

**Modellierung reaktiver Prozesse auf
Siliziumkarbid-Oberflächen
in verdünnten Nichtgleichgewichts-Luftströmungen**

Von der Fakultät Luft- und Raumfahrttechnik und Geodäsie der
Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines
Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von
Markus Fertig
geb. in Mannheim

Hauptberichterin: Prof. Dr.-Ing. habil. Monika Auweter-Kurtz
Mitberichter: Priv.Doz. Dr.-Ing. habil. Peter Gerlinger
Tag der mündlichen Prüfung: 11.11.2005

Institut für Raumfahrtssysteme
Universität Stuttgart
2005

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart. In der jetzigen Arbeitsgruppe „Plasmamodellierung und -simulation“, die ich seit 2002 leite, wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 259 „Hochtemperaturprobleme Rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“ das Nichtgleichgewichts Navier-Stokes Verfahren URANUS entwickelt. Schwerpunkt meiner Arbeit waren die Genauigkeitsverbesserung in der Grenzschicht sowie die Entwicklung neuer Gas-Oberflächenwechselwirkungsmodelle.

Mein Dank gilt allen, die direkt oder indirekt zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 259. Ebenso bedanke ich mich bei meinen früheren Vorgesetzten Dr. H. H. Frühauf und Prof. E. Messerschmid für das entgegen gebrachte Vertrauen.

Für die Studien- bzw. Diplomarbeiten, die zu dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank den ehemaligen Studenten, insbesondere Dr. P. Gath, S. Hildenbrand sowie T. Rödiger.

Ich bedanke mich bei meinem Kollegen Dr. G. Herdrich und meiner Schwester M. Hess, die beim kritischen Lesen Fehler und Ungenauigkeiten gefunden und konstruktive Vorschläge beigesteuert haben.

Herzlicher Dank gilt meiner Familie, welche den notwendigen privaten Rückhalt bot. Widmen möchte ich diese Arbeit meinem Vater, der meine Ausbildung und meinen Werdegang mit Stolz verfolgte, aber aufgrund seines plötzlichen und völlig unerwarteten Todes den Abschluß dieser Arbeit nicht mehr erleben kann.

*Das Volumen des Festkörpers wurde von Gott geschaffen,
seine Oberfläche aber wurde vom Teufel gemacht.
Wolfgang Pauli*

Markus Fertig

Übersicht

Drei Ansätze zur Berechnung der Wechselwirkungen zwischen Luft im thermischen und chemischen Nichtgleichgewicht und Siliziumkarbid bzw. Siliziumdioxidoberflächen werden vorgestellt und diskutiert. Siliziumdioxid ist ein Oxidationsprodukt der Oxidation von Siliziumkarbid durch Sauerstoff und kann auf der Oberfläche angelagert werden. Dort wirkt es als Diffusionsbarriere und verzögert damit das Fortschreiten der Oxidation. Abhängig vom Gasdruck bildet sich bei hohen Temperaturen verstärkt gasförmiges Siliziummonoxid. In Kombination mit Hochenthalpieströmungen im chemischen Nichtgleichgewicht hat der Abbau des Siliziumdioxid eine um Größenordnungen beschleunigte Oberflächenerosion in Verbindung mit einer Oberflächentemperaturerhöhung von mehreren 100 K zur Folge. Die Verbindung katalytischer Prozesse mit Reaktionen zu Bildung und Abbau von Siliziumdioxid bildet ein Reaktionsgleichungssystem aus 110 einzelnen Reaktionsschritten und ermöglicht es, den Gaszustand an der Oberfläche, die Erosion sowie die Temperatur zu berechnen. Durch Kopplung mit dem im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 259 „Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“ entwickelten Navier-Stokes Verfahren URANUS, das Luftströmungen im thermochemischen Nichtgleichgewicht genau und effizient berechnen kann, ist es möglich, die Oberflächenbelastung eines Raumfahrzeugs, dessen Hitzeschutzsystem auf Siliziumkarbid oder Siliziumdioxid basiert, bei der Rückkehr zur Erde zu berechnen. Eine einheitliche Schnittstelle für die reaktiven Oberflächenmodelle bildet die kinetische Randflussbehandlung. Diese gestattet es, die Gültigkeit des Simulationsverfahrens in den Übergangsbereich zwischen Kontinuumsströmung und freier Molekularbewegung auszuweiten, so dass Belastungen der Luvseite eines Rückkehrfahrzeugs bis in etwa 100 km Höhe vorhergesagt werden können. Demonstriert wird dies am Beispiel des US-Shuttle Orbiters sowie des experimentellen Wiedereintrittsfahrzeugs MIRKA.

Abstract

Three different approaches have been developed for the modelling of the interactions between air in thermal and chemical nonequilibrium and surfaces. The models for silicon carbide and silicon dioxide will be explained and discussed in detail. Silicon dioxide is one of the reaction products formed between oxygen and silicon carbide. The accumulation of silicon dioxide may form a surface layer acting as a diffusion barrier which reduces further oxidation. With decreasing pressure and increasing temperature, the formation probability of gaseous silicon monoxide increases. In high enthalpy flows in thermochemical nonequilibrium the decomposition of the silicon dioxide layer leads to an increase of erosion rate by orders of magnitude combined with a rise of surface temperature by several 100 K. Taking catalytic processes as well as formation and decomposition of silicon dioxide into account, a surface reaction scheme arises which consists of 110 elementary reaction steps. Hence, gas state, erosion rate as well as temperature can be computed. The surface reaction scheme is coupled with the advanced nonequilibrium Navier-Stokes Code URANUS (Upwind Relaxation Algorithm for Nonequilibrium Flows of the University of Stuttgart) which was developed within the collaborative research center 259 "High Temperature Problems of Re-Entry Vehicles". The URANUS code allows for an accurate and efficient computation of air flows in thermochemical nonequilibrium. By coupling the gas-surface interaction models with URANUS, the thermal and mechanical loads of thermal protection systems based on silicon carbide or on silicon dioxide can be simulated. A common interface to all surface models is realized by the gas-kinetic flux spitting at the surface. The flux based boundary conditions allow for temperature and velocity slip at the surface hereby extending the validity of the code into the transition regime. Hence, surface loads at the windward side of a re-entry vehicle can be determined up to an altitude of approximately 100 km. The abilities of the surface models are demonstrated for the re-entry of the US-Space Shuttle Orbiter as well as for the experimental MIRKA vehicle.

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	3
Übersicht	5
Abstract	6
Nomenklatur	9
1 Einleitung	17
2 Nichtgleichgewichtssimulation	21
2.1 Gaskinetische Grundlagen	25
2.1.1 Geschwindigkeitsverteilungsfunktion	25
2.1.2 Boltzmann-Gleichung	26
2.1.3 Enskog-Approximation	27
2.1.4 Momentengleichungen	29
2.1.5 Massenerhaltung	30
2.1.6 Impulserhaltung	31
2.1.7 Translationsenergiebilanz	31
2.1.8 Energiebilanz interner Freiheitsgrade	32
2.2 Austauschprozesse durch chemische Reaktionen	35
2.3 Randbedingungen für die Navier-Stokes-Gleichungen	38
2.3.1 Haft-Randbedingungen	38
2.3.2 Gleit-Randmodellierung	40
3 Gaskinetisches Oberflächenflussmodell	43
3.1 Flüsse zur Oberfläche	43
3.1.1 Massenflüsse	43
3.1.2 Impulsflüsse	46
3.1.3 Translationsenergieflüsse	48
3.1.4 Vorzeichen-Test	49
3.1.5 Energieflüsse aufgrund interner Freiheitsgrade	50
3.2 Flüsse von der Oberfläche	51
3.2.1 Flüsse durch reagierende Teilchen	51

3.2.2	Flüsse durch gestreute Teilchen	52
3.3	Bilanzierung der Oberflächenflüsse	54
4	SiC Reaktionsmodellierung	57
4.1	Modellierung reaktiver Oberflächenprozesse	58
4.2	Katalytische Oberflächenreaktionen	67
4.2.1	Rekombinationskoeffizientenmodell	67
4.2.2	Detailliertes Katalysemodell	70
4.2.2.1	Dissoziation und Rekombination	71
4.2.2.2	Adsorption und Desorption	72
4.2.2.3	Eley-Rideal-Mechanismus und Dissoziative Adsorption	77
4.2.2.4	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und Dissoziative Adsorption	80
4.2.3	Chemische Akkommodation katalytischer Reaktionen	83
4.2.3.1	Translationsenergie reagierender Atome	84
4.2.3.2	Energie reagierender Moleküle	85
4.2.4	Reaktionskonstanten der detaillierten Katalysemodelle	86
4.3	Redoxreaktionen	96
4.4	Berechnung der Reaktionsraten an der Oberfläche	111
5	Exemplarische Strömungssimulationsergebnisse	113
5.1	Hochverdünnte Strömung	113
5.2	Modellierung heterogener Reaktionen	119
5.2.1	Rekombinationskoeffizientenmodell	121
5.2.2	Detaillierte Katalysemodellierung	126
5.2.3	Oberflächenreaktionsmodell	129
6	Zusammenfassung	137
	English Summary	139
	Literaturverzeichnis	141
A	Grundintegrale	151
B	Polynomkoeffizienten für Katalyse	155
C	Spezieskonstanten und Reaktionsdaten	157
C.1	Atom und Molekülkonstanten	157
C.2	Parameter der Gleichgewichtskonstanten	158
C.3	Reaktionskonstanten der detaillierten Katalysemodelle	163
C.4	Konstanten der Redoxreaktionen auf SiC	165
C.5	Diffusion von Gasspezies durch SiO ₂	166
	Lebenslauf	167

Nomenklatur

\vec{A}	Funktion zur Ermittlung der linearen Störfunktion Φ (–)
A	Aktivierungsenergie $\left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}}\right)$
a_ν, b_ν	Konstanten zur Bestimmung der Hüpfrequenz $\left(\text{s}^{-1}, \frac{\text{mol}}{\text{kJ}}\right)$
a_{im}	Sonine-Koeffizient $\left(\frac{\text{m}}{\text{K}}\right)$
\bar{B}	Funktion zur Ermittlung der linearen Störfunktion Φ (–)
b	Stoßparameter (m)
b_{im}	Sonine-Koeffizient (s)
\vec{C}	Funktion zur Ermittlung der linearen Störfunktion Φ (–)
\bar{c}	Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrages $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$
\dot{c}	Molarer Fluss $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}\right)$
\vec{c}	Molekulare Geschwindigkeit $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$
c	Stoffkonzentration $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$
c_p	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right)$
c_v	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg K}}\right)$
c_{Ar}	Arrheniuskonstante $\left(\frac{1}{\text{s}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]^{1-\sum \nu_i' \text{K}^{-s_{Ar}}}\right)$
c_f	Reibbeiwert (–)
$c_{im}^{(h,k)}$	Sonine-Koeffizient $\left(\text{m}^3\right)$
D	Molare Dissoziationsenergie $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}}\right)$
D	Multikomponentendiffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$
D^T	Thermodiffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m s}}\right)$
D_m	Effektiver Diffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$
D_t	Selbstdiffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$
\mathcal{D}	Binärer Diffusionskoeffizient $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$
\vec{d}	Gradientenvektor der Diffusion $\left(\frac{1}{\text{m}}\right)$
\bar{E}	Einheitsmatrix (–)
$\vec{\mathcal{E}}, \vec{\mathcal{F}}$	reibungsfreie Flussvektoren $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}, \dots, \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2 \text{s}}, \dots, \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{s}}\right)$
$\vec{\mathcal{E}}_v, \vec{\mathcal{F}}_v$	viskose Flussvektoren $\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}, \dots, \frac{\text{Ns}}{\text{m}^2 \text{s}}, \dots, \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{s}}\right)$
E	Energie (J)
e	Massenspezifische Energie $\left(\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right)$
\vec{F}	Kraft (N)

\vec{F}_n, \vec{F}_s	Flussvektoren im lokalen randnormalen Koordinatensystem $(\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}, \dots, \frac{\text{N}}{\text{m}^2}, \dots, \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \text{s}})$
F	Fläche (m^2)
f	Geschwindigkeitsverteilungsfunktion ($\frac{1}{\text{m}^3}$)
f_{int}	Verteilungsfunktion eines internen Freiheitsgrads ($int \in \{rot, vib, el\}$) (–)
\mathcal{G}	Gewinnterm der Boltzmann-Gleichung ($\frac{1}{\text{m}^3 \text{s}}$)
G	Mittlere molare Energie eines reagierenden Teilchens ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
G	Molare freie Enthalpie ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
\vec{g}_{ij}	Relativgeschwindigkeit zweier Teilchen i und j ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)
g	Entartungsgrad (–)
ΔH_f^0	Standardbildungsenthalpie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
H	Flughöhe (km)
H	Molare Enthalpie ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
h_0	Massenspezifische Bildungsenthalpie ($\frac{\text{J}}{\text{kg}}$)
h_{tot}	Massenspezifische Gesamtenthalpie ($\frac{\text{J}}{\text{kg}}$)
J	Rotationsquantenzahl (–)
\vec{j}	Diffusionsmassenstromvektor ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$)
\bar{K}	Gradiententensor des Spannungstensors ($\frac{1}{\text{s}}$)
K	Gleichgewichtskonstante ($[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]^{\sum(\nu_i'' - \nu_i')}$)
K_{Ad}	Adsorptionskoeffizient ($\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$)
Kn	Knudsenzahl (–)
Kn_{CGL}	Gradientenbezogene Knudsenzahl (–)
k_b	Geschwindigkeitskonstante einer Rückreaktion ($\frac{1}{\text{s}} [\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]^{1 - \sum \nu_i''}$)
k_f	Geschwindigkeitskonstante einer Vorwärtsreaktion ($\frac{1}{\text{s}} [\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]^{1 - \sum \nu_i'}$)
k_{lin}	Lineare Wachstumskonstante der SiO ₂ -Bildung (m)
k_{par}	Parabolische Wachstumskonstante der SiO ₂ -Bildung ($\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$)
\mathcal{L}	Verlustterm der Boltzmann-Gleichung ($\frac{1}{\text{m}^3 \text{s}}$)
L	Länge (m)
L_{int}	Mittlere molare interne Energie ($\frac{\text{J}}{\text{mol}}$)
ℓ	Quantenzahl (–)
l	Mittlere freie Weglänge (m)
l_{SiO_2}	SiO ₂ -Schichtdicke (m)
M	Molmasse ($\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$)
Ma	Machzahl (–)
M	Stoßpartner
m	Teilchenmasse (kg)
$N_n^{(-)}, N_n^{(+)}$	Molarer Teilchenfluss zur bzw. von der Oberfläche ($\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$)
\tilde{n}	Oberflächenteilchendichte ($\frac{1}{\text{m}^2}$)
\vec{n}	Normalenvektor eines Oberflächenelements (in das Gas gerichtet) (m)

n	Teilchendichte ($\frac{1}{\text{m}^3}$)
n_A	Anzahl der Zellflächen (–)
n_{Ar}	Anzahl der Simultanreaktionen mit identischen Reaktionsparametern
$P_{\gamma,1} - P_{\gamma,7}$	Koeffizienten des empirischen Katalysemodells ($\frac{1}{\text{T}}$)
P_{Ster}	Sterischer Faktor (–)
\bar{p}	Drucktensor ($\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$)
p	Druck ($\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$)
\vec{Q}	Erhaltungsvektor ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}, \dots, \frac{\text{Ns}}{\text{m}^3}, \dots, \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$)
\vec{q}	Wärmestromvektor ($\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$)
\vec{R}	Residuenvektor (Die Einheiten sind beim Randgleichungssystem unterschiedlich) ($\frac{\text{kg}}{\text{s}}, \dots, \frac{\text{N}}{\text{s}}, \dots, \frac{\text{W}}{\text{m}^3}$)
R	Gaskonstante ($\frac{\text{J}}{\text{kg K}}$)
R_N	Nasenradius (m)
\vec{S}	Quelltermvektor ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}, \dots, \frac{\text{Ns}}{\text{m}^3}, \dots, \frac{\text{J}}{\text{m}^3}$)
$S_n^{(m)}(x)$	Sonine-Polynom (–)
S	Molare Entropie ($\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$)
\vec{s}	Tangentialvektor eines Oberflächenelements (m)
s_{Ad}	Haftkoeffizient (–)
s_{Ar}	Potenz der Oberflächentemperatur des verallgemeinerten Arrheniusansatzes (–)
\hat{T}	Pseudotemperatur der Oberflächenreaktionsmodelle (K)
\bar{T}	Pseudotemperatur der Oberflächenreaktionsmodelle (K)
T	Temperatur (K)
T^*	Pseudotemperatur der Oberflächenreaktionsmodelle (K)
T_Q	Pseudotemperatur (K)
\vec{t}	Tangentialvektor eines Oberflächenelements (m)
t	Zeit (s)
\bar{V}	Diffusionsgeschwindigkeit ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)
\vec{V}	Thermische Geschwindigkeit ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)
V	Volumen (m^3)
ν	Vibrationsquantenzahl (–)
\vec{v}	Strömungsgeschwindigkeit ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)
\vec{W}	Reduzierte thermische Geschwindigkeit (–)
\dot{w}_i	effektiver chemischer Umsatz ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \text{s}}$)
\vec{w}	reduzierte Strömungsgeschwindigkeit (–)
X	Reaktionskomponente
\vec{x}	Ortsvektor im kartesischen Koordinatensystem (m)
x	Funktionsvariable
x, y	Koordinatenrichtungen (m)
Z	Zustandssumme (–)
Z	Aktives Zentrum an der Oberfläche
z_r	Zahl der Reaktionen (–)

z_{atom}	Anzahl der Atome (–)
z_{mol}	Anzahl der Moleküle (–)
z_s	Anzahl der Spezies (–)
Griechische Formelzeichen	
α	Approximationsordnung der Sonine Reihenentwicklung (–)
α_i	Akkommodationskoeffizient des Maxwellschen Streumodells (–)
α_∞	Anstellwinkel ($^\circ$)
α_{ch}	Maximaler Vibrationsenergiebeitrag zu chemischen Reaktionen (–)
β_∞	Schiebewinkel ($^\circ$)
χ	Zustandsgröße
ΔH_f^0	Standardbildungsenthalpie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
δ	Parameter zur Berücksichtigung des Einflusses rotatorischer Freiheitsgrade auf chemische Reaktionen (–)
ϵ	Kleiner Wert zur numerischen Absicherung
η	Dynamische Viskosität ($\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$)
ϵ_{int}	Energie eines internen Anregungszustands (J)
$\epsilon_{por, \text{SiO}_2}$	Porosität der SiO_2 -Schutzschicht (–)
ϵ_{rad}	Emissionskoeffizient (–)
$\epsilon_{rot}(J)$	Rotationsenergie im Anregungsniveau J (J)
ϵ_{SiC}	Erosionswahrscheinlichkeit von SiC (–)
$\epsilon_{vib}(v)$	Vibrationsenergie im Anregungsniveau v (J)
γ	Rekombinationskoeffizient (–)
Λ	Thermischer Nichtgleichgewichtsterm (–)
λ	Wärmeleitfähigkeit ($\frac{\text{W}}{\text{m K}}$)
μ	Chemisches Potential ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)
ν	allgemeiner Stöchiometriekoeffizient
ν'	Stöchiometriekoeffizient eines Ausgangsstoffs
ν''	Stöchiometriekoeffizient eines Reaktionsprodukts
ν_{Diff}	Hüpfrequenz eines Adsorbatatoms ($\frac{1}{\text{s}}$)
ω	Relaxationsparameter (–)
Φ	Störfunktion (–)
Ψ	molekulare Eigenschaft, Stoßinvariante
ϕ	Partialdruckanteil $\frac{p_i}{p}$ (–)
ψ	Molanteil (–)
ρ	Dichte ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)
σ_{Ad}	Stoßradius der Adsorption (m)
σ_{ER}	Stoßradius des Eley-Rideal-Mechanismus (m)
σ_r	Reaktiver Stoßradius (m)
σ_{sym}	Symmetriefaktor (–)
Θ	Oberflächenbedeckung (–)
$\bar{\tau}$	Spannungstensor ($\frac{\text{kg}}{\text{m s}}$)

τ_{SiO_2}	Zeitversatz nach dem linear-parabolisches SiO ₂ -Wachstum vorliegt (s)
θ_{vib}	Charakteristische Vibrationstemperatur (K)
ϑ	Molvolumen ($\frac{m^3}{mol}$)
$\dot{\omega}_f, \dot{\omega}_b$	Reaktionsgeschwindigkeiten vorwärts und rückwärts ($\frac{mol}{m^3 s}$)
$\dot{\omega}_W$	Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche ($\frac{mol}{m^2 s}$)
$\dot{\omega}_{eff}$	Effektive Reaktionsgeschwindigkeit ($\frac{mol}{m^3 s}$)
ξ	Massenanteil (–)

Konstanten

h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,626176 \cdot 10^{-34}$ J s)
k	Boltzmann-Konstante ($1,380662 \cdot 10^{-23}$ $\frac{J}{K}$)
m_e	Elektronenmasse ($9,10956 \cdot 10^{-31}$ kg)
N_A	Avogadrozahl ($6,0221358 \cdot 10^{23}$ $\frac{1}{mol}$)
π	Kreiskonstante ($\arcsin(-1) \approx 3,1415926$)
\mathfrak{R}	Universelle Gaskonstante ($8,31441$ $\frac{J}{mol K}$)
σ_{rad}	Stefan Boltzmann Konstante ($5,6697 \cdot 10^{-8}$ $\frac{W}{m^2 K^4}$)

Indizes

vJ	Grundzustand
Ad	Reaktionstyp „Adsorption“
Ar	Reaktionstyp „Arrhenius“
∞	Zuströmwert
app	Entstehung (aus dem Englischen „appearing“ = „erscheinend“)
ch	Chemischer Anteil
D	Reaktionstyp „Dissoziation“
DA	Reaktionstyp „Dissoziative Adsorption“
$DA2$	Reaktionstyp „Dissoziative Adsorption Nr. 2“ (beide Atome adsorbieren)
Des	Reaktionstyp „Desorption“
$Diff$	Oberflächendiffusion
ER	Reaktionstyp „Eley-Rideal-Mechanismus“
e	Elektronen
eff	Effektivwert
el	Anteil elektronischer Freiheitsgrade
GG	Gleichgewicht
(g)	Gasförmiges Teilchen
$korr$	Korrekturterm
L	Links
LH	Reaktionstyp „Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus“
lin	Linear
max	Maximalwert
min	Minimalwert
mol	Molekulare Spezies
$mono$	Monomolekulare Schicht

n, s, t	Komponente eines Vektors oder Tensors im lokalen, randnormalen kartesischen Koordinatensystem
par	Parabolisch
por	Porosität
R	Oberflächenrandwert der Kontinuumssimulation
R	Rechts
Rek	Reaktionstyp „Rekombination“
Riemann	Reibungsfreier Fluss des Riemannlösers
r	Reaktionsindex
rad	Strahlungsanteil
rot	Anteil rotatorischer Freiheitsgrade
(s)	Festkörperteilchen
$streu$	Nicht reaktive Teilchenstreuung
tot	Totale bzw. Gesamtgröße
tr	Anteil translatorischer Freiheitsgrade
vJ	Größe mit Rotations-Vibrations Kopplung
va	Zerfall (aus dem Englischen „vanishing“ = „verschwindend“)
vib	Anteil vibratorischer Freiheitsgrade
W	Oberfläche
x, y, z	Komponente eines Vektors oder Tensors im kartesischen Koordinatensystem

Weitere Abkürzungen

AIAA	American Institute of Aeronautics and Astronautics
APT	Transition von aktiver zu passiver Oxidation
CFL	Courant-Friedrichs-Levy: Zahl der Zellen, die sich eine Schallwelle pro Iteration fortbewegen kann
CIRA	COSPAR International Reference Atmosphere
COSPAR	Committee on Space Research
DFT	Density Functional Theory: Methode der Quantenchemie zur Simulation der Geometrie und der Energie chemischer Verbindungen
FOTON	Russisches Wiedereintrittsfahrzeug
GG	Gleichgewicht
HEATIN	Heat Shield Instrumentation: Hitzeschildexperiment zur Wärmeflussbestimmung auf MIRKA
HRSI	Glaskeramikkacheln des US-Shuttle-Orbiters (High Temperature Reusable Surface Insulation)
MD	Molekulardynamik: Methode der Quantenchemie zur Beschreibung von Reaktionsabläufen
MIRKA	Mikro Rückkehr Kapsel
NIST	National Institute of Standards and Technology: US-amerikanische Standardisierungsbehörde
PAT	Transition von passiver zu aktiver Oxidation

RAFLEX	Re-entry Aerodynamic Flow Experiment: Drucksensoren mit kalorimetrischem Wärmeflussexperiment auf MIRKA
RCG	Reaction Cured Glass: Oberflächenbeschichtung des Hochtemperaturhitzeschildmaterials des US amerikanischen Shuttle-Orbiters bestehend aus 94% SiO ₂ , 4% B ₂ O ₃ sowie 2% SiB ₄
RZ	Reaktionszonen des SiC-Reaktionsmodells (1: SiC-Luft, 2: SiO ₂ -Luft, 3: SiC-SiO ₂)
TGG	Thermisches Gleichgewicht

1 Einleitung

Zur Reduktion des Treibstoffbedarfs wird ein Raumfahrzeug, das aus dem Weltall zur Erde zurückkehrt, nur so weit durch Triebwerke abgebremst, dass die Flugbahn durch dichtere Schichten der Erdatmosphäre verläuft. Innerhalb der Lufthülle der Erde erfolgt das weitere Abbremsen aufgrund des Luftwiderstands durch atmosphärische Bremsung. Dabei muss die Fahrzeugoberfläche extreme thermische, chemische und mechanische Lasten aushalten. Die typische Geschwindigkeit, mit der ein solches Rückkehrfahrzeug aus einem niederen Erdorbit kommend in die Erdatmosphäre eintritt, liegt bei etwa 8 km/s . Dies entspricht ca. dem 30-fachen der Schallgeschwindigkeit. Dadurch bildet sich vor dem anfliegenden Körper ein Verdichtungsstoß, in dem die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Luft und Fahrzeug schlagartig unter die Schallgeschwindigkeit absinkt. Über den Stoß hinweg wird die Luft auf etwa das 500-fache des Ausgangswertes komprimiert und die Temperatur steigt zunächst auf etwa 20000 K an. In der Folge werden hinter dem Stoß die inneren Freiheitsgrade der Moleküle, aus denen die Luft besteht, angeregt. Bei genügender Anregung laufen chemische Reaktionen ab, welche die Moleküle in Atome aufspalten. Da diese Reaktionen eine große Energiemenge benötigen, sinkt die Temperatur auf etwa 6000 K ab. Somit werden ca. zwei Drittel der thermischen Energie in den inneren Freiheitsgraden Rotation und Vibration der Moleküle sowie in Form chemischer Energie gespeichert. Den Rand der Grenzschicht vor der Fahrzeugoberfläche erreicht schließlich ein heißes, höchst reaktives Gasgemisch, das aus Molekülen und atomaren Radikalen besteht. Der Fahrzeuginnenraum muss durch ein Hitzeschutzsystem von diesen Umgebungsbedingungen abgeschirmt werden. Die Belastung der Oberfläche des Hitzeschutzsystems hängt wesentlich vom Gaszustand am Grenzschichttrand, von der Fahrzeuggeometrie, den Transportprozessen, die innerhalb der Grenzschicht ablaufen, sowie den Wechselwirkungen zwischen dem Gas und der Oberfläche ab.

Typische Belastungsszenarien haben maximale Energieströme um 2 MW/m^2 bei ballistischen Rückkehrfahrzeugen zur Folge. Bei Fahrzeugen mit Auftrieb kann die Sinkgeschwindigkeit in Höhen um 80 km abgebremst werden, so dass die Maximalbelastung bei vergleichbarer Geometrie im Staupunktsbereich etwa halbiert werden kann. Dabei steigen die integralen Energieströme, die sich während des gesamten Wiedereintritts ergeben, auf bis zu 1500 MJ/m^2 . Aus diesen Belastungen lassen sich einige Anforderungen an das Hitzeschutzsystem ableiten:

- Das Hitzeschutzsystem muss bei den höchsten auftretenden Temperaturen fest und mechanisch belastbar bleiben.
- Die Oberfläche des Hitzeschutzsystems sollte eine möglichst niedrige Temperatur und Wärmeleitfähigkeit aufweisen, um den Aufwand für die Wärmedämmung so gering wie möglich zu halten.

- Das Hitzeschutzsystem muss vakuumbeständig sein, da dem Wiedereintritt ein Aufenthalt im All vorausgeht.

Weitere Anforderungen ergeben sich in Kombination mit ökonomischen Gesichtspunkten. Durch Minimierung der Hitzeschildmasse können bei gleicher Fahrzeugmasse die Zuladung erhöht und somit die massespezifischen Transportkosten, die derzeit in der Größenordnung von 10000 €/kg für den Transport in einen niederen Erdborbit liegen, gesenkt werden. Bei wieder verwendbaren Raumfahrzeugen ergeben sich darüber hinaus die Anforderungen, dass das Hitzeschutzsystem möglichst wenig mit dem umgebenden Gas reagiert und sich durch einfache Wartung auszeichnet.

Ein Oberflächenmaterial, das die gestellten Anforderungen weitgehend erfüllt, ist Siliziumkarbid oder abgekürzt SiC. Aufgrund des hohen Emissionskoeffizienten von $\varepsilon_{rad} \approx 0,9$ ist die Strahlungskühlung von SiC sehr effektiv, so dass sich bei einem für ein auftriebsgestütztes Rückkehrfahrzeug typischen Wärmestrom von 1 MW/m^2 eine Oberflächentemperatur von etwa $T_W \approx 2100 \text{ K}$ ergibt. Siliziumkarbid bleibt auch bei hohen Temperaturen fest, die thermische Zersetzung tritt erst ab ca. 2550 K auf. Die maximale Einsatztemperatur liegt allerdings wesentlich unter diesem Wert, da SiC mit den Stickstoffradikalen und dem Sauerstoff der Luft verschiedene gasförmige Stoffe bilden kann. Dadurch findet einerseits ein Materialabtrag der Oberfläche statt, andererseits nimmt die thermische Belastung der Oberfläche zu, da diese Reaktionen unter Energiefreisetzung ablaufen. Bis etwa 2000 K kann sich durch die Reaktion des SiC mit dem Sauerstoff der Luft beim Wiedereintritt eine Glasschicht auf der Oberfläche bilden, die den Materialverlust um einige Zehnerpotenzen reduziert. Der Übergang zwischen dieser sogenannten „passiven“ Oxidation und der mit hohem Materialabtrag verbundenen „aktiven“ Oxidation wird üblicherweise als Materialeinsatzgrenze bei wieder verwendbaren Wiedereintrittsfahrzeugen angesehen. Dieser Übergang ist nicht nur von der Temperatur abhängig sondern auch wesentlich vom Gaszustand an der Oberfläche.

Mit Ausnahme von quantenchemischen Modellen, die für die Beschreibung des Oxidationsverhaltens eines Hitzeschutzmaterials bei weitem zu aufwändig sind, sind bisherige Modelle lediglich in der Lage den instationären Glasbildungsprozess oder den Übergang bei chemischem Gleichgewicht an der Oberfläche zu beschreiben. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher einerseits die Simulation des Gasaustauschs in der Grenzschicht verbessert, andererseits wurde ein Reaktionsmodell entwickelt, das die Simulation passiver Oxidation und die Transition zu aktiver Oxidation für Luftströmungen im thermischen und chemischen Nichtgleichgewicht erlaubt, welche für die Bedingungen beim Wiedereintritt von Raumfahrzeugen in die Erdatmosphäre charakteristisch sind. Aufgrund der hohen Erosionsraten, die bei aktiver Oxidation auftreten, kann die Transition zu passiver Oxidation nur mit geringerer Genauigkeit vorhergesagt werden.

Voraussetzung für die Berechnung der Oberflächenlasten beim Wiedereintritt ist die genaue Bestimmung des Gaszustands an der Oberfläche. Zunächst müssen daher der Stoß und die Nachstoßrelaxation beschrieben werden, da diese beiden Bereiche den Zustand in Oberflächennähe maßgebend beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das axialsymmetrische URANUS-Verfahren (**U**pwind **R**elaxation **A**lgorithm for **N**onequilibrium **F**lows of the **U**niversity of **S**tuttgart) zur Simulation der thermochemischen Nichtgleichgewichtsströmung eingesetzt und, soweit notwendig, erweitert. Das URANUS-Verfahren wurde bereits vielfach in der Literatur beschrieben [39, 41] und wird in dieser Arbeit daher in Kapitel 2 nur im Überblick dargestellt. Im Anschluss beschäftigt sich ein größerer Teil dieser Abhandlung mit der Beschreibung des Randmodells in Kapitel 3 und der reaktiven Ober-

flächenmodelle in Kapitel 4. Auf diesen wiederum folgt in Kapitel 5 ein Ergebnisteil, in dem die neuen Erkenntnisse am Beispiel einiger ausgewählter Hochenthalpieströmungen erläutert und diskutiert werden.

Stand der Forschung

Mit Ausnahme quantenchemischer Simulationsverfahren [83, 123] existieren bis heute keine Modelle, welche alle signifikanten Reaktionen von Luftspezies mit SiC-Oberflächen vorhersagen können. Der Nachteil dieser Verfahren besteht darin, dass aufgrund des großen numerischen Aufwands bisher maximal einige hundert Atome simultan berücksichtigt werden können. Der Hauptanwendungsbereich der quantenchemischen Simulationsergebnisse ist die Optimierung von Produktionsprozessen in der Halbleiterindustrie, wo darauf abgezielt wird, die Eigenschaften von Halbleitern zu verbessern. Im Vergleich zu Hitzeschutzmaterialien beim Wiedereintritt weisen die Ausgangsmaterialien der Halbleiterherstellung wesentlich geringere Toleranzen auf, so dass auch die geringe Zahl simulierbarer Atome ausreicht, um verwertbare Ergebnisse zu erhalten. Für die Beschreibung der Prozesse beim Wiedereintritt sind quantenchemische Verfahren bei weitem zu aufwändig. Sie können aber wichtige Hinweise für die Entwicklung und Weiterentwicklung der Reaktionsschemata vereinfachter Modelle liefern und werden daher zur Erläuterung der neuen Theorie eingesetzt.

Die bisher in der Aerothermodynamik eingesetzten Oberflächenwechselwirkungsmodelle zeichnen sich größtenteils durch erhebliche Vereinfachungen aus und können lediglich sehr wenige Aspekte der Gas-Oberflächenwechselwirkungen zufriedenstellend beschreiben. Die Wechselwirkungsphänomene, die auf SiC-Oberflächen auftreten, können grob in

1. Transport von Teilchen, Impuls und Energie zur Oberfläche,
2. nichtreaktive Stöße von Gasteilchen mit der Oberfläche,
3. heterogene katalytische Reaktionen und
4. heterogene Redoxreaktionen

unterteilt werden. Diese Unterscheidung ist sinnvoll, um Verdünnungseffekte wie das Gleiten des Gases an der Oberfläche in Kombination mit reaktiven Prozessen zu beschreiben. Die gleichzeitige Berücksichtigung dieser vier Aspekte bei der Simulation der Strömung um Wiedereintrittsfahrzeuge ist mit bisher bekannten Modellen nicht möglich. Dies ist auf die allgemein übliche Praxis zurückzuführen, Zusammensetzung, Geschwindigkeit und Gastemperatur analytisch zu ermitteln und als Randbedingung der Kontinuumssimulation zu verwenden. Selbst ohne Oberflächenreaktionen ergibt sich daraus eine sehr aufwändige Herleitung [63]. Randbedingungen für aerothermodynamische Simulationen bleiben dadurch auf einfache Katalysemodelle beschränkt [51], da es für genauere Modelle keine analytische Lösung gibt.

Das bisher allgemeinste Modell wurde von Daiß entwickelt [23]. Durch Aufstellen und Lösung flussbasierter Randgleichungen, gelang es ein Modell zu entwickeln, das es erlaubt, an der Oberfläche beliebig komplexe Streu- und Katalysemodelle einzusetzen. Aufwändige und physikalisch genaue Streuamodelle wie das von Cercignani und Lampis [80] haben nur geringen Einfluss auf die Belastungen des Hitzeschutzsystems im Anwendungsbereich der Kontinuumssimulation. Daiß entwickelte

darüber hinaus parallel zu Barbato [5] ein auf Elementarreaktionen beruhendes, detailliertes Katalysemodell, das wesentlich höhere Genauigkeiten als bisher übliche Modelle erlaubt [131].

Reaktionsmodelle für die Oxidation von SiC-Oberflächen, die auf umkehrbaren Elementarreaktionen beruhen, existieren bis heute lediglich zur Beschreibung des Verhaltens bei geringen Abweichungen vom chemischen Gleichgewicht [24, 59, 125, 129]. Zur Simulation von Wiedereintrittsströmungen sind jedoch lediglich lose gekoppelte Modelle bekannt [85], die keine vollständige Kopplung mit katalytischen Reaktionen erlauben.

Bei der Oxidation von C/SiC Faserkeramiken, die aus einer SiC-Matrix und darin eingebetteten Kohlenstofffasern bestehen, kommt als zusätzlicher Gesichtspunkt die Oxidation der Fasern zum Tragen [52, 53, 54], der im Rahmen dieser Arbeit nicht näher betrachtet wurde.

2 Strömungssimulation im thermochemischen Nichtgleichgewicht

Voraussetzung für die zuverlässige Beschreibung der Belastungen, die ein Wiedereintrittsfahrzeug bei der Rückkehr zur Erde erfährt, ist die genaue Bestimmung des Zustands der Luft an der Oberfläche des Fahrzeugs. Während die Wechselwirkungen zwischen der Luft und dem Hitzeschild des Rückkehrfahrzeugs wesentlichen Einfluss auf die Zustände innerhalb der Grenzschicht haben, wird die Außenströmung und damit auch der Zustand am Rand der Grenzschicht durch die Fluggeschwindigkeit, die Luftdichte sowie die Fahrzeuggeometrie bestimmt. Die Simulation des Grenzschichttrandzustands hängt damit signifikant von der Genauigkeit des eingesetzten Strömungssimulationsverfahrens ab. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das axialsymmetrische Simulationsverfahren URANUS eingesetzt und erweitert, das hochenthalpe Luftströmungen im thermochemischen Nichtgleichgewicht genau und effizient berechnen kann. Das URANUS-Verfahren ist ein vollgekoppeltes, vollimplizites Finite-Volumen Navier-Stokes Verfahren, das im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 259 „Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“ am Institut für Raumfahrtssysteme (IRS) der Universität Stuttgart entwickelt wurde. Damit bauen die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modelle auf der Vorarbeit von Jonas [66], Knab [73], Kanne [71] und Daif [23] auf. Die im Rahmen dieser Arbeiten entwickelten Modelle sind ausführlich dokumentiert und werden daher nur verkürzt dargestellt.

Aufgrund der hohen Fluggeschwindigkeiten bildet sich vor einem Wiedereintrittsfahrzeug eine starke Stoßwelle aus, in der die Luft sehr stark komprimiert und dabei erhitzt wird. Durch die geringe Luftdichte während der frühen Phase des Wiedereintritts bildet sich hinter dem Stoß eine Relaxationszone, in der die Luft langsam dem Zustand des thermischen und chemischen Gleichgewichts zustrebt. Vorgänge, die zum Erreichen des Gleichgewichts führen, bezeichnet man mit dem Begriff Relaxationsprozesse. Dabei kommen nicht nur die inneren Freiheitsgrade Rotation und Vibration mit der kinetischen Energie der Luft ins Gleichgewicht, sondern auch die Zusammensetzung der Luft strebt einen Gleichgewichtszustand an. Zur Beschreibung dieser Phänomene werden im axialsymmetrischen URANUS-Verfahren 10 Speziesgleichungen, zwei Impulserhaltungsgleichungen sowie sechs Energiegleichungen berücksichtigt. Die Speziesgleichungen dienen als Massenbilanzgleichungen für ein elf Komponenten Luftmodell bestehend aus den „Schwerteilchen“ N_2 , O_2 , NO , N , O , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ und O^+ sowie aus den Elektronen e^- . Durch die Annahme eines quasineutralen Plasmas entfällt eine elfte Massenbilanzgleichung für die Elektronen. Die zwei Impulserhaltungsgleichungen werden zur Simulation eines zweidimensionalen oder eines axialsymmetrischen Strömungsfeldes benötigt. Die Verwendung mehrerer Energiegleichungen ermöglicht die Unterscheidung von Energiebeiträgen, die sich anders als die kinetische Energie der Schwerteilchen verhalten. Im URANUS-Verfahren werden daher neben der Gesamtenergiegleichung eigene Schwingungsener-

gleichungen für die vibratorischen Freiheitsgrade der neutralen Moleküle N₂, O₂ und NO, eine Rotationsenergiegleichung für die rotatorischen Freiheitsgrade aller Moleküle sowie eine Elektronenenergiegleichung gelöst [71].

Das von Olawsky und Infed implementierte dreidimensionale URANUS-Verfahren zeichnet sich durch eine Reihe von, insbesondere rechtechnischen, Verbesserungen bezüglich Gleichungslösern und Parallelisierung aus [62, 99]. Zur Reduktion der Rechenzeit wurde in der aktuellen dreidimensionalen Version das Mehrtemperaturmodell auf vier Temperaturen beschränkt und ionisierte Spezies bleiben unberücksichtigt. Auf den folgenden Seiten wird das vollständigere thermophysikalische Modell vorgestellt, das im zweidimensionalen URANUS-Verfahren implementiert ist.

In vektorieller Schreibweise können die Navier-Stokes-Gleichungen für zwei Dimensionen in der Form

$$\frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \frac{\partial [\vec{\mathcal{E}} - \vec{\mathcal{E}}_v]}{\partial x} + \frac{\partial [\vec{\mathcal{F}} - \vec{\mathcal{F}}_v]}{\partial y} = \vec{S} \quad (2.1)$$

dargestellt werden, wobei der Erhaltungsvektor \vec{Q} die Form

$$\vec{Q} = \left[\rho_i, \rho v_x, \rho v_y, \rho e_{tot}, \rho_j e_{vib,j}, \sum_{k=1}^{z_{mol}} \rho_k e_{rot,k}, \rho_e e_e \right]^T \quad (2.2)$$

hat. Die zeitliche Änderung der Erhaltungsgrößen hängt von den reibungsfreien Flussvektoren $\vec{\mathcal{E}}$ und $\vec{\mathcal{F}}$, den viskosen Flussvektoren $\vec{\mathcal{E}}_v$ und $\vec{\mathcal{F}}_v$ sowie dem Quelltermvektor \vec{S} ab. Die thermische Zustandsgleichung

$$p = \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e^-}}^{z_s} \rho_i R_i T + \rho_e R_e T_e \quad (2.3)$$

ergibt sich nach der Daltonschen Hypothese durch Addition der Partialdrücke. Zur Bestimmung der Zustandsgrößen aus dem Erhaltungsvektor wird angenommen, dass die verschiedenen Freiheitsgrade entkoppelt werden können. Damit folgt für die kalorische Zustandsgleichung der gesamten Gas Mischung

$$\rho e_{tot} = \frac{1}{2} \rho v^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e^-}}^{z_s} \rho_i \left(\frac{3}{2} R_i T + h_{0,i} \right) + \sum_{j=1}^{z_{mol}} \rho_j e_{vib,j} + \sum_{k=1}^{z_{mol}} \rho_k e_{rot,k} + \rho_e \left(\frac{3}{2} R_e T_e + h_{0,e} \right). \quad (2.4)$$

Zur Bestimmung der kalorischen Zustandsgleichung der Rotationsenergie

$$e_{rot,k} = R_k T_{rot} \quad (2.5)$$

wird das Modell des starren Rotators verwendet, jener der Vibration

$$e_{vib,j} = R_j \left(\frac{\theta_{vib,j}}{e^{\frac{\theta_{vib,j}}{T_{vib,j}}} - 1} - \frac{\frac{D_{0,j}}{\mathfrak{R}}}{e^{\frac{D_{0,j}}{\mathfrak{R} T_{vib,j}}} - 1} \right) \quad (2.6)$$

liegt das Modell des abgeschnittenen harmonischen Oszillators zu Grunde [73, 71]. Zur orts aufgelösten Bestimmung der lokalen Erhaltungs- und Zustandsgrößen, die durch Invertierung der Zustandsgleichungen (2.3) bis (2.6) aus dem Erhaltungsvektor (2.2) bestimmt werden, wird das Rechengbiet

beim URANUS-Verfahren mittels strukturierter Netze in einzelne Volumenelemente unterteilt. Das Navier-Stokes Gleichungssystem (2.1) wird für jedes einzelne Volumenelement mittels der Methode finiter Volumen aufgestellt. Die reibungsfreien Flussvektoren

$$\vec{\mathcal{E}} = \begin{bmatrix} \rho_i v_x \\ \rho v_x^2 + p \\ \rho v_x v_y \\ \rho v_x h_{tot} \\ \rho_j v_x e_{vib,j} \\ \left(\sum_{k=1}^{z_{mol}} \rho_k e_{rot,k} \right) v_x \\ (\rho_e e_e + p_e) v_x \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\mathcal{F}} = \begin{bmatrix} \rho_i v_y \\ \rho v_x v_y \\ \rho v_y^2 + p \\ \rho v_y h_{tot} \\ \rho_j v_y e_{vib,j} \\ \left(\sum_{k=1}^{z_{mol}} \rho_k e_{rot,k} \right) v_y \\ (\rho_e e_e + p_e) v_y \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

werden im physikalischen Raum durch ein so genanntes Godunov-Typ-Aufwindverfahren diskretisiert [106]. Bei diesem Verfahrenstyp wird davon ausgegangen, dass sich die Zustandsgrößen innerhalb eines Volumenelements gar nicht oder zumindest stetig ändern. Zur linearen Rekonstruktion der Zustandsgrößen innerhalb der Zellen stehen verschiedene TVD-limitierte sowie WENO-limitierte Extrapolationsverfahren zur Verfügung [111]. An den Verbindungsstellen zwischen den Volumenelementen ergeben sich trotz der Extrapolation Sprünge in den Zustandsgrößen. Die Berechnung der reibungsfreien Flussvektoren an diesen Kontaktunstetigkeiten erfordert die Lösung eines Riemannproblems. Da die exakte Lösung eines Riemannproblems sehr aufwändig ist, werden im URANUS-Verfahren approximative Riemannlöser verwendet. Der von Jonas [66] implementierte, approximative Algorithmus nach Roe [112] stellt eine exakte Linearisierung des Problems für die Eulergleichungen dar und zeichnet sich durch geringe numerische Dämpfung aus. Grundsätzlich ist dies erwünscht, da numerische Dämpfung die Genauigkeit der Simulation reduziert. Allerdings führt die exakte Linearisierung dazu, dass bei der Beschleunigung eines Gases über die Schallgeschwindigkeit hinaus unphysikalische Verdünnungsstöße auftreten, die dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen und daher durch eine zusätzliche Entropiekorrektur [56, 67] vermieden werden müssen. Darüber hinaus wird die Entropiekorrektur benötigt, um das unphysikalische „Carbuncle“-Phänomen zu vermeiden [106]. Der Nachteil der geringen numerischen Dämpfung besteht darin, dass der approximative Riemannlöser von Roe eine verhältnismäßig geringe numerische Stabilität aufweist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zwei Flussaufspaltungsverfahren implementiert, die sich durch wesentlich höhere numerische Dämpfung auszeichnen, aber dafür auch bei schwierigen Strömungsproblemen noch zu einer stabilen Lösung führen. Zum Einen wurde das Verfahren von Eberle [26] an die Problemstellung adaptiert, zum Anderen ergibt sich aus dem in Kapitel 3 erläuterten Modell ein Verfahren zur gaskinetischen Flussaufspaltung, das in der Literatur unter der Kurzbezeichnung KFVS (Kinetic Flux Vector Splitting) bekannt ist [21].

Die Navier-Stokes Gleichungen unterscheiden sich von den Eulergleichungen durch die viskosen

Flussvektoren

$$\vec{\mathcal{E}}_v = \begin{bmatrix} -\dot{j}_{x,i} \\ \tau_{xx} \\ \tau_{xy} \\ -q_x - \sum_{l=1}^{z_s} \dot{j}_{x,l} e_{tot,l} + v_x \tau_{xx} + v_y \tau_{xy} \\ \lambda_{vib,j} \frac{\partial T_{vib,j}}{\partial x} - \dot{j}_{x,j} e_{vib,j} \\ \lambda_{rot} \frac{\partial T_{rot}}{\partial x} - \sum_{k=1}^{z_{mol}} \dot{j}_{x,k} e_{rot,k} \\ \lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial x} - \dot{j}_{x,e} e_e \end{bmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{\mathcal{F}}_v = \begin{bmatrix} -\dot{j}_{y,i} \\ \tau_{yx} \\ \tau_{yy} \\ -q_y - \sum_{l=1}^{z_s} \dot{j}_{y,l} e_{tot,l} + v_x \tau_{xy} + v_y \tau_{yy} \\ \lambda_{vib,j} \frac{\partial T_{vib,j}}{\partial y} - \dot{j}_{y,j} e_{vib,j} \\ \lambda_{rot} \frac{\partial T_{rot}}{\partial y} - \sum_{k=1}^{z_{mol}} \dot{j}_{y,k} e_{rot,k} \\ \lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial y} - \dot{j}_{y,e} e_e \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

im Gleichungssystem (2.1).

Die Berechnung der Wärmeleitkoeffizienten λ sowie der Viskosität und der Diffusionskoeffizienten wurde in [30] und [31] ausführlich dokumentiert. Diese Transportkoeffizienten sind erforderlich zur Ermittlung des Wärmestromvektors \vec{q} , des Spannungstensors $\vec{\tau}$ und der Diffusionsströme \vec{j}_i , die in Kapitel 2.1 dargestellt sind.

Der Quelltermvektor

$$\vec{S} = \begin{bmatrix} \dot{w}_i \\ 0 \\ 0 \\ -S_{rad} \\ S_{tr-vib,k} + S_{ch-vib,k} + S_{vib-vib,k} + S_{e-vib,k} \\ S_{tr-rot} + S_{ch-rot} + S_{e-rot} \\ S_{tr-e} - S_{e-vib} - S_{e-rot} - S_{rad} \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

beschreibt die Austauschprozesse zwischen den verschiedenen Bilanzgleichungen durch Relaxationsprozesse [73, 71]. Ein zusätzlicher Quelltermvektor sowie eine geänderte Berechnung der Hauptdiagonale des Spannungstensors ergeben sich für axialsymmetrische Rechnungen aufgrund der Transformation des Gleichungssystems von kartesischen Koordinaten auf Zylinderkoordinaten.

