому, естественно, и использование результатов таких расчетно-экспериментальных исследований допустимо только в условиях, близких к тем, при которых получены эти кинетические данные.

Необходимо отметить также, что определение каталитической активности карбида кремния

осложняется протеканием на его поверхности гетерогенных химических реакций, которые в определенных условиях сопровождаются образованием конденсированного диоксида кремния (это подтверждается большим числом экспериментальных данных).

Поэтому в литературе используются термины “пассивный” и “активный” для режимов гетерогенного окисления данного материала [6], и первый из них относится к образованию диоксида кремния.

Целью расчетно-экспериментальных исследований, результаты которых приводятся ниже, является не определение кинетических коэффициентов каталитичности для конкретной рецептуры изготовления карбида кремния, а установление той полуэмпирической модели протекания изучаемого процесса, в которой эти коэффициенты в первом приближении не зависят от условий проведения эксперимента. По-видимому, только при выполнении этого требования можно утверждать, что данная полуэмпирическая модель в первом приближении действительно пригодна для описания физики протекания рассматриваемых процессов [7].

В то же время определение кинетических коэффициентов, входящих в любую полуэмпирическую модель описания гетерогенных химических реакций, необходимо проводить на базе анализа стационарных экспериментов. Для карбида кремния это означает, что процесс окисления ма-

Таблица 1. Значения коэффициентов теплообмена и диффузионных потоков атомарных компонент диссоциированного воздуха

i	p_w	T_w	T_e	H_e	$u_{e,s}$	$A_{h,Fr}$	$A_{h,R}$	$A_{h,Cal}$	δ	$J_{d,O,Rel}$	$J_{d,N,Rel}$
1	17.5	1573	5095	14.9	19500	0.056	0.055	0.054	1.9	1.38	0.366
2	17.9	1773	5660	24.0	24000	0.058	0.057	0.057	0.0	1.87	0.457
3	25.5	1573	5317	16.7	11140	0.050	0.049	0.048	2.0	1.70	0.177
4	25.9	1673	5634	21.8	13900	0.054	0.052	0.052	0.0	2.06	0.280
5	24.8	1773	5834	25.7	17250	0.057	0.056	0.056	0.0	2.23	0.364
6	74.1	1573	5670	18.2	2641	0.041	0.040	0.039	2.5	2.01	0.000
7	74.4	1773	6081	24.7	4545	0.051	0.050	0.049	2.0	2.81	0.020
8	75.0	1873	6485	31.1	5456	0.054	0.052	0.052	0.0	3.48	0.044
9	124.0	1773	5954	20.4	1923	0.045	0.043	0.043	0.0	2.83	0.000
10	124.6	1873	5914	19.8	2468	0.051	0.049	0.047	4.1	2.26	0.000

Здесь i – номер эксперимента; p_w – давление газа на стенке, равное давлению в пограничном слое, гПа; T_w, T_e – температура газа на стенке и на внешней границе пограничного слоя, К; H_e – энтальпия газа на внешней границе пограничного слоя, МДж/кг; $u_{e,s}$ – градиент скорости на внешней границе пограничного слоя, 1/с; $A_{h,Fr}, A_{h,R}, A_{h,Cal}$ – коэффициенты теплообмена в замороженном пограничном слое, в пограничном слое с химическими реакциями и замеренный в калориметрическом эксперименте, кг/(м² с); δ – рассогласование между коэффициентами теплообмена $A_{h,R}$ и $A_{h,Cal}$, %; $J_{d,O,Rel}, J_{d,N,Rel}$ – отношение диффузионных потоков массы атомарных компонент на стенке, рассчитанных в неравновесном и замороженном пограничных слоях.

териала протекает в активном режиме, свободном от образования диоксида кремния.

К числу экспериментальных данных, удовлетворяющих указанному требованию, необходимому для их использования в задачах, связанных с исследованием каталитических свойств карбида кремния, относятся результаты большей части экспериментов, опубликованных в работе [8].

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Режим течения воздушной смеси в пограничном слое, который был реализован в экспериментах, описанных в [8], являлся неравновесным. Это подтверждается результатами расчетов тепловых потоков, подводимых к абсолютно каталитической стенке, выполненных в приближении равновесного и неравновесного течений воздушной смеси в пограничном слое (табл. 1).

Приведенные в табл. 1 значения коэффициентов теплообмена представляют собой отношения теплового потока на стенке, определенного из решений уравнений пограничного слоя, к перепаду энтальпий торможения поперек пограничного слоя.

Известно, что в условиях существования термодинамического равновесия на обеих границах пограничного слоя тепловые потоки, подводимые к стенке, крайне незначительно зависят от скоростей химических реакций, протекающих во внутренних слоях этого слоя. И в этом плане приведенные в табл. 1 значения коэффициентов теп-

лообмена не противоречат указанному утверждению.

Однако определение скоростей протекания каталитических реакций на стенке неразрывно связано с расчетом диффузионного массообмена в пограничном слое, а, как следует из данных табл. 1, картина диффузионного массопереноса в рассматриваемой серии экспериментов существенно зависит от подхода к расчету скоростей гомогенных химических реакций.

Как следует из анализа представленной информации, учет протекания гомогенных химических реакций приводит к существенному изменению в пристеночной области пограничного слоя диффузионных потоков атомарных веществ: для кислорода они увеличиваются, а для азота уменьшаются.

Вследствие этого для исследований использовалась модель неравновесного пограничного слоя.

Рамки данной методики ограничены рассмотрением осесимметричного воздушного шестикомпонентного пограничного слоя в окрестности критической точки тела, химический состав газовой смеси в котором представлен следующими веществами:



Система дифференциальных уравнений, описывающая течение газа в пограничном слое на непроницаемой стенке, в рассматриваемом случае записывается в виде [7, 9]

$$(Ru f_{\eta\eta})_{\eta} + ff_{\eta\eta} - \Omega \left(f_{\eta}^2 - \frac{\rho_e}{\rho} \right) = 0; \quad (2)$$

$$\left(\frac{Ru}{Pr} h_{\eta} \right)_{\eta} + fh_{\eta} - \Psi \left(\sum_{i=1}^n h_i J_{d,i} \right)_{\eta} - \left(\frac{Ru}{Pr} \sum_{i=1}^n h_i J_{d,i} \right)_{\eta} = 0; \quad (3)$$

$$-\Psi J_{d,i,\eta} + f C_{i,\eta} + K \omega_i = 0, \quad i = \overline{1,6};$$

$$f = \frac{\Phi}{\sqrt{2\xi}}; \quad f_{\eta} = u/u_e; \quad Pr = \frac{c_{p,fr}\mu}{\lambda};$$

$$Ru = \frac{\rho\mu}{\rho_{e,0}\mu_{e,0}}; \quad \Omega = \frac{2\xi u_{e,s}}{\xi_s u_e} = 0.5; \quad \Psi = r \frac{\sqrt{2\xi}}{\xi_s} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\rho_{e,0}\mu_{e,0}u_{e,s,0}}}; \quad K = 2 \frac{\xi}{\rho u_e \xi_s} = \frac{1}{2\rho u_{e,s,0}}.$$

Здесь s – координата, отсчитываемая вдоль обтекающей тела; ξ, η – переменные Лиза–Дородницына; Φ – размерная функция тока, тождественно удовлетворяющая уравнению неразрывности; f – безразмерная функция тока; $h, u, \rho, \mu, c_{p,fr}, Pr, Ru$ – энтальпия, тангенциальная проекция вектора скорости, плотность, коэффициент динамической вязкости, изобарная удельная теплоемкость, число Прандтля и параметр Рубезина в газовой смеси; C_i, J_i, ω_i – массовая концентрация, проекция вектора диффузионного потока массы на внешнюю нормаль к стенке и скорость образования в единице объема i -го вещества из списка (1).

Индексы $e, 0, \eta, \xi$ относятся к внешней границе пограничного слоя, критической точке тела и к производным по соответствующим координатам.

Для уравнения (2) форма записи граничных условий имеет стандартный вид:

$$f(0) = f_{\eta}(0) = 0, \quad f_{\eta}(\eta_e) = 1,$$

$$h(0) = \sum_{i=1}^6 C_i h_i, \quad h = h_{00}.$$

Для уравнения (3) стандартная форма записи граничных условий сохраняется только на внешней границе пограничного слоя, где

$$C_i(\eta_e) = C_{i,e,0}, \quad i = \overline{1,6}.$$

В свою очередь, если исключить из рассмотренной скорости гетерогенных химических реакций, приводящих к изменению концентрации оксида азота, концентрация которого в пограничном слое не превышает нескольких процентов, то система граничных условий на стенке для массовых концентраций химических веществ может быть записана в виде

$$-J_{d,O,w} = \zeta_O, \quad C_{O,w} + C_{O_2,w} + C_{NO,w} M_O/M_{NO} = \Theta_O,$$

$$-J_{d,N,w} = \zeta_N, \quad C_{N,w} + C_{N_2,w} +$$

$$+ C_{NO,w} M_N/M_{NO} = \Theta_N, \quad C_{NO,w}(0) = C_{NO,w,g}.$$

Здесь h_{00} – энтальпия торможения набегающего газового потока; h_i, M_i, ζ_i – энтальпия, молекулярная масса и скорость убыли вещества за счет гетерогенных химических реакций i -го вещества; $C_{NO,w,g}$ – заданное фиксированное значение массовой концентрации оксида азота на стенке. Использование заданного значения существенно упрощает поиск решения задачи, не сказываясь существенно на полученных результатах ввиду малого содержания этого вещества в пограничном слое. Ниже, в частности, для этого параметра используется значение $C_{NO,w,eq}$ на абсолютно каталитической стенке.