Zur Bestimmung der stationären Lösung

$$\Delta V \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} = \vec{R}(\vec{Q}) \quad (2.10)$$

des mittels finiter Volumen diskretisierten Navier-Stokes Gleichungssystems

$$\Delta F \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} = - \sum_{k=1}^{n_A} \left[\left(\vec{\mathcal{E}} - \vec{\mathcal{E}}_v \right)_k \Delta y_k + \left(\vec{\mathcal{F}} - \vec{\mathcal{F}}_v \right)_k \Delta x_k \right] + \vec{S} \Delta F \quad (2.11)$$

wird das einfache Euler Zeitschrittverfahren mit der üblichen Linearisierung von \vec{R} durch eine Taylorreihenentwicklung gekoppelt. Der Zeitschritt Δt wird für jedes Volumenelement lokal aus der CFL-Zahl bestimmt [66]. Es ist darauf hinzuweisen, dass für die zweidimensionale Darstellung das finite Volumen ΔV durch die finite Fläche ΔF ersetzt wird. Man erhält das lineare Gleichungssystem

$$\left(\Delta F \frac{1}{\Delta t} \vec{E} - \frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{Q}} \right) \cdot \Delta \vec{Q} = \vec{R}(\vec{Q}), \quad (2.12)$$

das sich für $\Delta t \rightarrow \infty$ auf das wohlbekanntes Newtonverfahren reduziert, wobei allerdings die Jacobimatrix $\frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{Q}}$ nicht exakt berechnet wird [23, 100]. In der Iterationsvorschrift $\vec{Q}^{t+1} = \vec{Q}^t + \omega \Delta \vec{Q}$, die für jeden Zeit- bzw. Iterationsschritt t ausgewertet werden muss, wird aufgrund der approximativen Berechnung der Jacobimatrix ein Relaxationsfaktor $0 < \omega \leq 1$ berücksichtigt.

2.1 Gaskinetische Grundlagen

Im Gegensatz zu den meisten Strömungssimulationsverfahren für nichtreaktive Gase basieren die im URANUS-Verfahren eingesetzten Modelle auf der kinetischen Gastheorie. Mikroskopisch betrachtet besteht ein Gas aus Atomen und Molekülen, die im Folgenden unter dem Begriff „Gasteilchen“ zusammengefasst werden. Ein wesentliches Unterscheidungskriterium zwischen den Teilchen, die sich zum Zeitpunkt t an einem Ort \vec{x} befinden, ist ihre Geschwindigkeit \vec{c} .

2.1.1 Geschwindigkeitsverteilungsfunktion

Üblicherweise ist man nicht an der Bewegung eines bestimmten einzelnen Teilchens interessiert. Daher werden die Teilchen lediglich in Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit unterschieden. Allgemein kann dies durch eine Funktion

$$f(\vec{x}, \vec{c}, t) \quad (2.13)$$

zum Ausdruck gebracht werden, welche die Anzahl der Teilchen mit Geschwindigkeiten im Bereich von $\vec{c} + \Delta \vec{c}$ ins Verhältnis zu allen Teilchen in einem Volumenelement dV setzt. Eine solche Funktion wird als *Geschwindigkeitsverteilungsfunktion* bezeichnet, die im Folgenden durch f abgekürzt wird. Da sich die Teilchen ohne äußere Einflüsse geradlinig bewegen, wird die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion auch als Verteilungsfunktion der Translation bezeichnet. Größen wie Druck, Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit etc., die makroskopisch durch Messgeräte erfasst werden können, lassen sich durch Integration über alle Geschwindigkeitsbereiche gewinnen. Unter Verwendung der in der kinetischen Gastheorie üblichen Abkürzung [18, 36, 60]

$$\int d\vec{c} = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dc_x dc_y dc_z \quad (2.14)$$

zur Darstellung des Dreifachintegrals über alle Raumrichtungen des Geschwindigkeitsvektors, gelten

$$\rho = m \int f d\vec{c} \quad \text{für die Dichte} \quad (2.15)$$

$$\vec{v} = \frac{1}{n} \int \vec{c} f d\vec{c} \quad \text{für die Geschwindigkeit} \quad (2.16)$$

$$T = \frac{m}{3nk} \int V^2 f d\vec{V} \quad \text{für die Temperatur und} \quad (2.17)$$

$$\bar{p} = m \int \vec{V} \vec{V}^T f d\vec{V} \quad (2.18)$$

für den Druck [36], wobei n die Teilchendichte der Gasteilchen und m die Masse eines Teilchens sind. Zur Bestimmung von Temperatur und Druck wird die *thermische Geschwindigkeit*

$$\vec{V} = \vec{c} - \vec{v}, \quad (2.19)$$

benötigt, welche die Geschwindigkeit eines Gasteilchens relativ zu einem Koordinatensystem angibt, das sich mit der Strömungsgeschwindigkeit mitbewegt. Besteht das betrachtete Gas aus unterschiedlichen Komponenten, so müssen die Integrale für jede einzelne Komponente bestimmt werden.

2.1.2 Boltzmann-Gleichung

Voraussetzung für die Bestimmung der makroskopischen Größen ist die Kenntnis der Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen. Die notwendige Aussage für die Abhängigkeiten der Funktionen f_i liefert die Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{c}_i \cdot \nabla f_i + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{c}_i} = \mathcal{G}_i - \mathcal{L}_i. \quad (2.20)$$

Die Gleichung beschreibt, wie sich die Zahl $f_i dV$ der Teilchensorte i , die sich in einem Volumenelement dV am Ort \vec{x} zum Zeitpunkt t mit der Geschwindigkeit c_i bewegen, in Abhängigkeit von der Zeit ändert. Die Terme auf der linken Seite beinhalten die zeitliche Änderung $\frac{\partial}{\partial t}$ aufgrund der Eigengeschwindigkeit \vec{c}_i der Teilchen i und aufgrund auf sie wirkender äußerer Kräfte \vec{F}_i . Auf der rechten Seite der Gleichung steht die Änderung durch Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Teilchen, die zur Zunahme \mathcal{G}_i oder zur Abnahme \mathcal{L}_i der Teilchenzahl $f_i dV$ führen können. Abhängig vom Interaktionsterm kann die Boltzmann-Gleichung in der dargestellten Form nicht nur zur Lösung gasdynamischer Fragestellungen eingesetzt werden sondern auch z.B. zur Simulation von Verkehrsflüssen oder zu der des Ladungstransports in Halbleitern. Zur Beschreibung verdünnter Gase wird davon ausgegangen, dass sich die Gasteilchen den Großteil der Zeit ungestört bewegen, bis sie mit einem anderen Gasteilchen kollidieren. Aufgrund eines solchen Stoßes ändern sich die Flugrichtungen und die Geschwindigkeiten der beiden kollidierenden Teilchen, wobei jedoch neben der Masse auch der Gesamtimpuls und die Gesamtenergie beider Teilchen konstant bleiben. Durch den Stoßprozess ändern sich die Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen der kollidierenden Teilchen von f_i und f_j zu f'_i und f'_j . Unter Berücksichtigung der Stoßgeometrie der Zweiteilchenstöße [60] folgt

$$\mathcal{G}_i - \mathcal{L}_i = 2\pi \sum_{j=1}^{z_s} \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\vec{c}_j \quad (2.21)$$

für den Stoßterm. Bei der Boltzmann-Gleichung handelt es sich um eine nichtlineare Integrodifferentialgleichung, für die keine allgemeine Lösung existiert. Die direkte Lösung der Boltzmann-Gleichung kann beispielsweise durch gaskinetische DSMC-Verfahren (Direct Simulation Monte Carlo) erfolgen [77]. Da der Rechenaufwand dieses Verfahrenstyps proportional zur Zahl der Teilchenstöße ist, steigt die Rechenzeit bei höherer Teilchendichte stark an. Selbst unter Verwendung einfachster Interaktionsmodelle zur Beschreibung der Teilchenwechselwirkungen ist die praktische Anwendbarkeit zur Simulation der Umströmung von Wiedereintrittsfahrzeugen auf Flughöhen oberhalb ca. 80 km begrenzt.

2.1.3 Enskogapproximation

Mit steigender Teilchendichte und der damit verbundenen höheren Stoßanzahl kann davon ausgegangen werden, dass die Geschwindigkeitsverteilungsfunktion kontinuierlich ist. Auf Basis dieser Kontinuumshypothese können Lösungen der Boltzmann-Gleichung mittels statistischer Methoden analytisch bestimmt werden. Enskog verwendete eine unendliche Reihe zur approximativen Bestimmung der Translationsverteilungsfunktion [28]. Jedes Reihenglied dieser Reihe, die heute den Namen Enskogreihe trägt, stellt für sich eine lineare Integrodifferentialgleichung dar, die lediglich von den vorigen Reihengliedern abhängt. Chapman, der ein Jahr früher, unabhängig von Enskog, auf andere Weise zu ähnlichen Resultaten gekommen war, erarbeitete zusammen mit Cowling [18], basierend auf der Enskogmethode, ein Verfahren zur Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilungsfunktionen von Gasgemischen. Das erste Glied der Reihenentwicklung liefert

$$f_i^{[0]} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi k T_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_i V_i^2}{2k T_i}} \quad (2.22)$$

für die Funktion f . Diese Verteilungsfunktion, die den Namen *Maxwell-Verteilung* trägt, gilt für Gase im thermodynamischen Gleichgewicht, bei denen der Gewinnterm gleich groß wie der Verlustterm ist, so dass der Stoßterm in Gl. (2.21) zu null wird. Die zweite Approximation der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion

$$f_i \approx f_i^{[0]} [1 + \Phi_i] \quad (2.23)$$

ergibt sich durch Berücksichtigung der Störfunktionen Φ_i . Durch Differenzieren der Maxwell-Verteilung erhält man

$$\Phi_i = -\vec{A}_i^T \cdot \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} - \bar{\bar{B}}_i : \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \vec{v}^T + n \sum_j \left(\vec{C}_i^{(j)T} \cdot \vec{d}_j \right) \quad (2.24)$$

für die allgemeine Form dieser Störfunktionen [60]. Der Doppelpunkt bezeichnet das doppelte Skalarprodukt der Matrizenrechnung, dessen Ergebnis wieder ein Skalar ist [18, 60]. In Matrixschreibweise kann das doppelte Skalarprodukt in Gl. (2.24) gemäß

$$\bar{\bar{B}} : \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \vec{v}^T = \left(\bar{\bar{B}} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \vec{x}} \right) \right)^T \cdot \vec{v} \quad (2.25)$$

umgeschrieben werden. Der Vektor

$$\vec{d}_j = \frac{\partial \phi_j}{\partial \vec{x}} + (\phi_j - \xi_j) \frac{\partial \ln p}{\partial \vec{x}} - \frac{\xi_j}{p} \left[\frac{\rho}{m_j} \vec{F}_j - \sum_k n_k \vec{F}_k \right] \quad \text{mit} \quad \phi_j = \frac{p_j}{p}, \quad (2.26)$$

der als *Gradientenvektor der Diffusion* umschrieben werden kann, setzt sich aus Anteilen zur Bestimmung der Massendiffusion sowie der Druckdiffusion und aus solchen aufgrund äußerer Kräfte zusammen. Die Vektoren \vec{A}_i und $\vec{C}_i^{(j)}$ sowie der Tensor $\bar{\bar{B}}_i$ hängen nur über die Variablen n , T und \vec{V} von Ort und Zeit ab und müssen durch Auswertung des Stoßterms (2.21) ermittelt werden. Die Koeffizienten \vec{A}_i , $\vec{C}_i^{(j)}$ und $\bar{\bar{B}}_i$ hängen lediglich über \vec{V}_i bzw. über die *reduzierte thermische Geschwindigkeit*

$$\vec{W}_i = \vec{V}_i \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \quad (2.27)$$

von der Koordinatenrichtung ab. Es ist daher möglich, das Problem auf die Bestimmung skalarer Koeffizienten zu reduzieren, die mit Hilfe der Sonine-Polynome

$$S_n^{(m)}(x) = \sum_{p=0}^m \frac{(-1)^p (m+n)!}{(n+p)! (m-p)! p!} x^p \quad (2.28)$$

in unendliche Reihen entwickelt werden können. Es ergeben sich die Reihenentwicklungen

$$\vec{A}_i = \vec{W}_i \sum_{m=0}^{\alpha-1} a_{im}(\alpha) S_{\frac{3}{2}}^{(m)}(W_i^2), \quad (2.29)$$

$$\vec{B}_i = \left(\vec{W}_i \cdot \vec{W}_i^T - \frac{1}{3} W_i^2 \vec{E} \right) \sum_{m=0}^{\alpha-1} b_{im}(\alpha) S_{\frac{5}{2}}^{(m)}(W_i^2) \quad \text{und} \quad (2.30)$$

$$\vec{C}_i^{(h)} - \vec{C}_i^{(k)} = \vec{W}_i \sum_{m=0}^{\alpha-1} c_{im}^{(h,k)}(\alpha) S_{\frac{3}{2}}^{(m)}(W_i^2), \quad (2.31)$$

wobei die *Sonine-Koeffizienten* $a_{im}(\alpha)$, $b_{im}(\alpha)$ und $c_{im}^{(h,k)}(\alpha)$ skalare Größen unabhängig von den molekularen Geschwindigkeiten \vec{V}_i sind. Aufgrund der Orthogonalitätseigenschaft der Sonine-Polynome

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} S_n^{(m)}(x) S_n^{(m')}(x) dx = \frac{(n+m)!}{m!} \delta_{mm'} \quad (2.32)$$

werden bei Auswertung des Stoßterms (2.21) alle Sonine-Koeffizienten mit Ausnahme von $a_{i0}(\alpha)$, $a_{i1}(\alpha)$, $b_{i0}(\alpha)$ und $c_{i0}^{(h,k)}(\alpha)$ zu Null. Durch Einsetzen in Gl. (2.23) ergibt sich für die zweite Approximation der Translationsverteilungsfunktion

$$f_i \approx f_i^{[0]} \left(1 - a_{i0}(\alpha) \vec{W}_i^T \cdot \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} - a_{i1}(\alpha) \left(\frac{5}{2} - W_i^2 \right) \vec{W}_i^T \cdot \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} - b_{i0}(\alpha) \left(\vec{W}_i \cdot \vec{W}_i^T - \frac{1}{3} W_i^2 \vec{E} \right) : \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \vec{v}^T + n \sum_j \left(c_{i0}^{(j,i)}(\alpha) \vec{W}_i^T \cdot \vec{d}_j \right) \right). \quad (2.33)$$

Einerseits erhält man somit eine geringe Zahl von Sonine-Koeffizienten, andererseits hängen diese Koeffizienten von der Zahl der Reihenglieder α der Sonine-Reihenentwicklungen (2.29) bis (2.31) ab, für die der Stoßterm ausgewertet wird. Insbesondere folgt, dass die Koeffizienten a_{i0} und a_{i1} erst für $\alpha = 2$ ungleich Null werden. In der Literatur finden sich zwei unterschiedliche Bezeichnungen für die Bezeichnung der Ordnung der Approximation. Während Chapman und Cowling [18] $a_{i1}(\alpha = 2)$ als erste Approximation bezeichnen, wird in dieser Arbeit die Notation von Hirschfelder et al. [60] bevorzugt, die den Wert von α als Approximationsordnung bezeichnen. Meist ist es ausreichend, niedere Approximationsordnungen zur Bestimmung der Sonine-Koeffizienten zu verwenden, da höhere Approximationen nur noch wenige Prozent zu den Koeffizienten beitragen [3]. Im URANUS-Verfahren werden abhängig vom betrachteten Sonine-Koeffizienten unterschiedliche Ordnungen eingesetzt, die höchste Approximationsordnung mit $\alpha = 3$ wird zur Bestimmung des Koeffizienten a_{e1} der Elektronen verwendet [31].

2.1.4 Momentengleichungen

In den Gleichungen (2.15) bis (2.18) wurden Beziehungen zur Ermittlung makroskopischer Zustandsgrößen angegeben. Diese können auf Gleichungen der Form

$$\overline{\Psi_i(\vec{x}, t)} = \int \Psi_i(\vec{c}_i) f_i(\vec{c}_i, \vec{x}, t) d\vec{c}_i \quad (2.34)$$

zurückgeführt werden, wobei der Integralwert $\overline{\Psi_i(\vec{x}, t)}$ als *Moment der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion* bezeichnet wird. Eine Bestimmungsgleichung für das Moment $\overline{\Psi_i}$

$$\begin{aligned} \int \Psi_i \left\{ \frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{c}_i \cdot \nabla f_i + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vec{c}_i} \right\} d\vec{c}_i \\ = \int \Psi_i \left\{ 2\pi \sum_{j=1}^{z_s} \int \int (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\vec{c}_j \right\} d\vec{c}_i \end{aligned} \quad (2.35)$$

erhält man durch Multiplikation der Größe $\Psi_i(\vec{c}_i)$ mit der Boltzmann-Gleichung (2.20) und anschließende Integration über \vec{c}_i . Mittels partieller Integration folgt die *Maxwellsche Transportgleichung* in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{\Psi_i \vec{c}_i}}{\partial \vec{x}} + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \left(\frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial \vec{c}_i} - \frac{\partial \overline{\Psi_i}}{\partial \vec{c}_i} \right) \\ = 2\pi \sum_{j=1}^{z_s} \int \int \int \Psi_i (f'_i f'_j - f_i f_j) g_{ij} b db d\vec{c}_i d\vec{c}_j, \end{aligned} \quad (2.36)$$

da die Größe Ψ_i unabhängig von Ort \vec{x} und Zeit t ist. Im Allgemeinen ist die Lösung des Stoßterms für beliebiges Ψ_i sehr aufwändig. Es lässt sich zeigen, dass in einem Gas, das aus nur einer Teilchensorte besteht ($z_s = 1$), die keine inneren Freiheitsgrade wie Rotation oder Vibration aufweist, der Stoßterm zu Null wird, wenn für Ψ_i eine der fünf *Stoßinvarianten* m_i , $m_i \vec{c}_i$ oder $\frac{1}{2} m_i c_i^2$ eingesetzt wird [36, 60]. Beim Übergang auf ein Gas, das aus mehreren unterschiedlichen Komponenten besteht oder innere Freiheitsgrade aufweist, treten in den Komponentengleichungen Austauschsterme auf. Diese Terme für die Komponentengleichungen haben denselben Effekt wie eine Quelle, aus der Teilchen zugeführt werden, oder eine Senke, in der Teilchen verschwinden, und werden daher auch als Quellsterme bezeichnet. Die Austauschsterme weisen aufgrund der Erhaltung von Gesamtmasse, -impuls und -energie die Besonderheit auf, dass die Summe über alle Komponentengleichungen verschwindet, wenn alle inneren Freiheitsgrade mit berücksichtigt werden. Um die Herleitung der Austauschsterme zu vereinfachen, ist es üblich, zwischen *elastischen Stößen*, d.h. Teilchenkollisionen, in denen lediglich Translationsenergie ausgetauscht wird, und *inelastischen Stößen* zu unterscheiden [73, 71]. Zu Letzteren zählen neben reaktiven Stößen, d.h. Kollisionen, die zu chemischen Reaktionen führen, auch Interaktionen, die zur Änderung der Anregung innerer Freiheitsgrade wie Rotation und Vibration führen. Die Bezeichnung „innere Freiheitsgrade“ hat den Nachteil, dass die mit diesen Freiheitsgraden verbundene Energie mit der thermodynamischen Definition der „inneren Energie“ kollidiert, welche ein Maß für die Arbeitsfähigkeit des Gases ist [37]. Um mögliche Verwechslungen zu vermeiden, wird daher für die inneren Anregungsmechanismen der Begriff „*intern*“ eingeführt. Die Integration der Transportgleichung ist bei Hirschfelder et al. [60] ausführlich dargestellt. Sie

wird in den folgenden Unterkapiteln zur Einführung der Nomenklatur kurz vorgestellt, wobei der Zusammenhang zwischen den im URANUS-Verfahren verwendeten Flussgleichungen und den Momentengleichungen erläutert wird.

2.1.5 Massenerhaltung

Setzt man $\Psi_i(\vec{x}, t) = m_i$ in Gl. (2.36), so ergibt sich

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\rho_i \vec{v} - \frac{\rho_i}{2} \sqrt{\frac{2kT_i}{m_i}} a_{i0} \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} + \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^{z_s} m_i m_j \frac{\rho \psi_i}{2m_j} \sqrt{\frac{2kT_i}{m_i}} c_{i0}^{(j,i)} \vec{d}_j \right] = S_{m,i} \quad (2.37)$$

als Transportgleichung für die Teilchenmasse, da beim Eintritt eines Rückkehrfahrzeugs in die Atmosphäre keine äußeren Kräfte berücksichtigt werden müssen. Unter Verwendung der *Thermodiffusionskoeffizienten*

$$D_i^T = \frac{\rho_i}{2} \sqrt{\frac{2kT_i}{m_i}} a_{i0} \quad (2.38)$$

und der *Multikomponentendiffusionskoeffizienten*

$$D_{ij} = \frac{\rho \psi_i}{2m_j} \sqrt{\frac{2kT_i}{m_i}} c_{i0}^{(j,i)} \quad (2.39)$$

vereinfacht sich Gl. 2.37 zu

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\rho_i \vec{v} - D_i^T \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} + \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^{z_s} m_i m_j D_{ij} \vec{d}_j \right] = S_{m,i}. \quad (2.40)$$

Abschließend lässt sich Gl. (2.40) durch Einführung der *Diffusionsgeschwindigkeiten* $\overline{\vec{V}}_i$ bzw. der *Diffusionsflüsse* \vec{j}_i

$$n_i m_i \overline{\vec{V}}_i = \vec{j}_i = \frac{n^2}{\rho} \sum_{j=1}^{z_s} m_i m_j D_{ij} \vec{d}_j - D_i^T \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} \quad (2.41)$$

und unter Verwendung des chemischen Produktionsterms $S_{m,i} = \dot{w}_i$ auf die in Kapitel 2 angegebene Form

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla^T \cdot [\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i] = \dot{w}_i \quad (2.42)$$

der Speziesmassenbilanzgleichungen bringen. Es ist anzumerken, dass die Bestimmung der Multikomponentendiffusionskoeffizienten D_{ij} nicht eindeutig möglich ist, da die Bestimmungsgleichungen für die Sonine-Koeffizienten $c_{i0}^{(j,i)}$ linear abhängig sind. Da $\sum_j \vec{d}_j = \vec{0}$ gilt, kann einer der Koeffizienten beliebig gewählt werden. Physikalisch bedeutet dies, dass die Koeffizienten $c_{i0}^{(j,i)}$ von der Wahl einer Referenz- bzw. Bezugsgeschwindigkeit abhängen. Wie bei [18, 60] wird $\overline{\vec{V}}_i$ als Referenzgeschwindigkeit gewählt, so dass $D_{ii} = c_{i0}^{(i,i)} = 0$ gilt. Die Summe aller Speziesbilanzgleichungen führt auf die Massenerhaltungsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla^T \cdot [\rho \vec{v}] = 0, \quad (2.43)$$

da der chemische Produktionsterm lediglich einen Austausch zwischen verschiedenen Speziesgleichungen zum Ausdruck bringt, so dass $\sum_{i=1}^{z_s} \dot{w}_i = 0$ gilt.

2.1.6 Impulserhaltung

Die Impulserhaltungsgleichungen der Spezies ergeben sich durch Einsetzen von $\vec{\Psi}_i(\vec{x}, t) = m_i \vec{c}_i$ in Gl. (2.36) zu

$$\frac{\partial(\rho_i \vec{v})}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\rho_i \vec{v} \vec{v}^T + n_i k T_i \bar{\bar{E}} + \vec{v} \vec{j}_i^T + \vec{j}_i \vec{v}^T - \frac{1}{2} n_i k T_i b_{i0} \bar{\bar{K}} \right] = \vec{S}_{I,i}, \quad (2.44)$$

wobei für den *Gradiententensor des Spannungstensors*

$$\begin{aligned} \bar{\bar{K}} &= \nabla \vec{v}^T + (\nabla \vec{v}^T)^T - \left(\frac{2}{3} \nabla^T \vec{v} \right) \bar{\bar{E}} \\ &= \begin{bmatrix} 2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \nabla^T \vec{v} & \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} & 2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \nabla^T \vec{v} & \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \\ \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} & 2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \nabla^T \vec{v} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (2.45)$$

die Nomenklatur von Daifß übernommen wurde [23]. Durch Summation über alle Spezies ergibt sich

$$\frac{\partial(\rho \vec{v})}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\rho \vec{v} \vec{v}^T + p \bar{\bar{E}} - \eta \bar{\bar{K}} \right] = \vec{0} \quad (2.46)$$

unter Berücksichtigung von Gl. (2.3), der Definitionsgleichung des Diffusionsflusses

$$\sum_{i=1}^{z_s} \vec{j}_i = \vec{0}, \quad (2.47)$$

$\sum_{i=1}^{z_s} \vec{S}_{I,i} = \vec{0}$ und mit der Viskosität

$$\eta = \frac{1}{2} k \sum_{i=1}^{z_s} n_i T_i b_{i0} \quad (2.48)$$

für die Impulserhaltungsgleichung [60, 31]. Setzt man schließlich

$$\bar{\bar{\tau}} = \eta \bar{\bar{K}}, \quad (2.49)$$

so folgen die Impulserhaltungsgleichungen wie in Kapitel 2 dargestellt.

2.1.7 Translationsenergiebilanz

Da die einzelnen Energiebeiträge in der kalorischen Zustandsgleichung (2.4) lediglich additiv zusammenhängen, können die einzelnen Beiträge zunächst getrennt bestimmt und anschließend zur Gesamtenergiegleichung aus Kapitel 2 addiert werden. Setzt man $\Psi_i(\vec{x}, t) = \frac{1}{2} m_i c_i^2$ in Gl. (2.35) ein, so folgt unter Berücksichtigung von Gl. (2.41)

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho_i e_{tr,i})}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\frac{5}{2} \frac{k T_i}{m_i} (\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i) + \vec{v} \vec{v}^T \cdot \vec{j}_i - \frac{1}{2} n_i k T_i b_{i0} \bar{\bar{K}} \cdot \vec{v} \right. \\ \left. + \frac{5}{8} \rho_i \left(\frac{2 k T_i}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}} a_{i1} \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{x}} + \frac{v^2}{2} (\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i) \right] = S_{tr,i} \end{aligned} \quad (2.50)$$

für die Translationsenergie $e_{tr,i} = \frac{3}{2} \frac{kT_i}{m_i}$ der Spezies. Da sich die kinetische Energie zwischen unterschiedlichen Spezies mit ähnlicher Masse sehr schnell ausgleicht [73, 71], wird beim URANUS-Verfahren davon ausgegangen, dass die Geschwindigkeitsverteilung aller Atome und Moleküle durch eine einzige Temperatur

$$T = T_i, \quad i \neq e^- \quad (2.51)$$

beschrieben werden kann. Mit Hilfe der Translationswärmeleitfähigkeit der Schwerteilchen

$$\lambda_{tr} = -\frac{5}{4} k \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e^-}}^{z_s} n_i \sqrt{\frac{2kT}{m_i}} a_{i1} \quad (2.52)$$

und der Elektronen

$$\lambda_{tr,e} = -\frac{5}{4} k n_e \sqrt{\frac{2kT_e}{m_e}} a_{e1} \quad (2.53)$$

sowie unter Verwendung der Gln. (2.47), (2.48) und (2.49) folgt

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho e_{tr})}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[\frac{\rho v^2}{2} \vec{v} + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq e^-}}^{z_s} \left(\frac{5}{2} R_i T (\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i) \right) + \left(\frac{5}{2} R_e T_e (\rho_e \vec{v} + \vec{j}_e) \right) \right. \\ \left. - \vec{\tau} \cdot \vec{v} - \lambda_{tr} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} - \lambda_{tr,e} \frac{\partial T_e}{\partial \vec{x}} \right] = S_{tr} \quad (2.54) \end{aligned}$$

für die Summe der Translationsenergiegleichungen (2.50).

2.1.8 Energiebilanz interner Freiheitsgrade

Beginnend mit dem chemischen Energieanteil wird in diesem Unterkapitel die Modellierung der Energiebilanzen der internen Freiheitsgrade kurz dargestellt. Detailliertere Ausführungen zur Gasphasenchemie der Luft im thermischen und chemischen Nichtgleichgewicht finden sich bei Knab [73] und Park [104], die Modellierung der Reaktionen an Oberflächen wird in Kapitel 4 eingehend behandelt.

Durch chemische Reaktionen der Luftspezies ändert sich der thermische Energieanteil. Reaktionen, die thermische Energie freisetzen, bezeichnet man mit dem Begriff *exotherm*, umgekehrt nennt man Reaktionen, die thermische Energie abbauen, *endotherm*. Da für physikalische und chemische Prozesse üblicherweise nur die Energiedifferenzen von Interesse sind, kann der Ursprung der Skala willkürlich festgelegt werden. In der Chemie ist der Standardzustand durch $T^0 \equiv 25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ und $p^0 \equiv 1\text{ atm} = 101300\text{ Pa}$ festgelegt und wird durch eine hochgestellte Null gekennzeichnet. Es wird darüber hinaus definiert, dass der Normalzustand eines Elements der Periodenreihe die *molare Standardbildungsenthalpie* $\Delta H_f^0 = 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ besitzt. Der Normalzustand ist dabei die bei Standardbedingungen am häufigsten anzutreffende Zustandsform. Im Falle des URANUS-Luftmodells, das die Elemente Stickstoff N und Sauerstoff O berücksichtigt, sind dies die Moleküle N_2 und O_2 . Basierend auf den Definitionen des Standardzustands und des Normalzustands sind in der Literatur die

molaren Standardbildungsenthalpien für die meisten chemischen Verbindungen tabelliert [22, 94]. Da das URANUS-Verfahren mit massenspezifischen Größen arbeitet und die Energiedefinition auf der Kelvin-Skala [66] beruht, ist eine Koordinatentransformation zur Bestimmung der spezifischen Bildungsenthalpie

$$h_{0,i} = \frac{\Delta H_{f,i}^0}{M_i} - \int_0^{298,15} c_{p,i}(T) dT \quad (2.55)$$

notwendig. Wie die molare Standardbildungsenthalpie ist auch die spezifische Bildungsenthalpie eine orts- und zeitunabhängige, komponentenspezifische Größe. Um den volumenspezifischen Transport der Bildungsenthalpie zu bestimmen, wird $\Psi_i = m_i h_{0,i}$ in Gl. (2.36) eingesetzt. Da die Bildungsenthalpie wie die Teilchenmasse unabhängig von der molaren Geschwindigkeit ist, ergibt sich mit

$$\frac{\partial(\rho_i h_{0,i})}{\partial t} + \nabla^T \cdot [\rho_i h_{0,i} \vec{v} + h_{0,i} \vec{j}] = S_{ch,i} \quad (2.56)$$

eine ähnliche Transportgleichung wie für die Massenbilanz der Spezies (2.42). Der Vergleich mit Gl. (2.42) zeigt, dass der Bildungsenthalpietransport proportional zum Teilchentransport ist, so dass für den Energiequellterm $S_{ch,i} = \dot{w}_i h_{0,i}$ gilt. Dieser Quellterm findet in der kalorischen Zustandsgleichung (2.4) Berücksichtigung und wird deshalb nicht im Quelltermvektor (2.9) erfasst.

Es ist möglich, die internen Energieanteile durch Rotation und Vibration der Moleküle sowie durch elektronische Anregung wie einen zusätzlichen Bildungsenthalpieanteil zu behandeln. Dies ist bei den so genannten „zustandsselektierten Modellen“ der Fall. Bei diesen wird jedem der k_{max} energetisch unterscheidbaren Quantenzustände, die sich vom Grundzustand der Komponente durch eine interne Energie $\varepsilon_{int,i,k}$ unterscheiden, ein eigener Komponentenindex zugeordnet [110]. Jede Änderung des Quantenzustands wird in diesem Fall wie eine chemische Reaktion behandelt. Der Hauptnachteil dieser Vorgehensweise ist der immense Aufwand, der zur Bestimmung der Reaktionsraten und der Diffusionsgeschwindigkeiten notwendig ist, da er den größten Anteil der Rechenzeit erfordert. In den meisten Fällen ist es aber ausreichend zur Bestimmung der Besetzungswahrscheinlichkeit eines Quantenzustands k , eine analytische Verteilungsfunktion

$$f_{int,i}(k, T_{int,i}) = \frac{n_k}{n_i} \quad \text{mit} \quad n_i = \sum_{k=1}^{k_{max}} n_k \quad (2.57)$$

anzugeben, in die lediglich eine Temperatur als Verteilungsparameter einzusetzen ist [71, 73], so dass nur eine zusätzliche Gleichung gelöst werden muss. Für die prinzipiellen Überlegungen ist es nicht notwendig, zwischen Rotation, Vibration und elektronischer Anregung zu unterscheiden, da diese für alle drei Anregungsformen gleichermaßen gelten. Anhand der vorigen Überlegungen liegt es nahe, zur Bestimmung der Temperatur $T_{int,i}$ einer chemische Komponente i zunächst für alle Anregungszustände eine eigene Transportgleichung aufzustellen und anschließend zu einer einzigen Gleichung aufzusummieren. Man erhält dadurch eine Bestimmungsgleichung für die mittlere massenspezifische interne Energie

$$e_{int,i}(T_{int,i}) = \frac{1}{m_i} \sum_{k=1}^{k_{max}} f_{int,i}(k, T_{int,i}) \varepsilon_{int,k}, \quad (2.58)$$

aus der durch Angabe der Verteilungsfunktion eindeutig die Temperatur $T_{int,i}$ ermittelt werden kann. Eine Schwierigkeit bereitet dabei allerdings der erste Term des Gradientenvektors der Diffusion \vec{d}_k aus Gl. (2.26), für den sich durch Anwendung der Kettenregel

$$\nabla^T \phi_k = \nabla^T \left(\frac{n_k k T_i}{p} \right) = \nabla^T (f_{int,i} \phi_i) = f_{int,i} \nabla^T \phi_i + \phi_i \nabla^T f_{int,i} \quad (2.59)$$

ergibt. Es folgt ein zusätzlicher Diffusionsanteil aufgrund des Terms $\phi_i \nabla^T f_{int,i}$, der sich durch die Ortsabhängigkeit der internen Verteilungsfunktion ergibt. Somit folgt trotz verminderter Genauigkeit ein ebenso aufwändiges Diffusionsgleichungssystem wie bei zustandsselektierter Modellierung. Zur Approximation wird der zusätzliche Diffusionsterms zunächst für ein homogenes Gas bestimmt, das aus nur einer chemischen Komponente besteht aber interne Freiheitsgrade aufweist. Unter der Annahme, dass die Stoßterme unabhängig vom internen Anregungszustand sind, erhält man die Transportgleichung

$$\frac{\partial (n_k \varepsilon_{int,k})}{\partial t} + \nabla^T \left(n_k \varepsilon_{int,k} \left[\vec{v} - \frac{n}{n_k} \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \left(\frac{n_k}{n} \right) \right] \right) = S_{int,k} \quad (2.60)$$

eines Quantenzustands, wobei \mathcal{D} der binäre Selbstdiffusionskoeffizient ist. Da $\varepsilon_{int,k}$ zeit- und ortsunabhängig ist, kann die anschließende Summation mit der Differenziation vertauscht werden, so dass für den Diffusionsterm

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{k_{max}} \left\{ \varepsilon_{int,k} n \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \left(\frac{n_k}{n} \right) \right\} &= n \mathcal{D} \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \left(\sum_{k=1}^{k_{max}} \varepsilon_{int,k} f_{int,k} \right) \\ &= \rho \mathcal{D} \frac{\partial e_{int}(T_{int})}{\partial T_{int}} \frac{\partial T_{int}}{\partial \vec{x}} \end{aligned} \quad (2.61)$$

unter Berücksichtigung von Gl. (2.58) folgt. Es ist zu erkennen, dass der Diffusionsterm durch einen Wärmeleiterterm ersetzt werden kann. Unter Verwendung der spezifischen internen Wärmekapazität

$$c_{v,int}(T_{int}) = \frac{\partial e_{int}(T_{int})}{\partial T_{int}} \quad (2.62)$$

folgt für die interne Wärmeleitfähigkeit eines homogenen Gases

$$\lambda_{int} = n m \mathcal{D} c_{v,int}(T_{int}), \quad (2.63)$$

die mit der Approximation von Brokaw [13] auf ein Gasgemisch umgerechnet wird, so dass für die Transportgleichung

$$\frac{\partial (\rho_i e_{int,i})}{\partial t} + \nabla^T \cdot \left[e_{int,i} \left(\rho_i \vec{v} + \vec{j}_i \right) - \lambda_{int,i} \frac{\partial T_{int,i}}{\partial \vec{x}} \right] = S_{int,i} \quad (2.64)$$

folgt. Im URANUS-Verfahren wird zwischen interner Anregung durch Rotation und Vibration der Moleküle unterschieden [73, 71]. Die Transportgleichung (2.64) tritt in den Gleichungen in Kapitel 2 daher mit der Indizierung *vib* und *rot* auf. Die Gesamtenergiegleichung ergibt sich unter Berücksichtigung von Gl. (2.51) durch Summation der Gleichungen (2.50), (2.56) und (2.64) für alle Spezies, wobei der Wärmestromvektor

$$\vec{q} = -\lambda_{tr} \frac{\partial T}{\partial \vec{x}} - \lambda_{tr,e} \frac{\partial T_e}{\partial \vec{x}} - \sum_{i=1}^{z_{mol}} \left(\lambda_{vib,i} \frac{\partial T_{vib,i}}{\partial \vec{x}} + \lambda_{rot,i} \frac{\partial T_{rot,i}}{\partial \vec{x}} \right) \quad (2.65)$$

die Wärmeleiterme zusammenfasst.

Für die Anregung elektronischer Zustände ist die Annahme einer temperaturabhängigen Verteilungsfunktion i.A. nicht gerechtfertigt, da aufgrund der hohen Anregungsenergien sehr viele Teilchenkollisionen zum Energieaustausch notwendig sind, wobei gleichzeitig Energie durch spontane Emission abgegeben wird [104]. Die fehlenden Energiebeiträge können durch Kopplung mit einem Strahlungstransportverfahren [46, 71] berücksichtigt werden und treten in Form des Strahlungsquellterms S_{rad} in Gleichung (2.9) auf. Für die späteren Erläuterungen zur Modellierung der Oberflächenquellterme wird im folgenden Unterkapitel auf Austauschprozesse eingegangen, die durch chemische Reaktionen hervorgerufen werden.

2.2 Austauschprozesse durch chemische Reaktionen

Zur Berücksichtigung chemischer Prozesse werden im URANUS-Verfahren 10 Speziesgleichungen gelöst, die durch die Chemiequellterme \dot{w}_i gekoppelt sind. Da insgesamt das Prinzip der Massenerhaltung erfüllt werden muss, gilt für die Summe der Chemiequellterme

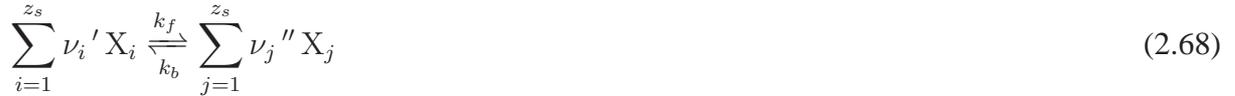
$$\sum_{i=1}^{z_s} \dot{w}_i = 0. \quad (2.66)$$

Bei den Speziesgleichungen handelt es sich vom mathematischen Standpunkt aus nicht um Erhaltungsgleichungen, sondern aufgrund des Quellterms um Bilanzgleichungen. Diese Art von Speziesbilanzgleichungen muss prinzipiell immer dann aufgestellt werden, wenn chemische Prozesse so langsam ablaufen, dass in den Volumenzellen nicht von chemischem Gleichgewicht ausgegangen werden kann. Die Zahl der Speziesbilanzgleichungen hängt von der Definition des Begriffs Spezies ab. Wie in Kapitel 2.1.8 bereits angedeutet, ist es auch möglich, einzelne Quantenzustände zu unterscheiden, siehe z.B. [110]. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise besteht in der großen Zahl resultierender Speziesgleichungen, die auf heutigen Computersystemen typischerweise bereits bei zweidimensionaler Problemstellung zu inakzeptablen Rechenzeiten führen. Im URANUS-Verfahren unterscheiden sich die Spezies daher lediglich durch die chemische Zusammensetzung. Am Beispiel der Dissoziation von Stickoxid



werden einige chemische und physikalische Zusammenhänge sowie die Notation am konkreten Beispiel erläutert, bevor zu allgemeineren Formulierungen übergegangen wird. Die Reaktionsgleichung besagt einerseits, dass durch den Stoß eines Stickoxidmoleküls NO mit einem beliebigen Stoßpartner M atomarer Stickstoff N und Sauerstoff O entstehen, wobei der Stoßpartner unverändert aus der Reaktion hervorgeht. Dabei erhöht sich bei Standardbedingungen der chemische Enthalpieanteil um $623,41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, d.h. es handelt sich um eine endotherme Reaktion. Andererseits ist auch der exotherme Umkehrprozess möglich, durch den ein Stickoxidmolekül unter Freisetzung von $623,41 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ chemischer Enthalpie bei Standardbedingungen entsteht. Die Ausgangsstoffe, d.h. die Komponenten auf der linken Seite der Reaktionsgleichung, kennzeichnet der Begriff *Edukte*, die Komponenten auf der rechten Seite nennt man *Produkte*. Der Umsatz der Reaktion, d.h. die Geschwindigkeit, mit der die

Reaktion in die eine oder andere Richtung läuft, wird über die Geschwindigkeitskoeffizienten k_f bzw. k_b beschrieben. Beliebige Reaktionsgleichungen können in der verallgemeinerten Form



angegeben werden, wobei X als Platzhalter für die Stoffe im Reaktionsraum steht. Die Multiplikatoren ν_i' und ν_i'' nennt man Stöchiometrikoeffizienten der Edukte bzw. Produkte.

Die Geschwindigkeit, mit der die Reaktion abläuft, ist proportional zur Konzentration c_i der reagierenden Teilchen, d.h. für die molare Bildungsgeschwindigkeit gilt

$$\dot{\omega}_f \propto c_{\text{NO}} c_{\text{M}} \quad (2.69)$$

im Fall der Stickstoffdissoziation. Durch Einführung der Geschwindigkeitskonstanten k_f und k_b erhält man allgemein die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$\dot{\omega}_f = k_f \prod_{i=1}^{z_s} c_{X_i}^{\nu_i'} \quad \text{und} \quad \dot{\omega}_b = k_b \prod_{i=1}^{z_s} c_{X_i}^{\nu_i''} \quad (2.70)$$

für eine Reaktion und ihre Rückreaktion. Das experimentelle Ergebnis, dass die Geschwindigkeitskonstanten exponentiell vom Kehrwert der Temperatur abhängen

$$k \propto e^{-\frac{A}{RT}} \quad (2.71)$$

aber unabhängig von der aktuellen Zusammensetzung sind, wird nach seinem Entdecker *Arrheniusgesetz* genannt. Die Konstante A exothermer Reaktionen wird mit dem Begriff *Aktivierungsenergie* bezeichnet und häufig in der Einheit $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ angegeben. Zur Bestimmung der Reaktionsraten ist es zweckmäßig, die allgemeinen Stöchiometrikoeffizienten

$$\nu_i = \nu_i'' - \nu_i' \quad (2.72)$$

und die effektive Reaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{\omega}_{eff} = \dot{\omega}_f - \dot{\omega}_b \quad (2.73)$$

einzuführen. Die Chemiequellterme der Spezies

$$\dot{w}_i = M_i \sum_{r=1}^{z_r} \nu_{i,r} \dot{\omega}_{eff,r} \quad (2.74)$$

erhält man aus den Stöchiometrikoeffizienten und den Reaktionsgeschwindigkeiten durch Summation über alle Reaktionen und abschließender Multiplikation mit der Molmasse.

In einem abgeschlossenen Reaktionsraum stellt sich für $t \rightarrow \infty$ chemisches Gleichgewicht ein, d.h. die Konzentrationen ändern sich nicht mehr. Dies hat zur Folge, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten $\dot{\omega}_f$ und $\dot{\omega}_b$ bei chemischem Gleichgewicht identisch sind. Somit kann man eine weitere Reaktionskonstante

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \left(\frac{\prod_{i=1}^{z_s} c_{X_i}^{\nu_i''}}{\prod_{j=1}^{z_s} c_{X_j}^{\nu_j'}} \right)_{GG} \quad (2.75)$$

einführen, die sogenannte *Gleichgewichtskonstante*. Diese kann experimentell oder mit den Methoden der chemischen Energetik, die z.B. bei Brdička [12] ausführlich dargestellt sind, sehr genau bestimmt werden. Hierfür benötigte Daten sind z.B. bei Cox [22] oder in der NIST-Datenbank (National Institute of Standards and Technology) [94] zu finden. Wesentlich ungenauer ist dagegen die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten. Neben experimentellen Methoden gibt es eine Reihe analytischer, klassischer Theorien zur Bestimmung dieser Koeffizienten, wie zum Beispiel die Stoßtheorie oder die Theorie des Übergangszustands [12]. Darüber hinaus werden in den letzten Jahren zunehmend direkte numerische Verfahren zur Untersuchung chemischer Prozesse eingesetzt, siehe z.B. [57]. Sowohl experimentelle als auch klassische Methoden eignen sich häufig nur dafür, eine der beiden Geschwindigkeitskonstanten zu ermitteln. Die Konstante des Umkehrprozesses kann dann gemäß Gl. (2.75) über die Gleichgewichtskonstante ermittelt werden.

Aufwändiger als die Bestimmung des eigentlichen Chemiequellterms gestaltet sich die Bestimmung der energetischen Quellterme, die durch die chemischen Reaktionen hervorgerufen werden. Zunächst ist zu betonen, dass sich die Gesamtenergie durch eine chemische Reaktion nicht ändert sondern lediglich die Energieverteilung. Zur Bestimmung der Umverteilung muss zunächst der mittlere energetische Zustand bestimmt werden, den die tatsächlich reagierenden Edukte bzw. die entstehenden Produkte haben. Aufgrund der benötigten Aktivierungsenergie liegt die mittlere Energie eines reagierenden Teilchens deutlich über der mittleren Energie, welche durch die Temperatur bestimmt ist. Darüber hinaus hängt die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion signifikant vom internen Anregungszustand eines reagierenden Moleküls ab, da die Aktivierungsenergie zum größten Teil durch die internen Freiheitsgrade geliefert werden kann. Ausschlaggebend für die Energie, mit der die Teilchen reagieren, ist dabei immer der jeweilige Anfangszustand. Für das oben angegebene Beispiel der Stickoxiddissoziation (2.67) heißt dies, dass in der Vorwärtsreaktion die Translations- und die NO-Vibrationstemperatur die Energieterme bestimmen, in der Rückreaktion aber nur die Translationstemperatur. Dabei wird angenommen, dass der interne Anregungszustand des Stoßpartners M keinen Einfluss auf die Reaktion hat und sich demzufolge nicht ändert. Knab [73], Daiß [23] und Kanne [71] verwenden zur Kennzeichnung des mittleren energetischen Zustands eines Reaktionspartners die Variable G . Bei Knab und Kanne wird über das Vorzeichen des allgemeinen Stöchiometrikoeffizienten bestimmt, ob ein Teilchen in der Vorwärts- oder der Rückreaktion gebildet bzw. abgebaut wird. Die Bildung wird mit „*app*“ die Abbau mit „*va*“ indiziert, wobei *app* für „appearing“ = erscheinend und *va* für „vanishing“ = verschwindend steht. Indiziert man den Anfangszustand auf der linken Seite der Reaktionsgleichung mit L und den auf der rechten mit R , so kann man

$$\nu < 0 \begin{cases} \dot{\omega}_{app,i} = - \nu_i \dot{\omega}_b, & G_{app,i} = G(i, T_R) \\ \dot{\omega}_{va,i} = \nu_i \dot{\omega}_f, & G_{va,i} = G(i, T_L) \end{cases} \quad (2.76)$$

und

$$\nu > 0 \begin{cases} \dot{\omega}_{app,i} = \nu_i \dot{\omega}_f, & G_{app,i} = G(i, T_L) \\ \dot{\omega}_{va,i} = - \nu_i \dot{\omega}_b, & G_{va,i} = G(i, T_R) \end{cases} \quad (2.77)$$

schreiben. Führt man dies für die bilanzierten internen Energiebeiträge durch, so erhält man die Austauschterme in der allgemeinen Form

$$S_{chem-int,i} = \sum_{r=1}^{z_r} \dot{\omega}_{app,i,r} G_{int,app,i,r} - \dot{\omega}_{va,i,r} G_{int,va,i,r}. \quad (2.78)$$

Nähere Informationen zur Bestimmung der energetischen Quellterme finden sich in den Arbeiten von Knab [73] und Kanne [71]. Ähnliche Methoden werden zur Bestimmung der Temperaturen angewandt, die in Kapitel 4 erläutert werden.

2.3 Randbedingungen für die Navier-Stokes Gleichungen

Bei den Navier-Stokes Gleichungen handelt es sich um ein gekoppeltes System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen 2. Ordnung. Allgemein werden Differentialgleichungen zur Festlegung geeigneter Rand- und Anfangsbedingungen abhängig vom Einflussgebiet veränderlicher Größen in die Kategorien elliptisch, parabolisch und hyperbolisch unterteilt. Die Navier-Stokes Gleichungen enthalten Terme aller drei Typen. Basierend auf den räumlichen und zeitlichen Abhängigkeiten der höchsten Ableitungen kann man die Navier-Stokes Gleichungen als parabolisch-elliptisches Differentialgleichungssystem charakterisieren. Der Typ des Gleichungssystems kann sich zeit- bzw. ortsabhängig oder sogar richtungsabhängig ändern. Obwohl Diffusion und Wärmeleitung zu parabolischen Gleichungssystemen führen, sind Grenzschichtströmungen lediglich in Strömungsrichtung parabolisch wohingegen sie senkrecht dazu aufgrund der Impulsgleichungen elliptisch sind. Wird zur Bestimmung der Transportgleichungen an Stelle der zweiten Approximation der Verteilungsfunktion (2.33) die Maxwell-Verteilung (2.22) eingesetzt, so reduziert sich das Gleichungssystem auf die Eulergleichungen, die reibungsfreie Strömungen beschreiben. Dieses gekoppelte System nichtlinearer partieller Differentialgleichungen 1. Ordnung ist größtenteils hyperbolischen Typs. Bei stationären Unterschallströmungen, die durch Potentialgleichungen beschrieben werden, folgt ein elliptisches Problem.

Der Wiedereintritt eines Raumfahrzeugs in die Erdatmosphäre ist durch eine sehr hohe Fluggeschwindigkeit im Bereich mehrerer $\frac{\text{km}}{\text{s}}$ gekennzeichnet. Bei typischen Simulationsbedingungen bewegt sich das Fahrzeug mit dem 15-fachen bis 25-fachen der Schallgeschwindigkeit. Für die Strömungssimulation ergibt sich daraus eine homogene Zuströmung ohne viskose Beiträge. Am Zuströmrand wird das zu lösende Gleichungssystem daher durch die reibungsfreien Eulergleichungen bestimmt und ist somit hyperbolisch. Die Charakteristiken des Gleichungssystems weisen ausnahmslos in Strömungsrichtung. Dies hat zur Folge, dass am Zuströmrand Randwerte für alle Erhaltungsgrößen vorgegeben werden müssen.

Nahezu derselbe Gleichungstyp ergibt sich beim Verlassen der Luft aus dem Simulationsgebiet. Zwar ist die Strömung im Allgemeinen nicht mehr homogen, aber die viskosen Beiträge sind so klein, dass sie vernachlässigt werden können. Zur vollständigen Beschreibung des Abströmrandes ist es daher ausreichend, die Strömungsgrößen aus dem Strömungsfeld auf den Rand zu extrapolieren. Im URANUS-Verfahren werden dazu die Strömungsgrößen vom Zentrum der randnächsten Zellen auf den Abströmrand extrapoliert.

2.3.1 Haftrandbedingungen

Andere Bedingungen treten an der Fahrzeugoberfläche auf. Eine feste, undurchlässige Oberfläche ist dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungsgeschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche gleich Null

ist. Damit verschwindet der reibungsfreie Flussanteil bis auf den Druckterm. Daher ist eine genaue Beschreibung der viskosen Terme für die zuverlässige Berechnung der Oberflächenbelastung besonders wichtig [31]. Im Kontinuum haftet die Luft darüber hinaus an der Oberfläche, so dass auch keine Strömung tangential zur Oberfläche auftritt. Treten an der Oberfläche keine chemischen Reaktionen auf, so müssen die Diffusionsströme senkrecht zur Oberfläche verschwinden. Drückt man die Diffusionsgeschwindigkeit durch das Ficksche Diffusionsgesetz für Mehrkomponentengemische

$$\vec{j}_i = -\rho D_{i,m} \nabla \psi_i \quad (2.79)$$

aus, so kann eine Oberflächenrandbedingung der Form

$$\left[\frac{\partial \psi_i}{\partial \vec{n}}, v_n, v_s, \frac{\partial p}{\partial \vec{n}}, T_{tr} - T_W, T_{vib,k} - T_W, T_{rot} - T_W, T_e - T_W \right]^T = \vec{R} \quad (2.80)$$

formuliert werden. Dabei ist zu beachten, dass die Randbedingung $\frac{\partial \psi_i}{\partial \vec{n}}$ für eine Massenerhaltungsgleichung nicht verwendet werden kann, da eine der Diffusionsgleichungen durch die Summe der anderen ersetzt werden kann. In diesem Fall wäre das Gleichungssystem linear abhängig. Für die Summe aller Molanteile gilt allgemein $\sum_{i=1}^{z_s} \psi_i = 1$, so dass für die Normalableitung der Summe $\sum_{i=1}^{z_s} \frac{\partial \psi_i}{\partial \vec{n}} = 0$ folgt. Grundlage dieses Randgleichungssystems ist die Lösung der Speziesmassenerhaltungsgleichungen sowie die Annahme, dass an der Oberfläche Kontinuum vorliegt. Zur Bestimmung der Nullstelle $\vec{R}(\vec{Q}) = \vec{0}$ wird ein Newtonverfahren

$$-\frac{\partial \vec{R}}{\partial \vec{Q}} \Delta Q = \vec{R}(\vec{Q}) \quad (2.81)$$

mit der Iterationsvorschrift $Q^{t+1} = Q^t + \Delta Q$ verwendet. Im Wesentlichen unterscheidet sich der Lösungsalgorithmus am Festkörperrand daher nur durch das Fehlen des Zeitschritts von Gl. (2.12). Daher ist es möglich, an den Rändern denselben Gleichungslöser [66] wie im Strömungsfeld zu verwenden.

Aufgrund der niedrigen Gasdichte und der hohen Geschwindigkeit liegt bei Wiedereintrittsströmungen nicht überall Kontinuum vor. Zur Ermittlung, ob die Kontinuumsannahme gerechtfertigt ist, finden sich in der Literatur [9, 11, 36] verschiedene Kriterien. Aus der kinetischen Gastheorie abgeleitete klassische Kriterien [36] beruhen auf einer dimensionslosen Kennzahl, die als Quotient

$$Kn = \frac{l}{L} \quad (2.82)$$

der mittleren freien Weglänge der Gasteilchen l und einer charakteristischen Körperlänge L gebildet wird und den Namen Knudsenzahl trägt. Für Knudsenzahlen oberhalb von 0,01 ist davon auszugehen, dass die Kontinuumsapproximation ungerechtfertigt ist. Für Flugkörper mit $L = 1$ m charakteristischer Länge folgt damit, dass bis in ca. 85 km Höhe von Kontinuum auszugehen ist. Bis zu Knudsenzahlen von 0,1 kann die Kontinuumsannahme für die Gasströmung aufrecht erhalten werden, wenn an der Oberfläche beachtet wird, dass Sprünge in den Zustandsgrößen auftreten. Daraus folgt, dass die Gastemperatur an der Oberfläche nicht der Oberflächentemperatur entspricht und dass die Strömungsgeschwindigkeit entlang der Oberfläche ungleich Null ist. Damit kann der Gültigkeitsbereich der Navier-Stokes Simulation für $L = 1$ m bis nahe 100 km Höhe erweitert werden. Da die charakteristische Länge eine Fahrzeugdimension ist, kann mit der Knudsenzahldefinition aus Gl. (2.82)

keine Aussage über lokale Verdünnungs- und Hochgradientengebiete gewonnen werden. Ein lokales Kriterium ergibt sich aus der Gradienten basierten Knudsenzahldefinition

$$Kn_{GCL} = \frac{l}{\chi} \left| \frac{\partial \chi}{\partial s} \right| \quad (2.83)$$

nach [11], welche die mittlere freie Weglänge zu einer Strecke s ins Verhältnis setzt, über die hinweg sich die Zustandsgröße χ signifikant ändert. Von der Gültigkeit der Kontinuumshypothese darf nach dieser Formulierung bis zu gradientenbezogenen Knudsenzahlen $Kn_{GCL} \leq 0,05$ ausgegangen werden. Da die Temperatur den zentralen Parameter der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion (2.22) darstellt, ist eine gute Abschätzung basierend auf dem Temperaturgradienten möglich [23]. Insgesamt ergeben sich für Staupunktströmungen ähnliche Größenordnungen für die Höhe, in der die Kontinuumshypothese versagt. Im Verdichtungsstoß vor dem Fahrzeug und in Oberflächennähe steigt die gradientenbezogene Knudsenzahl stark an. Für den Verdichtungsstoß hat dies zur Folge, dass die Struktur des Stoßes nicht korrekt wiedergegeben werden kann. Die Auswirkungen der fehlerhaften Vorhersage der Stoßstruktur auf die Belastungen der Fahrzeugoberfläche sind allerdings bis in große Höhen von etwa 100 km gering. Anderes gilt für die an der Oberfläche benutzten Randgleichungen. Insbesondere auf der Lee-Seite des Fahrzeugs versagt die Kontinuumsannahme auch in geringerer Höhe, so dass Randbedingungen der Form (2.80) zu beträchtlichen Fehlern führen können. Da der Kontinuumsrandbedingung (2.80) die Annahme zugrunde liegt, dass die Tangentialgeschwindigkeit an der Oberfläche verschwindet, wird sie auch häufig als Haftrandbedingung bezeichnet. Im Gegensatz dazu bezeichnet man Randgleichungen, die Sprünge der Zustandsgrößen an der Oberfläche berücksichtigen, als Gleitrandbedingungen.

2.3.2 Gleitrandmodellierung

Zur Bestimmung der Sprünge in Geschwindigkeit und Temperatur an der Oberfläche ist es notwendig, die Impuls- und Energietransportgleichungen an der Oberfläche zu lösen. Dazu wird durch

$$\vec{n} = (n_x, n_y)^T \quad \text{und} \quad \vec{s} = (s_x, s_y)^T \quad (2.84)$$

ein randnormales lokales Koordinatensystem eingeführt, wobei vereinbart wird, dass der Normalenvektor ins Strömungssimulationsgebiet, d.h. von der Oberfläche weg gerichtet ist. Durch die Transformation ergeben sich die neuen Flussvektoren

$$\begin{aligned} \vec{F}_n &= (\vec{\mathcal{E}} - \vec{\mathcal{E}}_v) \cdot n_x + (\vec{\mathcal{F}} - \vec{\mathcal{F}}_v) \cdot n_y \quad \text{und} \\ \vec{F}_s &= (\vec{\mathcal{E}} - \vec{\mathcal{E}}_v) \cdot s_x + (\vec{\mathcal{F}} - \vec{\mathcal{F}}_v) \cdot s_y. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Das Auflösen der Gleichungssysteme nach Tangentialgeschwindigkeit und den Gastemperaturen an der Oberfläche ist bereits für einfache Wechselwirkungsmodelle zwischen Gas und Oberfläche mit großem Aufwand verbunden [51, 63]. Beim Wechsel des Wechselwirkungsmodells muss meist das gesamte Randgleichungssystem neu hergeleitet werden. Insbesondere bei komplexen Wechselwirkungsmodellen ist es häufig nicht möglich, die Zustandsgrößen des Gases an der Oberfläche analytisch zu ermitteln.

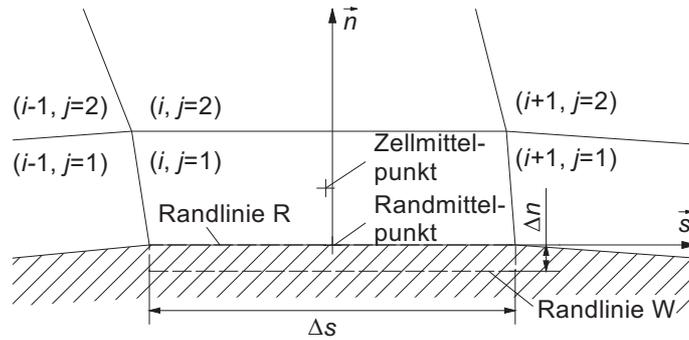


Abbildung 2.1: Netzgeometrie an der Oberfläche mit virtueller Oberflächenzelle: In Klammern sind jeweils die Zellindizes angegeben.

Von Daiß wurde daher ein auf den viskosen Massen-, Impuls- und Energieflüssen basierendes Randgleichungssystem vorgeschlagen und ausgearbeitet [23]. Zur Erläuterung sind zwei alternative Vorgehensweisen möglich, die beide zur gleichen Darstellung des Randgleichungssystems führen. Zum einen kann die Randlinie an der Oberfläche zunächst durch ein virtuelles Randvolumen ersetzt werden, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Für dieses virtuelle Randvolumen wird analog zur Vorgehensweise in Kapitel 2 eine Finite-Volumen-Integration des Navier-Stokes Gleichungssystems (2.1) durchgeführt. Daraus folgt entsprechend (2.11)

$$\Delta F \frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} = \left(\vec{F}_{n,W} - \vec{F}_{n,R} \right) \Delta s - \Delta \vec{F}_s \Delta n + \vec{S} \Delta F \quad (2.86)$$

für das virtuelle Randvolumen. Für den Grenzwert $\Delta n \rightarrow 0$ folgt $\Delta F \rightarrow 0$, so dass lediglich

$$\vec{R}(\vec{Q}) = \left(\vec{F}_{n,W} - \vec{F}_{n,R} \right) \Delta s \quad (2.87)$$

verbleibt. Somit reduziert sich die Problemstellung auf die Bestimmung der Nullstelle $\vec{R}(\vec{Q}) = \vec{0}$ analog zu den Hafttrandbedingungen aus Abschnitt 2.3.1.

Andererseits entspricht der Gleichungstyp von Gl. (2.86) dem eindimensionalen Riemannproblem

$$\frac{\partial \vec{Q}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{F}}{\partial n} = \vec{0} \quad (2.88)$$

auf der Randlinie. Die Flüsse $\vec{F}_{n,W}$ und $\vec{F}_{n,R}$ stellen dabei die Flüsse links bzw. rechts einer Kontaktunstetigkeit dar, vgl. [66]. Der Lösungsvektor $\vec{Q}(n=0, t)$ an der Oberfläche entspricht der exakten Lösung des Riemannproblems (2.88) an der Oberfläche. Zur Berechnung des Flussvektors $\vec{F}_{n,R}$ werden die Kontinuumsansätze des Gasphasenmodells aus Kapitel 2 genutzt, wobei im Modell von Daiß die Normalgeschwindigkeit an der Oberfläche zu Null gesetzt wird [23]. Dadurch ist das Modell von Daiß zur Beschreibung der Oberflächenerosion nicht geeignet, da der Teilchenstrom von der Oberfläche nicht konsistent in die Strömungssimulation eingekoppelt werden kann. Der Hauptunterschied zur Finite-Volumen-Beschreibung im Strömungsfeld besteht jedoch in der Berechnung des Flussvektors $\vec{F}_{n,W}$. Dieser Flussvektor wird durch ein kinetisches Flussaufspaltungsverfahren in zwei Anteile $\vec{F}_{n,W} = \vec{F}_n^{(-)} + \vec{F}_n^{(+)}$ zerlegt, wobei die hochgestellten Vorzeichen in den Klammern die Flussrichtung relativ zur Normalenrichtung angeben. Während der Fluss in Richtung zur Oberfläche $\vec{F}_n^{(-)}$ lediglich vom Gasphasenzustand bestimmt wird, hängt der Fluss von der Oberfläche $\vec{F}_n^{(+)}$ auch vom

aktuellen Oberflächenzustand und der Beschaffenheit der Oberfläche ab. Mit Ausnahme der Normalimpulsrandbedingung können alle Randbedingungen durch eine Flussgleichung ersetzt werden. Diese Einschränkung wird in Kapitel 3.1.2 erläutert.

3 Gaskinetische Modellierung der Flussvektoren an der Oberfläche

In diesem Kapitel wird die Berechnung des Oberflächenflussvektors $\vec{F}_{n,W}$ dargestellt, der zur Berechnung des Erhaltungsvektors an der Oberfläche benötigt wird, wie in Kapitel 2.3.2 erläutert. Zur Bestimmung wurde ein Flussaufspaltungsverfahren entwickelt, das die Massen-, Impuls- und Energieströme der Teilchen an der Oberfläche bilanziert. Zunächst werden in Kapitel 3.1 die Flüsse $\vec{F}_n^{(-)}$ der auf die Oberfläche prallenden Teilchen betrachtet. Im Anschluss wird die Berechnung der Flüsse $\vec{F}_n^{(+)}$ durch Teilchen, welche die Oberfläche verlassen, für an der Oberfläche gebildete Teilchen sowie für nichtreaktiv gestreute Teilchen vorgestellt, siehe auch [23].

3.1 Flüsse zur Oberfläche

Analog zur Herleitung des Navier-Stokes Gleichungssystems in Kapitel 2.1, erfolgt die Bestimmung des Flussvektors $\vec{F}_n^{(-)}$ basierend auf der linear gestörten Verteilungsfunktion (2.33), die mit Hilfe der Enskogapproximation bestimmt wird. Für ein randnormales Koordinatensystem, dessen Normalenvektor von der Oberfläche weg ins Gas gerichtet ist, kollidieren alle Teilchen mit der Oberfläche, die eine negative Normalgeschwindigkeit $c_{n,i} < 0$ aufweisen. Zur Ermittlung des Flussvektors $\vec{F}_n^{(-)}$ sind folglich die Flussanteile

$$F_{n,i}^{(-)} = \int_{c_{n,i} < 0} \Psi_i c_{n,i} f_i d\vec{c}_i \quad (3.1)$$

der Maxwell'schen Transportgleichung (2.35) zu bestimmen. Wie in Kapitel 2.1 wird zur Ermittlung der Massen-, Impuls- und Energieflüsse $\Psi_i \in \{m_i, m_i \vec{c}_i, m_i \frac{c_i^2}{2}, m_i h_{0,i}, m_i e_{int,i}\}$ eingesetzt. Nach Substitution der Teilchengeschwindigkeit \vec{c}_i durch die thermische Geschwindigkeit $\vec{V}_i = \vec{c}_i - \vec{v}$ ergeben sich 17 verschiedene Integrale, die in Anhang A aufgelistet sind. Zur Verdeutlichung der Vorgehensweise wird die Berechnung für die Massenflüsse ausführlicher dargestellt.

3.1.1 Massenflüsse

Die Speziesmassenflüsse zur Oberfläche erhält man durch Einsetzen von $\Psi_i = m_i$ und der Verteilungsfunktion (2.33) in die Flussgleichung (3.1). Für den Massenstrom auf die Oberfläche treffender

Teilchen folgt daraus die skalare Gleichung

$$F_{n,m,i}^{(-)} = \int_{c_{n,i}=-\infty}^0 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} m_i c_{n,i} f_i^{[0]} \left[1 - a_{i0} \vec{W}_i^T \cdot \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{n}} - a_{i1} \vec{W}_i^T \left(\frac{5}{2} - W_i^2 \right) \cdot \frac{\partial \ln T_i}{\partial \vec{n}} - b_{i0} \left(\vec{W}_i \cdot \vec{W}_i^T - \frac{1}{3} W_i^2 \bar{E} \right) : \frac{\partial}{\partial \vec{n}} \vec{v}^T + n \sum_j \left(c_{i0}^{(j,i)} \vec{W}_i^T \cdot \vec{d}_j \right) \right] d\vec{c}_i. \quad (3.2)$$

Drückt man diese Gleichung mit Hilfe von Gl. (2.19) und (2.27) als Funktion der thermischen Geschwindigkeit aus

$$F_{n,m,i}^{(-)} = m_i \int_{V_{n,i}=-\infty}^{-v_n} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} (V_{n,i} + v_n) f_i^{[0]} \left[1 - \frac{a_{i0}}{T_i} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \vec{V}_i^T \cdot \frac{\partial T_i}{\partial \vec{n}} - \frac{a_{i1}}{T_i} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \left(\frac{5}{2} - \frac{m_i}{2kT_i} V_i^2 \right) \vec{V}_i^T \cdot \frac{\partial T_i}{\partial \vec{n}} - b_{i0} \frac{m_i}{2kT_i} \left(\vec{V}_i \cdot \vec{V}_i^T - \frac{1}{3} V_i^2 \bar{E} \right) : \frac{\partial}{\partial \vec{n}} \vec{v}^T + n \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \sum_j \left(c_{i0}^{(j,i)} \vec{V}_i^T \cdot \vec{d}_j \right) \right] d\vec{V}_i \quad (3.3)$$

und setzt die Werte der Integrale aus Anhang A ein, so erhält man nach einer Reihe elementarer Umformungen schließlich

$$F_{n,m,i}^{(-)} = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[1 - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} w_{n,i}^3 - \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (2w_{n,i}^2 + 1) - 2\sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} w_{n,i} \right] + \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-\sqrt{\frac{\pi m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \right) + \frac{\rho_i v_n}{2} \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[-\frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(w_{n,i}^2 - \frac{1}{2} \right) - b_{i,0} K_{nn} w_{n,i} - 2\sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \quad (3.4)$$

unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.1 eingeführten Nomenklatur. Zusätzlich wurden der Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrages

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8kT_i}{\pi m_i}} \quad (3.5)$$

verwendet und die reduzierte Strömungsgeschwindigkeit

$$\vec{w}_i \equiv \vec{v} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \quad (3.6)$$

analog zu Gl. (2.27) definiert. In Gl. (3.4) wurden die beiden Integrale $\int_{-\infty}^{-v_n} m_i V_{n,i} f_i d\vec{V}_i$ sowie $\int_{-\infty}^{-v_n} m_i v_n f_i d\vec{V}_i$ getrennt dargestellt. Durch Zusammenfassung erhält man schließlich

$$F_{n,m,i}^{(-)} = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \left(\left[1 - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \cdot \frac{1}{2} w_{n,i} - \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (1 - 2w_{n,i}^2) \right] e^{-w_{n,i}^2} - \left[w_{n,i} + \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \sqrt{\pi} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right). \quad (3.7)$$

Im Vergleich zu den Speziestransportgleichungen (2.42) hängt der Massenfluss zur Oberfläche (3.7) von allen Störtermen der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion (2.33) ab. Die Massenflussgleichung reduziert sich an undurchlässigen Oberflächen, d.h. für $v_n = 0$ auf die von Daiß [23] angegebene Gleichung. Die Abhängigkeit von der Normalgeschwindigkeit wird insbesondere durch den zusätzlichen Exponentialterm $e^{-w_{n,i}^2}$ und die Fehlerfunktion

$$\operatorname{erf}(w_{n,i}) = 1 - \operatorname{erfc}(w_{n,i}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{w_{n,i}} e^{-V_{n,i}^2} dV_{n,i} \quad (3.8)$$

repräsentiert. Für den Grenzwert $w_{n,i} \rightarrow -\infty$ gelten $\lim_{w_{n,i} \rightarrow -\infty} e^{-w_{n,i}^2} = 0$ für die Exponentialfunktion und $\lim_{w_{n,i} \rightarrow -\infty} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) = 2$ für den Fehlerfunktionsterm, so dass

$$\lim_{w_{n,i} \rightarrow -\infty} F_{n,m,i}^{(-)} = \rho_i v_n + j_{n,i} = -\infty \quad (3.9)$$

aus Gl. (3.7) folgt. Dies bedeutet, dass bei hoher Strömungsgeschwindigkeit in Richtung zur Oberfläche der gesamte Massenfluss aus der Speziebilanzgleichung (2.42) durch die Oberfläche transportiert wird. Somit kann die Flussberechnung auch angewandt werden, wenn eine Grenzschichtbeeinflussung durch Absaugen oder der Eintritt des Gases in einen Sondenkopf, z.B. den eines Massenspektrometers, untersucht werden soll. Der zweite Grenzfall $w_{n,i} \rightarrow \infty$ entspricht einer sehr schnellen Ausströmung aus der Oberfläche. Mit $\lim_{w_{n,i} \rightarrow \infty} e^{-w_{n,i}^2} = 0$ und $\lim_{w_{n,i} \rightarrow \infty} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) = 0$ erhält man aus Gl. (3.7) das Ergebnis

$$\lim_{w_{n,i} \rightarrow \infty} F_{n,m,i}^{(-)} = 0, \quad (3.10)$$

d.h. dass keine Teilchen aus dem Gas auf die Oberfläche treffen. Probleme bereitet die Massenflussberechnung allerdings, wenn die Störterme in der Verteilungsfunktion zu groß werden. Dazu wird der Spezialfall einer adiabaten, undurchlässigen Oberfläche ohne Schubspannungen betrachtet. Aus der Flussgleichung (3.7) folgt

$$F_{n,m,i}^{(-)}(w_{n,i} = 0, \frac{\partial T_i}{\partial n} = 0, K_{nn} = 0) = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \left[1 - \sqrt{\frac{\pi m_i}{2 k T_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \quad (3.11)$$

für diesen Spezialfall. Es ist festzustellen, dass sich das Vorzeichen des Massenflusses umkehrt, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit $\bar{V}_{n,i} > \frac{1}{2} \bar{c}_i$ wird, d.h., wenn an der Oberfläche entstehende Teilchen sehr schnell von der Oberfläche weg transportiert werden. In der Strömungsberechnung kann dieser Fall einerseits als Zwischenlösung auftreten, andererseits aber auch bei Gasspezies, die an der Oberfläche nur in verschwindend geringer Konzentration auftreten. Der erste Fall ist insbesondere kurz nach dem Start einer Strömungssimulation ausgehend von homogener Zuströmung zu beobachten, da sich in den ersten Iterationsschritten an der Oberfläche extrem große Gradienten aufbauen. Dies hat zur Folge, dass die Flussbehandlung erst nach einigen Rechenschritten eingesetzt werden kann. Der zweite Fall, der teilweise auch noch in konvergierten Lösungen auftritt, ist insbesondere auf zufällige numerische Oszillationen der Molanteile solcher Spezies zurückzuführen, die in Oberflächennähe nur in sehr geringer Konzentration $\psi_i \approx 10^{-30}$ auftreten. Damit die Berechnung trotzdem fortgesetzt werden kann, wird der Massenstrom beim Auftreten eines Fehlers in der Flussberechnung

abhängig von der Lösung der Flussgleichung (3.1) für die ungestörte Maxwell-Verteilungsfunktion (2.22)

$$F_{n,m,i,Maxwell}^{(-)} = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \left[e^{-w_{n,i}^2} - \sqrt{\pi} w_{n,i} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right] \quad (3.12)$$

auf $10^{-20} \cdot F_{n,m,i,Maxwell}^{(-)}$ gesetzt. Da vergleichbare Probleme auch in den anderen Flussgleichungen auftreten, wird dieser Themenbereich in den folgenden Unterkapiteln weiter diskutiert.

3.1.2 Impulsflüsse

Die Normalspannungskomponente des Impulsflusses senkrecht zur Oberfläche

$$\begin{aligned} F_{nn,p,i}^{(-)} = & \frac{n_i k T_i}{2} \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[2w_{n,i} - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} (2w_{n,i}^4 + w_{n,i}^2 + 1) - \frac{b_{i,0}}{2} K_{nn} (2w_{n,i}^3 + 2w_{n,i}) \right. \right. \\ & - \left. \left. 4 \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} (w_{n,i}^2 + 1) \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[1 - \frac{b_{i,0}}{2} K_{nn} \right] \right) \\ & - 2 \frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} v_n \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[1 - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} w_{n,i}^3 - \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (2w_{n,i}^2 + 1) - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} w_{n,i} \right] \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-\sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right) \\ & + \frac{\rho_i}{2} v_n^2 \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[-\frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(w_{n,i}^2 - \frac{1}{2} \right) - b_{i,0} K_{nn} w_{n,i} - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

erhält man durch Einsetzen von $\Psi_i = m_i c_{n,i}$ in die Flussgleichung (3.1). Es ist zu erkennen, dass lediglich das Integral $\int_{-\infty}^{-v_n} m_i V_{n,i}^2 f_i d\vec{V}_i$ neu zu berechnen ist, da die beiden anderen Integrale bereits bei der Massenflussberechnung in Gl. (3.4) aufgetreten sind. Fasst man alle Terme zusammen, so ergibt sich

$$\begin{aligned} F_{nn,p,i}^{(-)} = & n_i k T_i \left(\left[-w_{n,i} - \frac{1}{2} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} - 2w_{n,i}^3 \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} \right. \\ & + \left. \left[\frac{1}{2} + w_{n,i}^2 - \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} + 2w_{n,i} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \end{aligned} \quad (3.14)$$

aus Gl. (3.13). Von Daiß [23] wurde vorgeschlagen, die Normalimpulsrandbedingung $\frac{\partial p}{\partial n} = 0$ an der Oberfläche wie die anderen Randbedingungen durch eine Flussrandbedingung zu ersetzen. Eingesetzt wurde eine solche Randbedingung zur Simulation einer einfachen Vorkörperströmung, wobei zunächst angenommen wurde, dass die Gasteilchen die Oberfläche ohne chemische Reaktion wieder verlassen. In einem zweiten Simulationslauf wurde angenommen, dass alle auftreffenden Gasteilchen zu N_2 bzw. O_2 rekombinieren. Dabei zeigte sich bereits im ersten Fall eine starke Oszillation des statischen Drucks an der Oberfläche, die nur durch eine drastische Reduktion des Zeitschritts kompensiert werden konnte. Im zweiten Fall konnte keine Konvergenz erreicht werden. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die flussbasierte Randbedingung aus dem Gas kommende Schallwellen

ungedämpft zurückwirft. Randgleichungen dieser Art werden als reflektierende Randbedingung bezeichnet. Da sich der statische Druck senkrecht zur Oberfläche nur langsam ändert, kann jedoch auch für Gleitströmungen eine kontinuumsbasierte Randgleichung eingesetzt werden. Um auch die Strömungsgeschwindigkeiten an der Oberfläche zu berücksichtigen, wird die Divergenz des Flussvektors der Impulsgleichung (2.46)

$$R_{nn,p} = \nabla^T \cdot \left[\rho \vec{v} \vec{v}^T + p \vec{E} - \eta \vec{K} \right] \cdot \vec{n} \quad (3.15)$$

auf die Oberflächennormale projiziert. Obwohl die Normalimpulsgleichung (3.14) nicht zur Formulierung einer Randbedingung eingesetzt wird, dient sie jedoch zur Spezifizierung weiterer Versagenskriterien für die Flussberechnung an der Oberfläche. Dazu wird der vereinfachte Fall einer undurchlässigen Oberfläche betrachtet

$$F_{nn,p,i}^{(-)}(w_{n,i} = 0) = \frac{n_i k T_i}{2} \left(1 - \frac{b_{i,0}}{2} K_{nn} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} - 4 \sqrt{\frac{m_i}{2 \pi k T_i}} \bar{V}_{n,i} \right), \quad (3.16)$$

an der die Normalgeschwindigkeit zu Null wird, d.h. der von Daß betrachtete Spezialfall. Wie bei der Massenflussberechnung im vorigen Unterkapitel wird als Kriterium für das Versagen der Vorzeichenwechsel des berechneten Flusses untersucht. In den untersuchten Fällen wurden keine Probleme durch den Spannungsterm $b_{i,0} K_{nn}$ gefunden, da dieser in der Größenordnung $b_{i,0} K_{nn} \approx 10^{-4}$ liegt und demzufolge nur einen kleinen Korrekturterm darstellt. Da $a_{i,1}$ negativ ist, könnte der Wärmeleiterterm $\frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n}$ nur dann problematisch werden, wenn die Oberfläche gekühlt bzw. die Luft beheizt wird. Dieser Fall tritt bei Wiedereintrittsströmungen praktisch nicht auf. Selbst dann müsste der Wärmestrom in die Luft bei 10Pa Druck und 1000K Lufttemperatur über $q_n \approx 10 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ liegen. Damit liegt der Wert in der Größenordnung des Knudsenzahlkriteriums der gradientenbezogenen Knudsenzahl nach Gl. (2.83) aus Kapitel 2.3.1. Der Diffusionsterm schließlich führt zu einem Vorzeichenwechsel, wenn $\bar{V}_{n,i} > \frac{\pi}{8} \bar{c}_i$ wird, d.h., es gelten analog die Aussagen aus dem vorigen Unterkapitel.

Zur Berechnung der Gleitgeschwindigkeit an der Oberfläche wird die Schubspannungskomponente des Impulsflusses senkrecht zur Oberfläche

$$\begin{aligned} F_{ns,p,i}^{(-)} = & \frac{n_i k T_i}{2} \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[-\frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial s} \left(w_{n,i}^2 + \frac{1}{2} \right) - \frac{b_{i,0}}{2} K_{ns} (2w_{n,i}) - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2 k T_i}} \bar{V}_{i,s} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-\frac{b_{i,0}}{2} K_{ns} \right] \right) \\ & - \frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} v_n \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[-\frac{b_{i,0}}{2} K_{ns} - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial s} \frac{w_{n,i}}{2} \right] + \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-4 \frac{\bar{V}_{n,i}}{\bar{c}_{n,i}} \right] \right) \\ & - \frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} v_s \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[1 - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} w_{n,i}^3 - \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (2w_{n,i}^2 + 1) - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2 k T_i}} \bar{V}_{n,i} w_{n,i} \right] \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-2 \frac{\bar{V}_{n,i}}{\bar{c}_{n,i}} \right] \right) \\ & + \frac{\rho_i}{2} v_s v_n \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[-\frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(w_{n,i}^2 - \frac{1}{2} \right) - \frac{b_{i,0}}{2} K_{nn} w_{n,i} - 2 \sqrt{\frac{m_i}{2 k T_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right. \\ & + \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

benötigt, die für $\Psi_i = m_i c_{s,i}$ aus der Flussgleichung (3.1) folgt. Hierbei treten zwei weitere Momente der Verteilungsfunktion auf, d.h., die letzten beiden Integrale lassen sich auch in der Form $v_s F_{n,m,i}^{(-)}$

darstellen. Gl. (3.17) kann zu

$$\begin{aligned}
 F_{ns,p,i}^{(-)} = n_i k T_i & \left(\left[-w_{s,i} - \frac{a_{i,1}}{T_i} \left(\frac{1}{4} \frac{\partial T_i}{\partial s} - \frac{1}{2} w_{n,i} w_{s,i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \right) + \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (w_{s,i} - 2w_{n,i}^2 w_{s,i}) \right. \right. \\
 & \left. \left. - \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{s,i} \right] \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} \right. \\
 & \left. + \left[w_{n,i} w_{s,i} - \frac{b_{i,0}}{4} K_{ns} + \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} (\bar{V}_{s,i} w_{n,i} + \bar{V}_{n,i} w_{s,i}) \right] \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right)
 \end{aligned} \quad (3.18)$$

zusammengefasst werden. Die Erweiterung des Oberflächenmodells auf drei Dimensionen erfordert zunächst die Angabe einer dritten Impulsgleichung für die Tangentialrichtung t . Diese Tangentialimpulsgleichung kann aus Gl. (3.18) durch Indextausch $s \rightarrow t$ gewonnen werden.

Versagenkriterien wie für die zuvor abgeleiteten Gleichungen können für diese nicht angegeben werden, da der Tangentialimpulsfluss zur Oberfläche abhängig von der Schubspannungskomponente des Spannungstensors $b_{i,0} K_{ns}$ bzw. der Strömungsrichtung das Vorzeichen wechselt. Da die Temperatur- und die Konzentrationsgradienten lateral zur Oberfläche wesentlich kleiner als die Normalgradienten sind, ist davon auszugehen, dass die Störungen der Verteilungsfunktion, die sich in Tangentialwärmeleitung und -diffusion äußern, nicht zu einem Versagen der Flussgleichung (3.18) führen.

In der Strömungssimulation führt die Kopplung zwischen Tangential- und Normalimpuls bzw. zum Druck teilweise zu erheblichen Konvergenzproblemen insbesondere in strömungsmechanisch schwierigen Bereichen wie z.B. in der Umgebung laminarer Ablösegebiete, wo die Ablöse- und Wiederanlegepunkte positioniert werden müssen. Teilweise können diese Probleme durch verbesserte Rechengitter überwunden werden, häufig muss jedoch der Zeitschritt im Vergleich zu Haftrandbedingungen reduziert werden.

3.1.3 Translationsenergieflüsse

Zur Bestimmung der Translationsenergieflüsse zur Oberfläche

$$\begin{aligned}
 F_{n,tr,i}^{(-)} = -2kT_i \frac{n_i \bar{c}_i}{4} & \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[\left(1 + \frac{w_{n,i}^2}{2} \right) - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(\frac{1}{2} w_{n,i}^5 + w_{n,i}^3 + \frac{5}{4} w_{n,i} \right) \right. \right. \\
 - & \left. \left. \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} \left(w_{n,i}^4 + \frac{5}{2} w_{n,i}^2 + \frac{3}{2} \right) - \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \left(w_{n,i}^3 + \frac{5}{2} w_{n,i} \right) \right] \right. \\
 + & \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \left[-\frac{5}{8} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} - \frac{5}{4} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \sqrt{\pi} \right) \\
 + 2kT_i \frac{n_i v_n}{4} & \left(e^{-w_{n,i}^2} \left[w_{n,i} - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(w_{n,i}^4 + \frac{3}{2} w_{n,i}^2 + 1 \right) \right. \right. \\
 - & \left. \left. \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} (2w_{n,i}^3 + 4w_{n,i}) - \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} (2w_{n,i}^2 + 4) \right] \frac{1}{\sqrt{\pi}} \right. \\
 + & \left. \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \cdot \frac{3}{2} \right) \\
 + v_n F_{nn,p,i}^{(-)} & + v_s F_{ns,p,i}^{(-)} \\
 - \frac{v^2}{2} F_{n,m,i}^{(-)} &
 \end{aligned} \quad (3.19)$$

ist $\Psi_i = \frac{1}{2}m_i\bar{c}_i^2$ in die Flussgleichung (3.1) einzusetzen. Mit Ausnahme der ersten beiden Integrale wurden die restlichen bereits bei der Herleitung der Impulsflüsse für die Gln. (3.14) sowie (3.18) und der Massenflüsse in Gl. (3.7) ermittelt. Die Verwendung der bereits ermittelten Gleichungen erfordert jedoch eine quadratische Ergänzung. Dadurch ergibt sich das negative Vorzeichen beim letzten Term. Durch das Zusammenfassen der ersten beiden Terme erhält man

$$\begin{aligned}
 F_{n,tr,i}^{(-)} = & -2kT_i \frac{n_i \bar{c}_i}{4} \left(\left[1 - \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} \left(\frac{1}{4}w_{n,i}^3 + \frac{3}{4}w_{n,i} \right) \right. \right. \\
 & - \left. \frac{b_{i,0}}{4} K_{nn} \left(\frac{1}{2}w_{n,i}^2 + \frac{3}{2} \right) - \frac{1}{2}w_{n,i} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] e^{-w_{n,i}^2} \\
 & - \left. \left[\frac{3}{4}w_{n,i} + \frac{5}{8} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} + \frac{5}{4} \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \bar{V}_{n,i} \right] \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \\
 & + v_n F_{nn,p,i}^{(-)} + v_s F_{ns,p,i}^{(-)} \\
 & - \frac{v^2}{2} F_{n,m,i}^{(-)}
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

aus Gl. (3.19). Eine Erweiterung des Translationsenergieflusses auf ein dreidimensionales Koordinatensystem erfordert die Berücksichtigung des zusätzlichen Impulsterms $v_t F_{nt,p,i}^{(-)}$ in Gl. (3.19) bzw. (3.20). Auf die Angabe des vollständig ausmultiplizierten Terms wird in diesem Fall verzichtet, da dieser komplizierter als die angegebene Darstellung ist. Die Betrachtung des Grenzfalls $v_n = 0$

$$\begin{aligned}
 F_{n,tr,i}^{(-)}(w_n = 0) = & -2kT_i \frac{n_i \bar{c}_i}{4} \left(1 - \frac{5\sqrt{\pi}}{8} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial n} - \frac{3}{8} b_{i,0} K_{nn} - \frac{5}{2} \frac{\bar{V}_{n,i}}{\bar{c}_i} \right) \\
 & - \frac{n_i k T_i}{2} v_s \left(\frac{1}{2\sqrt{\pi}} \frac{a_{i,1}}{T_i} \frac{\partial T_i}{\partial s} + \frac{b_{i,0}}{2} K_{ns} + 2 \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k T_i}} \bar{V}_{i,s} \right) \\
 & + \frac{v^2}{2} F_{n,m,i}^{(-)}
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

schränkt insbesondere die zulässige Diffusionsgeschwindigkeit auf $\bar{V}_{n,i} \leq \frac{2}{5}\bar{c}_i$ ein. Aus der Abschätzung der Fehlermöglichkeiten der Flussberechnung folgt insgesamt, dass insbesondere durch hohe Diffusionsgeschwindigkeiten Probleme entstehen können, welche die weitere Berechnung stören. Die Limitierung einzelner Störterme bietet keine ausreichend gute Möglichkeit, die Flüsse konsistent zu berechnen, da durch die Kopplung der Terme auch dann noch unphysikalische Lösungen möglich sind. Grundsätzlich ist im Verlauf des Iterationsprozesses eine ungenaue Berechnung der Flussterme an der Oberfläche akzeptabel, sofern einerseits nur geringe Störungen der Konvergenz auftreten und andererseits die konvergierte Lösung nicht beeinträchtigt wird. Nach der bisherigen Erfahrung reicht es aus, bei fehlerhaftem Vorzeichen der Flussterme aktiv einzugreifen, um dies zu gewährleisten.

3.1.4 Vorzeichentest

Um eine große Zahl unterschiedlicher Kriterien für den zulässigen Wertebereich der Flussberechnung zu vermeiden, wird lediglich ein Vorzeichentest durchgeführt. Wenn das Vorzeichen einer der Flusskomponenten (3.7), (3.14) oder (3.20) wechselt, so werden die Flussterme analog zur Massenflussgleichung (3.12) basierend auf der ungestörten Maxwell-Verteilungsfunktion (2.22) berechnet und mit dem Faktor 10^{-20} skaliert. Das Einsetzen der ungestörten Maxwell-Verteilungsfunktion in

die Flussgleichung (3.1) liefert

$$F_{nn,p,i,Maxwell}^{(-)} = \frac{n_i k T_i}{2} \left[-2 w_{n,i} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + (1 + 2 w_{n,i}^2) \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right] \quad (3.22)$$

und

$$F_{ns,p,i,Maxwell}^{(-)} = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} v_s \left[e^{-w_{n,i}^2} - \sqrt{\pi} w_{n,i} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right] \quad (3.23)$$

für die Impulsflüsse sowie

$$F_{n,tr,i,Maxwell}^{(-)} = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \left(v_n v_s + \frac{v_s^2}{2} \right) \left[e^{-w_{n,i}^2} - \sqrt{\pi} w_{n,i} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right] - \frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \frac{2 k T_i}{m_i} \left[\left(\frac{w_{n,i}^2}{2} + 1 \right) e^{-w_{n,i}^2} - \sqrt{\pi} \left(\frac{w_{n,i}^3}{2} + \frac{5}{4} w_{n,i} \right) \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right] \quad (3.24)$$

für die Translationsenergieflüsse der Komponenten zur Oberfläche. Tatsächlich kann die simple Überprüfung des Vorzeichens der Flussterme nicht alle Problembereiche kompensieren, d.h. unter ungünstigen Umständen kann eine inkonsistente Flussberechnung auftreten. In der bisherigen Praxis hat sich aber gezeigt, dass sich in allen Fällen im Verlauf weniger Folgeiterationen der Strömungssimulation wieder physikalische Lösungen ergeben, so dass auch unphysikalische Zwischenergebnisse akzeptabel sind.

3.1.5 Energieflüsse aufgrund interner Freiheitsgrade

Die Energieflüsse aufgrund interner Freiheitsgrade werden analog zur Bestimmung der Transportgleichungen in der Gasphase in Kapitel 2.1.8 durchgeführt. Für den Transport der Bildungsenthalpie ergibt sich

$$F_{n,ch,i}^{(-)} = F_{n,m,i}^{(-)} h_{0,i} \quad (3.25)$$

für $\Psi_i = m_i h_{0,i}$ aus der Transportgleichung (3.1) ohne Rechnung.

Ebenso wie in der Transportgleichung (2.64) ist auch an der Oberfläche ein zusätzlicher Transportterm für die internen Freiheitsgrade zu berücksichtigen, der durch die Ortsabhängigkeit der internen Verteilungsfunktionen hervorgerufen wird. Die in Kapitel 2.1.8 erläuterte Vorgehensweise liefert

$$F_{n,int,\lambda,i}^{(-)} = -\frac{1}{2} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \lambda_{int,i} \frac{\partial T_{int,i}}{\partial n} \quad (3.26)$$

für den Wärmeleitungs- bzw. Selbstdiffusionsflusstern der internen Freiheitsgrade. Insgesamt erhält man folglich

$$F_{n,int,i}^{(-)} = F_{n,m,i}^{(-)} e_{int,i} - \frac{1}{2} \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \lambda_{int,i} \frac{\partial T_{int,i}}{\partial n} \quad (3.27)$$

für den Energiefluss der internen Freiheitsgrade zur Oberfläche. Wie im Strömungsfeld erhält man den Gesamtenergiestrom durch Summation der Teilenergieströme durch Translation (3.20), Bildungsenthalpie (3.25) und interne Energie (3.27) der Komponenten des Gases.

3.2 Flüsse von der Oberfläche

An der Oberfläche wird formal für alle Spezies zwischen reaktiven und nichtreaktiven Kollisionen unterschieden, die im Folgenden durch die zusätzlichen Indizes „*ch*“ für Chemie und „*streu*“ für Streuung unterschieden werden. Grundsätzlich werden zunächst die reaktiven Stöße mit der Oberfläche betrachtet. Danach werden die Flüsse aller anderen Teilchen durch ein Maxwell'sches Streumodell beschrieben.

3.2.1 Flüsse durch reagierende Teilchen

In diesem Unterkapitel wird die prinzipielle Vorgehensweise zur Berechnung der Massen- und Energieflüsse an der Oberfläche gebildeter Teilchen erläutert. Im nächsten Kapitel wird auf die Bestimmung der Flüsse mit Hilfe eines einfachen globalen Katalysemodells und auf die detaillierte Beschreibung der Oberflächenprozesse auf Basis von Elementarreaktionen eingegangen. Zur Bestimmung der chemischen Umsätze werden wie bei der Berechnung der Quellterme im Gas, siehe Kapitel 2.2, molare Größen verwendet. Dazu werden die Beträge der molaren Teilchenflüsse

$$N_{n,i}^{(-)} = -\frac{F_{n,m,i}^{(-)}}{M_i} \quad (3.28)$$

zur Oberfläche eingeführt. Im Gegensatz zur Behandlung chemischer Reaktionen im Gas werden die Vorwärts- und die Rückwärtsreaktionsschritte getrennt voneinander spezifiziert und durch einen Index miteinander verknüpft. Dadurch können beide Reaktionswege formal gleich behandelt werden und die Fallunterscheidung in Gl. (2.76) und (2.77) ist nicht notwendig. Darüber hinaus können auch Reaktionsketten betrachtet werden, bei denen nicht immer die Möglichkeit der direkten Rückreaktion gegeben ist.

Aufgrund der Energie- und Impulsübertragung zwischen Gas und Oberfläche ist es notwendig, alle Flüsse zu bilanzieren, während im Gas, wie in Kapitel 2.2 erläutert, lediglich die Bilanzierung der internen Energien erforderlich ist. Ausgehend von den Reaktionsgeschwindigkeiten, deren Bestimmung in Kapitel 4 ausführlich erläutert wird, können die Flüsse an der Oberfläche reagierender Teilchen gemäß

$$N_{n,ch,i}^{(-)} = \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}' \dot{\omega}_{W,r} \quad (3.29)$$

$$N_{n,ch,i}^{(+)} = \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}'' \dot{\omega}_{W,r} \quad (3.30)$$

bestimmt werden. Es ist zu beachten, dass für alle an einer Reaktion beteiligten Teilchen eine Bilanzierung der Impulse und Energien durchgeführt wird, d.h. die Stoßpartner, die unverändert aus einer Reaktion hervorgehen, werden gesondert behandelt. Es wird angenommen, dass die Tangentialgeschwindigkeit reagierender Teilchen keinen Beitrag zur Aktivierungsenergie liefert. Daher folgt, dass der Tangentialimpuls reagierender Teilchen

$$F_{ns,p,ch,i}^{(-)} = \frac{N_{n,ch,i}^{(-)}}{N_{n,i}^{(-)}} F_{ns,p,i}^{(-)} \quad (3.31)$$

im Mittel dem der auftreffenden Teilchen entspricht. Da Wiedereintrittshitzeschutzmaterialien üblicherweise eine recht hohe Rauigkeit aufweisen und die Verweilzeit an der Oberfläche reagierender Teilchen höher als die gestreuter ist, kann davon ausgegangen werden, dass die gebildeten Teilchen keine Richtung bevorzugen. Daraus folgt, dass die entstehenden Teilchen im Mittel keinen Tangentialimpuls aufweisen, so dass

$$F_{n,s,p,ch,i}^{(+)} = 0 \quad (3.32)$$

gilt. Neben der Bildungsenthalpie liefert die Translationsenergie den Hauptbeitrag der Thermalbelastung der Oberfläche. Zur Bestimmung des Energieeintrags durch gestreute Teilchen müssen sowohl der Translationsenergiefluss an der Oberfläche reagierender Teilchen

$$F_{n,tr,ch,i}^{(-)} = - \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}' \dot{\omega}_{W,r} G_{tr,va,i,r} \quad (3.33)$$

als auch jener der entstehenden

$$F_{n,tr,ch,i}^{(+)} = \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}'' \dot{\omega}_{W,r} G_{tr,app,i,r} \quad (3.34)$$

bestimmt werden. Analog gilt

$$F_{n,int,ch,i}^{(-)} = - \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}' \dot{\omega}_{W,r} G_{int,va,i,r} \quad (3.35)$$

$$F_{n,int,ch,i}^{(+)} = \sum_{r=1}^{z_{r,W}} \nu_{i,r}'' \dot{\omega}_{W,r} G_{int,app,i,r} \quad (3.36)$$

für die internen Energieflüsse an der Oberfläche zerfallender bzw. entstehender Teilchen. Da die Bildungsenthalpie nach der Definition in Gl. (2.55) temperatur- und druckunabhängig ist, reicht für die Bestimmung deren Energiebeitrags eine simple Addition aus, siehe Kapitel 3.3.

3.2.2 Flüsse durch gestreute Teilchen

Der Energieaustausch nicht reagierender Gase erfolgt aufgrund von Stößen zwischen den Gasteilchen und der Oberfläche. Auch in Wiedereintrittsströmungen führt ein großer Teil der Stöße zwischen Gasteilchen und Oberfläche nicht zu einer Reaktion, so dass ein nennenswerter Anteil des Energietransports durch gestreute Teilchen erfolgt. Zur Bestimmung dieses Energieanteils wird zunächst der molare Teilchenstrom nicht reagierender Spezies

$$N_{n,streui}^{(-)} = N_{n,i}^{(-)} - N_{n,ch,i}^{(-)} \quad (3.37)$$

als Differenz auftreffender und chemisch reagierender Teilchen bestimmt. Weil dieser Flussanteil nicht reagiert, verändert sich der Teilchenstrom durch die Kollision mit der Oberfläche nicht, so dass

$$N_{n,streui}^{(+)} = N_{n,streui}^{(-)} \quad (3.38)$$

gilt.