В рамках газодинамических моделей скорость протекания рассматриваемых реакций представляется пропорциональной произведению скорости свободно молекулярного соударения частиц со стенкой, рассчитываемой по формуле Герца–Кнудтсена, на вероятность γ их участия в реакциях [3–5]:

$$\zeta_O = \gamma_O \frac{p_{O,w}}{\sqrt{2\pi R_O T_w}}, \quad \zeta_N = \gamma_N \frac{p_{N,w}}{\sqrt{2\pi R_N T_w}}; \quad (5)$$

$$\zeta_O = \gamma_O p_{O,w} \frac{p_{O,w}}{\sqrt{2\pi R_O T_w}}, \quad \zeta_N = \gamma_N p_{N,w} \frac{p_{N,w}}{\sqrt{2\pi R_N T_w}}. \quad (6)$$

Здесь R_i – газовая постоянная i -го вещества, а формулы (5) и (6) соответствуют моделям I–R и L–H. При этом формулы (6) записаны так же, как и работе [5], в которой газодинамические модели каталитичности изучены наиболее полно.

В рамках физико-химической модели А протекания каталитических реакций формулы для расчета скоростей рекомбинации атомарных веществ записываются в стандартной аррениусовской форме

$$\zeta_O = K_{w,O} p_{N,w}^2 \exp\left(-\frac{T_{Act,O}}{T_w}\right),$$

$$\zeta_N = K_{w,N} p_{N,w}^2 \exp\left(-\frac{T_{Act,N}}{T_w}\right).$$

Здесь $K_{w,i}$ – кинетическая константа, характеризующая поверхностную концентрацию аккомодируемых стенкой атомов сорта i , кг/(м² с Па²); $T_{Act,i}$ – температура активации атомов сорта i , равная отношению соответствующей энергии активации к универсальной газовой постоянной, которая характеризует вероятность участия аккомодированных атомов в гетерогенной реакции рекомбинации, K .

Помимо высказанных выше критических замечаний в адрес газодинамической модели необходимо отметить также некорректность использования формулы Герца–Кнудтсена в условиях, когда в области течения сплошной среды, прилегающей к стенке, существенно различаются хи-

Таблица 2. Исходные данные для решения задачи

i	T_e	p_w	T_w	$u_{e,s}$	$q_{w,Rad}$
1	5095	17.5	1573	19500	0.30
2	5660	17.9	1773	24000	0.48
3	5317	25.5	1573	11140	0.30
4	5634	25.9	1673	13900	0.38
5	5834	24.8	1773	17250	0.48
6	5670	74.1	1573	2641	0.30
7	6081	74.4	1773	4545	0.48
8	6485	75.0	1873	5456	0.59

мический состав газовой смеси и ее температура на длине свободно молекулярного пробега частиц.

При этом независимо от подхода к описанию скоростей протекания гетерогенных каталитических реакций входящие в него кинетические константы определяются на базе обеспечения удовлетворительного согласования между расчетными и экспериментальными данными по подводимому к стенке тепловому потоку. В этой связи необходимо отметить, что полученные при этом результаты проведенных исследований будут жестко привязаны к используемой форме записи граничных условий (4).

Возможность получения качественной информации о процессах теплопереноса и трения, протекающих в газовом ламинарном пограничном слое, путем решения тех или иных гидродинамических уравнений основана на применении методов теории статистической физики [10] для расчета переносных свойств многокомпонентных газовых смесей. В свою очередь, для расчета скоростей гомогенных химических реакций ниже используется апробированная на эксперимен-

тальных данных методика [11], а подробное изложение используемой методики решения задачи в целом приведено в работе [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже приводятся результаты исследований, проведенных по изложенному алгоритму с целью построения оценок для кинетических констант гетерогенных химических реакций, протекающих на поверхности карбида кремния, которые используются в полуэмпирической модели А. В качестве примера здесь же приводится аналогичная информация для модели I–R.