Zur Bestimmung des Impuls- und Energietransports zur Oberfläche durch gestreute Teilchen wurden in der Vergangenheit unterschiedlich detaillierte Modelle zur Beschreibung der Geschwindigkeitsänderungen der Gasteilchen an Oberflächen entwickelt [77]. Im URANUS-Verfahren wird das einfachste Modell, das Modell von Maxwell, eingesetzt [36], bei dem angenommen wird, dass ein Teil α der Teilchen sich vollständig an den Oberflächenzustand anpasst bzw. akkommodiert, während alle $1 - \alpha$ anderen Teilchen lediglich an der Oberfläche gespiegelt werden. Genauere Streumodelle bestimmen die Geschwindigkeitsverteilung der gestreuten Teilchen abhängig von den Tangential- und Normalgeschwindigkeiten der auftreffenden Teilchen, der Oberflächentemperatur, der Akkommodationskoeffizienten für Tangential- und Normalgeschwindigkeiten und teilweise auch von der Oberflächenrauigkeit. Ein Beispiel für solch ein Modell ist das Streumodell von Cercignani und Lampis, das auch zur Berücksichtigung interner Freiheitsgrade wie Rotation und Vibration erweitert werden kann [80]. Die resultierenden Verteilungsfunktionen der gestreuten Teilchen sind sehr komplex, insbesondere wenn von einer gestörten Maxwell-Verteilungsfunktion (2.33) der auftreffenden Teilchen ausgegangen wird. Von der Implementierung wurde abgesehen, da der Einfluss der Akkommodation unter Verwendung physikalisch sinnvoller Akkommodationskoeffizienten mit steigender Dichte schnell abnimmt. Dadurch ist der Einfluss der Akkommodation in kontinuumsnahen Strömungssituationen, die für den Bereich der maximalen thermischen Belastung eines Wiedereintrittsfahrzeugs typisch sind, vernachlässigbar gering. In größeren Höhen ergibt sich das Problem, dass die Koeffizienten der Akkommodationsmodelle auch für gängige Hitzeschutzmaterialien nicht bekannt sind. In der Vergangenheit wurde daher der Versuch unternommen, durch Variation der Akkommodationskoeffizienten die gemessene Wärmeflussbelastung in großer Höhe zu reproduzieren [38]. Die in Kapitel 5 dargestellten Ergebnisse wurden ausnahmslos unter Annahme vollständiger Akkommodation ($\alpha = 1$) erzielt.

Für den Tangentialimpulsfluss an der Oberfläche reflektierter Teilchen

$$F_{ns,p,streui}^{(-)} = F_{ns,p,i}^{(-)} - F_{ns,p,chi}^{(-)} \quad (3.39)$$

erhält man

$$F_{ns,p,streui}^{(+)} = (\alpha_{tr,i} - 1) F_{ns,p,streui}^{(-)} \quad (3.40)$$

durch Anwendung des Maxwellmodells. Da an den Oberflächenzustand angepasste Teilchen die Oberfläche ohne Vorzugsrichtung verlassen und daher im Mittel keinen Tangentialimpuls aufweisen, ist der Tangentialimpulsfluss unabhängig vom Zustand der Oberfläche. Im Unterschied dazu liegt die Translationsenergie eines an den Oberflächenzustand akkommodierten Teilchens bei durchschnittlich $2 k T_W$. Daraus folgt für den Translationsenergiefluss an der Oberfläche gestreuter Teilchen

$$F_{n,tr,streui}^{(-)} = F_{n,tr,i}^{(-)} - F_{n,tr,chi}^{(-)} \quad (3.41)$$

eine Anpassung auf

$$F_{n,tr,streui}^{(+)} = F_{n,tr,streui}^{(-)} (\alpha_{tr,i} - 1) + 2 \Re T_W N_{n,streui}^{(+)} \alpha_{tr,i}. \quad (3.42)$$

Analog folgt für die internen Energien an der Oberfläche gestreuter Teilchen

$$F_{n,int,streui}^{(-)} = F_{n,int,i}^{(-)} - F_{n,int,chi}^{(-)} \quad (3.43)$$

durch Spezifizierung von Akkommodationskoeffizienten α_{int} die Änderung der internen Energieflüsse zu

$$F_{n,int,streui}^{(+)} = F_{n,int,streui}^{(-)} (\alpha_{int,i} - 1) + e_{int,i}(T_W) M_i N_{n,streui}^{(+)} \alpha_{int,i}. \quad (3.44)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass mit Ausnahme einiger weniger Variationsrechnungen wie z.B. in [23, 38] vollständige Akkommodation angenommen wurde, d.h. $\alpha_{tr,i} = \alpha_{int,i} = 1$.

3.3 Bilanzierung der Oberflächenflüsse

In den vorigen Kapiteln wurden alle Randflüsse eingeführt, die zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Gas und Oberfläche berücksichtigt werden. Im aktuellen Unterkapitel werden alle Randgleichungen zusammenfassend dargestellt und erläutert.

Die Massenbilanzgleichungen der Komponenten lauten

$$\underbrace{v_n \rho_i}_{\text{reibungsfreier Flussanteil}} + j_{n,i} - F_{n,m,i}^{(-)} + M_i \left(N_{n,ch,i}^{(+)} + N_{n,streui}^{(+)} \right) + \underbrace{F_{n,m,quell,i}}_{\text{Massenquellterm}} = R_i(\vec{Q}), \quad (3.45)$$

Kontinuumsfluss auf der Randlinie R
Aufgespaltene Flüsse zu und von der Oberfläche auf der Randlinie W

wobei die Flüsse auf der Randlinie R (vgl. Kapitel 2.3.2) mit dem Kontinuumsmodell des Strömungsfelds berechnet werden, das in Kapitel 2 angesprochen wurde. Der Quellterm auf der Randlinie W wird benötigt, um Erosionsprodukte des Oberflächenreaktionsmodells, das im folgenden Kapitel erläutert wird, in das Strömungsfeld einzukoppeln. Alternativ ist es auch möglich, eine Grenzschichtbeeinflussung durch Absaugen oder Einblasen zu simulieren. Es wird darauf hingewiesen, dass die Flussberechnung an der Oberfläche und damit auch die Randgleichungen (2.87) an der Oberfläche lediglich durch die Divergenz des Geschwindigkeitsvektors vom Koordinatensystem abhängt, so dass die Darstellung der Flussvektoren für zweidimensionale und axialsymmetrische Strömungsprobleme identisch ist.

Die Bilanzgleichung des Tangentialimpulses

$$v_n v_s \rho - \tau_{ns} - \sum_{i=1}^{z_s} \left[F_{ns,p,i}^{(-)} + F_{ns,p,streui}^{(+)} \right] = R_{ns,p}(\vec{Q}) \quad (3.46)$$

ergibt sich aus der Differenz des Tangentialimpulsflusses normal zur Oberfläche aus dem Strömungsfeld und der Summe der gaskinetisch bestimmten Beiträge der Komponenten zur Oberfläche (3.18) und von der Oberfläche (3.40). Im Gegensatz zum Tangentialimpuls wird für den Normalimpuls wie in Kapitel 3.1.2 erläutert keine Bilanzgleichung gelöst, sondern stattdessen eine Van-Neumann-Randbedingung eingesetzt. Die Richtungsableitung der Normalimpulsleichung in Richtung der Oberflächennormalen lautet

$$\frac{\partial}{\partial n} (\rho v_n v_n - \tau_{nn} + p) + \frac{\partial}{\partial s} (\rho v_n v_s - \tau_{sn}) = R_{nn,p}(\vec{Q}) \quad (3.47)$$

für zweidimensionale Strömungen. Beim Übergang zu einem Zylinderkoordinatensystem mit der Basis (x, y, ϕ) treten weitere Terme auf, wobei unter y in diesem Fall die Radialkomponente zu

verstehen ist. Die Richtungsableitung der Normalimpulsgleichung für ein Zylinderkoordinatensystem kann in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n} (\rho v_n v_n - \tau_{nn} + p) + \frac{\partial}{\partial s} (\rho v_n v_s - \tau_{sn}) \\ + \frac{\rho v_n v_y - \tau_{yx} n_x - 2\eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial y} - \frac{v}{y} \right) n_y}{y} = R_{nn,p}(\vec{Q}) \end{aligned} \quad (3.48)$$

dargestellt werden.

Die Bilanzgleichung für die Gesamtenergie lautet

$$v_n \rho h_{tot} + q_n + \sum_{i=1}^{z_s} j_{n,i} e_{tot,i} - v_n \tau_{nn} - v_s \tau_{sn} - F_{n,tot,W} = R_{n,e,tot}(\vec{Q}), \quad (3.49)$$

wobei der kinetische Gesamtenergiefluss an der Oberfläche

$$\begin{aligned} F_{n,tot,W} &= \sum_{i=1}^{z_s} \left(F_{n,tr,i}^{(-)} + F_{n,tr,ch,i}^{(+)} + F_{n,tr,streui}^{(+)} \right. \\ &\quad \left. + \left[N_{n,ch,i}^{(+)} - N_{n,ch,i}^{(-)} \right] M_i h_{0,i} \right) \\ &\quad + \sum_{j=1}^{z_{mol}} \left(F_{n,rot,j}^{(-)} + F_{n,rot,ch,j}^{(+)} + F_{n,rot,streuj}^{(+)} \right. \\ &\quad \left. + F_{n,vib,j}^{(-)} + F_{n,vib,ch,j}^{(+)} + F_{n,vib,streuj}^{(+)} \right) \end{aligned} \quad (3.50)$$

durch Summation aller Speziesbeiträge aufgrund Translation, Bildungsenthalpie und interner Anregung ermittelt wird. Aufgrund der im Vergleich zum Nachstoßbereich niedrigen Temperaturen an der Oberfläche wird vereinfachend davon ausgegangen, dass sich die Gasteilchen im elektronischen Grundzustand befinden, so dass der Energiebeitrag der elektronischen Freiheitsgrade vernachlässigt wird. Grundsätzlich wäre es auch ausreichend, statt der Gesamtenergie lediglich die Translationsenergie zu bilanzieren, um ein linear unabhängiges Randgleichungssystem zu erhalten. Tendenziell ergibt sich durch die schlechtere Kopplung aber eine Verminderung der Konvergenzgeschwindigkeit des Gesamtverfahrens.

Als Randbedingung für die Vibrationsenergiegleichungen werden die Bilanzgleichungen

$$v_n \rho_i e_{vib,i} - \lambda_{vib,i} \frac{\partial T_{vib,i}}{\partial n} + j_{n,i} e_{vib,i} - \left(F_{n,vib,i}^{(-)} + F_{n,vib,ch,i}^{(+)} + F_{n,vib,streui}^{(+)} \right) = R_{n,vib,i} \quad (3.51)$$

für alle neutralen Moleküle gelöst. Die Bilanzgleichung für die Rotationsenergie

$$\begin{aligned} v_n \sum_{i=1}^{z_{mol}} (\rho_i e_{rot,i}) + \sum_{j=1}^{z_{mol}} \left(-\lambda_{rot,j} \frac{\partial T_{rot}}{\partial n} + j_{n,j} e_{rot,j} \right) \\ - \sum_{k=1}^{z_{mol}} \left(F_{n,rot,k}^{(-)} + F_{n,rot,ch,k}^{(+)} + F_{n,rot,streuk}^{(+)} \right) = R_{n,rot} \end{aligned} \quad (3.52)$$

wird analog zur Vibrationsenergie aufgestellt mit dem Unterschied, dass wie im Strömungsfeld über alle Moleküle summiert wird.

Als Randbedingung für die Elektronenenergie wird eine eigenständige Translationsenergiebilanzgleichung

$$v_n (\rho_e e_e + p_e) - \lambda_{tr,e} \frac{\partial T_e}{\partial n} + j_{n,e} e_e - \left(F_{n,tr,e}^{(-)} + F_{n,tr,ch,e}^{(+)} + F_{n,tr,streue,e}^{(+)} \right) = R_{n,e} \quad (3.53)$$

gelöst. Die Bilanzgleichungen für Tangentialimpuls, Gesamtenergie und interne Freiheitsgrade können über eine Steuerdatei aktiviert oder durch Haftrandgleichungen ersetzt werden. Dies ist insbesondere für den Start einer Strömungssimulation nötig, da die Flussbilanzgleichungen weniger robust als die Haftrandbedingungen arbeiten.

4 Modellierung der Reaktionen auf Siliziumkarbidoberflächen

In diesem Kapitel werden heterogene Oberflächenreaktionen zwischen den Luftspezies und dem Oberflächenmaterial des Hitzeschildes untersucht. Aufgrund der hohen Temperatureinsatzgrenze und des hohen Emissionskoeffizienten werden in den letzten Jahren verstärkt Siliziumkarbid (SiC) basierte Faserkeramiken für thermisch hoch belastete Bereiche moderner Wiedereintrittsfahrzeuge eingesetzt. Der hohe Emissionskoeffizient von über 0,8 bewirkt aufgrund des Stefan-Boltzmann Gesetzes in

$$-\left(v_n \rho h_{tot} + q_n + \sum_{i=1}^{z_s} \dot{j}_{n,i} e_{tot,i} - v_n \tau_{nn} - v_s \tau_{sn}\right) = \varepsilon_{rad} \sigma_{rad} T_W^4, \quad (4.1)$$

dass die Oberflächentemperatur des Hitzeschildes auch bei sehr großen Wärmeflüssen verhältnismäßig moderat bleibt. Dadurch ist der Emissionskoeffizient ein wichtiges Kriterium für die Eignung eines Werkstoffs als Hitzeschildmaterial. Denn der hinter der strahlungsgekühlten Außenwand angebrachte Isolator, der den Fahrzeuginnenraum von der heißen Umgebung abschirmt, wird mit steigender Oberflächentemperatur des Hitzeschildes weitaus komplexer und schwerer. Voraussetzung für die gewichtsoptimale Auslegung des Hitzeschutzsystems, das aus dem Hitzeschild, dem Isolator sowie aus Verbindungselementen zur Befestigung und zur Abdichtung besteht, ist die genaue Bestimmung der thermischen Oberflächenlasten vor dem Flug. Einen zentralen Einfluss auf den auftretenden Wärmestrom haben heterogene chemische Reaktionen zwischen der umgebenden Luft und dem Hitzeschild. Während der heißen Phase des Wiedereintritts in Flughöhen zwischen ca. 55 km und 80 km liegen etwa zwei Drittel der Gesamtenergie der Luft hinter dem Stoß, außerhalb der Grenzschicht in Form chemischer Energie vor. Wegen der niedrigeren Temperaturen an der Oberfläche würde im chemischen Gleichgewicht der größte Teil dieser Energie in der Grenzschicht freigesetzt werden. Aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeit und des geringen Drucks an der Fahrzeugoberfläche ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombinationsreaktionen in der Grenzschicht nicht ausreichend zur Einstellung chemischen Gleichgewichts. Dadurch ist die Luft in Oberflächennähe in einem chemischen Nichtgleichgewichtszustand, der durch einen großen Anteil atomarer Spezies und damit einhergehend durch einen großen chemischen Energieinhalt gekennzeichnet ist. Dieser Energieanteil kann durch Reaktionen an der Fahrzeugoberfläche freigesetzt werden. Dabei wird im Folgenden zwischen katalytischen Reaktionen, die keine bleibende Oberflächenveränderung bewirken, und Redoxreaktionen, die zu einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung führen, unterschieden. Bisher sind weltweit keine Oberflächenmodelle verfügbar, die beim Wiedereintritt eines Raumfahrzeugs in die Erdatmosphäre simultan den Einfluss beider Oberflächenprozesse auf die thermische Belastung beschreiben können. Daher wird in diesem Kapitel getrennt auf die einzelnen Oberflä-

chenprozesse eingegangen.

4.1 Modellierung der Reaktionsgeschwindigkeiten an der Oberfläche und der im Nichtgleichgewicht umgesetzten Energien

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wird die aus der Reaktionskinetik bekannte, einfache Stoßtheorie [12] auf Oberflächenreaktionen im thermischen Nichtgleichgewicht übertragen. Bei der Stoßtheorie wird davon ausgegangen, dass lediglich die Energie, die im Kollisionsprozess ausgetauscht werden kann, für die Aktivierung einer Reaktion zur Verfügung steht. Übertragen auf Oberflächenprozesse entspricht dies der kinetischen Energie aufgrund der Normalgeschwindigkeit auf die Oberfläche treffender Teilchen. Es wird angenommen, dass alle Teilchen deren kinetische Energie der Normalgeschwindigkeit

$$E_{n,tr} = \frac{1}{2} m c_n^2 \quad (4.2)$$

größer als die Aktivierungsenergie $\frac{A}{N_A}$ der Reaktion ist, an der Oberfläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit reagieren. Teilchen mit kleinerer Normalgeschwindigkeit reagieren im Gegensatz dazu nicht. Wie in der Chemie üblich wird mit molaren Größen gerechnet. Zur Konvertierung zwischen molekularen und molaren Größen dient die Avogadrokonstante $N_A = 6,0221358 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$, die auch unter der Bezeichnung Loschmidtsche Zahl bekannt ist. Durch Integration über die Verteilungsfunktion ergibt sich

$$\dot{\omega}_{W,max} = \frac{1}{N_A} \int_{c_n \geq \sqrt{\frac{2A}{M}}} c_n f d\vec{c} \quad (4.3)$$

für den molaren Fluss der Teilchen, deren Energie die Aktivierungsenergie übersteigt, wobei die Molmasse

$$M = N_A m \quad (4.4)$$

eingeführt wurde. Dies entspricht der maximalen Reaktionsrate, die durch eine Reaktionswahrscheinlichkeit von 1 gekennzeichnet ist. Durch Einführung eines von der Temperatur unabhängigen Koeffizienten, des sogenannten *sterischen Faktors*

$$\dot{\omega}_W = P_{Ster} \dot{\omega}_{W,max} \quad (4.5)$$

werden Einflüsse der Orientierung des stoßenden Teilchens zum Reaktionspartner und ähnliche Unsicherheiten kompensiert. Der sterische Faktor, für den typischerweise $P_{Ster} \leq 1$ gilt, dient zur Anpassung der theoretischen Vorhersage mittels der Stoßtheorie an experimentelle Daten. Da lediglich die Kollision eines Teilchens mit der Oberfläche betrachtet wird, eignet sich die Stoßtheorie zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit einer einzelnen Komponente mit $\nu_i' = 1$. Setzt man in

Gl. (4.3) die gestörte Maxwell-Verteilungsfunktion (2.33) ein, so ergeben sich im einfachsten Fall ebenso aufwändige Terme wie in Kapitel 3 für die Flussvektoren.

Dies ist aufgrund der Approximationen, die das Stoßmodell auszeichnen, zu aufwändig, da der Einfluss interner Freiheitsgrade auf die Reaktionsraten berücksichtigt werden muss. Daher werden die Teilchendichten und die Temperaturen in Abhängigkeit der auftreffenden Flüsse mit Hilfe der Momentenmethode bestimmt [36]. Dazu wird vereinfachend eine ungestörte Maxwell-Verteilung (2.22) mit $v_n = 0$ zu Grunde gelegt. Es wird gefordert, dass die Stoßfrequenz der Teilchen mit der Oberfläche sowie die mittlere Energie der auftreffenden Teilchen mit den Werten aus Kapitel 3 übereinstimmt. Aus der vereinfachten Massen-

$$F_{n,m,i,Maxwell}^{(-)}(v_n = 0) = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \quad (4.6)$$

und Translationsenergieflussgleichung

$$F_{n,tr,i,Maxwell}^{(-)}(v_n = 0) = -\frac{\rho_i \bar{c}_i}{4} \frac{2kT_i^{(-)}}{m_i} \quad (4.7)$$

erhält man

$$T_i^{(-)} = \frac{m_i}{2k} \frac{F_{n,tr,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} \quad \text{sowie} \quad (4.8)$$

$$n_i^{(-)} = -F_{n,m,i}^{(-)} \frac{4}{m_i \bar{c}_i (T_i^{(-)})} \quad (4.9)$$

für die Translationstemperaturen und die Partialteilchendichten.

Die Vibrations- und die Rotationstemperaturen der Moleküle werden analog zur Translationstemperatur in Gl. (4.8) durch Invertierung der Rotations- und Vibrationsenergiegleichungen aus

$$e_{rot,i}^{(-)}(T_{rot,i}^{(-)}) = \frac{F_{n,rot,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} \quad \text{und} \quad (4.10)$$

$$e_{vib,i}^{(-)}(T_{vib,i}^{(-)}) = \frac{F_{n,vib,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} \quad (4.11)$$

bestimmt.

Ohne Berücksichtigung der Kopplung zwischen internen Freiheitsgraden und der Reaktionsgeschwindigkeit liefert Gl. (4.5)

$$\dot{\omega}_W = \frac{P_{Ster}}{N_A} \frac{n_i^{(-)} \bar{c}_i (T_i^{(-)})}{4} e^{-\frac{A}{\Re T_i^{(-)}}} \quad (4.12)$$

in Verbindung mit Gl. (4.6) für die Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche laut Stoßtheorie. Zur Berechnung wurde die Teilchendichte (4.9) und die Translationstemperatur (4.8) in die ungestörte Maxwell-Verteilungsfunktion (2.22) eingesetzt.

Da nur Gasteilchen reagieren können, deren Energie die Aktivierungsenergie übersteigt, entspricht die mittlere Energie reagierender Gasteilchen nicht der mittleren Energie auf die Oberfläche treffender Teilchen. Um den mittleren energetischen Zustand der reagierenden Teilchen zu bestimmen,

müssen die Energien der reagierenden Teilchen summiert und durch die Zahl reagierender Teilchen dividiert werden. Daraus folgt

$$G_{tr,i}^A \left(T_i^{(-)} \right) = \frac{P_{Ster}}{\dot{\omega}_W} \int_{c_n \geq \sqrt{\frac{2A}{M_i}}} \frac{m_i}{2} c^2 c_n f_i^{[0]} d\vec{c} dJ = A + 2 \Re T_i^{(-)} \quad (4.13)$$

für die mittlere molare Translationsenergie reagierender Teilchen laut Stoßtheorie ohne Berücksichtigung interner Freiheitsgrade. Da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der internen Anregung ist, unterscheiden sich die mittleren molaren Energien der internen Freiheitsgrade reagierender Teilchen

$$G_{int,i}^A \left(T_{int,i}^{(-)} \right) = M_i e_{int,i}^{(-)} \left(T_{int,i}^{(-)} \right) \quad (4.14)$$

nicht vom Anregungszustand auftreffender Moleküle.

Zur Modellierung des Einflusses interner Freiheitsgrade auf die chemischen Reaktionen wird wie im Gasphasenmodell von Kanne [71] eine gekoppelte Rotations-Vibrations-Verteilungsfunktion für die internen Freiheitsgrade eingesetzt. Die im Folgenden angegebene allgemeine Herleitung wird für eine einzelne molekulare Spezies angegeben, so dass der Teilchenindex nicht angegeben wird. Es wird davon ausgegangen, dass die Besetzungsdichte der Energieniveaus ℓ durch eine Boltzmann-Verteilung beschrieben werden kann. Daraus folgen die Verteilungsfunktionen der internen Energien zu

$$f_{int}(\ell) = \frac{n(\ell)}{n} = \frac{1}{Z_{int}} g(\ell) e^{-\frac{\varepsilon_{int}(\ell)}{k T_{int}}}, \quad (4.15)$$

wobei der Entartungsgrad $g(\ell)$ die Zahl möglicher Zustände bezeichnet, welche die gleiche Energie aufweisen, und die Zustandssumme

$$Z_{int} = \sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} g_i(\ell) e^{-\frac{\varepsilon_{int}(\ell)}{k T_{int}}} \quad (4.16)$$

als Normierungsgröße verstanden werden kann, die $\sum_{\ell=1}^{\ell_{max}} f_{int}(\ell) = 1$ gewährleistet. Der Rotationsenergie wird wie in Gl. (2.5) das Modell des starren Rotators zu Grunde gelegt, die Bestimmung der Vibrationsenergie basiert wie Gl. (2.6) auf dem Modell des harmonischen Oszillators. Die Abstände zwischen benachbarten Energieniveaus beider Modelle sind unabhängig von der Quantenzahl und werden durch Einführung der charakteristischen Temperaturen

$$\theta_{int} = \frac{\varepsilon_{int}(1) - \varepsilon_{int}(0)}{k} \quad (4.17)$$

festgelegt, welche aus der Energiedifferenz zwischen dem ersten angeregten Niveau und dem Grundniveau ermittelt werden. Beide Modelle sind für die Beschreibung der Anregungszustände bei niedrigen Quantenzahlen sehr genau. Bei höheren Quantenzahlen treten jedoch teilweise erhebliche Abweichungen gegenüber dem tatsächlichen Verhalten der Moleküle auf. Der Beitrag dieser höheren

Quantenzahlen macht sich allerdings erst bei Anregungstemperaturen oberhalb ca. 10000 K bemerkbar, so dass die Modelle selbst bei den hohen Temperaturen des Wiedereintritts angewendet werden können. Für jedes Rotationsenergieniveau J mit der Rotationsenergie

$$\varepsilon_{rot}(J) = J(J+1)k\theta_{rot}, \quad g(J) = 2J+1 \quad (4.18)$$

existieren $g(J) = 2J+1$ entartete Zustände, so dass für die Rotations-Verteilungsfunktion

$$f_{rot}(J) = \frac{1}{Z_{rot}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{kT_{rot}}} \quad (4.19)$$

folgt. Die Vibrationsenergieniveaus v sind nicht entartet, so dass $g(v) = 1$ gilt. Allerdings weist das vibratorische Grundniveau $v = 0$ eine Energie von $\frac{1}{2}k\theta_{vib}$ auf [128], die in

$$\varepsilon_{vib}(v) = v k \theta_{vib}, \quad g(v) = 1 \quad (4.20)$$

und der Vibrations-Verteilungsfunktion

$$f_{vib}(v) = \frac{1}{Z_{vib}} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{kT_{vib}}} \quad (4.21)$$

nicht berücksichtigt wird. Da es sich dabei jedoch um einen konstanten Faktor handelt, kann die Grundzustandsenergie der Vibration mit der Aktivierungsenergie zusammengefasst werden. Im Unterschied zu Kapitel 2 werden sowohl die Rotations- als auch die Vibrationsenergie durch die Dissoziationsenergie nach oben beschränkt. Darüber hinaus wird davon ausgegangen, dass die Dissoziationsenergie

$$D(J) = D_0 - N_A \delta_D \varepsilon_{rot}(J) \quad (4.22)$$

linear von der rotatorischen Anregung abhängt, wobei δ_D einen von Kanne [71] zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen chemischen Reaktionen und rotatorischer Anregung eingeführten Modellparameter darstellt. Dieser Parameter wurde von Kanne für die Dissoziation von N_2 , O_2 und NO zu $\delta_D = 0,8$ bestimmt [71]. Mit diesen Ansätzen erhält man die gekoppelte Rotations-Vibrations-Verteilungsfunktion

$$f_{vJ}(v, J) = \frac{1}{Z_{vJ}^{D_0}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{kT_{rot}}} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{kT_{vib}}}, \quad (4.23)$$

wobei der hochgestellte Index D_0 der Zustandssumme andeutet, dass die maximale Vibrationsenergie

$$\varepsilon_{vib,D,max} = \varepsilon_{vib}(v_{D,max}(J)) = \frac{D(J)}{N_A} \quad (4.24)$$

von der Dissoziationsenergie und dem Modellparameter δ_D abhängt. Es ergibt sich

$$\begin{aligned}
 Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) &= \int_{J=0}^{J_{D,max}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{k T_{rot}}} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{k T_{vib}}} dJ \\
 &= \frac{1}{\theta_{rot}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T_{vib}}}} \left\{ T_{rot} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{rot}}} \right) \right. \\
 &\quad \left. - T_{Q,D} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{Q,D}}} \right) e^{-\frac{D_0}{\Re T_{vib}}} \right\}
 \end{aligned} \tag{4.25}$$

für die Rotations-Vibrations-Zustandssumme, wobei die inverse Pseudotemperatur

$$\frac{1}{T_{Q,D}} = \frac{1}{T_{rot}} - \frac{\delta_D}{T_{vib}} \tag{4.26}$$

und die maximale Rotationsenergie

$$\varepsilon_{rot,max} = \varepsilon_{rot}(J_{D,max}) = \frac{D_0}{N_A \delta_D} \tag{4.27}$$

eingesetzt wurden. Es ist darauf hinzuweisen, dass für eine exakte Lösung des Ansatzes die Integration über die Rotationsquantenzahl J in Gl. (4.25) durch eine Summation zu ersetzen wäre. Aufgrund der Entartung der Rotationsenergieniveaus existiert jedoch keine analytische Lösung dieser Summe. Dadurch müsste die Summenbildung numerisch durchgeführt werden, was zusätzliche Rechenzeit erfordern würde. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen benachbarten Rotationsenergieniveaus führt die Integration aber zu einem vernachlässigbaren Fehler [71], so dass auf diese Summation verzichtet werden kann.

Die mittleren molaren Energien der internen Freiheitsgrade erhält man durch Multiplikation der internen Verteilungsfunktionen mit den internen Energien ε_{rot} bzw. ε_{vib} und anschließender Integration und Summenbildung. Man erhält

$$\begin{aligned}
 L_{rot}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) &= N_A \int_{J=0}^{J_{D,max}} \varepsilon_{rot}(J) \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} f_{vJ} dJ \\
 &= \frac{1}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot})} \frac{\Re}{\theta_{rot} \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T_{vib}}} \right)} \left\{ T_{rot}^2 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{rot}} + 1 \right) e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{rot}}} \right] \right. \\
 &\quad \left. - T_{Q,D}^2 \left[1 - \left(\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{Q,D}} + 1 \right) e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{Q,D}}} \right] e^{-\frac{D_0}{\Re T_{vib}}} \right\}
 \end{aligned} \tag{4.28}$$

für die mittlere molare Rotationsenergie und

$$\begin{aligned}
 L_{vib}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) &= N_A \int_{J=0}^{J_{D,max}} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} \varepsilon_{vib}(v) f_{vJ} dJ \\
 &= \frac{1}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot})} \frac{\Re}{\theta_{rot} \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T_{vib}}}\right)} \left\{ T_{rot} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{rot}}}\right) \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T_{vib}}} - 1} \right. \\
 &\quad - T_{Q,D} \left[\left(1 - e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{Q,D}}}\right) \left(\frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T_{vib}}} - 1} + \frac{D_0}{\Re} - \delta_D T_{Q,D} \right) \right. \\
 &\quad \left. \left. + \delta_D \frac{\varepsilon_{rot,max}}{k} e^{-\frac{\varepsilon_{rot,max}}{k T_{Q,D}}} \right] e^{-\frac{D_0}{\Re T_{vib}}} \right\} \quad (4.29)
 \end{aligned}$$

für die mittlere molare Vibrationsenergie eines Moleküls. Durch die gekoppelte Verteilungsfunktion ergibt sich zur Bestimmung der internen Temperaturen in Gln. (4.10) und (4.11) ein gekoppeltes Gleichungssystem mit zwei Unbekannten für jede molekulare Gaskomponente. Dieses wird durch einen Newton-Raphson Algorithmus gelöst.

Durch die Kopplung zwischen internen Freiheitsgraden und der Reaktionswahrscheinlichkeit eines Moleküls, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur von der Normalgeschwindigkeit ab, mit der ein Molekül auf die Oberfläche trifft. Grundsätzlich steigt die Reaktionswahrscheinlichkeit der betrachteten Reaktionen mit zunehmender Anregung der internen Freiheitsgrade. Durch die Einbeziehung der internen Freiheitsgrade in die Berechnung des reaktiven Flusses reduziert sich die zur Reaktion notwendige Normalgeschwindigkeit aus Gl. (4.3). Die Gasphasenreaktionsmodelle von Knab [73] und Kanne [71] bauen zur Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Vibrationsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit auf dem CVD-Modell („Coupled-Vibration-Dissociation“) von Marrone und Treanor [81] auf. Im CVD-Modell wird die Kopplung zwischen Vibration und Chemie durch die zwei Parameter U und $\alpha_{ch,D}$ berücksichtigt. Im Vergleich zu den Gasphasenmodellen von Knab und Kanne wird bei der Modellierung der Oberflächenreaktionen auf den Modellparameter U verzichtet, der dazu dient, die Erhöhung des Stoßquerschnitts mit steigender Vibrationsquantenzahl zu beschreiben. Da die Stoßwahrscheinlichkeit eines Gasteilchens mit der Oberfläche nicht vom Stoßquerschnitt des Gasteilchens abhängt, ist die Berücksichtigung dieses Parameters zur Bestimmung der Oberflächenreaktionen nicht sinnvoll. Der zweite Parameter begrenzt den Maximalbetrag der Vibrationsenergie, der zur Dissoziation eines Moleküls genutzt werden kann, auf $\alpha_{ch,D} D_0$. Von Knab [73] wurde dieser Ansatz auf Austauschreaktionen und assoziative Ionisationsreaktionen erweitert. Kanne [71] berücksichtigte darüber hinaus rotatorische Freiheitsgrade. Im Unterschied zu den Gasphasenmodellen von Knab [73] und Kanne [71] stehen zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten an der Oberfläche keine Messungen der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten im Gleichgewicht zur Verfügung. Dadurch ist es nicht ausreichend einen Nichtgleichgewichtskoeffizienten zu bestimmen, so dass eine Reaktionsgeschwindigkeit vollständig modelliert werden muss. Überträgt man den

Ansatz von Kanne auf die Stoßtheorie für Oberflächenreaktionen, so reduziert sich die zur Reaktion notwendige Normalgeschwindigkeit aus Gl. (4.3) auf

$$c_{n,min,A} = \sqrt{\frac{2}{M} \max \{(1 - \alpha_{ch,A})A(J), A(J) - N_A \varepsilon_{vib}(v)\}} \quad (4.30)$$

für eine Reaktion mit der Aktivierungsenergie A_0 im Grundzustand bzw.

$$A(J) = A_0 - N_A \delta_A \varepsilon_{rot}(J) \quad (4.31)$$

im Rotationsenergieniveau J . Die Bestimmungsgleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit aus Gl. (4.5) erweitert sich dadurch zu

$$\dot{\omega}_{W,vJ} = \frac{P_{Ster}}{N_A} \int_{J=0}^{J_{D,max}} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} f_{vJ} \int_{c_n \geq c_{n,min,A}} c_n f^{[0]} d\vec{c} dJ. \quad (4.32)$$

Nach einer Reihe von Umformungen erhält man schließlich

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{W,vJ} = & \frac{P_{Ster}}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) N_A} \frac{n^{(-)} \bar{c}}{4} e^{-\frac{A_0}{\Re T_{tr}}} \\ & \cdot \left(\int_{J=0}^{J_{D,max}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{k} \left(\frac{1}{T_{rot}} - \frac{\delta_A}{T_{tr}} \right)} \sum_{v=0}^{v_{A,max}(J)} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{k} \left(\frac{1}{T_{vib}} - \frac{1}{T_{tr}} \right)} dJ \right. \\ & + \left[\int_{J=0}^{J_{D,max}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{k} \left(\frac{1}{T_{rot}} - \frac{(1 - \alpha_{ch,A})\delta_A}{T_{tr}} \right)} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{k T_{vib}}} dJ \right. \\ & - \left. \int_{J=0}^{J_{D,max}} (2J+1) e^{-\frac{\varepsilon_{rot}(J)}{k} \left(\frac{1}{T_{rot}} - \frac{(1 - \alpha_{ch,A})\delta_A}{T_{tr}} \right)} \sum_{v=0}^{v_{A,max}(J)} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{k T_{vib}}} dJ \right] \\ & \cdot \left. e^{\frac{\alpha_{ch,A} A(J)}{\Re T_{tr}}} \right). \end{aligned} \quad (4.33)$$

Die dabei auftretenden Differenzen der invertierten Temperaturen können als inverse Pseudotemperaturen aufgefasst werden, die analog zu Daif [23], Knab [73] und Kanne [71] gemäß

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{Q,A}} &= \frac{1}{T_{rot}} - \frac{\delta_A}{T_{vib}}, \\ \frac{1}{\hat{T}} &= \frac{1}{T_{rot}} - \frac{\delta}{T_{tr}}, \\ \frac{1}{T^*} &= \frac{1}{T_{vib}} - \frac{1}{T_{tr}} \quad \text{und} \\ \frac{1}{\bar{T}} &= \frac{1}{T_{rot}} - \frac{(1 - \alpha_{ch}) \delta}{T_{tr}} \end{aligned} \quad (4.34)$$

definiert werden, wobei im Fall abweichender Definitionen die Nomenklatur von Daiß favorisiert wurde. Durch Einsetzen der Pseudotemperaturen aus Gln. (4.34) kann Gl. (4.33) zu

$$\dot{\omega}_{W,vJ} = \frac{P_{Ster}}{N_A} \frac{n^{(-)} \bar{c}}{4} e^{-\frac{A_0}{\Re T_{tr}}} \frac{Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A} A_0} (T^*, \hat{T}) + e^{\frac{\alpha_{ch,A} A_0}{\Re T_{tr}}} \left[Z_{vJ}^{D_0} (T_{vib}, \bar{T}) - Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A} A_0} (T_{vib}, \bar{T}) \right]}{Z_{vJ}^{D_0} (T_{vib}, T_{rot})} \quad (4.35)$$

umgeformt werden, wenn

$$\delta_A = \delta_D \frac{\alpha_{ch,A} A_0}{D_0} \quad (4.36)$$

gesetzt wird, vgl. Gl. (4.25). Der Vergleich mit Gl. (4.12) zeigt, dass der Beitrag interner Freiheitsgrade auf die Reaktionsgeschwindigkeit in Gl. (4.35) durch den Term

$$\Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A} A_0} (T_{tr}, T_{vib}, T_{rot}) = \frac{Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A} A_0} (T^*, \hat{T}) + e^{\frac{\alpha_{ch,A} A_0}{\Re T_{tr}}} \left[Z_{vJ}^{D_0} (T_{vib}, \bar{T}) - Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A} A_0} (T_{vib}, \bar{T}) \right]}{Z_{vJ}^{D_0} (T_{vib}, T_{rot})} \quad (4.37)$$

zum Ausdruck gebracht wird. Im Gegensatz zum Oberflächenmodell von Daiß [23] kann durch die Anwendung der selben Verteilungsfunktionen und Ansätze wie im erweiterten CVCV-Modell von Kanne [71] gewährleistet werden, dass chemisches Gleichgewicht im Gas und an der Oberfläche identisch berechnet werden, wenn die Temperaturabhängigkeit der Reaktionen an der Oberfläche mit der im Gas übereinstimmt. Wichtiger ist jedoch, dass an der Oberfläche ebenso wie im Gas keine effektiven chemischen Umsätze im thermochemischen Gleichgewicht auftreten.

Aufgrund der Kopplung zwischen den internen Freiheitsgraden und der Reaktionsgeschwindigkeit weichen neben der Translationsenergie auch die mittlere interne Energie reagierender Teilchen vom Zustand der auf die Oberfläche treffenden Teilchen ab. Um den mittleren energetischen Zustand der reagierenden Teilchen zu bestimmen, müssen wie bei der Herleitung der Gl. (4.13) die Partialenergien der reagierenden Teilchen summiert und durch die Zahl reagierender Teilchen dividiert werden. Es folgt

$$G_{int,vJ}^{A_0} = \frac{P_{Ster}}{\dot{\omega}_{W,vJ}} \int_{J=0}^{J_{D,max}} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} \varepsilon_{int} f_{vJ} \int_{c_n \geq c_{n,min,A}} c_n f^{[0]} d\vec{c} dJ \quad (4.38)$$

für die mittleren molaren Rotations- und Vibrationsenergien reagierender Gasteilchen sowie

$$G_{tr,vJ}^{A_0} = \frac{P_{Ster}}{\dot{\omega}_{W,vJ}} \int_{J=0}^{J_{D,max}} \sum_{v=0}^{v_{D,max}(J)} f_{vJ} \int_{c_n \geq c_{n,min,A}} \frac{m}{2} c^2 c_n f^{[0]} d\vec{c} dJ \quad (4.39)$$

für die mittlere molare Translationsenergie. Die Berechnung der mittleren molaren Energien erfolgt entsprechend der Bestimmung der Reaktionsraten durch das Aufspalten der Vibrationssummen. In

Verbindung mit den zuvor definierten Funktionen kann die mittlere molare Energie der internen Freiheitsgrade in der Form

$$\begin{aligned}
 G_{int,vJ}^{A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot}) &= \frac{Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T}) L_{int,vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T})}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot})} \\
 &+ \frac{e^{\frac{\alpha_{ch,A}A_0}{\Re T_{tr}}} \left(Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, \bar{T}) L_{int,vJ}^{D_0}(T_{vib}, \bar{T}) - Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{vib}, \bar{T}) L_{int,vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{vib}, \bar{T}) \right)}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot})}
 \end{aligned} \quad (4.40)$$

angegeben werden. Auf die gleiche Weise ergibt sich die mittlere molare Translationsenergie reagierender Moleküle

$$\begin{aligned}
 G_{tr,vJ}^{A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot}) &= 2 \Re T_{tr} + A_0 \\
 &- \frac{\delta_A Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T}) L_{rot,vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T}) + Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T}) L_{vib,vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T^*, \hat{T})}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot})} \\
 &- \frac{\alpha_{ch,A}A_0 \left(Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, \bar{T}) - Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{vib}, \bar{T}) \right) e^{\frac{\alpha_{ch,A}A_0}{\Re T_{tr}}}}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot})} \\
 &- \frac{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, \bar{T}) L_{rot,vJ}^{D_0}(T_{vib}, \bar{T}) - Z_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{vib}, \bar{T}) L_{rot,vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{vib}, \bar{T})}{Z_{vJ}^{D_0}(T_{vib}, T_{rot}) \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,A}A_0}(T_{tr}, T_{vib}, T_{rot})} \\
 &\quad \cdot \delta_A (1 - \alpha_{ch,A}) e^{\frac{\alpha_{ch,A}A_0}{\Re T_{tr}}}
 \end{aligned} \quad (4.41)$$

nach einigen weiteren elementaren Umformungen. Es ist anzumerken, dass die für die gekoppelte Rotations-Vibrations-Verteilungsfunktion (4.23) hergeleiteten Funktionen eine Unstetigkeitsstelle aufweisen, wenn die inversen Pseudotemperaturen gegen Null gehen. Zur Behebung des Problems werden die inversen Pseudotemperaturen in einer Epsilonumgebung um den Nullpunkt beschränkt. Anschließend wird der Funktionswert g_{vJ} durch einen Fourier-Ansatz

$$g_{vJ}(T^{-1}) = g_{vJ}(\epsilon \operatorname{sgn}(T^{-1})) + \operatorname{sgn}(T^{-1}) (\epsilon - T^{-1}) \frac{\partial g_{vJ}(\epsilon)}{\partial (T^{-1})} \quad \text{mit } \epsilon = 10^{-10} \quad (4.42)$$

korrigiert, wobei nur das erste Reihenglied berücksichtigt wird, da die erste Ableitung zur impliziten Einkopplung der Oberflächenterme in das URANUS-Verfahren ohnehin berechnet werden muss.

An diesen Ausführungen ist zu erkennen, dass ein auf elementaren Reaktionen basierendes Reaktionsmodell eine große Zahl von Anpassungsparametern erfordert. Daher wird in Kapitel 4.2.1 zunächst ein vereinfachtes, empirisches Katalysemodell vorgestellt, das in kurzer Zeit an experimentelle Ergebnisse für beliebige Oberflächenmaterialien angepasst werden kann. Im Zuge der Herleitung des vollständigen Reaktionsmodells für SiC basierte Hitzeschildoberflächen werden ab Kapitel 4.2.2 beginnend mit katalytischen Oberflächenreaktionen sukzessive die verschiedenen Oberflächenprozesse erläutert, wobei auf die in diesem Unterkapitel dargestellte Modellierung Bezug genommen wird.

4.2 Katalytische Oberflächenreaktionen

In die Kategorie katalytischer Reaktionen fallen alle Prozesse, die zu einer Umkehrung der Dissoziations- und Ionisationsreaktionen in der Gasphase führen, d.h. für die in dieser Arbeit betrachteten Fälle zur Bildung von N_2 , O_2 und NO , ohne dass eine irreversible Veränderung der Hitzeschildoberfläche eintritt. Katalytische Prozesse unterteilen sich üblicherweise in sukzessive ablaufende Elementarreaktionen, die ab Kapitel 4.2.2 vorgestellt werden.

Als direkte numerische Methoden aus der Quantenchemie zur Untersuchung von Reaktionen und Teilchenwechselwirkungen sind beispielsweise die DFT („Density Functional Theory“) [109] oder die Molekulardynamik (MD) [15] zu nennen. Diesen Methoden ist gemeinsam, dass die Wechselwirkungen aller Atome im Simulationsgebiet berücksichtigt werden. Dadurch schränkt die benötigte Rechenzeit diese Methoden auf die Simulation einiger weniger bis zu mehreren tausend Atomen ein. Aktuell werden DFT und MD verstärkt eingesetzt, um Reaktionsenthalpien und mögliche Teilchenanordnungen zu untersuchen. Zur Berechnung der thermischen Belastung des Hitzeschutzmaterials sind Erkenntnisse aus diesen Methoden neben experimentellen Daten die Hauptquelle zur Bestimmung der Parameter semiempirischer Ansätze. In der aktuellen Anwendung ist darunter zu verstehen, dass einfache chemische bzw. physikalische Ansätze zur Beschreibung der elementaren Oberflächenprozesse gemacht werden, deren Modellparameter durch Vergleich mit den genannten Quellen festgelegt werden. Zur Beschreibung katalytischer Prozesse an SiC-Oberflächen ist zu beachten, dass sich durch Redoxreaktionen eine SiO_2 -Schicht auf dem Hitzeschutzmaterial ausbilden kann. Daher ist es notwendig, katalytische Reaktionen sowohl auf SiO_2 als auch auf SiC zu berücksichtigen. Auf beiden Oberflächen sind im Prinzip die gleichen Reaktionen möglich, allerdings unterscheiden sich die Reaktionsgeschwindigkeiten erheblich. Nach der Vorstellung eines rein phänomenologischen Katalysemodells werden in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 die elementaren Reaktionsschritte und einige prinzipielle Abhängigkeiten erläutert, da diese für beide Oberflächen gleichermaßen gelten. Anschließend wird in Kapitel 4.2.4 die Festlegung der Modellparameter durch Vergleich mit experimentellen Daten oder basierend auf direkten numerischen Methoden beschrieben, wobei jeweils der Vergleich mit spezialisierten Modellen und Messungen angestellt wird.

Ergebnis experimenteller Untersuchungen der Katalyse auf Oberflächenmaterialien sind die sogenannten Rekombinationskoeffizienten

$$\gamma_i = \frac{N_{n,ch,i}^{(-)}}{N_{n,i}^{(-)}}, \quad 0 \leq \gamma_i \leq 1, \quad (4.43)$$

bei denen die Zahl der pro Zeiteinheit auf der Oberfläche reagierender Teilchen zur Zahl der pro Zeiteinheit auftreffenden ins Verhältnis gesetzt wird [4, 17, 25, 72, 105, 117, 121, 133].

4.2.1 Rekombinationskoeffizientenmodell

Eine empirische Methode zur Berücksichtigung katalytischer Oberflächenprozesse ist die direkte Invertierung der gemessenen Rekombinationskoeffizienten

$$\dot{\omega}_W = \frac{N_{n,ch,i}^{(-)}}{\nu_i'} = \gamma_i \frac{N_{n,i}^{(-)}}{\nu_i'} \quad (4.44)$$

zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei werden alle an der Oberfläche ablaufenden Einzelreaktionen einer abreagierenden Spezies zu einem globalen Rekombinationskoeffizienten zusammengefasst. Gath [44] verwendete zur temperaturabhängigen Bestimmung der Rekombinationskoeffizienten einen exponentiellen Polynomansatz vierten Grades in Abhängigkeit der Inversen der Oberflächentemperatur. Die Koeffizienten wurden mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an die experimentellen Daten von Stewart [121] angepasst. Der Datensatz von Stewart ist besonders geeignet für diese Anwendung, da die Rekombinationskoeffizienten in einem großen Temperaturbereich ($300 \text{ K} \leq T_W \leq 1850 \text{ K}$) bestimmt wurden. Im Lauf der Arbeiten zum TETRA-Forschungsprogramm (Technologien für zukünftige Raumtransportsysteme) zeigte sich, dass der Ansatz zur Darstellung des Niedertemperaturverhaltens, d.h. $T_W < 1000 \text{ K}$ ($1/T_W > 0,001 \text{ K}^{-1}$), nicht geeignet ist [40, 41]. Daher wurde die Berechnung auf ein exponentielles Polynom fünften Grades in der Temperatur

$$\gamma_i = P_{\gamma,i,7} e^{(P_{\gamma,i,1} + P_{\gamma,i,2} T_W + P_{\gamma,i,3} T_W^2 + P_{\gamma,i,4} T_W^3 + P_{\gamma,i,5} T_W^4 + P_{\gamma,i,6} T_W^5)} \quad (4.45)$$

umgestellt. Die Koeffizienten $P_{\gamma,i,1} - P_{\gamma,i,7}$, die in Anhang B angegeben sind, wurden für SiO_2 und SiC anhand der experimentellen Ergebnisse von Stewart [121] ermittelt, die für Kupfer wurden entsprechend Fasoulas [29] gesetzt. Die Rekombinationskoeffizienten für SiO_2 und SiC sind in den Abbildungen 4.1 und 4.2 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Rekombinationskoeffizienten im

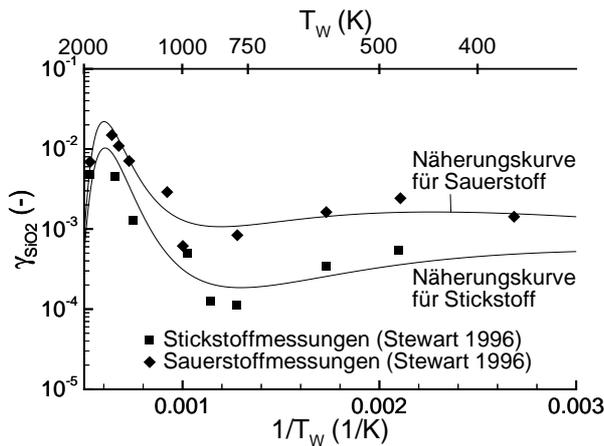


Abbildung 4.1: Kurvennäherung gemäß Gl. (4.45) für die Stickstoff- und Sauerstoff-Rekombinationskoeffizienten auf SiO_2 im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

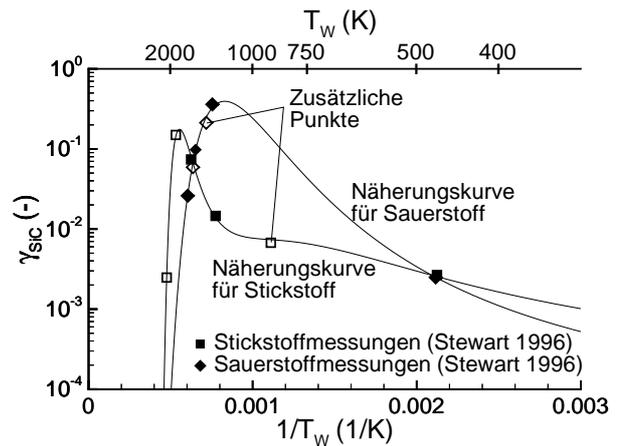


Abbildung 4.2: Kurvennäherung gemäß Gl. (4.45) für die Stickstoff- und Sauerstoff-Rekombinationskoeffizienten auf SiC im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

gesamten betrachteten Temperaturbereich gut reproduziert werden. Im Fall von Siliziumkarbid müssen allerdings zusätzliche Punkte für die Kurvenanpassung vorgegeben werden. Die Hochtemperaturmessungen weisen kein Maximum auf, so dass das Polynom mit steigender Temperatur ohne die zusätzlich eingefügte Stützstelle bei $1/T_W = 0,00048 \text{ K}^{-1}$ gegen unendlich gehen würde. Bei Temperaturen zwischen 500 K ($1/T_W = 0,002 \text{ K}^{-1}$) und 1000 K ($1/T_W = 0,001 \text{ K}^{-1}$) bildete sich ohne den zusätzlichen Punkt bei $1/T_W = 0,011 \text{ K}^{-1}$ ein ausgeprägtes Minimum, so dass der Rekombinationskoeffizient sehr klein wurde und unterhalb 300 K ($1/T_W = 0,003 \text{ K}^{-1}$) ebenfalls gegen unendlich strebte.

Der Parameter $P_{\gamma,i,7}$, der für die Bestimmung der Rekombinationskoeffizienten nicht notwendig ist,

wird verwendet, damit temperaturunabhängige Rekombinationskoeffizienten wie für Cu ohne Umrechnung eingesetzt werden können. Die aus Gl. (4.45) bestimmten Rekombinationskoeffizienten hängen nur von der Oberflächentemperatur ab. Dadurch ist die Reaktionswahrscheinlichkeit für alle auftreffenden Gasteilchen der Spezies i in dieser Modellvorstellung gleich, unabhängig von ihrer aktuellen Energie. Folglich entspricht der mittlere molare Zustand reagierender Teilchen

$$G_{tr,va,i} = \frac{F_{n,tr,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} M_i \quad G_{rot,va,i} = \frac{F_{n,rot,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} M_i \quad G_{vib,va,i} = \frac{F_{n,vib,i}^{(-)}}{F_{n,m,i}^{(-)}} M_i \quad (4.46)$$

dem der auftreffenden Teilchen. Problematischer ist die Argumentation für die Energie, mit der die Teilchen an der Oberfläche gebildet werden. Es ist bekannt, dass insbesondere der Anregungszustand interner Energien von entstehenden Moleküle weit vom Gleichgewichtszustand abweicht [15, 84]. Dies wird üblicherweise mit dem chemischen Akkommodationskoeffizienten

$$\beta_r = \frac{\sum_{i=1}^{z_s} \nu'_{i,r} G_{va,i} - \sum_{j=1}^{z_s} \nu''_{j,r} G_{app,j}}{\sum_{k=1}^{z_s} \nu'_{k,r} G_{va,k} - \sum_{l=1}^{z_s} \nu''_{l,r} G_l^0(T_W, T_W, T_W)} \quad (4.47)$$

zum Ausdruck gebracht. Das empirische Modell kann dazu keine Aussage liefern. Von Vorteil ist in diesem Fall die Methode zur Bestimmung der Rekombinationskoeffizienten bei Oberflächentemperaturen oberhalb ca. 1200 K. Bei diesen Temperaturen werden die Wärmeströme auf Oberflächen bekannter Katalyzität mit denen auf ein unbekanntes Oberflächenmaterial verglichen [105, 121]. Unter der Annahme vollständiger Akkommodation wird aus diesem Vergleich der Rekombinationskoeffizient des unbekanntes Materials ermittelt. Im Rekombinationskoeffizientenmodell wird diese Annahme verwendet, um den mittleren energetischen Zustand entstehender Teilchen

$$G_{tr,app,i} = 2 \Re T_W \quad G_{rot,app,i} = L_{rot,i}^{D_0}(T_W, T_W) \quad G_{vib,app,i} = L_{vib,i}^{D_0}(T_W, T_W) \quad (4.48)$$

in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur zu bestimmen. Bei Oberflächenzuständen, die denen im Experiment ähnlich sind, ergeben sich dadurch in Simulation und Experiment übereinstimmende Wärmeströme.

Der Hauptvorteil dieses Modells liegt im einfachen Aufbau und der daraus resultierenden Flexibilität in Bezug auf die Anpassung an andere Oberflächenmaterialien. Im Hinblick auf unbekanntes Wiedereintrittsströmungen ist es jedoch aufgrund einiger Defizite abzulehnen. Ein Nachteil besteht darin, dass das Modell lediglich im experimentell untersuchten Temperaturbereich eingesetzt werden sollte, da die Extrapolation der Rekombinationskoeffizienten rein spekulativ ist. In den meisten der simulierten Wiedereintrittsströmungen (siehe Kapitel 5) übersteigt die maximale Oberflächentemperatur den maximal im Experiment untersuchten Wert von 1850 K. Daraus folgt eine große Unsicherheit bezüglich der ermittelten Maximallasten. Ein weiteres Problem ergibt sich dadurch, dass die Rekombinationskoeffizienten unabhängig von den Teilchenkonzentrationen im Gas sind. Dadurch fehlt ein Mechanismus, der die effektiven Reaktionsgeschwindigkeiten im chemischen Gleichgewicht zu Null werden lässt. Der Partialdruck der Spezies variiert abhängig von Flughöhe und -geschwindigkeit um mehrere Größenordnungen. Obwohl die Druckabhängigkeit der Rekombinationskoeffizienten schwach ist, können sich bereits bei einer Änderung des Partialdrucks um eine Größenordnung Unterschiede des berechneten Wärmestroms um $\pm 25\%$ ergeben. Die Daten von Stewart wurden für

die Zustände entlang der Wiedereintrittsflugbahn des US-amerikanischen Space-Shuttle-Orbiters bestimmt. Dadurch ist das empirische Katalysemodell lediglich für die Simulation der Wärmeströme auf Fahrzeuge mit ähnlichen Wiedereintrittsflugbahnen geeignet. Vorzugsweise sollten katalytische Phänomene auf der Oberfläche von Wiedereintrittsfahrzeugen aber mit einem physikalisch basierten Modell untersucht werden, wie es in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt wird.

4.2.2 Detailliertes Katalysemodell

Die katalytische Rekombination beim Wiedereintritt besteht aus mehreren simultan ablaufenden Einzelprozessen. Dabei werden in einem ersten Schritt Atome an der Oberfläche adsorbiert, d.h. angelagert. In einem zweiten Schritt rekombinieren die adsorbierten Atome entweder mit einem Atom aus

Nr.	Reaktionsgleichung	Nr.	Reaktionsgleichung
1	$O + Z \rightleftharpoons ZO$	2	$N + Z \rightleftharpoons ZN$
3	$O + ZO \rightleftharpoons O_2 + Z$	4	$O + ZN \rightleftharpoons NO + Z$
5	$N + ZO \rightleftharpoons NO + Z$	6	$N + ZN \rightleftharpoons N_2 + Z$
7	$ZO_{Diff} + ZO \rightleftharpoons O_2 + 2Z$	8	$ZO_{Diff} + ZN \rightleftharpoons NO + 2Z$
9	$ZN_{Diff} + ZO \rightleftharpoons NO + 2Z$	10	$ZN_{Diff} + ZN \rightleftharpoons N_2 + 2Z$
11	$O_2 \rightleftharpoons O + O$	12	$N_2 \rightleftharpoons N + N$
13	$NO \rightleftharpoons N + O$		

Tabelle 4.1: *Heterogene Reaktionen der detaillierten Katalysemodelle. Z bezeichnet ein aktives Zentrum, an dem ein Atom angelagert werden kann. Der Index Diff kennzeichnet ein mobiles Adsorbatatom, das auf der Oberfläche beweglich ist. Nähere Erläuterungen finden sich im Text bei der Modellierung der Einzelprozesse.*

dem Gas oder mit einem weiteren angelagerten Atom zu einem Molekül. Diese beiden unterschiedlichen Rekombinationsmechanismen werden als Eley-Rideal- bzw. als Langmuir-Hinshelwood-Mechanismen bezeichnet. Es ist allerdings auch möglich, dass die Oberfläche lediglich als Stoßpartner agiert, so dass ein bereits gebildetes Molekül durch Abgabe eines Teils der Reaktionsenthalpie an der Oberfläche deaktiviert und damit stabilisiert wird. Für die Beschreibung der katalytischen Prozesse der Luftkomponenten an Hitzeschildoberflächen werden daher die in Tabelle 4.1 dargestellten Elementarreaktionen berücksichtigt. Der Buchstabe Z steht dabei für einen Oberflächenbereich, in dem ein Atom angelagert werden kann. Die Reaktionen ionisierter Teilchen werden vernachlässigt, da der Anteil der Ionen vor strahlungsgekühlten Hitzeschilden üblicherweise sehr klein ist, da diese nur zum Schutz von Fahrzeugen eingesetzt werden, die aus einem niedrigen Erdorbit zurückkehren.

Gleichartige Reaktionen werden im Oberflächenreaktionsmodell zu Reaktionstypen zusammengefasst. Diese Reaktionstypen wurden durchnummeriert, um eine möglichst variable Spezifikation der Oberflächenmodelle über eine einzige Eingabedatei zu ermöglichen und um zukünftige Erweiterungsmöglichkeiten zu offerieren. Die katalytischen Oberflächenreaktionstypen sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Neben der Bezeichnung des Reaktionstyps enthält die Tabelle eine beispielhafte Reaktionsgleichung. Darüber hinaus sind die als Vorwärtsreaktion modellierten Reaktionstypen in Spalte „VR“ gekennzeichnet. Die Spalte „UR“ enthält die Nummer der jeweiligen Umkehrreaktion.

Nr.	Bezeichnung	Formel	VR	UR
1	Dissoziation	$AB \rightarrow A + B$	×	2
2	Rekombination	$A + B \rightarrow AB$		1
3	Adsorption (Chemisorption)	$A + Z \rightarrow ZA$	×	4
4	Thermische Desorption	$ZA \rightarrow A + Z$		3
5	Eley-Rideal-Mechanismus	$A + ZB \rightarrow AB + Z$	×	6
6	Dissoziative Adsorption	$AB + Z \rightarrow ZA + B$		5
7	Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus	$ZA_{Diff} + ZB \rightarrow AB + 2Z$	×	8
8	Dissoziative Adsorption zweier Atome	$AB + 2Z \rightarrow ZA_{Diff} + ZB$		7

Tabelle 4.2: Reaktionstypen des detaillierten Katalysemodells. Die Reaktionen, die als Vorwärtsreaktionen modelliert wurden, sind in der Spalte „VR“ markiert, in der Spalte „UR“ ist der jeweilige Umkehrreaktionstyp angegeben.

4.2.2.1 Dissoziation und Rekombination

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten und der in chemischen Reaktionen umgesetzten Teilchendichten ist es sinnvoll, gekoppelte Reaktionsprozesse gemeinsam zu untersuchen, wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde. Der erste gekoppelte Reaktionsmechanismus besteht aus den Reaktionstypen Dissoziation (*D*) und Rekombination (*Rek*). Zunächst wird mit der erweiterten Stoßtheorie aus Kapitel 4.1 die Reaktionsgeschwindigkeit der Dissoziation ermittelt. Allgemein muss zur Dissoziation eines Moleküls die Dissoziationsenergie plus einer zusätzlichen Aktivierungsenergie, für die $A_{0,D,AB} = A_{0,Rek,AB}$ gilt, aufgebracht werden. Die Summe aus Dissoziations- und Aktivierungsenergie kann im Stoßmodell durch eine effektive Aktivierungsenergie zum Ausdruck gebracht werden. Aufgrund der berücksichtigten internen Freiheitsgrade eines Moleküls kann diese Energie

$$\frac{A_{0,D,eff,AB}}{N_A} \equiv E_{0,D,AB} = \frac{D_{0,AB} + A_{0,D,AB}}{N_A} \quad (4.49)$$

$$= E_{n,tr,AB} + E_{rot,AB} + E_{vib,AB} + E_W$$

aus translatorischen, vibratorischen, rotatorischen Anteilen des Moleküls sowie aus Beiträgen des Oberflächenmaterials bestehen, wobei letztere im Fall der Dissoziationsreaktion aber nicht berücksichtigt werden ($E_W = 0$). Für die Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich

$$\dot{\omega}_{W,D,AB} = P_{Ster,D,AB} N_{n,AB}^{(-)} \Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,D} A_{0,D,eff,AB}} \left(T_{tr,AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) e^{-\frac{A_{0,D,eff,AB}}{\Re T_{tr,AB}^{(-)}}} \quad (4.50)$$

aus Gl. (4.35) unter Berücksichtigung von Gl. (4.37). Die Rekombinationsrate wird mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante der Dissoziation

$$K_{D,AB} = \frac{k_{D,AB}}{k_{Rek,AB}} = \left(\frac{c_A c_B}{c_{AB}} \right)_{GG} \quad (4.51)$$

aus dem Massenwirkungsgesetz bestimmt. Dazu wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Dissoziation aus $\dot{\omega}_{W,D,AB} = k_{D,AB} c_{AB}$ ermittelt, wobei als Referenztemperatur die Oberflächentem-

peratur eingesetzt wird. Aus $k_{\text{Rek},\text{AB}} = k_{\text{D},\text{AB}} K_{\text{D},\text{AB}}^{-1}$ erhält man

$$k_{\text{Rek},\text{AB},\text{TGG}} = \frac{P_{\text{Ster},\text{D},\text{AB}}}{4 K_{\text{D},\text{AB}}} \sqrt{\frac{8 k T_W}{\pi m_{\text{AB}}}} \Lambda_{\nu J}^{\alpha_{\text{ch},\text{D}} A_{0,\text{D},\text{eff},\text{AB}}} (T_W, T_W, T_W) e^{-\frac{A_{0,\text{D},\text{eff},\text{AB}}}{\mathfrak{R} T_W}}, \quad (4.52)$$

die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im thermischen Gleichgewicht. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit im thermischen Nichtgleichgewicht wird die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit der Stoßtheorie im thermischen Nichtgleichgewicht bestimmt und durch den entsprechenden Funktionswert der Oberflächentemperatur dividiert. Es folgt der thermische Nichtgleichgewichtsfaktor

$$\Lambda_{\text{Rek},\text{AB}}^{A_{0,\text{Rek},\text{AB}}} (T_{\text{AB}}, T_W) = \sqrt{\frac{T_{\text{AB}}}{T_W}} e^{-\frac{A_{0,\text{Rek},\text{AB}}}{\mathfrak{R}} \left(\frac{1}{T_{\text{AB}}} - \frac{1}{T_W} \right)} \quad (4.53)$$

mit

$$T_{\text{AB}} = \frac{m_{\text{A}} T_{\text{B}}^{(-)} + m_{\text{B}} T_{\text{A}}^{(-)}}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}}}. \quad (4.54)$$

Durch Multiplikation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante im thermischen Gleichgewicht mit dem thermischen Nichtgleichgewichtsfaktor und den Konzentrationen der Spezies A und B folgt mit

$$\dot{\omega}_{\text{W},\text{Rek},\text{AB}} = k_{\text{Rek},\text{AB},\text{TGG}} \Lambda_{\text{Rek},\text{AB}}^{A_{0,\text{Rek},\text{AB}}} (T_{\text{AB}}, T_W) \frac{n_{\text{A}}^{(-)} n_{\text{B}}^{(-)}}{N_{\text{A}}^2} \quad (4.55)$$

die Reaktionsgeschwindigkeit der Rekombination im thermischen Nichtgleichgewicht. Insgesamt liefert die direkte Rekombination von Atomen, wobei die Oberfläche lediglich als Stoßpartner dient, nur einen sehr geringen Beitrag zur Rekombinationswahrscheinlichkeit. Bei typischen Wiedereintrittsgrenzschichten rekombiniert etwa jedes 10^7 Atom aufgrund dieses Reaktionsmechanismus.

4.2.2.2 Adsorption und Desorption

Werden die Atome zwischenzeitlich an der Oberfläche angelagert, so steigt die Reaktionswahrscheinlichkeit beträchtlich an. Einerseits nimmt die Stoßhäufigkeit zu und andererseits wird ein Teil der Bildungsenthalpie der Atome durch den Anlagerungsprozess an die Oberfläche abgegeben, da die Adsorption ein exothermer Prozess ist. Dadurch liegt die Enthalpiedifferenz der Oberflächenrekombinationsmechanismen, die in den Kapiteln 4.2.2.3 und 4.2.2.4 beschrieben werden, unterhalb der Dissoziationsenergie, so dass entstehende Moleküle bereits deaktiviert sind. Daher ist die Ermittlung der Adsorptions- und der Desorptionsgeschwindigkeiten ein zentraler Punkt der Katalysemodellierung. Problematisch ist die Bestimmung der Reaktionskonstanten, die in Kapitel 4.2.4 diskutiert wird, da für die betrachteten Oberflächen Messungen weder der Gleichgewichtskonstanten noch der Desorptionsenergien bei wiedereintrittstypischen Oberflächentemperaturen zur Verfügung stehen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Adsorption und der Desorption werden daher mittels reaktionskinetischer Modelle ermittelt.

In der Literatur findet sich eine Reihe von Modellen zur Beschreibung der Adsorption an Oberflächen, die sich in Komplexität und Modellierungsaufwand erheblich unterscheiden. Ein ausführlicher

Überblick zur Adsorption findet sich z.B. bei Laidler [76, Kap. 6] oder bei Somorjai [120]. Es ist zunächst zu klären, welche Modellierungsannahmen zur Beschreibung der Adsorption an Hitzeschutzmaterialien getroffen werden können. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Adsorptionstypen, deren Desorptionsenergien sich um etwa einen Faktor 10 unterscheiden. Bei der *Physisorption* werden Gasteilchen durch Van-der-Waals-Kräfte in Höhe von ca. $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ an der Oberfläche angelagert. Bei der *Chemisorption* bilden sich chemische Bindungen zwischen zumindest einem Oberflächenatom und einem angelagerten Gasteilchen, wobei die Desorptionsenergie im Bereich von $200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und höher liegt. In allen klassischen Adsorptionsmodellen wird davon ausgegangen, dass nur eine einzige Lage chemisorbierter Teilchen möglich ist. Dadurch ist die Chemisorption auf Oberflächenatome beschränkt, die freie Valenzelektronen aufweisen, so dass nicht beliebig viele Gasteilchen chemisch an die Oberfläche gebunden werden können. Die Stellen, an denen eine Chemisorption möglich ist, werden als *aktive Zentren* bezeichnet und häufen sich an Bruchkanten und an Kristallgrenzen. Prinzipiell sind freie Valenzelektronen darauf zurückzuführen, dass ein Festkörper Bindungen in alle Raumrichtungen aufweist, die an der Oberfläche zu Tage treten. Grundsätzlich führt eine Oberfläche zu einer Störung der Kristallstruktur in Oberflächennähe. Die Organisation der oberflächennahen Atome in anderen Kristallgittern kann jedoch eine Verminderung der freien Valenzelektronen im Vergleich zu Bruchkanten bewirken, so dass die Flächendichte aktiver Zentren meist kleiner als jene der Oberflächenatome ist. Eine erhöhte Adsorptionsmöglichkeit besteht bei porösen oder rauen Materialien, da sich daraus eine Vergrößerung der Oberfläche ergibt. Diesen Zusammenhang macht man sich in der Verfahrenstechnik zunutze, um die Effektivität von Katalysatoren zu erhöhen. Damit ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen den Adsorptionsmöglichkeiten und dem Herstellungsprozess des katalytischen Materials.

Der Haupteffekt der Katalyse an Hitzeschildoberflächen ist die Rekombination von Atomen zu Molekülen. Durch die dabei freigesetzte Dissoziationsenergie kann sich die Oberflächentemperatur strahlungsgekühlter Hitzeschutzsysteme um mehrere hundert Kelvin erhöhen, so dass eine niedrige Oberflächenkatalyzität angestrebt wird. Damit sind Materialien mit großer Porosität bzw. Rauigkeit sowie mit Bruchkanten o.ä. im Hinblick auf die erhöhte Katalyzität weniger geeignet. Es wird daher vereinfachend von einer homogenen Oberfläche mit statistisch verteilten aktiven Zentren ausgegangen, deren Flächendichte mit \tilde{n}_0 gekennzeichnet wird. Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt ist der thermische Einsatzbereich wiederverwendbarer Hitzeschildmaterialien. Bei einer Oberflächentemperatur von 1000 K können nach Gl. (4.1) weniger als $57 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ abgestrahlt werden. Da der Oberflächenwärmefluss beim Wiedereintritt typischerweise im Bereich von $\frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$ liegt, sind Abweichungen bei Temperaturen unter 1000 K akzeptabel. Bei höherer Temperatur kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der geringen Bindungsenergien keine Teilchen an der Oberfläche physisorbiert werden können. In den weiteren Betrachtungen wird daher die Physisorption vernachlässigt und lediglich die Chemisorption untersucht. Wie bereits erwähnt, setzt die Chemisorption freie Valenzelektronen voraus. Dies gilt nicht nur für die Oberfläche, sondern auch für die adsorbierten Teilchen, so dass von den betrachteten Spezies lediglich die Bindung von Atomen an die Oberfläche berücksichtigt wird. Über die rein anwendungsbedingten Einschränkungen hinaus wird davon ausgegangen, dass es nur einen Typ aktiver Zentren gibt, wobei ein aktives Zentrum in den Reaktionsgleichungen durch den Buchstaben Z gekennzeichnet wird, und dass ein belegtes aktives Zentrum keinen Einfluss auf die Adsorption auf einem benachbarten Oberflächenplatz hat. Mit diesen beiden Einschränkungen entspricht das Modell dem Ansatz, der laut Brdička [12] von Langmuir im Jahr 1916 vorgestellt wurde und der

zur Beschreibung der Oberflächenadsorption bei Hitzeschutzmaterialien üblich ist [20, 23, 92, 118]. Andere Ansätze, siehe z.B. [120], enthalten zusätzliche Modellparameter, deren Bestimmung dedizierte Experimente der Adsorptionscharakteristika erfordert, welche für Hitzeschutzmaterialien im betrachteten Temperaturbereich nicht verfügbar sind.

Zur Bestimmung der Reaktionsraten ist es üblich die Oberflächenbedeckung

$$\Theta = \frac{\tilde{n}}{\tilde{n}_0} \quad (4.56)$$

einzuführen, bei der die Flächendichte der belegten aktiven Zentren (\tilde{n}_A) durch \tilde{n}_0 normiert wird. Die Beschränkung auf einen Typ aktiver Zentren führt zu dem Problem, dass Sauerstoff- und Stickstoffatome um die verfügbaren Oberflächenplätze konkurrieren. Es wird daher analog zu Daiß [23] auch die Zahl der freien Oberflächenplätze $\tilde{n}_Z = \tilde{n}_0 - \sum_{i=1}^{n_{Ad}} \tilde{n}_i$ entsprechend Gl. (4.56) zu Θ_Z normiert. Zur Bestimmung der Adsorptionsreaktionsgeschwindigkeit einer Komponente A wird der allgemeine Ansatz

$$\dot{\omega}_{Ad,A} = N_{n,A}^{(-)} s_{Ad,A}(\Theta, T) \quad (4.57)$$

verwendet, wobei der Haftkoeffizient $s_{Ad,A}$ angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein auftreffendes Teilchen der Spezies A an der Oberfläche haftet. Die in einer früheren Veröffentlichung [35] verwendete Definition des Haftkoeffizienten, die von Daiß [23] übernommen wurde, wird in der deutschen Literatur als Anfangshaftkoeffizient $s_{Ad,0,A}$ bezeichnet, da er für alle Adsorptionsmodelle mit dem Haftkoeffizienten bei unbedeckter Oberfläche übereinstimmt. Die verwendete Definition hat den Vorteil, dass unabhängig vom Adsorptionsmechanismus $0 \leq s_{Ad,A} \leq 1$ gilt, so dass sie häufig in Adsorptionsexperimenten Verwendung findet, siehe z.B. [86]. Daiß bestimmte den Haftkoeffizienten über Gleichgewichtsbetrachtungen aus der Desorptionsrate. Da er dabei die absolute Desorptionsrate, die nur bei Vakuum gültig ist, zugrunde legte, überschritt der berechnete Haftkoeffizient beim im Vergleich zu SiO₂ höher katalytischen SiC teilweise den Wert 1. Insgesamt ist es vorteilhafter, den umgekehrten Weg zu beschreiten, d.h. den Haftkoeffizienten direkt zu bestimmen, da dieser eine geringere Temperaturabhängigkeit aufweist [79].

Der Haftkoeffizient wird üblicherweise zur Bewertung von Katalysatoren zu Rate gezogen und um zu bestimmen, welcher Adsorptionsmechanismus vorliegt. Für die Langmuirsche Modellvorstellung hängt $s_{Ad,A}$ linear von Θ_Z ab. Zur Modellierung der Haftkoeffizienten wird angenommen, dass ein Gasatom A nur dann an der Oberfläche adsorbiert werden kann, wenn es innerhalb des Reaktionsquerschnitts $\pi \sigma_{Ad,ZA}^2$ auf ein unbelegtes aktives Zentrum Z trifft. Weiterhin hängt der Haftkoeffizient von der Energie des auftreffenden Teilchens ab, was von Iche und Nozières [61] theoretisch untersucht wurde. Demzufolge hängt die Haftwahrscheinlichkeit von der Normalgeschwindigkeit ab, mit der ein Teilchen auf die Oberfläche trifft. Während langsame Teilchen die Aktivierungsenergie nicht aufbringen, prallen schnelle Teilchen von der Oberfläche ab und werden ins Gas reflektiert. Die approximative Lösung der von Iche und Nozières [61] aufgestellten Funktionalgleichung, die von Leuthäuser [79] angegeben wird, ist für die vorliegende Anwendung zu aufwändig und wird daher approximiert. Dazu wird im Rahmen der Stoßtheorie die Normalgeschwindigkeit abhängig von der

Maximalenergie $A_{Ad,A,max}$ nach oben beschränkt. Man erhält

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{Ad,A} &= P_{Ster,Ad,A} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,ZA}^2 \Theta_Z \cdot \frac{0,8}{N_A} \int_{c_n=\sqrt{\frac{2A_{Ad,A}}{M_A}}}^{\sqrt{\frac{2A_{Ad,A,max}}{M_A}}} c_n f_A^{[0]} d\vec{c} \\ &= P_{Ster,Ad,A} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,ZA}^2 \cdot 0,8 \left(e^{-\frac{A_{Ad,A}}{\Re T_A^{(-)}}} - e^{-\frac{A_{Ad,A,max}}{\Re T_A^{(-)}}} \right) \Theta_Z N_{n,A}^{(-)} \end{aligned} \quad (4.58)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorption, wobei der Exponentialterm durch den konstanten Vorfaktor 0,8 an das Ergebnis von Leuthäuser [79] angenähert wurde. Bei der Herleitung wurde nicht lokalisierte Adsorption angenommen, d.h. die adsorbierten Atome können von einem aktiven Zentrum zum einem anderen wechseln. Aufgrund der geringen Haftkoeffizienten bei lokalisierter Adsorption ergeben sich entsprechend geringe Rekombinationswahrscheinlichkeiten für die mit guter Näherung von einer nichtkatalytischen Oberfläche ausgegangen werden kann.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der Desorption wird eine Gleichgewichtsbetrachtung vorgenommen. Diese kann entweder basierend auf dem Prinzip der mikromechanischen Reversibilität [61] oder makroskopisch über das chemische Potential, wie von Kreuzer [75] geführt werden. Da beide Betrachtungsweisen zum selben Ergebnis führen, wird der in der Chemie gebräuchlichere Ansatz des chemischen Potentials verwendet. Im Gleichgewicht wird die Differenz des chemischen Potentials zu Null. Unter Vernachlässigung der Zustandsänderung des Adsorbens kann diese Differenz in der Form

$$\mu_A - \mu_{Ad,A} = D_{Des,A} - \Re T_W \left(\ln \frac{Z_A}{n_A} - \ln \frac{Z_{Ad,A}}{\tilde{n}_A} - \ln \Theta_Z \right) \quad (4.59)$$

dargestellt werden. Durch Auflösen nach den Gleichgewichtskonzentrationen erhält man den Adsorptionskoeffizienten einer Komponente A

$$K_{Ad,A} \equiv \left(\frac{\tilde{n}_A}{c_A \tilde{n}_Z} \right)_{GG} = \left(\frac{\Theta_A}{c_A \Theta_Z} \right)_{GG} = \frac{N_A}{\tilde{n}_0} \frac{Z_{Ad,A}}{Z_A} e^{\frac{D_{Des,A}}{\Re T_W}}, \quad (4.60)$$

der die Funktion einer Art Gleichgewichtskonstanten der Adsorption hat. Für die Adsorptionskoeffizienten der in den nächsten Unterkapiteln dargestellten Reaktionen wird daher einheitlich der Begriff Gleichgewichtskonstante verwendet. Stellt man das Gleichgewicht der Reaktionsgeschwindigkeiten in der Form $k_{Ad,A} \frac{\tilde{c}_A}{4} c_A \Theta_Z = k_{Des,A} \Theta_A$ und löst nach der Gleichgewichtskonzentration auf, so kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Desorption $k_{Des,A}$ und damit auch die Desorptionsreaktionsgeschwindigkeit

$$\dot{\omega}_{Des,A} = \frac{s_{Ad,A}(\Theta_Z, T_W)}{\Theta_Z} \sqrt{\frac{k T_W}{2 \pi m_A}} \frac{Z_A}{Z_{Ad,A}} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} e^{-\frac{D_{Des,A}}{\Re T_W}} \Theta_A \quad (4.61)$$

im thermischen Gleichgewicht berechnen. Es ist darauf hinzuweisen, dass beim Langmuirschen Adsorptionsmodell der Term $s_{Ad,A}(\Theta_Z, T_W) / \Theta_Z$ unabhängig von Θ_Z ist. Iche und Nozières [61] zeigen, dass die Desorptionsrate lediglich über den Haftkoeffizienten vom Gasphasenzustand abhängt,

so dass bei thermischem Nichtgleichgewicht der Haftkoeffizient in Gl. (4.61) abhängig von der Gastemperatur berechnet wird.

Der nächste Schritt besteht in der Ermittlung des Verhältnisses der Zustandssummen. Durch die Adsorption geht zumindest ein Translationsfreiheitsgrad mit der Zustandssumme

$$Z_{tr} = \sqrt{\frac{2\pi m k T}{h^2}} \quad (4.62)$$

in einen Vibrationsfreiheitsgrad über. Es wird von einem ungekoppelten Vibrationsfreiheitsgrad ausgegangen, so dass die Zustandssumme eines abgeschnittenen harmonischen Oszillators

$$Z_v^D(T) = \sum_{v=0}^{v(D)} e^{-\frac{\varepsilon_{vib}(v)}{kT}} = \frac{1 - e^{-\frac{D}{\mathfrak{R}T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} \quad (4.63)$$

einzusetzen ist. Daraus ergibt sich

$$\dot{\omega}_{Des,A} = P_{Ster,Des,A} \frac{s_{Ad,A}(\Theta_Z, T_A^{(-)})}{\Theta_Z} \frac{kT_W}{h} \frac{1}{Z_v^{D_{Des,A}}(T_W)} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} e^{-\frac{D_{Des,A}}{\mathfrak{R}T_W}} \Theta_A \quad (4.64)$$

für die Desorptionsreaktionsgeschwindigkeit.

Betrachtet man zunächst nur eine einzelne adsorbierte Spezies, so folgt $\Theta_Z = 1 - \Theta_A$ und man erhält

$$\Theta_A = \frac{c_A K_{Ad,A}}{1 + c_A K_{Ad,A}} \quad (4.65)$$

durch Auflösen von Gl. (4.60) nach Θ_A . Gl. (4.65) ergibt für atomaren Sauerstoff die in den Abbildungen 4.3 und 4.4 dargestellte Druck- und Temperaturabhängigkeit. Die weiteren Modellkonstanten

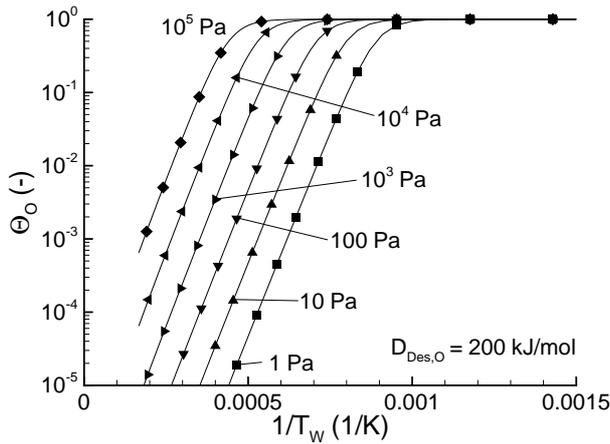


Abbildung 4.3: Isobaren der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenbedeckung θ_O für $D_{Des} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ohne Einfluss durch Rekombinationsreaktionen

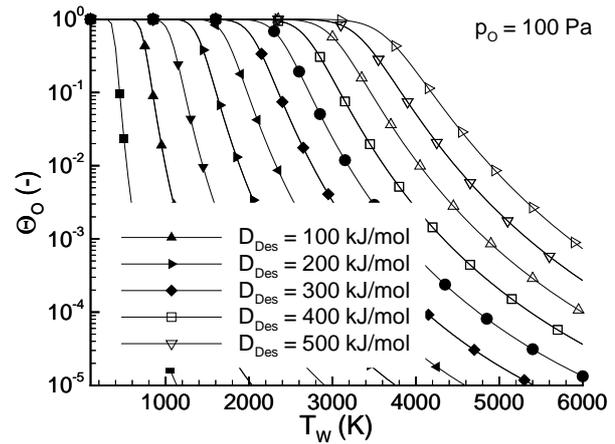


Abbildung 4.4: Temperaturabhängigkeit von θ_O für Desorptionsenergien zwischen $D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $D_{Des} = 550 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in Abständen von $\Delta D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei $p = p_O = 100 \text{ Pa}$

$$\tilde{n}_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}, P_{Ster,Ad,A} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,ZA}^2 = P_{Ster,Des,A} = 1, A_{Ad,O} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{ sowie } \theta_{vib,Des} = 1589,4 \text{ K}$$

wurden nicht variiert, wobei lediglich \tilde{n}_0 sowie $\theta_{vib,Des}$ und $P_{Ster,Des,A}$ Einfluss auf die dargestellten Zusammenhänge haben. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächenbedeckung mit zunehmender Temperatur abfällt. Die Abnahme der Oberflächenbedeckung mit steigender Temperatur hat zur Folge, dass die Rekombinationskoeffizienten bei hohen Temperaturen absinken. Bei höherem Druck bzw. bei höherer Desorptionsenergie bleibt die Oberfläche jedoch auch bei hohen Temperaturen von Adsorbaten bedeckt. Eine höhere Flächendichte der aktiven Zentren hat den gegensätzlichen Effekt, da aus Gln. (4.60) und (4.65) $\Theta_A \propto (\tilde{n}_0 + 1)^{-1}$ folgt. Der Einfluss der charakteristischen Vibrationsfrequenz, die in die Berechnung der Zustandssumme des Adsorbats eingeht, ist vernachlässigbar klein, da sich Gl. (4.63) für $\theta_{vib,Des} = 1714 \text{ K}$ zwischen 0 K und 4000 K lediglich um den Faktor 2,5 ändert. Größeren Einfluss hat der sterische Koeffizient $P_{Ster,Des,A}$, der zur Kompensation der Approximation des Verhältnisses der Zustandssummen eingeführt wurde. Für die betrachteten Hitzeschildmaterialien ist eine Erhöhung von $P_{Ster,Des,A}$ um den Faktor 10 annähernd äquivalent zu einer Reduktion der Desorptionsenergie um $30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Da weder \tilde{n}_0 noch D_{Des} für Hitzeschildmaterialien genau bekannt sind, wird zur Kalibrierung der Katalysemodelle üblicherweise einer der beiden Werte näherungsweise bestimmt und der andere so variiert, dass in Verbindung mit den im Folgenden dargestellten Rekombinationsprozessen die experimentellen Rekombinationskoeffizienten reproduziert werden können. Die Vorgehensweise wird in Kapitel 4.2.4 im Zusammenhang mit der Kalibrierung der detaillierten Katalysemodelle für SiO_2 und SiC im Vergleich zu Katalysemodellen anderer Wissenschaftler erläutert.

4.2.2.3 Eley-Rideal-Mechanismus und Dissoziative Adsorption

Zur Modellierung der Reaktionen von Gasphasenatomen mit adsorbierten Atomen wird der Eley-Rideal-Mechanismus als Vorwärtsreaktionsschritt modelliert und die Reaktionsgeschwindigkeit der Umkehrreaktion, d.h. der dissoziativen Adsorption mit Hilfe der Gleichgewichtskonstante ermittelt. Aus der Gleichgewichtsbedingung $k_{ER,AB} c_A \Theta_B = k_{DA,AB} c_{AB} \Theta_Z$ folgt die Gleichgewichtskonstante

$$K_{ER,AB} = \frac{k_{ER,AB}}{k_{DA,AB}} = \left(\frac{c_{AB} \Theta_Z}{c_A \Theta_B} \right)_{GG} = \left(\frac{c_{AB}}{c_A c_B} \right)_{GG} \left(\frac{c_B \Theta_Z}{\Theta_B} \right)_{GG} = \frac{1}{K_{D,AB} K_{Ad,B}}, \quad (4.66)$$

die durch Erweiterung um die Gleichgewichtskonzentration der Komponente B als Inverse des Produkts aus der Gleichgewichtskonstante der Dissoziation (4.51) und der Adsorptionskonstante (4.60) berechnet werden kann. Die von Daïß vorgeschlagene Vorgehensweise, die Ratenkonstante der dissoziativen Adsorption zu bestimmen und die des Eley-Rideal-Mechanismus aus der Gleichgewichtsbedingung zu ermitteln, führt aufgrund der hier verwendeten Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation (4.51) aus [104] zu physikalisch unsinnigen Rekombinationsraten bei Raumtemperatur. Daïß berechnete die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen aus den Zustandssummen mit Hilfe der Methoden der chemischen Energetik [12]. Die in dieser Arbeit verwendeten Konstanten aus [104] sind nur für Temperaturen oberhalb 1000 K gültig und entsprechen denen des Gasphasenmodells. Damit kann gewährleistet werden, dass es keine Unterschiede zwischen den Gleichgewichtszuständen im Gas und an der Oberfläche gibt.

Wie bei der Adsorption wird beim Eley-Rideal-Mechanismus davon ausgegangen, dass nur solche Atome der Spezies A, deren Translationsenergie normal zur Oberfläche in einem bestimmten Inter-

vall $A_{ER,AB} \leq \frac{1}{2} M_A c_n^2 \leq A_{ER,AB,max}$ liegt, mit einem adsorbierten Atom der Spezies B reagieren können. Atome mit zu hoher Normalgeschwindigkeit kollidieren demzufolge annähernd elastisch mit dem auf der Oberfläche haftenden Adsorbatatom. Mit dem im vorigen Kapitel vorgestellten Ansatz erhält man

$$\dot{\omega}_{ER,AB} = N_{n,A}^{(-)} P_{Ster,ER,AB} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,AB}^2 \left(e^{-\frac{A_{ER,AB}}{\Re T_A^{(-)}}} - e^{-\frac{A_{ER,AB,max}}{\Re T_A^{(-)}}} \right) \Theta_B \quad (4.67)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit des Eley-Rideal-Mechanismus. Aus der Gleichgewichtsbedingung ergibt sich mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten (4.66) die Reaktionsgeschwindigkeit der dissoziativen Adsorption im thermischen Gleichgewicht zu

$$\dot{\omega}_{DA,AB,TGG} = P_{Ster,ER,AB} \frac{\sigma_{sym,AB}}{2} \sqrt{\frac{m_{AB}}{m_A}} \frac{\tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,AB}^2}{K_{ER,AB}} \cdot \left(e^{-\frac{A_{ER,AB}}{\Re T_W}} - e^{-\frac{A_{ER,AB,max}}{\Re T_W}} \right) N_{n,AB}^{(-)}(T_W) \Theta_Z, \quad (4.68)$$

wobei der zusätzliche Symmetriefaktor $\sigma_{sym,AB}$ auftritt. Dieser hat den Wert 1, wenn es sich bei A und B um unterschiedliche atomare Spezies handelt. Sind die Spezies gleich, so gilt $\sigma_{sym,AA} = 2$. Zur Erweiterung auf thermisches Nichtgleichgewicht muss zunächst das Energieintervall bestimmt werden, innerhalb dessen ein Molekül an der Oberfläche durch dissoziative Adsorption reagiert. Aus der Aktivierungsenergie des Eley-Rideal-Mechanismus und der Desorptions- sowie der Dissoziationsenergie folgt die effektive Minimalenergie

$$A_{0,DA,eff,AB} = A_{ER,AB} + D_{0,AB} - D_{Des,B} \quad (4.69)$$

eines reaktionsfähigen Moleküls. Wenn die Energie eines Moleküls sehr viel größer ist, so tritt keine Adsorption mehr auf und es erfolgt direkte Dissoziation. Mit Hilfe des in Kapitel 4.1 vorgestellten Reaktionsmodells wird anschließend vergleichbar zu Kanne [71] und Knab [73] aus dem Verhältnis reaktionsfähiger Moleküle im thermischen Nichtgleichgewicht zum Gleichgewicht ein thermischer Nichtgleichgewichtsfaktor bestimmt. Multipliziert man diesen mit Gl. (4.68) so erhält man

$$\dot{\omega}_{DA,AB} = P_{Ster,ER,AB} \frac{\sigma_{sym,AB}}{2} \sqrt{\frac{m_{AB}}{m_A}} \frac{\tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,AB}^2}{K_{ER,AB}} \left(e^{-\frac{A_{ER,AB}}{\Re T_W}} - e^{-\frac{A_{ER,AB,max}}{\Re T_W}} \right) \cdot \frac{\Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,DA}} A_{0,DA,eff,AB}(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)})}{\Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,DA}} A_{0,DA,eff,AB}(T_W, T_W, T_W)} e^{\frac{A_{0,DA,eff,AB}}{\Re} \left(\frac{1}{T_W} - \frac{1}{T_{AB}^{(-)}} \right)} N_{n,AB}^{(-)} \Theta_Z \quad (4.70)$$

unter Vernachlässigung der Dissoziationsgrenze. Aufgrund der Größe der Chemisorptionsenergie bzw. der großen Energiedifferenz zwischen (4.49) und (4.69) hat dieser Maximalwert bei der Berechnung des Nichtgleichgewichtsterms und der mittleren Energie nur unwesentlichen Einfluss.

Ist nur eine einzelne atomare Spezies vorhanden ($p = p_A$), so kann aus dem Gleichgewicht von Adsorption, Desorption und Eley-Rideal-Mechanismus

$$\dot{\omega}_{Ad,A} - \dot{\omega}_{Des,A} - \dot{\omega}_{ER,AA} = 0 \quad (4.71)$$

der Rekombinationskoeffizient des Eley-Rideal-Mechanismus

$$\gamma_{ER,A} = 2 \frac{\dot{\omega}_{ER,AA}}{N_{n,A}^{(-)}} \quad (4.72)$$

bestimmt werden. Dieser wurde für $\tilde{n}_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $P_{Ster,Ad,A} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,ZA}^2 = 1$, $A_{Ad,O} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\theta_{vib,Des} = 1714 \text{ K}$ sowie $A_{ER,O} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei thermischem Gleichgewicht für unterschiedliche Desorptionsenergien und Drücke in den Abbildungen 4.5 und 4.6 dargestellt. Bei Temperaturen un-

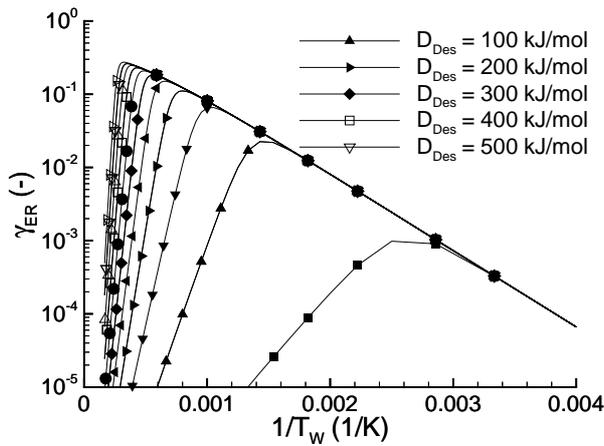


Abbildung 4.5: γ_{ER} Temperaturabhängigkeit für Desorptionsenergien von $D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis $D_{Des} = 550 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in Schrittwerten von $\Delta D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei $p = p_O = 100 \text{ Pa}$ mit $A_{ER,O} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

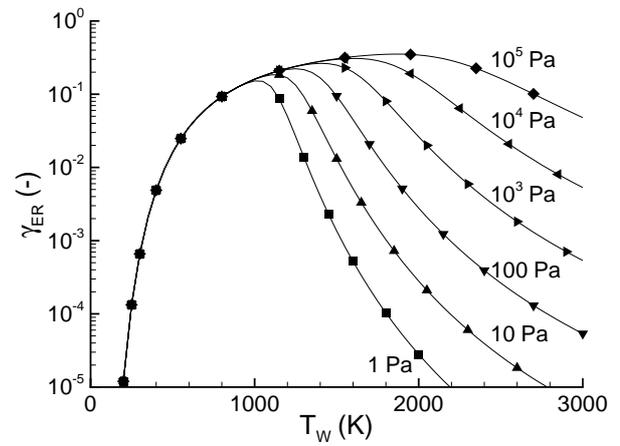


Abbildung 4.6: Temperatur- und Partialdruckabhängigkeit von γ_{ER} für $D_{Des} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_{ER,O} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

terhalb des Rekombinationsmaximums wird die Temperaturabhängigkeit von $\gamma_{ER,O}$ im Wesentlichen durch die Aktivierungsenergie $A_{ER,O} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt. Bei höherem Druck bzw. höherer Desorptionsenergie verschiebt sich das Rekombinationsmaximum zu höherer Temperatur.

Für Abbildung 4.5 wurde die in der Reaktionskinetik übliche Darstellung über der inversen Temperatur gewählt. Bei homogenen Reaktionsmechanismen wird auf der Ordinatenachse die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante logarithmisch aufgetragen. Diese Form der Darstellung wird auch als Arrheniusdiagramm bezeichnet, da sich der Zusammenhang in der Arrheniusgleichung (2.71) als Gerade darstellt. Werden experimentelle Daten auf diese Weise aufgetragen, so kann aus der Steigung der Geraden die effektive Aktivierungsenergie bestimmt werden. Lassen sich experimentelle Daten nur durch mehrere Geraden annähern, so ist dies ein Zeichen, dass mehrere unterschiedliche Reaktionsmechanismen simultan auftreten. Aus den Gln. (4.12) und (4.35) folgt, dass die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen vom Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrags \bar{c} an der Oberfläche reagierender Teilchen abhängt. Eine Darstellung zusammengesetzter Geraden erhält man daher, wenn die Reaktionsrate durch den Teilchenfluss auftreffender Teilchen dividiert wird, d.h. wenn der Rekombinationskoeffizient (4.43) logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen wird. In Abbildung 4.5 sind deutlich der Desorptionsmechanismus an den unterschiedlichen Steigungen bei hohen

Temperaturen sowie der Eley-Rideal-Mechanismus bei niedrigeren Temperaturen zu erkennen. Die Auftragung in dieser Form täuscht aber darüber hinweg, dass sich die Temperatur des Rekombinationsmaximum von $T(\gamma_{ER,O,max}) = 350 \text{ K}$ bei $D_{Des,O} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ auf $T(\gamma_{ER,O,max}) = 3300 \text{ K}$ bei $D_{Des,O} = 550 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erhöht. Selbst bei hohen Desorptionsenergien ergibt sich eine Steigungsrate von $\Delta T(\gamma_{ER,O,max})/\Delta D_{Des,O} \approx 250 \text{ K}/50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

4.2.2.4 Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus und Dissoziative Adsorption

Der Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist von den in Tabelle 4.2 angegebenen katalytischen Rekombinationsreaktionen der komplizierteste. Ausschlaggebend für die Rekombination sind Anzahl und Geschwindigkeit jener Adatome, die sich von einem aktiven Zentrum zum nächsten bewegen können. Diese Abhängigkeit kann mit Hilfe der *Hüpfrequenz*

$$\nu_{Diff} = \nu_{0,Diff} e^{-\frac{D_{Diff}}{\Re T_W}} \quad (4.73)$$

berücksichtigt werden, die aus der Grundfrequenz $\nu_{0,Diff}$ und der Energiebarriere der Oberflächendiffusion D_{Diff} bestimmt werden kann. Daïß [23] sowie Nasuti und Bruno [92] bestimmen die Grundfrequenz als Quotienten aus der mittleren Geschwindigkeit eines zweidimensionalen Gases und dem mittleren Abstand der aktiven Zentren. Durch diesen Ansatz kann die universelle Grundfrequenz von $\nu_{0,Diff} \approx 10^{13} \frac{1}{\text{s}}$ nicht dargestellt werden [132]. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass von einem zweidimensionalen Gas nur im Fall $\Re T_W \gg D_{Diff}$ ausgegangen werden kann [8]. Da die typische Abschätzung für die Diffusionsenergiebarriere bei circa 50% der Desorptionenergie liegt [6], folgt für die Diffusionsbarriere der Chemisorption mit $D_{Diff}/\Re \approx 12000 \text{ K}$ ein Wert, der weit oberhalb realistischer Oberflächentemperaturen liegt. Korreliert man die Hüpfrequenz gemäß

$$\nu_{Diff} = 4 \tilde{n}_0 D_t \quad (4.74)$$

mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_t , so fällt die große Streuung der präexponentiellen Faktoren und der Aktivierungsenergien auf [115]. Die Energie zur Überschreitung von D_{Diff} wird von den Oberflächenatomen, den sogenannten Phononen, in der Umgebung geliefert, wodurch der Diffusionsprozess zu einem Vielkörperproblem wird. Von Emin [27] wurde gezeigt, dass der Vorfaktor $\nu_{0,Diff}$ aus Gl. (4.73) exponentiell von der effektiven Aktivierungsenergie D_{Diff} abhängt. Dieses Phänomen ist in der Literatur als Kompensationseffekt oder Meyer-Neldel Regel bekannt [10]. Vereinfacht lässt sich die Abhängigkeit durch eine Gleichung der Form

$$\nu_{0,Diff} \approx a_\nu e^{b_\nu D_{Diff}} \quad (4.75)$$

darstellen, wobei a_ν und b_ν Konstanten sind [69].