Расчетные исследования выполнены применительно к опубликованным в работе [8] экспериментальным данным, из которых были исключены эксперименты, характеризовавшиеся заметным увеличением массы образца за время эксперимента, равное 4000 с. Исключение сделано только для эксперимента № 6, в котором наблюдалось лишь крайне незначительное увеличение массы образца.

Исходные данные для этих экспериментов, необходимые для решения поставленной задачи, приведены в табл. 2, где $q_{w,Rad}$ – радиационный тепловой поток, замеренный калориметром, МВт/м².

При проведении настоящих исследований установлено, что в таком достаточно узком диапазоне изменения экспериментальных данных одновременное определение кинетических констант $K_{w,O}$ и $T_{Act,O}$ с одной стороны, и кинетических констант $K_{w,N}$ и $T_{Act,N}$ с другой стороны, не представляется возможным.

В этой связи решение оптимизационной задачи для модели А проводилось только для констант $K_{w,O}$ и $K_{w,N}$ при использовании различных фиксированных значений температур активации.

Определенные в результате проведенных исследований оптимальные значения кинетических констант для моделей I–R и А показали, что оптимальное решение рассмотренной задачи характеризуется отрицательными значениями степени рекомбинации азота.

На рис. 1 приведено сопоставление расчетных и экспериментальных данных, полученных с использованием моделей I–R и А, информация о которых изображена соответственно светлыми и закрашенными значками.

Из анализа представленной информации следует:

- что применение предложенной методики обработки экспериментальных данных рассматриваемого типа позволяет обеспечить достаточно высокое качество описания экспериментальных

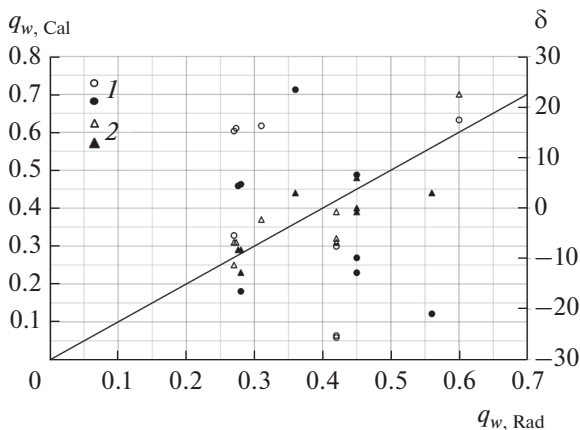


Рис. 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных при $T_{Act,O} = 3000$, $T_{Act,N} = 3000$ К: 1 – δ , 2 – q_w ; светлые маркеры – модель I–R, закрашенные – модель А.

Таблица 3. Оптимальные значения кинетических констант

Модель	γ_O	γ_N	$T_{Act,O}$	$T_{Act,N}$	$K_{w,O} \times 10^6$	$K_{w,N} \times 10^6$	$\sigma, \%$
I-R	0.0186	1.14×10^{-6}	—		—		64
A	—	—	1000	1000	0.397	0.00939	39
			2000	2000	2.456	1.1190	30
			3000	3000	1.977	0.1698	14
			4000	4000	1.945	1.1900	29
			6000	6000	3.962	0.1845	17

данных в рамках обеих полуэмпирических моделей;

- что как близкое к единице оптимальное значение вероятности γ_O , так и отрицательное значение оптимальной вероятности γ_N , означающее превышение скорости диссоциации N_2 над скоростью рекомбинации N , в модели I-R представляется маловероятным с физической точки зрения.

В этой связи представляет значительный интерес получение решения рассматриваемой задачи, при котором в процессе оптимизации исключаются из рассмотрения отрицательные значения кинетических констант γ_N и $K_{w,N}$.

Результаты решения такой задачи приведены в табл. 3, в которой σ – среднеквадратическое рассогласование между расчетными и экспериментальными данными, а также на рис. 2.

Как следует из анализа представленной информации, в рассмотренных условиях проведения оптимизационного расчета использование модели A позволяет сохранить высокое качество описания экспериментальных данных, но уже в

более широком интервале изменения температуры активации. В то же время модель I-R характеризуется существенно более высоким уровнем рассогласования между расчетными и экспериментальными данными, что вызывает серьезные сомнения в целесообразности ее использования при решении задач рассматриваемого класса.

Оптимальному решению задачи, полученному в рамках рассмотренных подходов, соответствуют значения отношений γ_N/γ_O и $K_{w,N}/K_{w,O}$ порядка 10^{-4} и 10^{-1} .

В заключение настоящих исследований необходимо отметить следующее.