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus eines mobilen Atoms A mit einem Atom der Spezies B muss die Hüpfrequenz noch mit der Flächendichte adsorbierter Atome der Spezies A, der Wahrscheinlichkeit einen Reaktionspartner der Spezies B zu treffen und dem Arrheniusfaktor der Aktivierungsenergie der Rekombination multipliziert werden. Bei ausreichender Oberflächenbesetzung entspricht die Trefferwahrscheinlichkeit Θ_B und es folgt

$$\dot{\omega}_{LH,AB} = P_{Ster,LH,AB} \frac{k T_W}{h} \frac{1}{Z_v^{D_{Diff,A}(T_W)}} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} e^{-\frac{A_{0,LH,eff,AB}}{\Re T_W}} \Theta_A \Theta_B \quad (4.76)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, wobei die Aktivierungsenergie der eigentlichen Reaktion mit der Diffusionsenergie zu

$$A_{0,LH,eff,AB} = D_{0,Diff,A} + A_{ER,AB} \quad (4.77)$$

zusammengefasst wurde. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Aktivierungsenergie eines mobilen Atoms mit der eines Gasphasenatoms übereinstimmt, so dass die Aktivierungsenergie der des Eley-Rideal-Mechanismus entspricht.

Die Gleichgewichtskonstante

$$K_{LH,AB} = \left(\frac{c_{AB} \tilde{n}_Z^2}{\tilde{n}_A \tilde{n}_B} \right)_{GG} = \left(\frac{c_{AB}}{c_A c_B} \right)_{GG} \left(\frac{c_A \Theta_Z}{\Theta_A} \right)_{GG} \left(\frac{c_B \Theta_Z}{\Theta_B} \right)_{GG} = \frac{1}{K_{Diss,AB} K_{Ad,A} K_{Ad,B}} \quad (4.78)$$

kann wie im vorigen Unterkapitel durch Erweiterung um die Gleichgewichtskonzentration der Atome auf die bereits in Gln. (4.51) und (4.60) ermittelten Gleichgewichtskonstanten zurückgeführt werden. Aus dem Gleichgewicht der Reaktionsgeschwindigkeiten $\dot{\omega}_{LH,AB} = k_{LH,AB} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} \Theta_A$ und $\dot{\omega}_{DA2,AB} = k_{DA2,AB} \left(\frac{\tilde{n}_0}{N_A} \right)^2 \Theta_Z^2$ folgt

$$\dot{\omega}_{DA2,AB,TGG} = P_{Ster,LH,AB} \frac{\sigma_{sym,AB}}{2} \frac{k T_W}{h} \frac{c_{AB}}{Z_v^{D_{Diff,A}}(T_W) K_{LH,AB}} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} e^{-\frac{A_{0,LH,eff,AB}}{\Re T_W}} \Theta_Z^2 \quad (4.79)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten dissoziativen Adsorptionsmechanismus im thermischen Gleichgewicht. Wie im Kapitel 4.2.2.3 wird Gl. (4.79) mit einem thermischen Nichtgleichgewichtskoeffizienten multipliziert, der mit Hilfe des Reaktionsmodells aus Kapitel 4.1 für die effektive Aktivierungsenergie

$$A_{0,DA2,eff,AB} = A_{0,LH,eff,AB} + D_{0,AB} - D_{Des,A} - D_{Des,B} \quad (4.80)$$

bestimmt wird. Man erhält

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{DA2,AB} &= P_{Ster,LH,AB} \frac{\sigma_{sym,AB}}{2} \frac{k T_W}{h} \frac{1}{Z_v^{D_{Diff,A}}(T_W) K_{LH,AB}} \frac{\tilde{n}_0}{N_A} e^{-\frac{A_{0,LH,eff,AB}}{\Re T_W}} \Theta_Z^2 \\ &\cdot \sqrt{\frac{2 \pi m_{AB}}{k T_W}} N_{n,AB}^{(-)} \frac{\Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,DA2} A_{0,DA2,eff,AB}}(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)})}{\Lambda_{vJ}^{\alpha_{ch,DA2} A_{0,DA2,eff,AB}}(T_W, T_W, T_W)} e^{\frac{A_{0,DA2,eff,AB}}{\Re} \left(\frac{1}{T_W} - \frac{1}{T_{AB}^{(-)}} \right)} \end{aligned} \quad (4.81)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeit im thermischen Nichtgleichgewicht.

Wie im vorigen Unterkapitel kann man aus dem Gleichgewicht von Adsorption, Desorption und Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

$$\dot{\omega}_{Ad,A} - \dot{\omega}_{Des,A} - 2\dot{\omega}_{LH,AA} = 0 \quad (4.82)$$

den Rekombinationskoeffizienten des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus

$$\gamma_{LH,A} = 2 \frac{\dot{\omega}_{LH,AA}}{N_{n,A}^{(-)}} \quad (4.83)$$

analytisch bestimmen, wenn das Gas aus einer einzelnen atomaren Spezies besteht. Dieser ist für $\tilde{n}_0 = 2 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$, $P_{Ster,Ad,A} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,ZA}^2 = 1$, $A_{Ad,O} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\theta_{vib,Des} = 1714 \text{ K}$ sowie $A_{ER,O} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei thermischem Gleichgewicht unter Variation der Desorptions- und Vibrationsenergie sowie des Drucks und der Grundfrequenz $\nu_{0,Diff}$ in den Abbildungen 4.7 bis 4.10 dargestellt. Abbildung 4.7

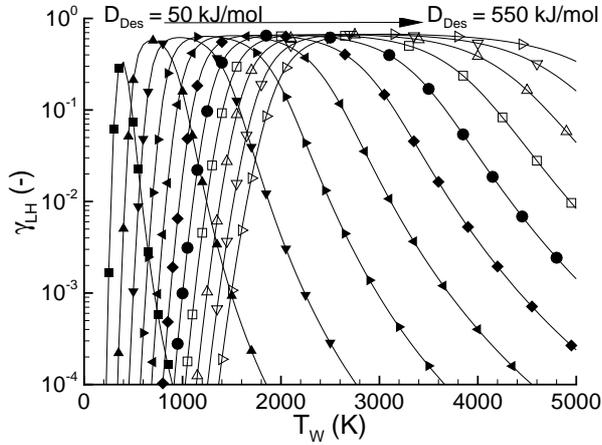


Abbildung 4.7: Abhängigkeit von γ_{LH} von der Desorptionsenergie im Bereich $D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis $D_{Des} = 550 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in $\Delta D_{Des} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ Schritten für $D_{0,Diff,O} = \frac{1}{2} D_{Des,O}$ und $\nu_{0,Diff} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$ über der Oberflächentemperatur

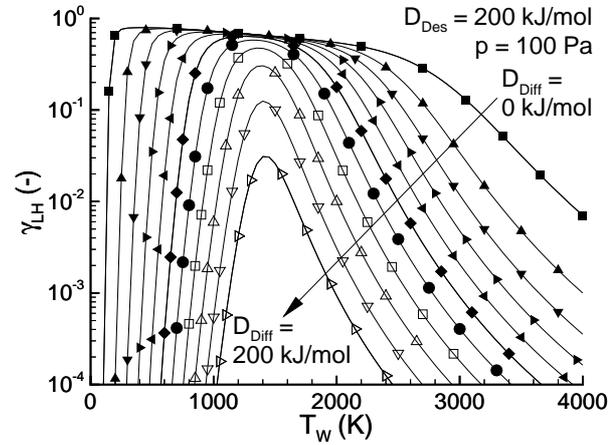


Abbildung 4.8: Abhängigkeit von γ_{LH} von der Diffusionsenergie für $p = p_O = 100 \text{ Pa}$ zwischen $D_{Diff} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $D_{Diff} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ in Schritten von $\Delta D_{Diff} = 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für $D_{Des,O} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\nu_{0,Diff} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

zeigt die Erhöhung von $T(\gamma_{LH,O,max})$ mit steigender Desorptionsenergie. In der linearen Temperaturauftragung wird darüber hinaus erkennbar, dass sich das Temperaturintervall mit hoher Rekombinationswahrscheinlichkeit erheblich vergrößert. Die in Abbildung 4.8 dargestellte Abhängigkeit des Rekombinationskoeffizienten von der Diffusionsenergie zeigt deutlich unterscheidbare Strukturen für $D_{0,Diff,O} \ll D_{Des,O}$ und $D_{0,Diff,O} \approx D_{Des,O}$. Geringe Diffusionsenergie hat zur Folge, dass die adsorbierten Atome auch bei niedriger Temperatur mobil sind. Daraus folgt auch bei Raumtemperatur eine so hohe Zahl von Stößen zwischen den Adsorbaten, dass nahezu alle Atome rekombinieren, die an der Oberfläche angelagert werden. Für $D_{0,Diff,O} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ wird erst unterhalb von 250 K die Aktivierungsenergie $A_{ER,AB}$, die über Gl. (4.77) in die Reaktionsgeschwindigkeitsberechnung eingeht, dominant. Der mittlere Temperaturbereich wird durch das Absinken des Haftkoeffizienten mit steigender Temperatur verursacht, die auf die Maximalenergie $A_{Ad,A,max}$ zurückzuführen ist. Bei hohen Temperaturen wird für alle Diffusionsenergien die Desorption dominant. Mit steigender Diffusionsenergie schränken die Diffusions- und die Desorptionsenergie den mittleren Bereich weiter ein, bis sich ein Maximum des Rekombinationskoeffizienten bei $T(\gamma_{LH,O,max}) \approx 1250 \text{ K}$ zeigt. Bei höherem Partialdruck verschiebt sich das Maximum $\gamma_{LH,O,max}$ zu höheren Temperaturen, wie Abb. 4.9 zeigt. Für das dargestellte Verhältnis $D_{Des,O}/D_{0,Diff,O} = 2$ verringert sich das Maximum mit steigendem Druck $\Delta \gamma_{LH,O,max}/\Delta p_O < 0$, da aufgrund der hohen Grundfrequenz von $\nu_{0,Diff} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, die durch $\theta_{vib,Diff,O} = 480 \text{ K}$ verursacht wird, das Maximum durch den Haftkoeffizienten beschränkt wird. Wie Abb. 4.10 zeigt, hat eine geringere Grundfrequenz $\nu_{0,Diff}$ ähnlichen Einfluss wie eine erhöhte Diffusionsenergie.

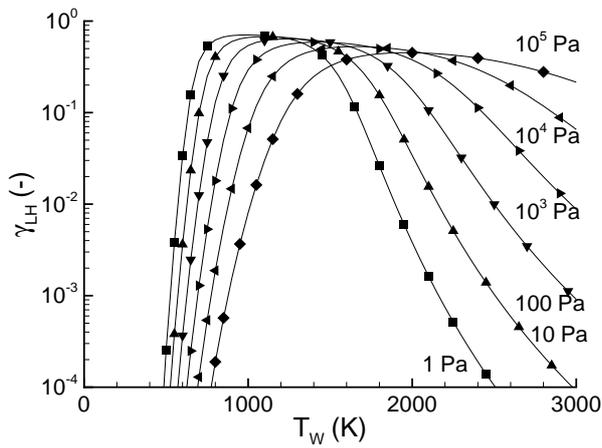


Abbildung 4.9: Partialdruck-Isobaren für γ_{LH} im Bereich von 1 Pa bis 10^5 Pa für $D_{Des,O} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $D_{0,Diff,O} = 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\nu_{0,Diff} = 10^{13} \text{ s}^{-1}$

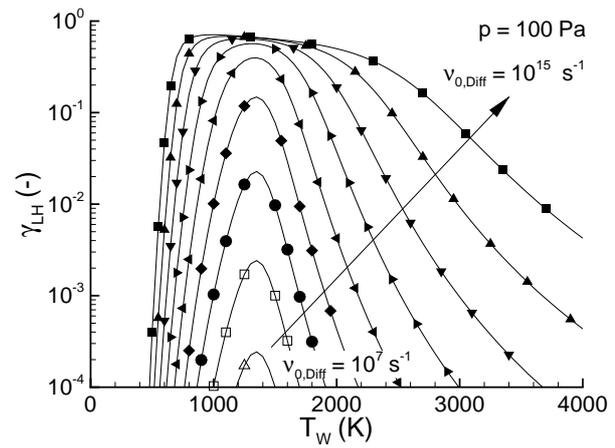


Abbildung 4.10: Abhängigkeit von γ_{LH} von der Grundfrequenz $\nu_{0,Diff}$ bei $p = p_0 = 100 \text{ Pa}$ für $D_{Des,O} = 200 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $D_{0,Diff,O} = 100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$

4.2.3 Chemische Akkommodation katalytischer Reaktionen

In den vorigen Unterkapiteln wurde dargestellt, dass die Reaktionsfähigkeit von Gasteilchen von ihrem individuellen energetischen Zustand abhängt. Dies hat zur Folge, dass sich die mittlere Energie reagierender Teilchen von der durchschnittlichen Energie auf die Oberfläche treffender Teilchen unterscheidet. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 angedeutet wurde, konnte dies sowohl in molekulardynamischen Simulationen [15] als auch in experimentellen Untersuchungen [84] gezeigt werden. Die unvollständige Akkommodation der entstehenden Gasteilchen an den Oberflächenzustand kann zu einer Verminderung der thermischen Oberflächenbelastung führen. Voraussetzung dafür ist thermisches Nichtgleichgewicht an der Oberfläche, so dass ein Einfluss auf Wiedereintrittsfahrzeuge lediglich in großen Höhen auftritt. Von Daïß wurde der Einfluss unvollständiger Energieakkommodation auf die Oberflächenwärmelast des US-Shuttle-Orbiters entlang der Flugbahn in Höhen von 67 km bis 100 km untersucht [23], wobei spürbare Auswirkungen oberhalb 75 km Flughöhe auftraten. Pauschal lässt sich feststellen, dass der Einfluss des chemischen Akkommodationskoeffizienten β_r aus Gl. (4.47) vom Verdünnungszustand der Luft an der Oberfläche abhängt, vgl. Kapitel 2.3. Die Bedeutung dieser Abhängigkeiten für das Hitzeschutzsystem eines Wiedereintrittsfahrzeugs hängt insbesondere von der Form des Fahrzeugs sowie von der Flugbahn ab. Es ist davon auszugehen, dass die Vernachlässigung unvollständiger Akkommodation bei rein ballistischen Fahrzeugen vertretbar ist, da der maximale Wärmestrom, welcher maßgeblich zur integralen Belastung des Hitzeschutzsystems beiträgt, typisch in Höhen um 60 km und darunter auftritt. Bei auftriebsgestützten Fahrzeugen, die bereits in größerer Höhe den Sinkflug abfangen, wird ein signifikanter Anteil der integralen Wärmelast aufgebracht, bevor von Kontinuum ausgegangen werden kann [50]. Daher darf die Energieakkommodation der Oberflächenreaktionen bei der Berechnung der Oberflächenbelastung auftriebsgestützter Fahrzeuge nicht vernachlässigt werden. Zur Simulation unvollständiger Energieakkommodation in Oberflächenreaktionen muss die mittlere Energie bestimmt werden, mit der Teilchen an der Oberfläche reagieren. Die mittlere Energie reagierender Teilchen erhält man durch Division des Energieflusses dieser Teilchen durch die Reaktionsrate. Dazu wird für alle berücksichtigten Reaktionen eine einheitliche Vor-

gehensweise eingehalten. Es wird jeweils für alle 26 Hin- bzw. Rückreaktionen die mittlere Energie bestimmt, mit der Teilchen aus dem Gas an der Oberfläche reagieren. Anschließend wird auf Basis der Energieerhaltung bzw. aufgrund des Prinzips der mikromechanischen Reversibilität geschlossen, mit welcher mittleren Energie die Teilchen entstehen.

4.2.3.1 Translationsenergie reagierender Atome

Für die Bestimmung der mittleren Energie adsorbierender Atome wird deren molarer Energiefluss durch die molare Adsorptionsrate dividiert. Man erhält

$$G_{tr,va,Ad,A} = M_A \frac{\int_{c_n=\sqrt{\frac{2A_{Ad,A}}{M_A}}}^{\sqrt{\frac{2A_{Ad,A,max}}{M_A}}} \frac{1}{2} c^2 c_n f_A^{[0]} d\vec{c}}{\int_{c_n=\sqrt{\frac{2A_{Ad,A}}{M_A}}}^{\sqrt{\frac{2A_{Ad,A,max}}{M_A}}} c_n f_A^{[0]} d\vec{c}} = 2 \Re T_A^{(-)} + A_{Ad,A} + \frac{A_{Ad,A} - A_{Ad,A,max}}{e^{\frac{A_{Ad,A,max} - A_{Ad,A}}{\Re T_A^{(-)}}} - 1} \quad (4.84)$$

für die mittlere molare Translationsenergie, wobei von nicht lokalisierter Adsorption ausgegangen wird. Da diese mittlere Energie im thermischen Gleichgewicht mit der Energie eines desorbierenden Teilchens übereinstimmen muss, folgt aus der mikromechanischen Reversibilität

$$G_{tr,app,Des,A} = G_{tr,va,Ad,A}(T_W) = 2 \Re T_W + A_{Ad,A} + \frac{A_{Ad,A} - A_{Ad,A,max}}{e^{\frac{A_{Ad,A,max} - A_{Ad,A}}{\Re T_W}} - 1} \quad (4.85)$$

für die mittlere molare Translationsenergie eines desorbierenden Atoms.

Schwieriger ist die Bestimmung der Translationsenergien, der in den Reaktionstypen 1 und 2 sowie 5 und 6 aus Tab. 4.2 auf Seite 71 reagierenden Atome. Aus Gl. (4.13) folgt, dass reagierende Teilchen im Mittel eine um die Aktivierungsenergie höhere Energie aufweisen. Es ist keine Aussage möglich, wie sich diese Energie auf die beiden Atome A und B aufteilt, die bei der Dissoziation entstehen. Aufgrund der Summation aller Energieterme zum Gesamtenergiefluss in Gl. (3.50) hat die Energieverteilung keinen Einfluss auf das Simulationsergebnis. Daher wird angenommen, dass beide Teilchen den gleichen Energiebetrag zur Aktivierung beisteuern, so dass

$$G_{tr,va,Rek,j} = 2 \Re T_{tr,j}^{(-)} + \frac{1}{2} A_{0,Rek,AB} \quad \text{mit } j \in \{A, B\} \quad (4.86)$$

für die mittlere molare Translationsenergie der rekombinierenden Atome folgt. Aus dem Ansatz in Kapitel 4.2.2.3 erhält man direkt

$$G_{tr,va,ER,AB} = 2 \Re T_A^{(-)} + A_{ER,AB} + \frac{A_{ER,AB} - A_{ER,AB,max}}{e^{\frac{A_{ER,AB,max} - A_{ER,AB}}{\Re T_A^{(-)}}} - 1} \quad (4.87)$$

für die im Eley-Rideal-Mechanismus regierenden Gasphasenatome der Spezies A.

Die Bestimmung des mittleren energetischen Zustands entstehender Teilchen im thermischen Nichtgleichgewicht wird vereinfacht behandelt. Prinzipiell kann die Energie der Produkte abhängig vom Ausgangszustand der Edukte und dem Oberflächenzustand variieren. Dies bedeutet in Temperaturen

ausgedrückt, dass die Translationsenergie der entstehenden Atome von $T_{tr,AB}^{(-)}$, $T_{vib,AB}^{(-)}$, $T_{rot,AB}^{(-)}$ sowie T_W abhängt, die Energie der entstehenden Moleküle von $T_{tr,A}^{(-)}$, $T_{tr,B}^{(-)}$ und T_W . Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass einzelne Stoßprozesse aufgrund der Erhaltung von Masse, Impuls und Energie umkehrbar sind. Dieser Zusammenhang wird als Prinzip der mikromechanischen Reversibilität bezeichnet. Daraus folgt im thermischen Gleichgewicht, dass die mittlere Energie reagierender Teilchen mit der mittleren Energie der im Umkehrprozess entstehenden Teilchen übereinstimmt ($G_{va,GG} = G_{app,GG}$). Das Problem wird insofern vereinfacht, dass die Annahme getroffen wird, dass die Energie der Produkte nur von T_W abhängt. Daraus folgt

$$G_{tr,app,D,j} = 2 \Re T_W + \frac{1}{2} A_{0,D,AB} \quad \text{mit } j \in \{A, B\} \quad (4.88)$$

für die mittlere molare Translationsenergie der im Reaktionstyp 1 entstehenden Atome. Obwohl sich die Temperaturen an der Oberfläche insbesondere in großen Flughöhen teilweise erheblich unterscheiden, ist der Einfluss der getroffenen Vereinfachung gering. Da die thermische Energie der Gasteilchen an der Oberfläche i.A. mindestens eine Größenordnung unter der Dissoziationsenergie liegt, wird der Entstehungszustand der Edukte durch die Dissoziationsenergie dominiert. Beruhend auf derselben Argumentationskette folgt

$$G_{tr,app,DA,AB} = 2 \Re T_W + A_{ER,AB} + \frac{A_{ER,AB} - A_{ER,AB,max}}{e^{\frac{A_{ER,AB,max} - A_{ER,AB}}{\Re T_W}} - 1} \quad (4.89)$$

für die mittlere molare Energie der bei der dissoziativen Adsorption entstehenden Atome.

4.2.3.2 Energie reagierender Moleküle

Bei der Bestimmung der mittleren Energie reagierender Moleküle lassen sich drei Energieintervalle unterscheiden, die durch $A_{0,DA2,eff,AB} < A_{0,DA,eff,AB} < A_{0,D,eff,AB}$ gekennzeichnet sind. Mit steigender molekularer Energie adsorbieren beide, ein oder kein Atom eines dissoziierten Moleküls. Die Berücksichtigung dieser Energieintervalle in den Integrationen stellt kein Problem dar, die Berechnung verdoppelt jedoch die Rechenzeit der Energieberechnung. Vernachlässigt man die Obergrenze der molekularen Energie, so kann die Abweichung der berechneten Energierterme größenordnungsmäßig durch den Faktor

$$P_{korrr} = 1 - e^{-\frac{A_{min} - A_{max}}{\Re T_W}} \quad (4.90)$$

abgeschätzt werden. Bei einer Energiedifferenz von $100 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erhält man daraus bei $T_W = 2000 \text{ K}$ eine Abweichung von 0,25%, die toleriert wird. Die mittleren molaren Energien reagierender Moleküle ergeben sich demzufolge aus den Gln. (4.40) und (4.41) zu

$$G_{int,va,D,AB} = G_{int,vJ}^{A_{0,D,eff,AB}} \left(T_{tr,AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) \quad (4.91)$$

$$G_{tr,va,D,AB} = G_{tr,vJ}^{A_{0,D,eff,AB}} \left(T_{tr,AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) \quad \text{und} \quad (4.92)$$

für die Dissoziation,

$$G_{int,va,DA,AB} = G_{int,vJ}^{A_{0,DA,eff,AB}} \left(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) \quad \text{und} \quad (4.93)$$

$$G_{tr,va,DA,AB} = G_{tr,vJ}^{A_{0,DA,eff,AB}} \left(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) \quad (4.94)$$

für die dissoziative Adsorption sowie

$$G_{int,va,DA2,AB} = G_{int,vJ}^{A_{0,DA2,eff,AB}} \left(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right) \quad \text{und} \quad (4.95)$$

$$G_{tr,va,DA2,AB} = G_{tr,vJ}^{A_{0,DA2,eff,AB}} \left(T_{AB}^{(-)}, T_{vib,AB}^{(-)}, T_{rot,AB}^{(-)} \right). \quad (4.96)$$

für die dissoziative Adsorption, bei der beide Atome adsorbiert werden. Die mittlere molare Energie der entstehenden Moleküle wird bestimmt, indem die Gastemperaturen in den Gln. (4.92) bis (4.96) durch die Oberflächentemperatur ersetzt werden. Wie bei den Atomen wird vereinfachend angenommen, dass der Zustand entstehender Moleküle unabhängig vom Gaszustand ist, was insbesondere für die direkte Rekombination aber auch für den Eley-Rideal-Mechanismus nicht zutrifft. Da die Energie der dabei entstehenden Moleküle von den effektiven Energien $A_{0,D,eff,AB}$ und $A_{0,DA,eff,AB}$ abhängt und der Einfluss der Temperatur bei höheren Aktivierungsenergien klein ist, erscheint diese Vereinfachung gerechtfertigt.

4.2.4 Reaktionskonstanten der detaillierten Katalysemodelle

Zur Bestimmung der Reaktionskonstanten für die Beschreibung der katalytischen Prozesse von Luft auf SiO₂- bzw. SiC-Oberflächen beim Wiedereintritt eignen sich neben experimentellen Daten Katalysemodelle anderer Autoren sowie quantenchemische Simulationen. Nach einigen allgemeinen Ausführungen, die für alle der betrachteten Wechselwirkungen gelten, wird die Festlegung der einzelnen Reaktionskonstanten erläutert. Eine Zusammenstellung der Reaktionskonstanten findet sich in Anhang C.

Als exemplarisches Beispiel wird zunächst die Rekombination atomaren Sauerstoffs auf SiO₂ betrachtet, da diese in der Vergangenheit sowohl experimentell als auch theoretisch vielfach untersucht wurde. Messungen des Rekombinationskoeffizienten von atomarem Sauerstoff auf SiO₂ sind in Abbildung 4.11 über der Oberflächentemperatur dargestellt. Unterhalb von 500 K unterscheiden sich die gemessenen Rekombinationskoeffizienten um den Faktor 10. Größere Differenzen sind zwischen 500 K und 1000 K zu erkennen. Die Messwerte für reines SiO₂ von Kim und Boudart [72] liegen im Bereich von 10⁻⁴ während Graeves und Linett [49] Rekombinationskoeffizienten um 0,01 angeben. Die Hochtemperaturmessungen, die einheitlich ein Maximum bei 1600 K von circa 0,02 zeigen, wurden ausnahmslos für die RCG-Beschichtung des amerikanischen Shuttle-Orbiters durchgeführt, die aus 94% SiO₂, 4% B₂O₃ sowie 2% SiB₄ besteht. Es liegt nahe, die Unterschiede unterhalb 1000 K durch die Materialzusammensetzung zu erklären [68]. Diese Interpretation erscheint zwar einleuchtend, aber der Vergleich unterschiedlicher Quellen zeigt große Differenzen bei gleichem Oberflächenmaterial. Einerseits stimmen frühere Messungen von Stewart et al. [122] unterhalb von 500 K für das Borsilikatglas RCG mit den Ergebnissen von Kim und Boudart sowie Graeves und Linett für reines SiO₂ überein, während neuere Messungen etwa eine Größenordnung höher liegen [121]. Andererseits variieren die Sauerstoffrekombinationskoeffizienten für reines SiO₂ im Bereich von 500 K bis 1000 K

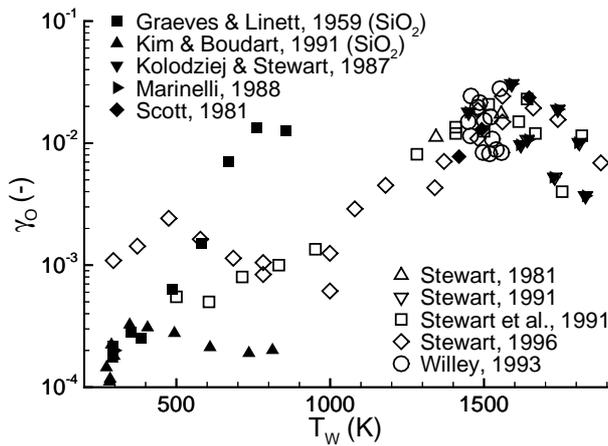


Abbildung 4.11: γ_O -Messungen für SiO_2 und Borsilikatglas (RCG) verschiedener Experimentatoren [20, 49, 68, 72, 117, 121, 131] aufgetragen über der Oberflächentemperatur.

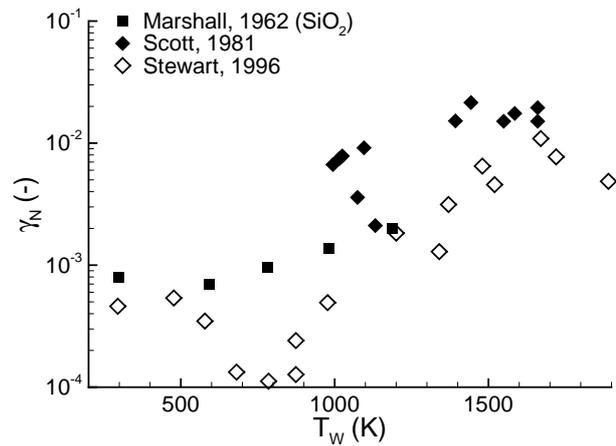


Abbildung 4.12: γ_N -Messungen für SiO_2 von Marshall [82] und Borsilikatglas (RCG) von Scott [117] und Stewart [121] aufgetragen über der Oberflächentemperatur.

um zwei Größenordnungen. In diesem Temperaturbereich liegen die RCG-Messungen von Stewart zwischen den Ergebnissen von Kim und Boudart bzw. Graeves und Linett. Die nicht dargestellten Messungen von Dickens und Sutcliffe [25] für reines SiO_2 schließlich decken sich knapp unterhalb 500 K mit den Ergebnissen von Stewart und nähern sich darüber den Messwerten von Graeves und Linett. Größeren Einfluss als die Materialzusammensetzung auf die Messung von Rekombinationskoeffizienten, die unterhalb von 0,01 liegen, haben daher vermutlich die Oberflächenbeschaffenheit, die Versuchsbedingungen sowie die Weiterverarbeitung der Messgrößen. Die dargestellten Messungen lassen sich in zwei Gruppen unterteilen. Im Niedertemperaturbereich unterhalb 1250 K wurden die Rekombinationskoeffizienten in Seitenarmreaktoren ermittelt, bei höheren Temperaturen wurden lichtbogengenerierte Plasmaströmungen eingesetzt. In den Seitenarmreaktoren wurde die Dissoziation des Testgases durch Mikrowellenstrahlung im Hauptreaktor hervorgerufen. Das teilweise dissoziierte Gas konnte durch Diffusion in einen Seitenarm des Reaktors gelangen, in dem eine Testsektion mit dem untersuchten Material beschichtet war. Durch Bestimmung der Atomkonzentration vor und hinter der Testsektion kann auf die Katalyse auf dem untersuchten Material geschlossen werden, wenn keine homogenen Reaktionen im Gas auftreten. Voraussetzung dafür ist die Durchführung der Experimente bei niedrigen Drücken im Bereich weniger Pa aufgrund der typischerweise geringen Diffusionsgeschwindigkeit im Seitenarm. Schwierig und ungenau ist bei dieser Art von Experimenten die Bestimmung der Atomkonzentrationen auf beiden Seiten der Versuchssektion. Neben berührungsloser Messung mit Hilfe laserinduzierter Fluoreszenz [121] wurden auch Partialdruckmessungen [48] und Thermoelementmessungen [72] eingesetzt. Bei den Thermoelementmessungen wird aus der Temperaturerhöhung, die sich durch katalytische Rekombination auf dem Thermoelement ergibt, auf den zu Grunde liegenden Dissoziationsgrad geschlossen. Eine generelle Fehlerquelle stellt die Änderung der Gastemperatur zwischen den Messpunkten dar, da sich auch ohne chemische Reaktion eine Veränderung der Gaskonzentration ergibt [48]. Bei geringer katalytischer Aktivität des untersuchten Materials ergeben sich darüber hinaus aufgrund der geringen Konzentrationsunterschiede zwischen den Messpunkten Unsicherheiten durch die Genauigkeit der Messverfahren oder durch die Restreaktionen im Gas. Ein weiteres Problem ergibt sich aufgrund der Oberflächenrauigkeit [72]

oder der Porosität [121] der Materialproben. Durch beide erhöht sich die effektive Oberfläche des untersuchten Materials im Vergleich zur geometrischen Oberfläche, so dass der gemessene Rekombinationskoeffizient bei chemisch gleichen Proben höher liegt, wie es beispielsweise die Versuche von Kim und Boudart [72] zeigen. Explizite Angaben möglicher Messfehler für die Versuche in den Seitenarmreaktoren fehlen. Eine Besonderheit der Experimente von Graeves und Linett [49] die Beimischung von 3% Wasserdampf zur Steigerung des Wirkungsgrads des Mikrowellengenerators, der zur Dissoziation des Sauerstoffs eingesetzt wurde. Von den Autoren wird ein Einfluss des Wasserdampfs auf die Ergebnisse ausgeschlossen, was aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen dissoziiertem Wasser und SiO_2 aber unwahrscheinlich scheint [78, 115]. Im Hochtemperaturbereich oberhalb $T_w = 1250 \text{ K}$ wurden die Rekombinationskoeffizienten basierend auf der Verminderung des Wärmestroms auf SiO_2 oder RCG im Vergleich zu einem hochkatalytischen Material wie Nickel zurückgerechnet. Mit Hilfe der Grenzschichttheorie wurde aus den Messungen auf dem hochkatalytischen Material auf den Gaszustand vor der Materialprobe geschlossen. Im zweiten Schritt wurde aus diesem Gaszustand und dem gemessenen Wärmestrom auf dem untersuchten Material mittels Grenzschichttheorie der Rekombinationskoeffizient bestimmt. Lediglich Scott [117] gibt für diese Messmethode Fehlerbalken in Höhe von bis zu $\Delta\gamma_{\text{O}} = \pm 0,01$ an, wobei er sich auf die Unsicherheit der für das hochkatalytische Nickel verwendeten Rekombinationskoeffizienten beschränkt. Weitere Ungenauigkeiten ergeben sich bei diesen Hochtemperaturmessungen durch die Bestimmung der Oberflächentemperatur, die Vernachlässigung homogener chemischer Reaktionen oder die Änderung der Transportkoeffizienten in der Grenzschicht [105]. Ähnlich wie bei SiO_2 zeigen sich große Abweichung der Sauerstoffrekombinationskoeffizienten auch beim Vergleich der Messungen von Stewart [121] und von Balat et al. [4] für SiC, wobei letztere nicht aufgetragen wurden. Es erscheint unmöglich zu sein, aus den Messergebnissen unterschiedlicher Experimentatoren ein einheitliches Bild zu erhalten. Bis dato stellen die Messungen von Stewart [121] auf RCG und SiC, die in den Abbildungen 4.11 bis 4.13 dargestellt sind, den vollständigsten Datensatz dar und wurden daher als Vergleichsdatensatz ausgewählt, wobei angenommen wird, dass die Katalyzität von RCG mit der von SiO_2 übereinstimmt. Ein Problem ergibt sich daraus, dass Stewart in [121] lediglich angibt, dass der Gesamtdruck bei seinen Experimenten umgerechnet zwischen 36 Pa und 3500 Pa lag. Für die Experimente in Luft folgt daraus, dass der Sauerstoffpartialdruck nicht höher als 1470 Pa gewesen sein kann. Da die Rekombination der Atome an der Oberfläche zu einer Verminderung des Dissoziationsgrades in Richtung zur Oberfläche führt, wird für die Bestimmung der Reaktionsparameter davon ausgegangen, dass bei Erreichen des lokalen Rekombinationsmaximums oberhalb von 1000 K ein Partialdruck von ca. 100 Pa an der SiO_2 -Oberfläche vorlag. Aufgrund der um den Faktor 10 höheren Rekombinationskoeffizienten auf SiC wird hier von einem Partialdruck von ca. 10 Pa ausgegangen. Diese Annahmen stellen einen zentralen Modellierungsschritt dar, da die Temperatur des Rekombinationsmaximums, wie in den Kapiteln 4.2.2.3 und 4.2.2.4 dargestellt wurde, signifikant vom Partialdruck der Atome an der Oberfläche abhängt.

Abbildung 4.14 zeigt die von Stewart [121] gemessenen Rekombinationskoeffizienten von Sauerstoff auf RCG in Arrheniusauftragung. Darüber hinaus ist dargestellt, dass die Messungen durch vier Geraden approximiert werden können. Jede dieser vier Geraden kann durch eine einzelne Arrheniusgleichung wiedergegeben werden, was darauf hindeutet, dass die Rekombination an der Oberfläche auf die Überlagerung von zumindest ebenso vielen Elementarreaktionen zurückzuführen ist. Bisher konnten die Einzelreaktionen experimentell nicht nachgewiesen werden. Daraus ergibt sich

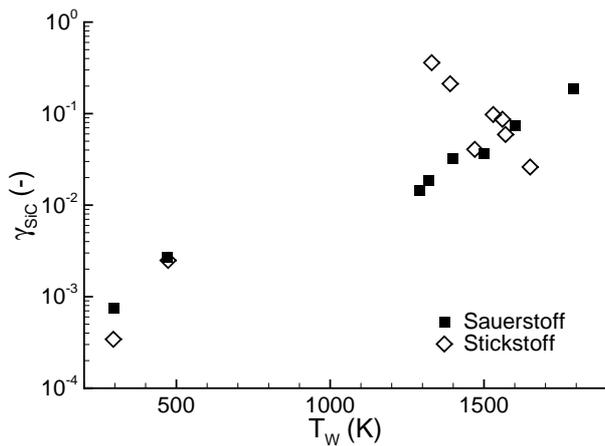


Abbildung 4.13: Messungen der Stickstoff- und Sauerstoffrekombinationskoeffizienten auf SiC von Stewart [121]

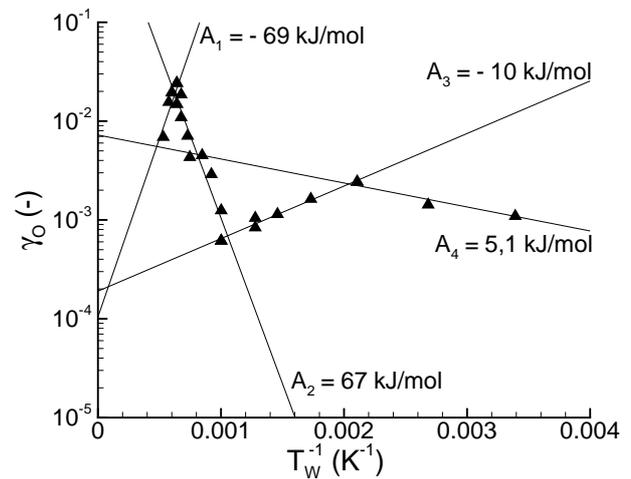


Abbildung 4.14: Arrheniusauftragung der γ_O -Messung von Stewart [121] mit Angabe der experimentellen bzw. effektiven Aktivierungsenergien.

für die Modellbildung die Notwendigkeit, die möglichen Oberflächenreaktionen aufzustellen und unter Berücksichtigung physikalischer und chemischer Auswahlkriterien auf das zugrunde liegende Reaktionsschema zu schließen. Die Modelle von Cartry et al. [17], Gordiets et al. [47] sowie Kim und Boudart [72] erklären das Rekombinationsmaximum unterhalb 1000 K durch einen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus bei dem mobile physisorbierte Atome mit chemisorbierten Atomen reagieren. Ebenso wurde von Cacciatore et al. [15] durch molekulardynamische Simulationen die Diffusion und Rekombination physisorbierter Atome prognostiziert, wobei jedoch der ermittelte Rekombinationskoeffizient von $\gamma_{\text{SiO}_2, \text{O}}(T_w = 600 \text{ K}) = 0,038$ etwa um den Faktor zehn über den Messungen liegt. Dieses durch Physisorption hervorgerufene lokale Maximum, das durch die experimentellen Aktivierungsenergien $A_3 = -10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_4 = 5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ eingegrenzt wird, kann durch die Beschränkung auf die Chemisorption von Atomen durch das Modell in dieser Arbeit nicht dargestellt werden. Da der Wärmefluss auf strahlungsgekühlte Oberflächen bei 2000 K um den Faktor 16 größer als bei 1000 K ist, hat diese Vernachlässigung auf die Berechnung der Oberflächenbelastung beim Wiedereintritt keinen wesentlichen Einfluss. Große Bedeutung für die Oberflächenbelastung beim Eintrittsflug eines Raumfahrzeugs hat dagegen das Rekombinationsmaximum bei 1600 K, das durch die Arrheniusgeraden mit den Aktivierungsenergien $A_1 = -69 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_2 = 67 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gebildet wird. Mit Ausnahme von Jumper und Seward [68] wird in allen bisher veröffentlichten Katalysemodellen [15, 17, 23, 72, 92, 131], die im Rahmen dieser Arbeit zu Vergleichen herangezogen werden, nicht zwischen SiO_2 und RCG unterschieden. Die Unterscheidung von Jumper und Seward erfolgt durch Angabe verschiedener sterischer Koeffizienten für die beiden Materialien, wobei eine Besonderheit die Angabe temperaturabhängiger sterischer Koeffizienten ist, die das Hochtemperaturverhalten der Modelle dominieren. Diese Temperaturabhängigkeit ist erforderlich, da die Autoren davon ausgehen, dass auf SiO_2 und RCG kein Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus möglich ist. Nasuti und Bruno sowie Daib bezogen sich zur Kalibrierung ihrer Katalysemodelle insbesondere auf die Messergebnisse von Dickens und Sutcliffe [25], Graeves und Linett [48] sowie Scott [117]. Dadurch ergeben sich bereits bei Temperaturen um 1000 K Rekombinationskoeffizienten nahe des Maximalwerts von

$\gamma_{\text{SiO}_2,\text{O}} = 0,01$. Willey betrachtete verschiedene Katalysemodelle, die jeweils entweder den ER oder den LH Mechanismus für katalytische Prozesse auf SiO_2 verantwortlich machen. Mittels der Methode des kleinsten Fehlerquadrats legte er die Reaktionsparameter so fest, dass die bestmögliche Übereinstimmung mit den zugrunde gelegten experimentellen Daten erreicht wurde. Für Vergleiche unterhalb 1000 K eignet sich das bereits erwähnte Modell von Kim und Boudart [72] sowie das darauf basierte Modell von Cartry et al. [17] und schließlich die molekulardynamische Simulation von Cacciatore et al. [15]. Ähnliche Katalysemodelle wie für RCG sind für SiC-Oberflächen nicht bekannt mit Ausnahme des Modells von Barbato [5]. De facto handelt es sich bei diesem Modell aber lediglich um eine geringfügige Modifikation des SiO_2 -Katalysemodell von Nasuti et al. [92], da Barbato annimmt, dass das Siliziumkarbid durch eine homogene SiO_2 -Schicht bedeckt ist. Da die Reaktionsparameter der makroskopischen Modelle zu denen auch die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten zählen, vom Modellierungsansatz und der Kalibrierungsstrategie abhängen, weisen die Reaktionskonstanten der Einzelprozesse eine starke Streuung auf.

Bei der Untersuchung von Elementarprozessen gewinnen in den letzten Jahren quantenchemische Simulationsverfahren zunehmend an Bedeutung. Prinzipiell ist es in der Quantenchemie möglich durch Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Wellenfunktion interagierender Teilchen, die Wechselwirkungen exakt zu beschreiben. Praktisch ist dies bislang lediglich für binäre Wechselwirkungen einfacher Atome möglich. Teilweise erhebliche Vereinfachungen sind notwendig, um einen Festkörper zu simulieren, da eine große Zahl von Teilchen gleichzeitig zu beschreiben ist, siehe z.B. [109]. Aufgrund des dennoch sehr hohen Rechenaufwands ist die Zahl der Atome auf einige hundert beschränkt. Eine kleinere Teilchenzahl reduziert die notwendigen Approximationen wirft aber das Problem auf, dass die Randbedingungen signifikanten Einfluss auf das Simulationsergebnis haben können. Durch periodische Randbedingungen, der sogenannten Superzellenkonfiguration, ist es möglich einen unendlich großen Festkörper zu simulieren, der hinsichtlich Korngrenzen, kristallinen und amorphen Bereichen, Materialverunreinigungen etc. aber einen idealisierten Festkörper repräsentiert. Die Übertragung der Simulationsergebnisse wird dadurch erschwert, dass das Hauptinteresse der Simulationen der Verbesserung von Produktionsprozessen in der Halbleiterindustrie gilt. Da Silizium das klassische Grundmaterial für die Herstellung integrierter Schaltkreise darstellt, das insbesondere bei Hochleistungshalbleitern aufgrund der Temperaturbeständigkeit und der Oxidationsbeständigkeit durch SiC ersetzt wird, existiert bereits eine große Zahl von Simulationen, die sich mit der Wechselwirkung zwischen Luft und SiO_2 sowie SiC beschäftigt. Aufgrund der Möglichkeit durch Einlagerung von Stickstoff in SiC einen n-dotierten Halbleiter und durch Oxidation einen Isolator herzustellen, deutet sich eine weitere Intensivierung der Forschung für SiC an.

In Anbetracht der verfügbaren Daten ist die in Kapitel 4.2.2 dargestellte Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten überbestimmt. Die von Zusammensetzung und Temperatur unabhängigen präexponentiellen Faktoren der Reaktionen werden daher zu einem einzelnen Koeffizienten zusammengefasst und anschließend für sterische Faktoren der Größe 1 bewertet. Keine Kalibrierung im eigentlichen Sinn wurde für die Dissoziations- und die Rekombinationsreaktionen (11) bis (13) durchgeführt. Unter der Annahme, dass die als Stoßpartner dienende Oberfläche nicht zur Aktivierungsenergie beiträgt, ist der Reaktionsmechanismus unabhängig vom Oberflächenmaterial. Es werden daher die von Kanne [71] angegebenen Reaktionsdaten $P_{\text{Ster},D,AB} = 1$, $A_{0,D,AB} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, $\alpha_{ch,D,OO} = \alpha_{ch,D,NO} = 0,8$, $\alpha_{ch,D,NN} = 0,9$ und $\delta_{D,AB} = 0,8$ verwendet. Geringe Abhängigkeiten von Druck und Desorptionsenergie weist der ER-Mechanismus auf, dessen Reaktionsparameter daher als nächstes festge-

legt werden. Typische Werte der Aktivierungsenergie der Sauerstoff- und der Stickstoffrekombination liegen um $A_{ER} \approx 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Für SiO_2 werden die Werte von Kim und Boudart eingesetzt, d.h. $A_{ER,OO,\text{SiO}_2} = 17 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_{ER,NN,\text{SiO}_2} = 14 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Da entsprechende Werte für SiC nicht verfügbar sind, werden die Aktivierungsenergien aus dem Anstieg der Rekombinationskoeffizienten unterhalb von 500 K zu $A_{ER,OO,\text{SiC}} = 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_{ER,NN,\text{SiC}} = 8,4 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt. Letztere Werte erscheinen zu klein, so dass zu vermuten bleibt, dass auch auf SiC die Rekombination bei niedrigen Temperaturen durch einen LH-Mechanismus physikalisch adsorbierter Atome bestimmt ist. Weil keine Messdaten zwischen 500 K und 1300 K zur Verfügung stehen, ist diese Vermutung leider nicht nachweisbar. Die Aktivierungsenergien der NO-Bildung (4) und (5) aus Tabelle 4.1 liegen wahrscheinlich zwischen den Aktivierungsenergien der Sauerstoff- und der Stickstoffrekombination. Sie wurden daher gleich der arithmetischen Mittelwerte $A_{ER,NO,\text{SiO}_2} = A_{ER,ON,\text{SiO}_2} = 15,5 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bzw. $A_{ER,NO,\text{SiC}} = A_{ER,ON,\text{SiC}} = 10,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gesetzt. Die präexponentiellen Faktoren der ER-Mechanismen ergeben sich durch Anpassung an die Rekombinationsdaten, wobei aufgrund der fehlenden Druckabhängigkeit weit unterhalb des Rekombinationsmaximums die berechneten γ_{ER} -Werte gleich oder kleiner als die Messwerte sein müssen. Daraus folgt $k_{ER,OO,\text{SiO}_2,0} = 0,002$, $k_{ER,NN,\text{SiO}_2,0} = 0,0005$, $k_{ER,OO,\text{SiC},0} = 0,035$ und $k_{ER,NN,\text{SiC},0} = 0,011$ unter Verwendung der Abkürzung $k_{ER,AB,0} = P_{Ster,ER,AB} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,AB}^2$. Die Vorfaktoren der NO-Bildung ergeben sich durch Mittelwertbildung der reaktiven Stoßquerschnitte zu $k_{ER,NO,\text{SiO}_2,0} = k_{ER,ON,\text{SiO}_2,0} = 0,001125$ bzw. $k_{ER,NO,\text{SiC},0} = k_{ER,ON,\text{SiC},0} = 0,02131$ unter der Annahme, dass die sterischen Faktoren gleich sind.

Von Kim und Boudart [72] wurde angenommen, dass der reaktive Stoßradius des ER-Mechanismus dem der Adsorption entspricht. Da dies die Rekombinationskoeffizienten auf $\gamma \leq 2k_{ER,0}$ beschränken würde, was etwa einem Zehntel der experimentellen Rekombinationsmaxima entspricht, kann diese Annahme nicht beibehalten werden. Liegt $k_{Ad,0} = P_{Ster,Ad} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad}^2$ in der Größenordnung von γ_{max} , so zeigt sich bei hohen Temperaturen eine Überlagerung der Rekombinationsreaktionen mit den Haftkoeffizienten, so dass sich eine Verbreiterung des Rekombinationsmaximums ergibt, ähnlich wie es in Kapitel 4.2.2.4 für den LH-Mechanismus aufgezeigt wurde. Die Form der Maxima, die sich aus den Messwerten von Stewart ergibt, lässt darauf schließen, dass der reaktive Wirkungsquerschnitt der Adsorption deutlich höher ($k_{Ad,0} > 2\gamma_{max}$) liegen muss. Für SiC wird daher $k_{Ad,O,\text{SiC},0} = k_{Ad,N,\text{SiC},0} = 0,7$ gesetzt, für SiO_2 wurden sinnvolle Parametersätze mit $k_{Ad,\text{SiO}_2,0} \approx 100k_{ER,\text{SiO}_2,0}$ gefunden, so dass im Laufe der Kalibrierung schließlich $k_{Ad,O,\text{SiO}_2,0} = 0,2$ und $k_{Ad,N,\text{SiO}_2,0} = 0,03$ gesetzt wurde. Die Aktivierungsenergien der Adsorption wurden einheitlich auf $A_{Ad} = 0 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gesetzt. Für die Rekombination auf SiC kann diese Vorgabe als gesichert gelten, da bereits eine kleine Aktivierungsenergie von $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ durch die Verringerung der Adsorptionswahrscheinlichkeit den maximal möglichen Rekombinationskoeffizienten unter die Messwerte von $\gamma_{O,\text{SiC},max} = 0,36$ bzw. $\gamma_{N,\text{SiC},max} = 0,19$ absenken würde. Bei SiO_2 dagegen könnte eine Aktivierungsenergie bis in Höhe von $A_{Ad,O,\text{SiO}_2} \leq 25 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $A_{Ad,N,\text{SiO}_2} \leq 45 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ durch eine Erhöhung der präexponentiellen Faktoren $k_{Ad,\text{SiO}_2,0}$ ausgeglichen werden. Nennenswerte Auswirkungen bezüglich Druck- und Temperaturabhängigkeit der berechneten Rekombinationskoeffizienten sind nach der Erhöhung der präexponentiellen Faktoren jedoch nicht feststellbar, so dass Abweichungen toleriert werden. Wie bei anderen Modellen stellt die Bestimmung der Desorptionsenergien sowie die Flächendichte der aktiven Zentren ein größeres Problem dar, was am Beispiel der Adsorption von Sauerstoff auf SiO_2 erläutert wird. Die in der Literatur angegebenen Adsorptionsenergie für atomaren Sauerstoff

auf SiO_2 variiert zwischen dem von Pacchioni und Ieranò [101] angegebenen Minimalwert von $68 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und dem Maximalwert von Willey von $574 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [131]. Der Wert von Willey ist allerdings abzulehnen, da die Summe aus der Aktivierungsenergie des Eley-Rideal-Mechanismus von $A_{ER,O} = 13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und der Dissoziationsenergie von Sauerstoff $D_{\text{O}_2} = 495 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ kleiner als die Desorptionsenergie ist, so dass die Energieerhaltung nicht erfüllt ist. Andererseits enthält die quantenchemische Simulation von Pacchioni und Ieranò Beiträge durch Verlagerung der umliegenden Phononen. Geht man davon aus, dass zur Desorption die chemische Bindung zum nächstliegenden Sauerstoffatom gelöst werden muss, sind laut [101] $212 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erforderlich. Es ist darauf hinzuweisen, dass dieser Wert für eine Peroxiverbindung in einem Modellkristall bestehend aus nicht mehr als 31 Atomen bestimmt wurde, bei der atomarer Sauerstoff zwischen einem Silizium- und einem Sauerstoffatom eingelagert wird, so dass sich eine $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ Struktur ergibt. Wird der atomare Sauerstoff durch eine Doppelbindung an ein Oberflächensiliziumatom gebunden, folgt eine Desorptionsenergie von $339 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ [68]. Dieser Bindungstyp wurde von Graeves und Linett [48] zur Erklärung ihrer Experimente herangezogen und von Jumper und Seward zur Erstellung ihres Katalysemodells genutzt. Damit wird allerdings impliziert, dass alle oder zumindest ein großer Teil der Siliziumoberflächenatome zwei Valenzelektronen aufweisen, die für die Chemisorption in Frage kommen. Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn die Oberflächenatome wie in einem perfekten Kristallgitter angeordnet sind. Die Simulation von de Leeuw et al. [78] zeigt, dass eine solche Konfiguration für eine wasserdampfhaltige Atmosphäre (wie bei Graeves und Linett) eine optimale Konfiguration darstellt, da die Siliziumvalenzbindungen durch Hydroxylradikale terminiert werden können. Während des Wiedereintritts sind katalytische Prozesse lediglich in der oberen Atmosphäre oberhalb ca. 50 km Höhe von Bedeutung, wo die Luft praktisch wasserfrei ist. Unter diesen Umständen muss von einer Verlagerung der Oberflächenatome und damit einer Minimierung der freien Valenzelektronen ausgegangen werden (vgl. [78]). Dies deutet darauf hin, dass die Peroxibindung wahrscheinlicher ist. Eine vergleichbare Peroxiverbindung wurde von Chelikowsky et al. [19] und Hamann [55] als Bindungsmöglichkeit für ein Sauerstoffmolekül postuliert. Es ist zu vermuten, dass die Rekombination atomaren Sauerstoffs über eine Reihe unterschiedlicher Bindungstypen ablaufen kann. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich während des Wiedereintritts bei Temperaturen ab ca. 1500 K aufgrund der steigenden Mobilität der Phononen durch Relaxation im Mittel immer der gleiche Oberflächenzustand unabhängig vom Ausgangszustand einstellt. Die Relaxationsprozesse dürften ein Grund dafür sein, dass sich die in Abb. 4.11 dargestellten Messungen der Rekombinationskoeffizienten bei Temperaturen um 1600 K weit weniger voneinander unterscheiden als bei niedrigen Temperaturen. Eine Folge daraus ist, dass von den möglichen Reaktionswegen nur einer oder wenige für den Wiedereintritt wichtig sind. Welcher dies ist, lässt sich auf Basis heutiger Erkenntnisse nicht zweifelsfrei bestimmen, insbesondere da aufgrund der Anforderungen geringer Wärmeleitung, guter Temperaturwechselbeständigkeit und hohem Emissionsgrad Hitzeschutzmaterialien üblicherweise Mischmaterialien sind. Erhebliche Verbesserungen wären durch umfangreiche Untersuchungen der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Katalyzität bei Wiedereintrittsbedingungen möglich, da diese Rückschlüsse auf die vorliegenden Reaktionsmechanismen erlauben. Geringere Unsicherheiten bei vermutlich geringerem Aufwand würden detaillierte Untersuchungen der Adsorption- und Desorptionscharakteristika atomarer Spezies bei hohen Temperaturen ergeben, wie sie für die Physisorption von Molekülen bei niedrigen Temperaturen bereits seit geraumer Zeit verfügbar sind [7]. Zur Verminderung der bestehenden Unsicherheiten wird die Festlegung der Desorptionsenergien der Katalysemodelle auf einen späteren Kalibrierungsschritt

verschoben.

Zunächst werden die Konstanten der Diffusion der LH-Mechanismen bestimmt, die für die Rekombination bei hohen Temperaturen verantwortlich gemacht werden, da die Aktivierungsenergien deutlich über dem Näherungswert von $20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für einen ER-Mechanismus liegen. Jumper und Seward [68] schlossen Diffusionsmechanismen an der Oberfläche aufgrund der Annahme der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Silizium unter Berücksichtigung des großen Abstands zwischen den Siliziumatomen von im Mittel 0,7 nm aus, die sich aus den Überlegungen von Newman für die Oberflächenstruktur einer glatten SiO_2 -Oberfläche ergeben [95]. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Diffusion von Sauerstoff durch SiO_2 bereits häufig sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht wurde, da sie die Voraussetzung für die Oxidation siliziumhaltiger Oberflächen darstellt, siehe z.B. [24, 115, 123]. Weil die Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess des LH-Mechanismus $D_{Diff,O,\text{SiO}_2} = 120 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ mit den Werten übereinstimmt, die für die Diffusion von Sauerstoff innerhalb SiO_2 bestimmt wurden, und da sich SiO_2 zu $\frac{2}{3}$ aus Sauerstoffatomen zusammensetzt, stellt die Diffusion von Sauerstoff entlang der Oberfläche keine notwendige Voraussetzung für den LH-Mechanismus dar. Andererseits lassen die Peroxibindungen auch die Oberflächendiffusion als möglichen Transportmechanismus zu. Unter Verwendung der von Newman bestimmten Flächendichte von $\tilde{n}_{0,\text{SiO}_2} = 2 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{m}^2}$ ergibt sich Übereinstimmung mit dem Anstieg der Rekombinationskoeffizienten oberhalb von 1000 K für eine Grundfrequenz von $\nu_{0,Diff,O,\text{SiO}_2} = 10^9 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist beträchtlich kleiner als die universelle Grundfrequenz von 10^{13} s^{-1} aber nur unwesentlich kleiner als die Grundfrequenz im SiO_2 -Kristall von $1,05 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$, die sich aus den Gln. (4.74) und (4.75) mit modifizierten Korrelationswerten von Schaeffer [115] ergibt. Die Grundfrequenz der Korrelation wurde um 4 Größenordnungen angehoben. Vergleicht man die Ergebnisse der Korrelation von Schaeffer zwischen Aktivierungsenergie und Grundfrequenz mit den von ihm referenzierten Quellen, so erhält man um diesen Faktor kleinere Grundfrequenzen. Es ist daher zu vermuten, dass Schaeffer bei der Achsenbeschriftung cm^2 anstatt m^2 angab. Aus der Flächendichte und dem Haftkoeffizienten ergibt sich ein Adsorptionsradius von $\sigma_{Ad,O,\text{SiO}_2} = 0,178 \text{ nm}$ was etwa der Hälfte eines typischen Stoßradius im Gas entspricht und damit eine sinnvolle Lösung darstellt. Die Flächendichte entspricht dem von Jumper und Seward angegebenen Wert für RCG, der von Daiß für SiO_2 verwendet wurde und nur geringfügig kleiner als der von Nasuti angegebene Wert ($4,5 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-2}$) ist. Damit verbleiben nur noch die Desorptionskonstanten zum Abschluss der Rekombinationsmodellierung von O auf SiO_2 . Die charakteristische Vibrationstemperatur $\theta_{vib,Des,O,\text{SiO}_2} = 1714,03 \text{ K}$ wurde aus der von Hamann [55] berechneten Schwingungsdauer von 28 fs ermittelt, was einer Grundfrequenz von $3,6 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ für die Desorption entspricht. Unter Verwendung eines sterischen Koeffizienten von $P_{Ster,Des,O,\text{SiO}_2} = 1$ ergibt sich bei $p_O = 100 \text{ Pa}$ das Maximum des Sauerstoffrekombinationskoeffizienten für $D_{Des,O,\text{SiO}_2} = 240 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bei $T_W = 1600 \text{ K}$. Dieser Wert liegt innerhalb des abgeschätzten Wertebereichs von $212 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis $339 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und vergleicht sich gut mit den Werten von Daiß ($250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) sowie Kim und Boudart ($290 \pm 30 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$). Die in Abb. 4.15 dargestellten Rekombinationskoeffizienten von Sauerstoff auf SiO_2 zeigen, dass unter Berücksichtigung der Unsicherheit im Partialdruck alle Messwerte von Stewart oberhalb von 1000 K durch das Katalysemodell erklärt werden können. Die hervorgehobene dargestellte Rekombinationskoeffizientenkurve, welche die Kalibrierkurve bei 100 Pa Partialdruck darstellt, kann jedoch nicht alle Messwerte oberhalb von 1000 K erklären. Da die Messungen unterhalb von 1250 K in einem Seitenarmreaktor bei 36 Pa Gesamtdruck durchgeführt wurden, erscheint die Übereinstimmung mit den Simulationsergebnissen um 10 Pa Partialdruck sinnvoll.

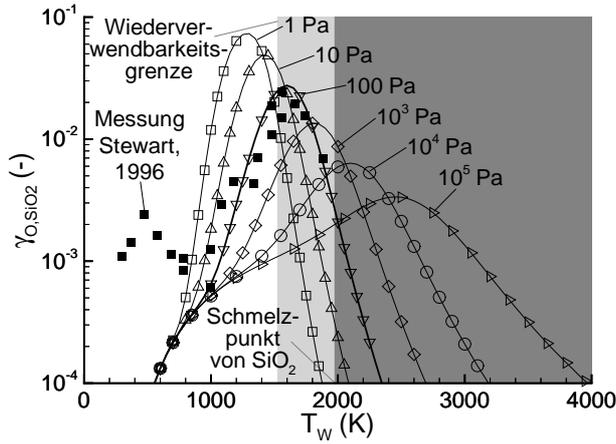


Abbildung 4.15: Berechnete Sauerstoffrekombinationskoeffizienten für SiO_2 bei Partialdrücken zwischen 1 Pa und 10^5 Pa im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

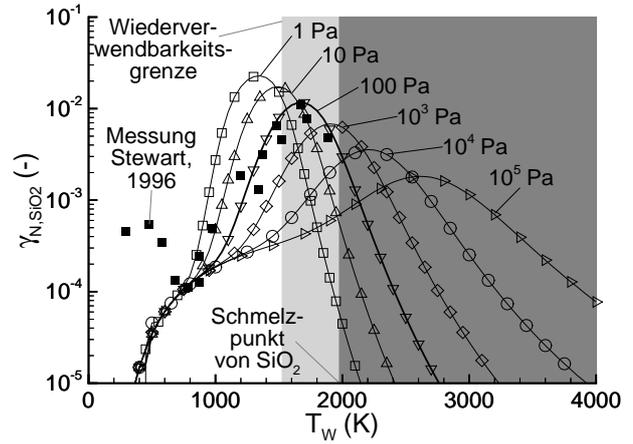


Abbildung 4.16: Berechnete Stickstoffrekombinationskoeffizienten für SiO_2 bei Partialdrücken zwischen 1 Pa und 10^5 Pa im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

Bisherige Untersuchungen, die zur Steigerung der Leistungsfähigkeit von Halbleitern in der Elektronikindustrie angestellt wurden, deuten an, dass atomarer Stickstoff in Sauerstofffehlstellen des SiO_2 -Gitters eingebaut wird [45, 70, 87]. Dies deutet darauf hin, dass Sauerstoff und Stickstoff um die aktiven Zentren konkurrieren. Eine Folge gleicher Adsorptionsplätze ist, dass die Wechselwirkungen zwischen den Phononen und dem Adatom vermutlich sehr ähnlich sind, so dass die Grundfrequenzen der Oberflächenschwingungen und die Desorptionscharakteristika übereinstimmen. Es wurde daher $\nu_{0, Diff, N, SiO_2} = \nu_{0, Diff, O, SiO_2} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ und $P_{Ster, Des, N, SiO_2} = 1$ gesetzt. Die charakteristische Vibrationstemperatur von $\theta_{vib, Des, N, SiO_2} = 1589, 42 \text{ K}$ wurde aus dem Verhältnis der charakteristischen Vibrationstemperaturen der SiN- und SiO-Moleküle multipliziert mit $\theta_{vib, Des, O, SiO_2}$ abgeschätzt. Die Diffusions- und die Desorptionsenergien wurden schließlich durch Vergleich der bei $p_N = 100 \text{ Pa}$ berechneten Rekombinationskoeffizienten mit den Messdaten von Stewart auf $D_{Diff, N, SiO_2} = 135 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $D_{Des, N, SiO_2} = 250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gesetzt. In Abb. 4.16 sind für Partialdrücke zwischen 1 Pa und 10^5 Pa berechnete Rekombinationskoeffizienten im Vergleich zu den Messwerten von Stewart [121] aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass ähnlich wie bei Sauerstoff die Messwerte unterhalb von 1250 K durch berechnete Rekombinationskoeffizienten für Partialdrücke zwischen 1 Pa und 10 Pa dargestellt werden.

Wie bei SiO_2 wird auch für SiC vermutet, dass konkurrierende Adsorption stattfindet, wobei die Zahl der Oberflächenplätze aber deutlich höher angesetzt wird, da jedes zweite Oberflächenatom ein aktives Zentrum darstellen könnte. Eine grobe Abschätzung über die Zahl der Atome im SiC-Kristall liefert $\tilde{n}_{0, SiC} = 10^{19} \text{ m}^{-2}$. Aufgrund der unterschiedlichen Datenbasis wird für die Bestimmung der SiC-Katalyseparameter eine andere Kalibrierungsstrategie gewählt. So wurde von Rauls [109] die Wechselwirkung zwischen SiC-Kristall und atomarem Stickstoff quantenchemisch untersucht. Die Diffusionsenergiebarriere wird entsprechend der Ergebnisse von Rauls [109] auf $D_{Diff, N, SiC} = 240 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gesetzt. Um den Anstieg des Stickstoffrekombinationskoeffizienten bei 1300 K zu erklären, muss die Grundfrequenz der Oberflächendiffusion auf $\nu_{0, Diff, N, SiC} = \nu_{0, Diff, O, SiC} = 10^{11} \text{ s}^{-1}$ gesetzt werden, wobei wie beim SiO_2 -Katalysemodell davon ausgegangen wird, dass die Grundfrequenzen der Sauerstoff- und der Stickstoffdiffusion übereinstimmen. Zur Festlegung der Desorptionsenergie des

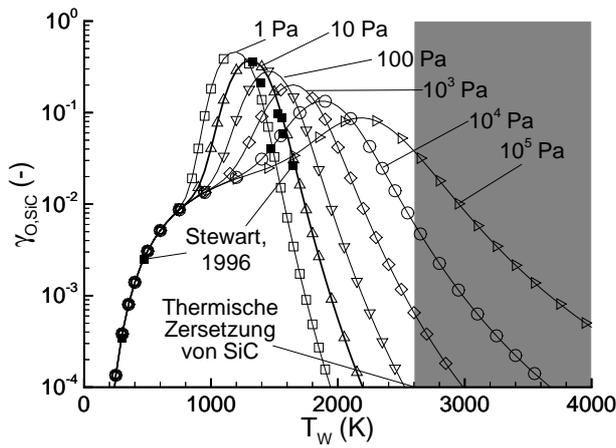


Abbildung 4.17: Berechnete Sauerstoffrekombinationskoeffizienten für SiC bei Partialdrücken zwischen 1 Pa und 10^5 Pa im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

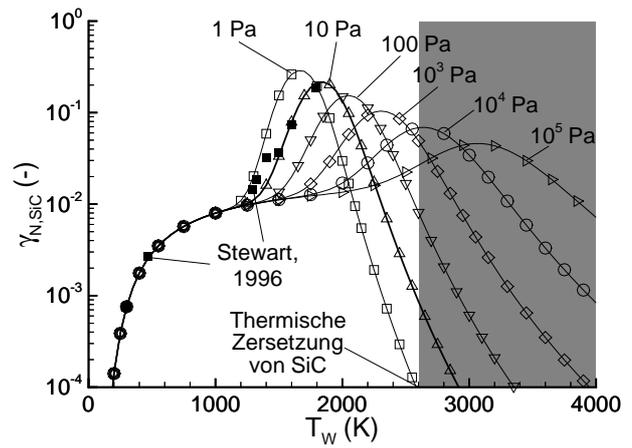


Abbildung 4.18: Berechnete Stickstoffrekombinationskoeffizienten für SiC bei Partialdrücken zwischen 1 Pa und 10^5 Pa im Vergleich zu den Messungen von Stewart [121].

Stickstoffs von $D_{Des, N, SiC} = 330 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ wurde angenommen, dass der Messwert des Rekombinationskoeffizienten bei 1800 K dem Maximalwert für einen Partialdruck von 10 Pa entspricht. Dieser Wert liegt deutlich unter den quantenchemischen Simulationsergebnissen von Olander [98], die bei $411 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bis $457 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ liegen, abhängig davon, ob der Stickstoff an Si oder C gebunden wird. Es ist jedoch von einem effektiv niedrigeren Wert auszugehen, da bei der Simulation von Olander von einem einzelnen, optimal an die Oberfläche gebundenen Stickstoffatom ausgegangen wird.

Im letzten Kalibrierungsschritt wurden die Diffusions- und die Desorptionsenergie des atomaren Sauerstoffs so variiert, dass eine optimale Übereinstimmung mit den Messpunkten von Stewart erreicht wurde, unter der Annahme, dass das Rekombinationsmaximum bei 10 Pa Partialdruck bei 1300 K erreicht wird. Es ergeben sich $D_{Diff, O, SiC} = 140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $D_{Des, O, SiO_2} = 230 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ für die Energieparameter. In den Abb. 4.17 und 4.18 sind die berechneten Isobaren der Sauerstoff- und der Stickstoffrekombination im Vergleich zu den Messwerten von Stewart aufgetragen. Durch das Modell werden ausnahmslos alle Messpunkte erfasst, wobei einschränkend anzumerken ist, dass die Übereinstimmung unterhalb von 1000 K auf die weiter oben erläuterte Kalibrierung der ER-Mechanismen zurückzuführen ist. Es wäre jedoch zu erwarten, dass die Rekombinationskoeffizienten zwischen 500 K und 1250 K ähnlich wie bei SiO_2 ein Minimum durchlaufen und die Rekombination unter 500 K nicht durch Chemisorption sondern durch Physisorption determiniert ist. Die Messpunkte zwischen 1250 K und 1400 K für atomaren Stickstoff können durch einen Oberflächenpartialdruck zwischen 1 Pa und 10 Pa erklärt werden. Es ist zu vermuten, dass bei der Bestimmung dieser vergleichsweise niederenergetischen Punkte aufgrund der hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffs ein geringer Dissoziationsgrad vorlag.

Die berechneten Rekombinationskoeffizienten wurden bis zu einer Oberflächentemperatur von 4000 K dargestellt. Es handelt sich dabei um eine formale Anwendung der Katalysemodelle, da die maximalen Einsatztemperaturen von SiO_2 und SiC weit unter 3000 K liegen. Die Festigkeit von Siliziumdioxid verringert sich bereits mehrere hundert Kelvin unterhalb der Schmelztemperatur von 1980 K so weit, dass die Hochtemperatur Glaskacheln des US-Shuttle-Orbiters (HRSI) nur bis zu Temperaturen von 1530 K mehrfach verwendet werden können. Teilweise können Siliziumkarbid-Werkstoffe bis

zu Temperaturen um 2000 K dauerhaft eingesetzt werden, kurzfristige Temperaturspitzen um 2500 K sind möglich, da SiC nicht schmilzt sondern bei ca. 2570 K thermisch zersetzt wird. Unter Wiedereintrittsbedingungen wird der Einsatzbereich durch chemische Reaktionen insbesondere mit dem Sauerstoff der Luft beschränkt, die im folgenden Unterkapitel betrachtet werden.

4.3 Redoxreaktionen

In den bisher vorgestellten Oberflächenmodellen wurde angenommen, dass lediglich reversible, katalytische Oberflächenreaktionen an den Oberflächen der Hitzeschutzmaterialien ablaufen. Es ist jedoch eine ganze Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen (Redox) siliziumhaltiger Materialien mit Luft möglich. Im Fall reinen SiO₂ bzw. der HRSI-Kacheln, die beim Shuttle-Orbiter eingesetzt werden, ist dies für den Wiedereintritt weniger bedeutend, da die nachlassende Festigkeit bei Temperaturen bereits unterhalb 2000 K die Verwendung als Hitzeschutzmaterial thermisch limitiert. Daher kann aus den Oberflächentemperaturen, die unter Berücksichtigung der Oberflächenkatalyse des SiO₂ berechnet werden, direkt auf die Eignung als Hitzeschutzmaterial für ein in der Entwicklung befindliches Wiedereintrittsfahrzeug geschlossen werden. Siliziumkarbidoberflächen werden durch Redoxreaktionen abgetragen, die auch den Wärmefluss auf das Hitzeschutzmaterial signifikant beeinflussen. Sie müssen daher bei der Simulation der Fahrzeugbelastung berücksichtigt werden. Während die Kohlenstoffverbindungen, die bei hohen Temperaturen entstehen, gasförmig sind, bildet das Silizium mit Stickstoff und Sauerstoff sowohl feste bzw. flüssige als auch gasförmige Verbindungen. Hilfer formulierte über 170 Redoxreaktionen zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen SiC und Luft [59]. Von den dabei berücksichtigten Komponenten hat jedoch nur ein geringer Teil wesentlichen Einfluss auf das Erosionsverhalten und den Wärmeeintrag. Aufgrund der größeren Stabilität der Oxide wird davon ausgegangen, dass die Stickstoffverbindungen in Luft allenfalls Zwischenprodukte darstellen, die durch Austauschreaktionen schnell abgebaut werden. Diese Annahme wird durch die Untersuchungen von Heuer und Lou [58] zum Oxidationsverhalten von SiC unterstützt, da keine der für das Erosionsverhalten maßgeblichen Reaktionen eine Reaktion mit Stickstoff ist. Für molekularen Stickstoff wird dies durch die Untersuchungen von Rosner und Allendorf [114] bestätigt. Die Messungen zeigen allerdings auch, dass N eine ähnliche Reaktionswahrscheinlichkeit wie Sauerstoff aufweist. Bei Temperaturen unterhalb 3000 K ist der Anteil atomaren Stickstoffs im chemischen Gleichgewicht aufgrund der hohen Dissoziationsenergie vernachlässigbar klein. Durch die Bedingungen beim Wiedereintritt kann allerdings eine beträchtliche Menge atomaren Stickstoffs zur Oberfläche transportiert werden. Dies hat zur Folge, dass zur Beschreibung der Oberflächenprozesse ein kinetischer Ansatz gewählt werden muss. Bisherige Modelle, welche zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Luft und SiC herangezogen werden, vernachlässigen kinetische Effekte an der Oberfläche [24, 58, 125, 129]. Gemeinsam ist diesen Modellen, dass sie die experimentell gefundene Änderung der Erosionsrate von Si oder SiC um mehrere Größenordnungen [114] mit dem Vorhandensein einer flüssigen oder festen SiO₂-Schicht in Verbindung bringen. In einem geschlossenen Reaktionsraum führt das Entstehen von SiO₂ zu einer Erhöhung der Festkörpermasse, da die Molmasse von $M_{\text{O}_2} = 32 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$ der beiden angelagerten Sauerstoffatome wesentlich höher als die des in Form von CO freigesetzten Kohlenstoffatoms von $M_{\text{C}} = 12 \frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$ ist. Wird eine bestehende SiO₂-Schicht bzw. das darunter liegende SiC abgebaut, so vermindert sich die Festkörpermasse.

Meist werden in der Literatur zur Unterscheidung die Begriffe *aktive Oxidation* zur Kennzeichnung einer Massenabnahme und *passive Oxidation* zur Kennzeichnung einer Massenzunahme gebraucht. Gemäß dieser Definition befinden sich Wiedereintrittsfahrzeuge generell im Modus aktiver Oxidation, da aufgrund der hohen Strömungsgeschwindigkeiten die gasförmigen Reaktionsprodukte sehr schnell von der Oberfläche weg transportiert werden. Die thermische Zersetzung von SiO_2 hat zur Folge, dass bei stationären Bedingungen immer ein Masseverlust auftritt. Eine gleichermaßen gebräuchliche Definition assoziiert den Begriff der *passiven Oxidation* mit dem Aufbau und dem Erhalt einer SiO_2 -Schicht, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Für den Wiedereintritt ist die Bestimmung des Übergangs zwischen beiden Oxidationsformen von großer Bedeutung, da der vollständige Abbau der Schutzschicht eine Zunahme der Erosionsrate um mehrere Größenordnungen sowie eine beträchtliche Steigerung der Oberflächenwärmelast zur Folge hat. Bis dato existiert kein klassisches Reaktionsmodell, das die Reaktionskinetik der Redoxreaktionen zwischen Luft und SiC-Oberflächen so detailliert beschreibt, dass die Transitionen von passiver zu aktiver bzw. von aktiver zu passiver Oxidation im chemischen Nichtgleichgewicht ermittelt werden können. Ein Ziel dieser Arbeit besteht daher darin, ein Reaktionsgleichungssystem zu formulieren, das die wichtigsten der für den Wiedereintritt charakteristischen Oberflächenreaktionen enthält. Aufgrund der zentralen Rolle der Siliziumdioxidschicht werden Reaktionen, die zur Bildung bzw. zum Abbau des SiO_2 führen, als Schlüsselreaktionen betrachtet. Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und den Oberflächenmaterialien werden die für das Erosionsverhalten wichtigen Reaktionen mit atomarem Stickstoff modelliert, während Reaktionen mit molekularem Stickstoff vernachlässigt werden. Bevor im Einzelnen auf die neue Modellbildung eingegangen wird, werden die bisher zur Beschreibung des Oxidationsverhaltens siliziumhaltiger Oberflächen von Wagner [129] und Turkdogan et al. [125] näher betrachtet. Wagner erklärt die experimentell gefundene Hysterese zwischen Aufbau und Abbau des SiO_2 auf Silizium in Abhängigkeit des Partialdrucks gasförmigen SiO und O_2 . Wagner verwendet als Beispiel, dass bei einer Temperatur $T = 1700 \text{ K}$ kein SiO_2 vorhanden ist und erklärt die Bildung einer SiO_2 -Schicht in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks. Wird der Sauerstoffdruck ausgehend von Vakuum kontinuierlich erhöht, so führt die vom Sauerstoff abhängige Bildung gasförmigen SiO zur Zunahme des SiO-Partialdrucks. Ab einem Grenzdruck von $p_{\text{O}_2} \approx 600 \text{ Pa}$ bildet sich SiO_2 , das sich auf dem SiC anlagert. Dieser Prozess kann als Transition von aktiver zu passiver Oxidation interpretiert werden, der im Folgenden durch die Abkürzung „APT“ gekennzeichnet wird. Das SiO_2 vermindert die Diffusion von Sauerstoff zum darunter liegenden, siliziumhaltigen Material, so dass die SiO-Bildung und der SiO-Partialdruck abnehmen. Erst eine erhebliche Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks auf $p_{\text{O}_2} \approx 0,003 \text{ Pa}$ führt zum Abbau des SiO_2 . Dieser umgekehrte Transitionsprozess wird mit „PAT“ abgekürzt. Diese Betrachtung von Wagner basiert auf der Untersuchung der Gleichgewichtsreaktion



für molekularen Sauerstoff, die sich gemäß



leicht auf atomaren Sauerstoff erweitern lässt.

Auf Basis der Gleichgewichtsbetrachtung von Wagner ist es schwierig, den Masseverlust des Hitze-

schutzmaterials abzuschätzen, so dass in der Vergangenheit auch versucht wurde, die Transitionscharakteristika durch das Modell von Turkdogan et al. zu erklären [125]. Turkdogan et al. erklären die Transition auf Metallen basierend auf dem Partialdruck des Oberflächenmaterials im Gas. Bei hohen Temperaturen stellt sich ein Materialverlust durch Sublimation ein, der im Vakuum maximal wird. Eine Verminderung der Sublimationsrate ergibt sich mit steigendem Gasdruck in inerter Atmosphäre, da das sublimierte Oberflächenmaterial aufgrund von Stößen mit anderen Gasteilchen weniger schnell von der Oberfläche weg transportiert wird. Die Geschwindigkeit des Materialtransports reduziert sich von der Effusionsgeschwindigkeit $\frac{c}{4}$ auf die wesentlich geringere Diffusionsgeschwindigkeit. Dabei bildet sich an der Oberfläche ein Metaldampfnebel, dessen Partialdruck dem Gasdruck des Oberflächenmaterials entspricht. Im Vergleich zu einem inerten Gas in der Umgebung ergibt sich eine Erhöhung der Transportgeschwindigkeit, wenn ein gasförmiger Oxidator vorhanden ist. Dieser reagiert mit dem Metaldampf zum entsprechenden Oxid und führt dadurch zu einer schnelleren Verringerung des Gasdrucks des Metalls senkrecht zur Oberfläche. Wird der Druck des Oxidators in der Umgebung weiter erhöht, so sinkt der Partialdruck des Metaldampfs in Oberflächennähe nahezu auf Null und die Verlustrate steigert sich bis zur Sublimationsrate im Vakuum. Wird dieser kritische Druck überschritten, so erreicht der Oxidator die Oberfläche, wo er zur Bildung eines festen Metalloxids führt. Dieses führt zu einer beträchtlichen Verminderung der Sublimation des Oberflächenmaterials und beschleunigt dadurch den Oxidaufbau weiter. Nach Aussage von Turkdogan et al. [125] wird durch eine Gasströmung der kritische Druck abgesenkt, da der Metaldampf abtransportiert wird, so dass der Oxidator auch bei geringerem Druck die Oberfläche erreichen kann. Gleichzeitig steigt der Materialverlust mit steigendem Druck des Oxidators schneller an. Dadurch liefert das Modell eine Erklärung für die Feststellung, dass der Materialverlust mit steigender Strömungsgeschwindigkeit zunimmt und die Transition bei geringerem Oxidatordruck erfolgt. SiC weist auch bei Oberflächentemperaturen um 2000 K eine hohe Vakuumstabilität auf und sublimiert nur unwesentlich. Dadurch ist die zentrale Annahme der Modellbildung, dass die Verlustrate des Oberflächenmaterials durch die Sublimation im Vakuum beschränkt ist, für SiC nicht erfüllt, da die Erosionsrate in oxidierender Atmosphäre um Größenordnungen höher liegen kann [59]. Eine weitere Voraussetzung für das Modell von Turkdogan et al. für den aktiv-passiv Übergang ist, dass die Bildung eines Oxids im Gas möglich ist. Beim Wiedereintritt ist diese Voraussetzung nicht gegeben, da die Temperatur im Gas mit steigendem Oberflächenabstand schnell zunimmt. Bei einem konvektiven Wärmestrom von $q_n = -1 \text{ MW m}^{-2}$ muss aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Luft, die in der Größenordnung von $\lambda \approx 1 \frac{\text{W}}{\text{mK}}$ liegt, der Temperaturgradient im Gas bei $\frac{\partial T}{\partial n} = 10^6 \text{ K m}^{-1}$ liegen. Daraus folgt, dass die Gastemperatur pro 1 mm Oberflächenabstand um 1000 K ansteigt. Dies hat zur Folge, dass Rekombinationsreaktionen in Wiedereintrittsgrenzschichten üblicherweise vernachlässigt werden können. Das bedeutet, dass die Bildung eines Metalloxids, das im Modell von Turkdogan et al. die Erhöhung der Massenverlustrate verursacht, bereits in geringem Oberflächenabstand ausgeschlossen werden kann. Insgesamt folgt aus den nicht erfüllten Voraussetzungen, dass das Modell von Turkdogan et al. zur Beschreibung des Oxidationsverhalten von SiC beim Wiedereintritt nicht geeignet ist.

Zur Beschreibung des Wachstums einer SiO_2 -Schicht auf reinem Si oder SiC bei passiver Oxidation eignet sich das Modell von Deal und Grove [24], das die Diffusion des Sauerstoffs durch das SiO_2 berücksichtigt [43] und auf das in den weiteren Ausführungen mehrfach zurückgegriffen wird. Grundlage des Modells ist, dass der Aufbau einer Oxidschicht auf dem Grundmaterial, d.h. an der Grenzfläche zwischen SiO_2 und Si bzw. SiC erfolgt [113]. Zur Beschreibung des Schichtdickenwachstums und

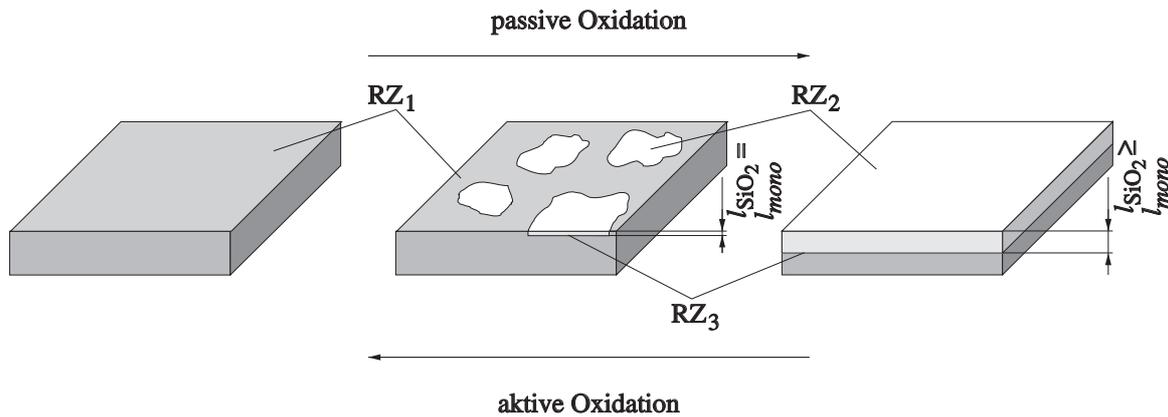


Abbildung 4.19: Reaktionszonen zur Modellierung der Transition von passiver zu aktiver (PAT) sowie von aktiver zu passiver (APT) Oxidation während des Wiedereintritts.

der Bestimmung der für die Reaktionen ausschlaggebenden Partialdrücke am Materialübergang wird die Transportgleichung der reagierenden Gasteilchen durch die Oxidschicht gelöst. Das Modell versagt allerdings bei geringen Schichtdicken, so dass die Transitionsmechanismen APT und PAT nicht beschrieben werden können.

Der Nachteil insbesondere der Modelle von Heuer und Lou [58] sowie Wagner [129] besteht darin, dass aus den Gleichgewichtsreaktionen (4.97) und (4.98) folgt, dass die Bildung von SiO_2 nur bei ausreichender SiO -Konzentration möglich ist. Tatsächlich wird bei Wiedereintrittsbedingungen auch dann eine SiO_2 -Schicht auf SiC gefunden, wenn der SiO -Partialdruck verschwindend klein ist [59]. Dies deutet darauf hin, dass kinetische Prozesse, die von Heuer, Lou und Wagner vernachlässigt wurden, beim Wiedereintritt eine dominante Rolle spielen. Es wird daher davon ausgegangen, dass kinetische Reaktionen die Bildung von SiO_2 bestimmen, wohingegen der Abbau der Schutzschicht klassisch über die Reaktionen (4.97) und (4.98) bestimmt wird. Unter der Annahme, dass sich kein SiO -Partialdruck im Gas aufbaut, folgt, dass die Reaktionen (4.97) und (4.98) immer nach rechts ablaufen, so dass durch die Entstehung von SiO ein stetiger Materialverlust des Oberflächenmaterials auftritt. Aufgrund der ständigen Bildung von SiO_2 auf dem SiC stellt sich ein stationärer Zustand ein. Eine Temperaturerhöhung führt zum verstärkten Abbau des SiO_2 , so dass die Schichtdicke abnimmt bis sie schließlich ganz verschwindet. Der vollständige Abbau der SiO_2 -Schicht hat zur Folge, dass das darunter liegende SiC dem Luftsauerstoff ungeschützt ausgesetzt ist, so dass eine rapide Erosion auftritt. Zur Simulation des Übergangs zwischen SiO_2 -bedeckter zu ungeschützter SiC -Oberfläche werden drei Reaktionszonen (RZ) definiert, die in Abb. 4.19 dargestellt sind. Die erste Reaktionszone bezeichnet den Übergang zwischen SiC und Luft, die zweite die Grenzfläche zwischen SiO_2 und Luft und die dritte den Übergangsbereich zwischen SiO_2 und SiC . Bei der APT bildet sich zunächst eine monomolekulare SiO_2 -Schicht aus, deren Dicke auf $l_{\text{SiO}_2, \text{mono}} = 3,5 \cdot 10^{-10}$ m festgelegt wurde. Sobald die Oberfläche vollständig von einer monomolekularen SiO_2 -Schicht bedeckt ist, wächst die Schicht weiter in das SiC hinein. Die zugrunde liegende Vorstellung, dass sich bei passiver Oxidation in trockener Umgebung eine Schicht homogener Dicke bildet, ist experimentell nachgewiesen [97]. Bei geschlossener Schicht können die Luftspezies durch Diffusion weiterhin das SiC erreichen, aber in weitaus geringerer Menge. Das bei Oberflächentemperaturen von 1980 K auftretende Schmelzen des SiO_2 wird bei der Berechnung der Reaktionsraten berücksichtigt, muss aufgrund fehlender Materialdaten aber beim Teilchentransport durch das SiO_2 vernachlässigt werden. Die Konzentrationen

eines Gases in einem Festkörper ist durch die Löslichkeit begrenzt, die von Deal und Grove [24] für molekularen Sauerstoff in SiO_2 mit $\varepsilon_{por,\text{SiO}_2} = 0,01$ angegeben wird. Die Löslichkeit stellt das Verhältnis aus Gaskonzentration im Festkörper und Konzentration im Gas unter Gleichgewichtsbedingungen dar. Experimentelle Daten darüber, wie sich die Löslichkeit der verschiedenen Gasteilchen in SiO_2 in Abhängigkeit der Temperatur oder durch das Schmelzen des SiO_2 bei 1980 K verändert, liegen nicht vor. Im Modell wird $\varepsilon_{por,\text{SiO}_2}$ daher als Porosität der SiO_2 -Schicht behandelt. Sie wird für alle im Oberflächenreaktionsmodell berücksichtigten Gasspezies, d.h. für N_2 , O_2 , NO , N , O , SiN , CN , SiO sowie CO gleich gesetzt und als temperaturunabhängig angenommen. Der Fluss gasförmiger Spezies durch SiO_2 wird aus dem Konzentrationsgradienten zwischen RZ_2 und RZ_3 und einem Diffusionskoeffizienten gemäß

$$\frac{1}{\varepsilon_{por,\text{SiO}_2}} \dot{c}_i = -D_{m,\text{SiO}_2,i} \frac{c_i - c_{\text{RZ}_3,i}}{l_{\text{SiO}_2}} \quad (4.99)$$

ermittelt, wobei $c_{\text{RZ}_3,i}$ so definiert wurde, dass der Wert bei gleicher Temperatur und Gasdruck gleich groß wie eine Partialkonzentration im Gas ist. Es wird angenommen, dass die Spezieskonzentrationen in den Reaktionszonen 1 und 2 den Randwerten des Gasmodells entsprechen, d.h. auch bei partieller Bedeckung der Oberfläche durch SiO_2 werden dieselben Randkonzentrationen verwendet. Aufgrund der Festlegung der minimalen Schichtdicke $l_{\text{SiO}_2,mono}$ weist Gl. (4.99) auch bei aktiver Oxidation keine Singularität auf. Im Vergleich zu Silizium ist das Schichtdickenwachstum auf SiC zumindest dreimal kleiner [127]. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die Diffusionskoeffizienten $D_{m,\text{SiO}_2,i}$, die ein Charakteristikum der gebildeten SiO_2 -Schicht sind, entsprechend kleiner als bei reinem Silizium sind. Für die im Gasphasenmodell berücksichtigten nichtionisierten Teilchen sowie für SiN und CN , deren Konzentration auch in RZ_3 bestimmt werden muss, werden die Diffusionskoeffizienten auf

$$D_{m,\text{SiO}_2,i} = 1,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} e^{-\frac{14432,77 \text{ K}}{T_W}}, i \in \{\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NO}, \text{N}, \text{O}, \text{SiN}, \text{CN}\} \quad (4.100)$$

gesetzt, was einem Drittel der Koeffizienten entspricht, die von Deal und Grove [24] für das auf reinem Silizium gebildete SiO_2 verwendet werden. Bis heute wird diskutiert, ob Sauerstoff in molekularer oder atomarer Form durch SiO_2 diffundiert [1, 123]. Motivation dieser Diskussion ist die Oxidation von Si bzw. SiC in der Halbleiterindustrie. SiC-Halbleiter werden bei einem Umgebungsdruck von ca. 10^5 Pa und bei Temperaturen um 1700 K in reinem Sauerstoff oxidiert. Dadurch liegt der Sauerstoff vorwiegend in molekularer Form vor, so dass für den Diffusionstransport atomaren Sauerstoffs in SiO_2 zunächst die Dissoziation des O_2 erfolgen müsste, was gemäß quantenchemischer Simulationen innerhalb des SiO_2 etwa $350 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ erfordert [123]. Die benötigte Energie ist so hoch, dass die Dissoziation bei 1700 K sehr klein ist. Da die Oxidationsmessungen durch die Diffusion entstehenden atomaren Sauerstoffs nicht erklärt werden können, wurde geschlossen, dass Sauerstoff in molekularer Form durch SiO_2 diffundieren kann. Dies schließt jedoch die Diffusion atomaren Sauerstoffs nicht aus. Der experimentelle Befund, dass das Wachstum einer Oxidschicht durch atomaren Sauerstoff etwa doppelt so schnell abläuft wie in molekularem Sauerstoff, deutet darauf hin, dass sowohl atomarer als auch molekularer Sauerstoff gleichermaßen durch SiO_2 diffundieren [108]. Im Hinblick auf den Wiedereintritt, wo Sauerstoff sowohl in molekularen als auch in atomarer Form vorliegt, ist deshalb die Diffusion beider Spezies zu berücksichtigen. Weniger umfangreich sind die Untersuchungen zur Diffusion von Stickstoff durch SiO_2 . Diese ist jedoch eine Voraussetzung für die Passivierung

des Übergangs zwischen SiC und SiO₂, die bei der Herstellung von Halbleitern angewandt wird, um die Leitungseigenschaften zu verbessern [83]. Aufgrund fehlender experimenteller Daten wurde angenommen, dass die Parameter zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten auch beim Schmelzen des SiO₂ gleich bleiben. Ebenso wurde aufgrund fehlender Daten davon ausgegangen, dass die Diffusionskoeffizienten von N₂, NO, N, O, SiN und CN in SiO₂ denen von molekularem Sauerstoff entsprechen.

Die Bildungsrate der SiO₂-Schichten auf Si und SiC weist eine linear-parabolische Abhängigkeit von der Schichtdicke auf [91]. Das lineare Schichtwachstum für geringe SiO₂-Schichtdicken wird von Deal und Grove durch die Aktivierungsenergie der SiO₂-Bildung auf Silizium erklärt. Eine solche Aktivierungsenergie wurde für die Oxidation reinen Siliziums quantenchemisch nachgewiesen [126] scheint jedoch für die Oxidbildung auf SiC sehr unwahrscheinlich zu sein, da die Messungen von Rosner und Allendorf [114] andeuten, dass zumindest die Bildung von SiO keiner Aktivierungsenergie bedarf. Eine weitere Erklärung für anfänglich lineares Schichtwachstum bietet sich durch die Bildung des SiO₂ in der bereits vorhandenen Schicht an. Da die Konzentration von SiO an der SiO₂-SiC-Grenzfläche durch die Diffusion von Sauerstoff durch das SiO₂ begrenzt ist, findet demzufolge die Bildung von SiO₂ größtenteils in endlichem Abstand von der SiC-Oberfläche statt [127]. Aufgrund der Überlagerung der Diffusionsgeschwindigkeiten nimmt die Bildungsrate von SiO₂ zunächst überproportional ab, bevor sich das bekannte parabolische Schichtdickenwachstum einstellt. In Verbindung mit den noch zu diskutierenden Redoxreaktionen erhält man mit

$$D_{m,\text{SiO}_2,\text{SiO}} = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} e^{-\frac{22858,89 \text{ K}}{T_W}} \quad (4.101)$$

Oxidationsraten, welche die von Narushima et al. [91] zusammengestellten Daten zum Schichtdickenwachstum reproduzieren.

Eine Folge der SiO-Diffusion besteht darin, dass bei geringer Schichtdicke ein signifikanter Teil des entstehenden SiO durch Diffusion ins Gas transportiert wird und damit verloren geht. Nach Aussage von Köhler et al. [74] und von Pantelides et al. [102] weist CO eine dreimal niedrigere Aktivierungsenergie der Diffusion als Sauerstoff auf, so dass

$$D_{m,\text{SiO}_2,\text{CO}} = 1,5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} e^{-\frac{4810,92 \text{ K}}{T_W}} \quad (4.102)$$

verwendet wird. Aufgrund des wesentlich höheren Diffusionskoeffizienten von CO im Vergleich zu Sauerstoff folgt, dass die auf SiC gebildete SiO₂-Schicht weitgehend frei von Kohlenstoffspezies ist [124]. Vernachlässigt wird dabei die Clusterbildung des Kohlenmonoxid [83, 130], die für die so genannte Bläschentransition [59] mit verantwortlich sein könnte. Die Bläschentransition stellt einen Übergang von passiver zu aktiver Oxidation dar, der bei hohen Sauerstoffdrücken auftritt. Dabei reißt eine flüssige Schutzschicht kurzzeitig auf, wobei reaktive Gasspezies ungehindert Zugang zum SiC erhalten, wo sie zu verstärkter Erosion führen. Aus der Beobachtung, dass der Materialverlust beträchtlich ansteigt, muss geschlossen werden, dass das unter dem SiO₂ liegende SiC freigelegt wird. Es ist bis heute nicht geklärt, ob die Bildung von CO oder SiO für das Aufreißen der Schicht hauptverantwortlich ist. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sich durch die Reaktionen unter flüssigem SiO₂ in der Reaktionszone zwischen SiO₂ und SiC ein Gasdruck aufbaut, der im SiO₂ zu Spannungen führt, welche die Oberflächenspannung übersteigen. Es erscheint möglich, dass das CO unter dem SiO₂ in adsorbierter Form auf dem SiC entsteht evtl. auch durch eine Form von LH-Mechanismus

durch die Reaktion mit auf dem SiC adsorbiertem Sauerstoff. Würde die Bildungsrate des CO die durch Diffusion limitierte Transportmenge überschreiten, so würde das CO in gasförmiger Form entstehen und könnte dadurch zum Aufreißen der Schutzschicht beitragen. Im Rahmen der angewandten Modellbildung könnte durch die Annahme der CO-Entstehung in adsorbierter Form auch die Anreicherung von CO in RZ₃ simuliert werden. Nach den Untersuchungen von Köhler et al. [74] wäre zu erwarten, dass die CO Adsorptionsenergie vergleichbar zur Sauerstoff-Adsorptionsenergie ist. Eine versuchsweise Berücksichtigung eines solchen Prozesses hatte jedoch keinen nachweisbaren Effekt auf die Transitionskurven in Luft.

Umgekehrt zur bisher betrachteten aktiv-passiv Transition läuft die passiv-aktiv Transition ab, d.h. die SiO₂-Schicht wird durch die endothermen Zersetzungsprozesse (4.97) und (4.98) sukzessive abgebaut, bis die SiC-Oberfläche frei liegt, wobei das Zwischenstadium wieder in einer von einer monomolekularen SiO₂-Schicht teilweise bedeckten Oberfläche besteht. Zur Bestimmung der Elementarreaktionen, welche die Transition unter Wiedereintrittsbedingungen maßgeblich beeinflussen, sind insbesondere die Messungen von Rosner und Allendorf [114] geeignet (Die Messungen sind auf den folgenden Seiten in den Abb. 4.20 bis 4.23 im Vergleich mit den Ergebnissen des Reaktionsmodells aufgetragen). Von den Experimentatoren wurde das Erosionsverhalten zylinderförmiger SiC-Proben von 0,1 mm Durchmesser bei Drücken unterhalb 14 Pa im Temperaturbereich von 1750 K bis 2400 K untersucht. Aufgrund geringer Probenabmessung und Druck liegen die experimentellen Bedingungen im Bereich von $Kn > 1$, d.h. im Bereich der freien Molekülbewegung. In Verbindung mit Strömungsgeschwindigkeiten um $20 \frac{m}{s}$ ist davon auszugehen, dass sich um die Proben weder SiO noch CO Partialdrücke aufbauen konnten. Dadurch sind die Rückreaktionen der Gleichgewichtsreaktionen (4.97) und (4.98) auszuschließen, d.h. die Bildung von SiO₂ an der Oberfläche ist nur durch heterogene Gas-Oberflächenreaktionen möglich jedoch nicht durch eine homogene Gasreaktion. Darüber hinaus ist der Abbau einer bereits vorhandenen SiO₂-Schicht unabhängig vom Gasdruck. Daraus folgt, dass die von Rosner und Allendorf ermittelten Transitionsisothermen nur noch durch die Druckabhängigkeit der SiO₂-Bildungsreaktionen beeinflusst werden.