Во-первых, частному решению рассматриваемой задачи, полученному в рамках модели I-R с допущением о равенстве γ_O и γ_N , применяемом в работах [5, 13], соответствует величина этой вероятности порядка 0.02, что находится в удовлетворительном согласии с результатами указанных работ. Однако величина среднеквадратического отклонения σ достигает уже 78%.

Во-вторых, учет конечной каталитической активности карбида кремния приводит примерно к двукратному снижению теплового потока, проходящего в стенку, что необходимо учитывать как при расчете прогрева реальной конструкции, так и при решении задачи об окислении карбида кремния, которая рассматривается в работах [7, 14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На базе расчетных исследований, выполненных для карбида кремния, установлено, что применение стандартной процедуры, предназначенной для описания кинетики гетерогенных химических реакций, позволяет обеспечить высокое качество согласования расчетных и экспериментальных данных.

2. Показано, что применение повсеместно используемых в литературе газодинамических моделей катализа не позволяет с удовлетворительной точностью воспроизвести экспериментальные данные по этому вопросу без учета зависимости кинетических констант от условий

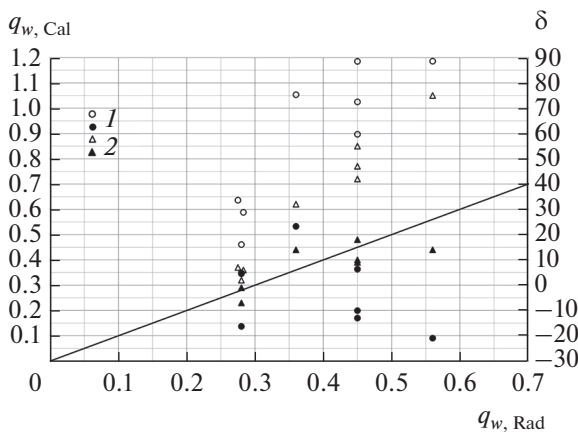


Рис. 2. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных при $T_{Act,O} = 3000, T_{Act,N} = 3000$ К без учета отрицательных значений кинетических констант γ_N и $K_{w,N}$: 1 – δ , 2 – q_w ; светлые маркеры – модель I-R, закрашенные – модель A.

проведения эксперимента, что свидетельствует о физическом несовершенстве этих моделей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goulard R.* On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer // *Jet Propulsion*. 1958. V. 28. № 11. P. 733.
2. *Ковалев В.Л., Колесников А.Ф.* Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэромермохимии (обзор) // *Изв. РАН. МЖГ*. 2020. № 5. С. 137.
3. *Ковалев В.Л.* Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002. 224 с.
4. *Никитин П.В., Сотник Е.В.* Катализ и излучение в системах тепловой защиты космических аппаратов. М.: Янус-К, 2013. 336 с.
5. *Власов В.И., Залогин Г.Н., Землянский Б.А., Кнотько В.Б.* Экспериментальное определение каталитичности карбида кремния и анализ данных, полученных в ходе полета спускаемого аппарата OREX // *Космонавтика и ракетостроение*. 2005. № 2. С. 8.
6. *Rosner D.E., Allendorf H.D.* High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitration of Pirolitic Silicon Carbide in Dissociated Gases // *J. Phys. Chem.* 1970. V. 74. № 9. P. 1829.
7. *Горский В.В.* Теоретические основы расчета абляционной тепловой защиты. М.: Научный мир, 2015. 688 с.
8. *Yakushin M., Gordeev A., Venneman D., Novelli A.* Mass Loss of SiC Sample Surfaces Under Different Flow Conditions // *AIAA Paper 98-2605*. 1998.
9. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003. 840 с.
10. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
11. *Землянский Б.А., Лунев В.В., Власов В.И. и др.* Конвективный теплообмен летательных аппаратов / Под ред. Землянского Б.А. М.: Физматлит, 2014. 377 с.
12. *Горский В.В., Адаменко Р.А.* Моделирование химического состава газа в неравновесном воздушном пограничном слое на стенке, обладающей конечной каталитической активностью // *Матем. моделирование и числ. методы*. 2018. № 4. С. 93.
13. *Колесников А.Ф., Гордеев А.Н., Васильевский С.А.* Моделирование нагрева в критической точке и определение каталитической активности поверхности для спускаемого аппарата "EXPERT" // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. Электр. журнал. 2010. Т. 9. <http://chemphys.edu.ru/issues/2010-9/articles/123/>
14. *Горский В.В., Гордеев А.Н., Дудкина Т.И.* Расчетно-теоретическая модель аэротермохимической деструкции карбида кремния, омываемого высокотемпературным потоком воздуха // *ТВТ*. 2012. Т. 50. № 5. С. 692.