Zur Bestimmung der Reaktionsraten für die zur Modellierung benötigten Redoxreaktionen sind die in Unterkapitel 4.2.2 dargestellten Methoden der Geschwindigkeitsberechnung zu speziell auf katalytische Reaktionen zugeschnitten. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Vorwärtsreaktionen im thermischen Gleichgewicht werden durch einen erweiterten Arrheniusansatz der Form

$$k_{Ar,f,TGG} = c_{Ar,f} T_W^{s_{Ar,f}} e^{-\frac{A_{0,Ar,eff}}{\mathfrak{R}T_W}} \quad (4.103)$$

in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur bestimmt, wie er auch von Kanne, Knab und Park [71, 73, 104] für homogene Gasphasenreaktionen verwendet wird. Die Geschwindigkeitskonstanten der Umkehrreaktionen

$$k_{Ar,b,TGG} = n_{Ar} \frac{c_{Ar,b}}{K} T_W^{s_{Ar,b}} e^{-\frac{A_{0,Ar,eff}}{\mathfrak{R}T_W}} \quad (4.104)$$

werden aus jener der Hinreaktion und der Gleichgewichtskonstante bestimmt, wobei n_{Ar} die Anzahl der Simultanreaktionen mit identischer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und -rate ist. Die Annahme identischer Reaktionsraten wurde für die Bildung gasförmigen SiN und CN aus SiC und atomarem Stickstoff bzw. für die Bildung gasförmigen SiO und CO aus SiC und atomarem Sauerstoff

getroffen. Dadurch bleibt das stöchiometrische Verhältnis zwischen Si und C auf der SiC-Oberfläche erhalten.

Da die Gleichgewichtskonstanten für die Konzentrationen im Gesamtvolumen gelten, die Reaktionen jedoch flächenspezifisch bestimmt werden müssen, können sich Koeffizienten $c_{Ar,f}$ und $c_{Ar,b}$ bzw. $s_{Ar,f}$ und $s_{Ar,b}$ voneinander unterscheiden und sind bei Bedarf umzurechnen. Die Koeffizienten zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, die aus den bei NIST [93] verfügbaren Standardzuständen errechnet wurden, sind in Anhang C angegeben. Es wird davon ausgegangen, dass durch die SiO₂-Schicht diffundierende Gasspezies sich vollständig an die Oberflächentemperatur anpassen, so dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Reaktionszone 3 nur in Abhängigkeit von T_W bestimmt werden. In den Reaktionszonen 1 und 2 wird thermisches Nichtgleichgewicht ähnlich wie bei Kanne und Knab durch einen Nichtgleichgewichtskoeffizienten gemäß

$$k_{Ar} = k_{Ar,TGG} \prod_{i=1}^{z_{atom}} \nu_i' e^{-\frac{A_{0,Ar,eff}}{\Re} \left(\frac{1}{T_i^{(-)}} - \frac{1}{T_W} \right)} \prod_{j=1}^{z_{mol}} \nu_j' \frac{\Lambda_{\nu,J}^{\alpha_{ch,Ar} \min(A_{0,Ar,eff}, D_{0,j})} (T_j^{(-)}, T_{vib,j}^{(-)}, T_{rot,j}^{(-)})}{\Lambda_{\nu,J}^{\alpha_{ch,Ar} \min(A_{0,Ar,eff}, D_{0,j})} (T_W, T_W, T_W)} e^{-\frac{A_{0,Ar,eff}}{\Re} \left(\frac{1}{T_j^{(-)}} - \frac{1}{T_W} \right)} \quad (4.105)$$

berücksichtigt, wobei sich die Exponentialterme aufgrund des Unterschieds zwischen Oberflächen- und Gastemperatur ergeben. Die Koeffizienten zur Berechnung der Rotationsenergiebeitrags wurden für die Moleküle SiN, SiO, CN und CO auf $\delta_D = 0,8$ gesetzt, für alle anderen Moleküle wurden die Werte von Kanne [71] übernommen. Für den Vibrationsenergiebeitrag wird für alle Redoxreaktionen einheitlich $\alpha_{ch,Ar} = 0,8$ verwendet (vgl. [71, 73]). Die effektive Aktivierungsenergie

$$A_{0,Ar,eff} = A_{0,Ar} + \max \left(\sum_{i=1}^{z_s} \nu_i M_i h_{0,i}, 0 \right) \quad (4.106)$$

wird aus der Aktivierungsenergie im Grundzustand und der Reaktionsenthalpiedifferenz ermittelt. Die mittleren Translations- und internen Energien der reagierenden Spezies werden wie in Unterkapitel 4.2.3 für die Katalyse dargestellt gemäß

$$G_{tr,app,Ar,i} = 2 \Re T_W + A_{0,Ar,eff} \quad \text{und} \quad (4.107)$$

$$G_{tr,va,Ar,i} = 2 \Re T_{tr,i}^{(-)} + A_{0,Ar,eff} \quad (4.108)$$

für Atome und mit Hilfe der Gln. (4.40) und (4.41) für Moleküle berechnet. Dabei wird für entstehende Moleküle T_W eingesetzt, für reagierende Moleküle wird mit den kinetischen Temperaturen $T^{(-)}$ gerechnet.

Die im Modell berücksichtigten Oberflächenreaktionen sind zusammen mit dem Ansatz der Ratenberechnung in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die Reaktionsrichtung der Vorwärtsreaktionen läuft von links nach rechts. Die Elementarreaktionen, die als Rückreaktion modelliert werden, sind durch den von rechts nach links deutenden Reaktionspfeil \leftarrow gekennzeichnet. Im Folgenden werden die Ansätze in der Reihenfolge der Modellierungsschritte aktive Oxidation, passive Oxidation und abschließend Transition beschrieben, da durch diese Abfolge die Reaktionsmechanismen etwas entkoppelt werden können. Die im Rahmen der Beschreibung erläuterten Reaktionskonstanten sind in Anhang C.4 in

Nr.	Reaktionsgleichung	Ratenberechnung
Erosive Reaktionen in RZ ₁ und RZ ₃ :		
14	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	$k_{Ar,f,14} \Theta_{\text{SiC},Z} N_{\text{O}_2}^{(-)}$
15	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{C}$	$\max(k_{Ar,f,15}, k_{Ar,f,16}) \Theta_{\text{SiC},Z} N_{\text{O}}^{(-)}$
16	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_{(g)}$	$\max(k_{Ar,f,15}, k_{Ar,f,16}) \Theta_{\text{SiC},Z} N_{\text{O}}^{(-)}$
17	$Z_{\text{SiC}} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{SiN}_{(g)} + \text{C}$	$\max(k_{Ar,f,17}, k_{Ar,f,18}) \Theta_{\text{SiC},Z} N_{\text{N}}^{(-)}$
18	$Z_{\text{SiC}} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{Si} + \text{CN}_{(g)}$	$\max(k_{Ar,f,17}, k_{Ar,f,18}) \Theta_{\text{SiC},Z} N_{\text{N}}^{(-)}$
19	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \leftarrow \text{SiO}_2$	$k_{Ar,b,25} \tilde{c}_{\text{SiO}_2}$
20	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftarrow \text{SiO}_2 + \text{O}_{(g)}$	$k_{Ar,b,26} c_{\text{O}} \tilde{c}_{\text{SiO}_2}$
Reaktionen in RZ ₁ und RZ ₃ , die zur Bildung von SiO ₂ führen:		
21	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + 2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)}$	$2 k_{Ar,f,21} \Theta_{\text{SiC},\text{O}} N_{\text{O}}^{(-)}$
22	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)}$	$k_{Ar,f,22} \Theta_{\text{SiC},\text{O}} N_{\text{O}_2}^{(-)}$
23	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + \text{SiO}_{(g)} \rightarrow \text{Z}_{\text{SiC}} + \text{SiO}_2$	$k_{Ar,f,23} \Theta_{\text{SiC},\text{O}} N_{\text{SiO}}^{(-)}$
24	$\text{Z}_{\text{SiC}} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$	$k_{Ar,f,24} \Theta_{\text{SiC},Z} \left(N_{\text{O}_2}^{(-)} \right)^2$
Reaktionen in RZ ₁ und RZ ₃ , die zu verminderter Erosion führen:		
25	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_2$	$k_{Ar,f,25} c_{\text{SiO}} c_{\text{O}} \tilde{c}_{\text{SiO}_2}$
26	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{O}_{(g)}$	$k_{Ar,f,26} c_{\text{SiO}} c_{\text{O}_2} \tilde{c}_{\text{SiO}_2}$
27	$\text{Z}_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \leftarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	$k_{Ar,b,14} N_{\text{SiO}}^{(-)} N_{\text{CO}}^{(-)}$
Reaktionen in RZ ₂ , die zum Abbau von SiO ₂ führen:		
28	$\text{Z}_{\text{SiO}_2} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$	$k_{Ar,f,28} \Theta_{\text{SiO}_2,Z}$
29	$\text{Z}_{\text{SiO}_2} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_2$	$k_{Ar,f,29} \Theta_{\text{SiO}_2,Z} N_{\text{O}}^{(-)}$
30	$\text{Z}_{\text{SiO}_2} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{NO}$	$k_{Ar,f,30} \Theta_{\text{SiO}_2,Z} N_{\text{N}}^{(-)}$
31	$\text{Z}_{\text{SiO}_2} + \text{M}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} + \text{M}_{(g)}$	$k_{Ar,f,31} \Theta_{\text{SiO}_2,Z} N_{\text{M}}^{(-)}$

Tabelle 4.3: In den Reaktionszonen 1-3 berücksichtigte Redoxreaktionen mit den Ansätzen zur Ratenberechnung, durch welche die katalytischen Reaktionen aus Tabelle 4.1 ergänzt werden. Der in Klammern angegebene Index g kennzeichnet gasförmige Spezies, Z bezeichnet ein aktives Zentrum und M einen beliebigen Stoßpartner.

tabellarischer Form zusammengefasst.

Bei Temperaturen um 2000 K und Drücken um 1 Pa bildet sich keine Schutzschicht auf einer SiC-Oberfläche oder sie wird vollständig abgetragen. Es dominieren Reaktionen, die direkt zur Bildung gasförmiger Reaktionsprodukte führen. Im Modell wird dies durch die Reaktionen 14 bis 18 in Tabelle 4.3 berücksichtigt, wobei angenommen wird, dass Erosion lediglich in Oberflächenbereichen auftritt, die frei von adsorbiertem N und O sind. Darüber hinaus wurde davon ausgegangen, dass bei der Reaktion mit Atomen lediglich ein einzelnes gasförmiges Teilchen entsteht. Es ist bekannt, dass sich das Oxidationsverhalten abhängig davon unterscheidet, ob zuerst der Kohlenstoff oder das Silizium oxidiert wird [89, 119]. Im Fall von TPS-Oberflächen ist anzunehmen, dass an der Oberfläche eine statistische Mischung von silizium- bzw. kohlenstoffterminierten Kristallen vorliegt und die schnellere Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Unter der vereinfachenden Vorstellung, dass sich das Verhältnis von Silizium und Kohlenstoff durch die Oxidation nicht ändert, werden für die Reaktionen 15 und 16 bzw. 17 und 18 jeweils die gleichen Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet, die propor-

tional zum auftreffenden Teilchenstrom und dem Anteil der freien Adsorptionsplätze sind. Von Rosner und Allendorf [114] wird zur Darstellung eine dimensionslose Erosionswahrscheinlichkeit ε_{SiC} verwendet, die als Quotient aus erodierten und auftreffenden Teilchen gebildet wird. Die Messungen von Rosner und Allendorf zeigen, dass bei Temperaturen über 2000 K und Drücken um 1 Pa zwischen $\varepsilon_{SiC} = 0,2$ und $\varepsilon_{SiC} = 1$ aller Stöße zwischen Sauerstoff bzw. atomarem Stickstoff und SiC zur Erosion führen. Aus dem Arrheniusgesetz folgt, dass für die Aktivierungsenergien der Erosionsprozesse $A_{Ar} \leq -\mathcal{R}T \ln(\varepsilon_{SiC})$ gelten muss, woraus sich für $T = 2000$ K und $\varepsilon_{SiC} = 0,2$ eine Obergrenze von $A_{Ar} \leq 26,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ergibt. Die fehlende Temperaturabhängigkeit einiger Messungen in [114] deutet allerdings darauf hin, dass die Aktivierungsenergien noch kleiner sind. Eingesetzt werden daher lediglich die Maxima der Schwingungsenergien der reagierenden Gasmoleküle im Grundzustand, wie in Kapitel 4.1 angedeutet, d.h. $\frac{A_{0,Ar,14}}{\mathcal{R}} = \frac{1}{2}(\theta_{vib,CO} + \theta_{vib,SiO}) = 2456$ K, $\frac{A_{0,Ar,15}}{\mathcal{R}} = 893$ K, $\frac{A_{0,Ar,16}}{\mathcal{R}} = 1561$ K, $\frac{A_{0,Ar,17}}{\mathcal{R}} = 828$ K und $\frac{A_{0,Ar,18}}{\mathcal{R}} = 1488$ K. Sehr gute Übereinstimmung mit den Messergebnissen in [114] erhält man mit den präexponentiellen Faktoren $c_{Ar,f,14} = 0,25$, $c_{Ar,f,15} = c_{Ar,f,16} = 0,34$ und $c_{Ar,f,17} = c_{Ar,f,18} = 0,35$. In Abb. 4.20 sind die gemäß

$$\varepsilon_{SiC} = \frac{N_{SiN}^{(+)} + N_{CN}^{(+)} + N_{SiO}^{(+)} + N_{CO}^{(+)}}{\sum_{i=1}^{z_s} N_i^{(-)}} \quad (4.109)$$

für $p_O = 1,33$ Pa und $p_{O_2} = 4$ Pa berechneten Erosionswahrscheinlichkeiten für Sauerstoff im Vergleich zu den Messwerten von Rosner und Allendorf aufgetragen [114]. Die dargestellten Isobaren

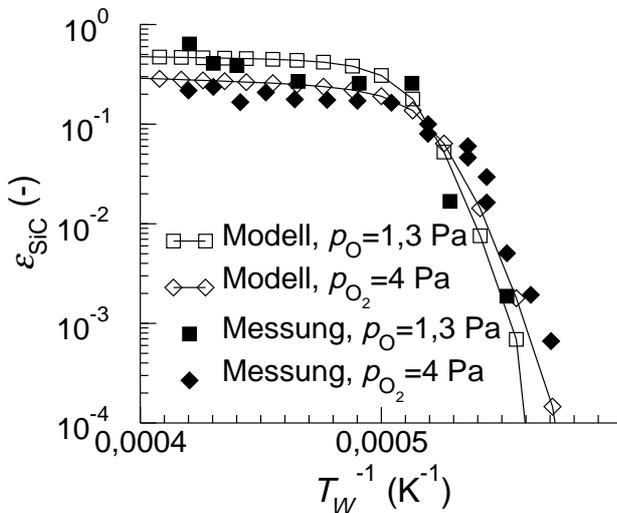


Abbildung 4.20: Berechnete Transitionsisobaren für $p_O = 1,33$ Pa in atomarem Sauerstoff und $p_{O_2} = 4$ Pa in molekularem Sauerstoff im Vergleich zu den Messungen von Rosner und Allendorf [114].

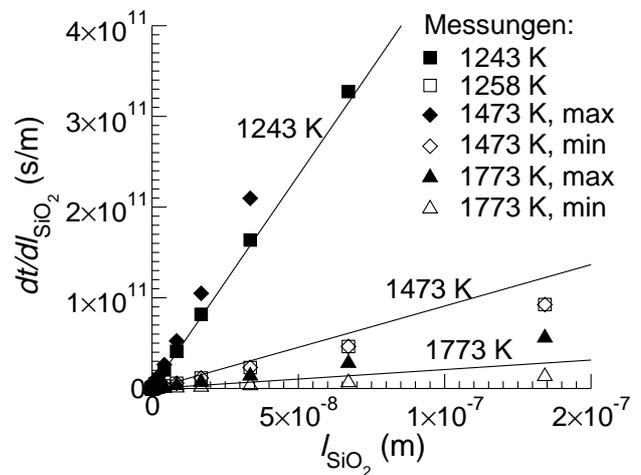


Abbildung 4.21: Inverse Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke im Vergleich des aktuellen Modells (Linien) mit den Angaben von Narushima [91] (Symbole).

ergeben sich aus dem gesamten Reaktionsmodell inklusive Transition, die Reaktionen 14 bis 16 sind für den Verlauf der Isobaren im Hochtemperaturbereich auf der linken Seite der Darstellung verantwortlich. Für die Abnahme der Erosionswahrscheinlichkeiten bei niedrigen Temperaturen ist die Verringerung der Reaktionswahrscheinlichkeiten der Transitionsreaktionen 19 und 20 sowie 28 bis

31 verantwortlich, die im Anschluss an die passive Oxidation diskutiert werden.

Abb. 4.21 zeigt die inverse Schichtdickenwachstumsgeschwindigkeit über der Schichtdicke bei $p_{O_2} = 10^5$ Pa. In der Literatur werden häufig die Schichtdicken über der Zeit aufgetragen, die sich durch das bekannte linear-parabolische Wachstumsgesetz von Deal und Grove [24]

$$l_{SiO_2}^2 + k_{lin} l_{SiO_2} = k_{par} (t + \tau_{SiO_2}) \quad (4.110)$$

darstellen lassen. Die Modellkonstanten k_{lin} und k_{par} dienen zur Beschreibung der linearen und der parabolischen Schichtdickenabhängigkeit; die Konstante τ_{SiO_2} stellt einen Zeitversatz dar. Durch die Bildung der zeitlichen Ableitung und Invertieren lässt sich das Wachstumsgesetz auf eine einfache Geradengleichung

$$\left(\frac{dl_{SiO_2}}{dt} \right)^{-1} = \frac{2}{k_{par}} l_{SiO_2} + \frac{k_{lin}}{k_{par}} \quad (4.111)$$

zurückführen. Mit dieser Auftragung können demzufolge problemlos die Konstanten k_{lin} und k_{par} verglichen werden. Aus Abb. 4.21 ist die immense Streubreite der Messungen der parabolischen Wachstumskonstanten k_{par} zu erkennen. Die gemessenen Minimal- bzw. Maximalwerte für $T_W \approx 1250$ K und $T_W = 1473$ K stimmen nahezu überein. Es wurde daher davon ausgegangen, dass $k_{par}(1243$ K) nahe am Minimal- und $k_{par}(1473$ K) nahe am Maximalwert liegt. Bestimmend für den Kurvenverlauf sind neben den bereits angegebenen Diffusionskoeffizienten die Reaktionen, welche zur Bildung von SiO_2 führen. Bei vollständiger Bedeckung des SiC durch eine SiO_2 -Schicht erfolgt das Schichtwachstum in der Nähe des SiO_2 -SiC Übergangs aufgrund der Reaktionen 25 und 26. Zur Bestimmung der Reaktionsraten wird vereinfachend angenommen, dass die Konzentrationen von SiO und Sauerstoff innerhalb des SiO_2 den Konzentrationen in RZ_3 entsprechen. Die Aktivierungsenergien der Reaktionen wurden aus den Schwingungsenergien der Grundniveaus zu $\frac{A_{0,Ar,25}}{\mathfrak{R}} = 893$ K und $\frac{A_{0,Ar,26}}{\mathfrak{R}} = 2030$ K bestimmt. Zur Abschätzung der präexponentiellen Faktoren wurde angenommen, dass die Reaktionen innerhalb eines Volumenanteils ε_{por,SiO_2} der SiO_2 -Schicht Gasphasenreaktionen darstellen. Zur Bestimmung der flächenspezifischen Reaktionsraten

$$\begin{aligned} \dot{\omega}_{W,r} &= \dot{\omega}_{f,i} \varepsilon_{por,SiO_2} \vartheta_{SiO_2} \tilde{c}_{SiO_2} & r \in \{25, 26\}, i \in \{O, O_2\} \\ &= N_A \pi \sigma_{r,SiO,i}^2 \bar{c}_{SiO,i} e^{-\frac{A}{\mathfrak{R}T}} c_{SiO} c_i \varepsilon_{por,SiO_2} \vartheta_{SiO_2} \tilde{c}_{SiO_2} \end{aligned} \quad (4.112)$$

wird die mittels Stoßtheorie ermittelte volumenspezifische Reaktionsrate mit ε_{por,SiO_2} und dem flächenspezifischen Volumen der SiO_2 -Schicht multipliziert, welches aus dem Produkt des Molvolumens und der flächenspezifischen SiO_2 -Konzentration gebildet wird. Für eine temperaturunabhängige Dichte von $\rho_{SiO_2} = 2507 \frac{kg}{m^3}$, ergibt sich das Molvolumen zu $\vartheta_{SiO_2} = \frac{M_{SiO_2}}{\rho_{SiO_2}} = 2,40 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{mol}$. Separiert man die konstanten, temperatur- und konzentrationsabhängigen Anteile, so erhält man mit $\sigma_{r,SiO,O_2} = 1,64 \cdot 10^{-10}$ m bzw. $\sigma_{r,SiO,O} = 1,175 \cdot 10^{-10}$ m die Arrheniuskonstanten $\frac{c_{Ar,f,25}}{\varepsilon_{por,SiO_2}} = 30,3 \frac{m^6}{mol^2 s} P_{Ster,25}$ sowie $\frac{c_{Ar,f,26}}{\varepsilon_{por,SiO_2}} = 46,68 \frac{m^6}{mol^2 s} P_{Ster,26}$. Die Temperaturabhängigkeit liefert $s_{Ar,f,25} = s_{Ar,f,26} = \frac{1}{2}$. Mit den abgeschätzten präexponentiellen Faktoren ergibt sich im Gesamtmodell entsprechend der Messungen von Rosner und Allendorf [114] eine Verschiebung der Transition zu höheren Drücken. Daher wurde der sterischen Faktor $P_{Ster,25} = 0,01$ gesetzt, wohingegen $P_{Ster,26} = 1$ belassen wurde. Neben der Bildung von SiO_2 und der Diffusion an die Oberfläche

besteht die Möglichkeit, dass aus SiO und CO in RZ₃ wieder SiC entsteht. Reaktion 27 beschreibt die Bildung von SiC unter Entstehung molekularen Sauerstoffs. Die Bildung atomaren Sauerstoffs wird nicht berücksichtigt, da die Entstehungswahrscheinlichkeit bei 2000 K um 13 Größenordnungen kleiner ist. Die Geschwindigkeitskonstante wird aus der Gleichgewichtskonstante der Reaktion 14 bestimmt. Durch Auflösen der Gleichgewichtsbedingung

$$k_{Ar,14} \frac{\bar{c}_{O_2}}{4} c_{O_2} = k_{Ar,27} \frac{\bar{c}_{SiO}}{4} c_{SiO} \frac{\bar{c}_{CO}}{4} c_{CO} \quad (4.113)$$

nach $k_{Ar,27}$ erhält man

$$k_{Ar,27} = \frac{k_{Ar,14}}{K_{14}} \sqrt{\frac{2\pi}{kT}} \sqrt{\frac{m_{SiO} m_{CO}}{m_{O_2}}}, \quad (4.114)$$

so dass durch Einsetzen und Koeffizientenvergleich $c_{Ar,b,14} = 0,1708 c_{Ar,f,14} = 0,04269$ und $s_{Ar,b,14} = -\frac{1}{2}$ folgt. In der dargestellten Form wird die Reaktionsgeschwindigkeit für die heterogene Phasengrenzfläche in RZ₁ berechnet. Zur Anwendung in RZ₃ ist zu beachten, dass der reaktive Oberflächenanteil durch die Bindungen zwischen Si oder C des SiC zu den Sauerstoffatomen des SiO₂ vermindert wird. Es wird angenommen, dass nur ein Anteil von ε_{por,SiO_2} der oxidgeschützten Oberfläche verbleibt, so dass die Reaktionsraten in RZ₃ mit ε_{por,SiO_2} multipliziert werden müssen.

Bisher wurde betrachtet, wie das auf dem SiC entstehende SiO zum Schichtaufbau beiträgt. Mit zunehmender Temperatur werden die Umkehrprozesse dominant, die zur thermischen Zersetzung des SiO₂ führen und damit die PAT verursachen. Zur Erläuterung der erosiven Reaktionen 19, 20 sowie 28 bis 31 wird von einer homogenen geschlossenen Schicht der Dicke l_{SiO_2} ausgegangen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen 19 und 20 werden als Rückreaktionen der Reaktionen 25 bzw. 26 modelliert. Im Gleichgewicht stimmen die Reaktionsgeschwindigkeiten

$$k_{Ar,f,25} c_{SiO} c_{O} \tilde{c}_{SiO_2} = \frac{k_{Ar,b,25}}{K_{25}} \tilde{c}_{SiO_2} \quad \text{mit} \quad K_{25} = \left(\frac{c_{SiO_2}}{c_{SiO} c_O} \right)_{GGW} \quad \text{bzw.} \quad (4.115)$$

$$k_{Ar,f,26} c_{SiO} c_{O_2} \tilde{c}_{SiO_2} = \frac{k_{Ar,b,26}}{K_{25}} c_{O} \tilde{c}_{SiO_2} \quad \text{mit} \quad K_{26} = \left(\frac{c_{SiO_2} c_O}{c_{SiO} c_{O_2}} \right)_{GGW} \quad (4.116)$$

der Vorwärts- und der Rückreaktionen überein. Setzt man $c_{SiO_2} = \vartheta_{SiO_2}^{-1}$ und berücksichtigt, dass die Gaskonzentrationen in RZ₃ für das Porenvolumen gelten, so erhält man $c_{Ar,b,25} = \frac{c_{Ar,f,25}}{\varepsilon_{por,SiO_2}^2 \vartheta_{SiO_2}} = 1,11 \cdot 10^8 \frac{1}{s}$, $c_{Ar,b,26} = \frac{c_{Ar,f,26}}{\varepsilon_{por,SiO_2} \vartheta_{SiO_2}} = 1,71 \cdot 10^8 \frac{m^3}{mol \cdot s}$ sowie $s_{Ar,b,25} = s_{Ar,b,26} = 0$. Neben dem Abbau des SiO₂ innerhalb der Schutzschicht, könnte auch an der Oberfläche thermische Zersetzung auftreten, die zum Abbau der Schutzschicht führt. Die Aktivierungsenergie $\frac{A_{0,Ar,f,28}}{\Re} = 893 \text{ K}$ von Reaktion 28 wurde der Vibrationsenergie im Grundzustand von SiO gleichgesetzt. Der präexponentielle Faktor wurde mittels $c_{Ar,f,28} = \nu_{0,D} \frac{\tilde{n}_{0,SiO_2}}{N_A} = 3,32 \cdot 10^7 \frac{mol}{m^2 \cdot s}$ unter Verwendung von $\nu_{0,D} = 10^{13} s^{-1}$ abgeschätzt. In vorgenommenen Untersuchungen konnte auch für $\nu_{0,D} = 10^{19} s^{-1}$ kein nennenswerter Beitrag dieser Reaktion zur Transition festgestellt werden. Als weitere Möglichkeit des SiO₂-Abbaus ist in Erwägung zu ziehen, dass hochenergetische Teilchen beim Aufprall auf der SiO₂-Oberfläche zur Erosion beitragen können. Berücksichtigt wird dies durch die Reaktionen 29, 30 und 31, welche unter Bildung von O₂ bzw. NO oder durch Kollision eines beliebigen, hochenergetischen Teilchens M zum Abbau der Oxidschicht beitragen. Die präexponentiellen Faktoren $c_{Ar,f,29} = 0,2$, $c_{Ar,f,30} = 0,05$ sowie $c_{Ar,f,31} = 0,2$ wurden denen der Adsorption gleich gesetzt und die Aktivierungsenergien wurden

wie oben aus den Grundzustandsenergien der Vibration zu $\frac{A_{0,Ar,f,29}}{\mathfrak{R}} = 2030 \text{ K}$, $\frac{A_{0,Ar,f,30}}{\mathfrak{R}} = 2263 \text{ K}$ und $\frac{A_{0,Ar,f,31}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$ bestimmt. Von den zur Beschreibung der Erosion berücksichtigten Reaktionen dominiert Reaktion 19 den Abbau der Schutzschicht, während von den Oberflächenreaktionen lediglich Reaktion 30 signifikante Reaktionsgeschwindigkeiten aufweist.

Mit den bisher erläuterten Reaktionen ist es nicht möglich die Transition von unbedeckter Oberfläche zu monomolekularer Auflage zu beschreiben. Zur Simulation der APT werden die Reaktionen 21 bis 24 benötigt, die nachstehend erläutert werden. Zur Bestimmung der Reaktionsrate der SiO_2 -Bildung durch atomaren Sauerstoff wird angenommen, dass vergleichbar zu den Reaktionen 15 und 16 die Bildung von SiO_2 und CO unabhängig voneinander abläuft. Als bestimmend für die Bildungsrate wird dabei die Reaktionsgeschwindigkeit der SiO_2 -Entstehung angesehen. Da zur Bildung von SiO_2 zwei Sauerstoffatome notwendig sind, müssen für eine Reaktion beide Atome gleichzeitig an der Oberfläche sein. Insbesondere bei niedrigen Drücken ist das gleichzeitige Auftreffen zweier reaktionsfähiger Atome am selben Punkt der Oberfläche sehr unwahrscheinlich. Nimmt man an, dass jedes auf die Oberfläche treffende Atom eine Weile an der Oberfläche bleibt, so kann man unter Verwendung der Sauerstoffstoßquerschnitte zeigen, dass die Verweilzeit der Atome zur Erklärung der Messungen von Rosner und Allendorf [114] bei 2000 K in der Größenordnung 10^{-8} s liegen muss. Da typische Interaktionszeiten reiner Stoßprozesse in der Größenordnung 10^{-13} s liegen, ist die in Kapitel 4.2.2.2 dargestellte Adsorption die einzig mögliche Erklärung für die Bildungsgeschwindigkeiten. Es ist davon auszugehen, dass die präexponentiellen Faktoren zwischen denen des Eley-Rideal-Mechanismus und denen der Adsorption liegen. Durch Vergleich mit den Messungen in [114] wurden die präexponentiellen Faktoren auf $c_{Ar,f,21} = c_{Ar,f,22} = c_{Ar,f,23} = 0,3$ gesetzt, wobei davon ausgegangen wurde, dass auf SiC adsorbierter atomarer Sauerstoff ebenso effektiv mit O_2 bzw. SiO wie mit atomarem Sauerstoff zu SiO_2 reagiert. Die Aktivierungsenergien der Reaktionen wurden basierend auf den Vibrationsenergien im Grundzustand der reagierenden Moleküle zu $\frac{A_{0,Ar,f,21}}{\mathfrak{R}} = 1561 \text{ K}$, $\frac{A_{0,Ar,f,22}}{\mathfrak{R}} = 1137 \text{ K}$ und $\frac{A_{0,Ar,f,23}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$ gesetzt. Da die Temperaturabhängigkeit der Stoßprozesse bereits durch die Verwendung der molaren Teilchenflüsse zur Oberfläche berücksichtigt wird, gilt $s_{Ar,f,21} = s_{Ar,f,22} = s_{Ar,f,23} = 0$. Obwohl die dissoziativen Adsorptionsmechanismen aus den Kapiteln 4.2.2.3 und 4.2.2.4 mit zunehmender Temperatur zu verstärkter Dissoziation molekularen Sauerstoffs führen, ist Reaktion 22 nicht ausreichend, um die Transitionsmessungen in molekularem Sauerstoff zu erklären. Ausgehend von der Stöchiometrie würde ein einzelnes Sauerstoffmolekül ausreichen, um mit einem Siliziumatom ein SiO_2 Molekül zu bilden. Die Messungen von Rosner und Allendorf deuten jedoch darauf hin, dass das Transitionsverhalten in molekularem Sauerstoff durch eine Reaktion zweiter Ordnung verursacht wird. Dies ist ein Indiz dafür, dass es vermutlich aufgrund der Reaktionsgeometrie nicht möglich ist, dass ein einzelnes Sauerstoffmolekül zur Bildung von SiO_2 führt. Daher wird die Oxidbildung in molekularem Sauerstoff durch die Reaktion zweiter Ordnung 24 modelliert. Schätzt man wie für atomaren Sauerstoff die zur Erklärung der Transitionsmessungen notwendige Verweilzeit molekularen Sauerstoffs an der Oberfläche ab, so erhält man bei 2000 K einen Wert von 10^{-10} s , der darauf hinweist, dass auch molekularer Sauerstoff auf SiC adsorbiert. Zur Bestimmung der Reaktionsparameter von Reaktion 24 wird daher ein einfaches Adsorptionsmodell aufgestellt. Ausgehend von der Gleichgewichtsbetrachtung

$$\frac{d\tilde{c}_{\text{O}_2}}{dt} = \dot{\omega}_{Ad,\text{O}_2} - \dot{\omega}_{Des,\text{O}_2} - \dot{\omega}_{24} \quad (4.117)$$

mit

$$\dot{\omega}_{Ad,O_2} = (\Theta_{Z,SiC} - N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2 \tilde{c}_{O_2}) N_{O_2}^{(-)} \quad (4.118)$$

$$\dot{\omega}_{Des,O_2} = \nu_{0,Des,O_2} e^{-\frac{D_{Des,O_2}}{\Re T}} \tilde{c}_{O_2} \quad (4.119)$$

$$\dot{\omega}_{24} = P_{Ster,24} N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2 \tilde{c}_{O_2} N_{O_2}^{(-)} \quad (4.120)$$

erhält man für die flächenspezifische molare Konzentration der Sauerstoffmoleküle

$$\tilde{c}_{O_2} = \frac{\Theta_{Z,SiC} N_{O_2}^{(-)}}{(1 + P_{Ster,24}) N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2 N_{O_2}^{(-)} + \nu_{0,Des,O_2} e^{-\frac{D_{Des,O_2}}{\Re T}}} \quad (4.121)$$

Setzt man diese Konzentration in Gl. (4.120) ein und stellt die Bildungsrate in der Form $\dot{\omega}_{24} = k_{Ar,f,24} \Theta_{Z,SiC} \left(N_{O_2}^{(-)}\right)^2$ dar, so folgt für den Ratenkoeffizienten

$$k_{Ar,f,24} = \frac{P_{Ster,24} N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2}{(1 + P_{Ster,24}) N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2 N_{O_2}^{(-)} + \nu_{0,Des,O_2} e^{-\frac{D_{Des,O_2}}{\Re T}}} \approx \frac{P_{Ster,24} N_A \pi \sigma_{r,O_2}^2}{\nu_{0,Des}} e^{\frac{D_{Des,O_2}}{\Re T}}, \quad (4.122)$$

wobei die Näherung bedeutet, dass im Nenner der Desorptionsanteil dominiert, wenn die Desorptionsenergie klein und die Temperatur hoch sind. Unter Verwendung typischer Werte für Stoßquerschnitte und Desorptionsfrequenzen erhält man $c_{Ar,f,24} \approx 7,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3 \text{s}}{\text{mol}}$ für den präexponentiellen Faktor. Da zur Erklärung der Transitionsmessungen die Geschwindigkeitskonstante bei 2000 K etwa $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^3 \text{s}}{\text{mol}}$ betragen muss, folgt eine Desorptionsenergie von $D_{Des,O_2} \approx 140 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Die beste Übereinstimmung mit den Transitionsmessungen unter 2000 K wurde mit $c_{Ar,f,24} = 2,25 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3 \text{s}}{\text{mol}}$, $s_{Ar,f,24} = 0$ und $\frac{A_{0,Ar,f,23}}{\Re} = -14433 \text{ K}$ erzielt. Es ist darauf hinzuweisen, dass die negative effektive Aktivierungsenergie zur Folge hat, dass die Reaktionsrate mit steigender Temperatur abnimmt. Berechnete Transitionskurven sind im Vergleich zu den Messungen von Rosner und Allendorf [114] in den Abb. 4.22 und 4.23 dargestellt. Der Vergleich der berechneten Isothermen mit den Messwerten zeigt eine sehr gute Übereinstimmung für die Messungen unter 2000 K. Die Transitionsmessungen für molekularen Sauerstoff können nicht vollständig dargestellt werden. Die Messungen weisen unterhalb von 1 Pa bei Temperaturen unter 2040 K eine weitere Steigerung der Erosionswahrscheinlichkeit auf, die durch das Modell nicht reproduziert wird. Bei niedrigen Drücken zeigt sich für Temperaturen zwischen 1870 K bis 1980 K eine Erhöhung der Erosionswahrscheinlichkeiten, bei einer weiteren Steigerung der Temperaturen nimmt ε_{SiC} wieder ab. Bisher konnte keine schlüssige Erklärung für diesen Verlauf gefunden werden. Ein weiterer Unterschied zeigt sich für die 2040 K-Isotherme oberhalb von 40 Pa. Es ist zu erkennen, dass diese Messung nur durch die simulierte 2100 K reproduziert wird. Es erscheint wahrscheinlich, dass diese Abweichung durch das Schmelzen des SiO_2 verursacht wird, das bei etwa 2000 K auftritt. Dadurch könnten sich neben der Beschleunigung der SiO_2 -Abbauprozesse auch andere als konstant angenommene Materialcharakteristika wie z.B. die Löslichkeit verändern. Zur Verbesserung der Modellierung bei hohen Temperaturen bedarf es weiterer insbesondere experimenteller Untersuchungen des Verhaltens der Oxidaufgabe bei hohen Temperaturen.

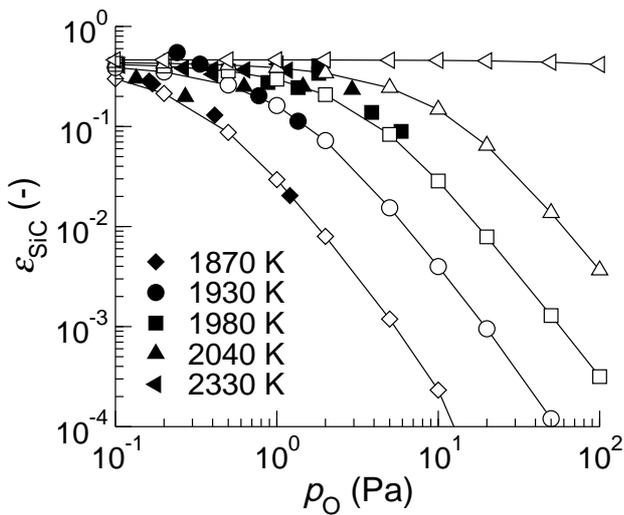


Abbildung 4.22: Transitionsisothermen für atomaren Sauerstoff im Vergleich zu den Messungen von Rosner und Allendorf [114]. Die Messwerte sind durch gefüllte Symbole, Modellergebnisse bei den gleichen Temperaturen sind durch Linien mit ungefüllten Symbolen gekennzeichnet.

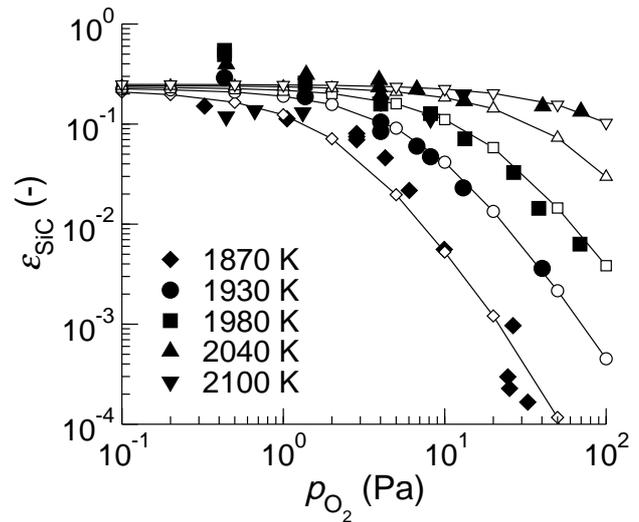


Abbildung 4.23: Transitionsisothermen für molekularen Sauerstoff im Vergleich zu den Messungen von Rosner und Allendorf [114]. Die Messwerte sind durch gefüllte Symbole, Modellergebnisse bei den gleichen Temperaturen sind durch Linien mit ungefüllten Symbolen gekennzeichnet.

Ein grundsätzliches Problem ergibt sich daraus, dass das Gasphasenmodell des URANUS-Verfahrens auf das 11-Komponenten Luftmodell beschränkt ist. Dadurch entsteht das Problem, dass die entstehenden Gasteilchen SiN, SiO, CN und CO nicht in der Strömung transportiert werden können. Um zumindest die Verminderung reaktiver Spezies an der Oberfläche zum Ausdruck zu bringen wird der entstehende Massenstrom durch einen N_2 -Massenstrom gleicher Größe ersetzt, da zwischen N_2 und SiC keine nennenswerten Reaktionen auftreten [114]. Aus den getroffenen Vereinfachungen und aufgrund der geringen Zahl der Reaktionen ergeben sich Einschränkungen für die Gültigkeit des Modells insbesondere bei aktiver Oxidation.

Wird das SiC nicht durch eine SiO_2 -Schicht bedeckt, so treten Wechselwirkungen nur in RZ_1 auf. Aufgrund der hohen Reaktionswahrscheinlichkeiten von SiC mit Sauerstoff und atomarem Stickstoff nahe 100 % ergibt sich ein Massenfluss von der Oberfläche in gleicher Größenordnung. Die Annahme von Partialdrücken der entstehenden Gasphasenspezies nahe Null ist daher nicht gerechtfertigt. Aufgrund der Berücksichtigung aller Erosionsreaktionen steht zu erwarten, dass die berechnete Erosionsrate auch bei aktiver Oxidation im Staupunkt größenordnungsmäßig reproduziert werden kann. Stromab vom Staupunkt steht zu erwarten, dass die Erosionsrate überschätzt wird, da die in die Gas eingekoppelten Spezies die Erosionsgeschwindigkeit reduzieren. Ebenso wird der durch erosive Prozesse verursachte Wärmestrom nur näherungsweise dem tatsächlichen entsprechen. Realistisch erscheint eine Überschätzung der berechneten Oberflächentemperatur bei aktiver Oxidation um ca. 100 K. Dies hat zur Folge, dass die APT nur ungenau vorhergesagt werden kann.

Weitere Gültigkeitsbeschränkungen des Modells ergeben sich durch die Beschränkung auf eine geringe Zahl von Reaktionen. Zu Beginn dieses Unterkapitels wurde darauf eingegangen, dass entstehende Stickstoffspezies durch Austauschreaktionen mit Sauerstoff zu Oxiden reagieren, so dass

der Stickstoff in atomarer oder molekularer Form wieder freigesetzt wird. Es bleibt aber zu klären, welchen Einfluss die vollständige Vernachlässigung fester Stickstoffspezies auf die Gültigkeit des Oberflächenmodells hat. Die Untersuchungen von Rosner und Allendorf [114] zeigen, dass molekularer Stickstoff nicht mit SiC reagiert, für N dagegen ergibt sich eine ähnliche Transition der Erosionswahrscheinlichkeit wie für Sauerstoff. Diese ist vermutlich auf die Bildung von festem Si_3N_4 zurückzuführen, das ähnlich wie die SiO_2 -Schicht in sauerstoffhaltigen Gasen die Erosion verringert. Offensichtlich kann das vorgestellte Modell daher nicht für Transitionsuntersuchungen oder Erosionsvorhersagen in reinem Stickstoff eingesetzt werden. Darüber hinaus ergeben sich aber auch Konsequenzen für die Gültigkeit in Luft.

Betrachtet man den Zustand passiver Oxidation, so ist die Oberfläche vollständig von einer SiO_2 -Schicht bedeckt. Die Größe der RZ_1 wird demnach zu Null, so dass nur die RZ_2 und RZ_3 zu berücksichtigen sind. Aufgrund der um Größenordnungen kleineren Reaktionswahrscheinlichkeit ist die Annahme vernachlässigbarer Gasphasenkonzentrationen der entstehenden Spezies gerechtfertigt. In RZ_2 wird die Erosion durch atomaren Stickstoff durch Reaktion 30 berücksichtigt, in der SiO und NO entstehen. Dies ist aus reaktionskinetischer Sicht wahrscheinlicher als die Entstehung von SiN und O_2 . Da die Entstehung von Si_3N_4 aus SiO_2 bereits bei geringem Sauerstoffpartialdruck ebenso ausgeschlossen werden kann [58], ist die Modellbildung für die PAT in sauerstoffhaltiger Atmosphäre vollständig. Die Auswirkung atomaren Stickstoffs auf die passive Oxidation besteht in verminderter Oxidbildung und erhöhter SiO_2 -Erosion. Dies hat eine im Vergleich zu reiner Sauerstoffumgebung beschleunigte Transition zur aktiven Oxidation zur Folge. Es ist zu erwarten, dass die berücksichtigten Reaktionen ausreichen, um die PAT mit hoher Zuverlässigkeit vorherzusagen.

Als Fazit ergibt sich, dass in zukünftigen Arbeiten die Modellbildung in der Gasphase und an der Oberfläche unter besonderer Berücksichtigung aktiver Oxidation und der APT weiterentwickelt werden sollte.

4.4 Berechnung der Reaktionsraten an der Oberfläche

Trotz der vergleichsweise geringen Anzahl von 31 Reaktionen sind durch die Aufteilung der Oberfläche in drei RZ insgesamt 110 Einzelreaktionen zu berücksichtigen. Aufgrund der Kopplung der Reaktionen ist die analytische Bestimmung der Zustandsgrößen an der Oberfläche nicht möglich. Zur iterativen, numerischen Bestimmung der Zustandsgrößen kann die Berechnung in den drei RZ von einander entkoppelt werden. In RZ_1 und RZ_2 wird analog zu Daiß [23] die Oberflächenbelegung mit Hilfe der Gleichungen

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = - \sum_{r=react} (\nu'_{r,i} - \nu''_{r,i}) \dot{\omega}_r = 0 \quad (4.123)$$

$$\frac{\partial \theta_f}{\partial t} = 1 - \sum_{j=N,O,f} \theta_j = 0 \quad (4.124)$$

durch ein implizites Newton-Raphson-Iterationsverfahren bestimmt. Zur Bestimmung der impliziten Terme für das Strömungssimulationsverfahren wird im stationären Fall das vollständige Differential ausgewertet [23]. Durch die modulare Implementierung ist es möglich, nur die Katalysemodelle für SiO_2 und SiC zu betreiben. Es ist zu beachten, dass Gl. (4.124) besagt, dass die Flächendichte der

aktiven Zentren konstant bleibt. Im vollständigen Reaktionsmodell wird damit impliziert, dass durch Redoxreaktionen unbelegte aktive Zentren entstehen. In RZ_3 werden über die Oberflächenbedeckung hinaus auch die Konzentrationen gasförmiger Moleküle

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \dot{c}_i - \sum_{r=1}^{r_{max}} (\nu'_{r,i} - \nu''_{r,i}) \dot{\omega}_r = 0 \quad (4.125)$$

sowie die flächenspezifische Konzentration von SiO_2

$$\frac{\partial \tilde{c}_{SiO_2, RZ_3}}{\partial t} = - \sum_{r=1}^{r_{max}} (\nu'_{r, SiO_2} - \nu''_{r, SiO_2}) \dot{\omega}_r f_{RZ_3} - \sum_{i=1}^2 2 - \frac{\partial \tilde{c}_{SiO_2, RZ_i}}{\partial t} f_{RZ_i} = 0 \quad (4.126)$$

mit den Flächenverhältnissen

$$f_{RZ_1} = 1 - f_{RZ_2}, \quad (4.127)$$

$$f_{RZ_2} = \min(1, l_{SiO_2} / l_{SiO_2, mono}) \quad \text{und} \quad (4.128)$$

$$f_{RZ_3} = f_{RZ_2} \cdot \varepsilon_{por, SiO_2} \quad (4.129)$$

bestimmt. Alternativ zur Bestimmung der SiO_2 -Flächendichte nach Gl. (4.126) kann die Dicke der SiO_2 -Schicht vorgegeben werden. Aufgrund der Annahmen gleicher Werte für Porosität und den reaktiven Flächenanteil in RZ_3 kann die Porosität in den Vorfaktor f_{RZ_3} aus Gl. (4.129) gezogen werden. Mit Ausnahme der Reaktionen 19 und 20 sowie 25 und 26, die in RZ_1 nicht berücksichtigt werden, wird in RZ_1 und RZ_3 dasselbe Reaktionsgleichungssystem eingesetzt. Analog zu den Katalysemodellen wird die stationäre Lösung der Gln. (4.123) bis (4.126) durch ein Newton-Raphson-Iterationsverfahren bestimmt und die impliziten Terme werden unter Verwendung der stationären Lösung ermittelt.

Durch die Addition

$$N_{n, ch, i}^{(+)} = \sum_{j=1}^3 f_{RZ_j} \sum_{r=1}^{z_{r, W, RZ_j}} \dot{\omega}_{i, r, RZ_j} \nu_{i, r, RZ_j} \quad (4.130)$$

erhält man den molaren Fluss an der Oberfläche entstandener Teilchen. Entsprechend Gl. (4.130) werden die Energieterme (3.34) und (3.36) für drei RZ erweitert. Insbesondere die Entstehung fester Oberflächenspezies aber auch die Bildung gasförmiger Teilchen in RZ_3 führt zu einer Energiefflussdifferenz, die zu einer zusätzlichen thermischen Belastung $F_{n, tot, Zus, W}$ der Oberfläche führt. Diese hat zur Folge, dass die Bestimmung der Oberflächentemperatur unter Annahme einer strahlungsadiabaten Oberfläche nicht mehr nur von den Randflüssen der Navier-Stokes-Gleichungen abhängt, wie in Gl. (4.1) dargestellt, sondern eine iterative Bestimmung der Gleichung

$$T_W = \sqrt[4]{-\frac{1}{\varepsilon_{rad} \sigma_{rad}} \left(v_n \rho h_{tot} + q_n + \sum_{i=1}^{z_s} j_{n, i} e_{tot, i} - v_n \tau_{nn} - v_s \tau_{sn} + F_{n, tot, Zus, W} \right)} \quad (4.131)$$

notwendig ist, die durch ein Subiterationsschema erfolgen kann. Da die Bestimmung der Randgleichungen für das gesamte Oberflächenreaktionsmodell typischerweise ca. 10% der gesamten Rechenzeit einer Iteration erfordert, ist es in den meisten Fällen sinnvoller, weitere Gesamtiterationen mit ungenauer Oberflächentemperatur durchzuführen, da sich im Verlauf der Gesamtiterationen typischerweise auch die Oberflächentemperatur ändert. Detailliertere Erläuterungen zum Rechenverlauf sowie die Darstellung von Ergebnissen, die sich aus der Kopplung von Strömung und Oberflächenwechselwirkungsmodell ergeben, werden im folgenden Kapitel behandelt.

5 Exemplarische Strömungssimulationsergebnisse

In diesem Kapitel werden exemplarische Strömungssimulationsergebnisse für Wiedereintrittsströmungen dargestellt, wobei zunächst der Einfluss der gaskinetischen Randflussberechnung aus Kapitel 3 in großer Höhe betrachtet wird. Wie bei Daiß [23] werden Ergebnisse aus DSMC-Rechnungen [16, 88] für den auftriebsgestützten Wiedereintritt des US-Shuttle-Orbiters zum Vergleich herangezogen. In weiteren Unterkapiteln werden sukzessive die Auswirkungen der reaktiven Randbedingungen im Vergleich zu experimentellen Daten am Beispiel des ballistischen Fluges der MIRKA (**M**ikro **R**ückkehr **K**apsel) erläutert, die im Jahr 1997 als erstes westeuropäisches Wiedereintrittsexperiment erfolgreich zur Erde zurückkehrte [42, 65]. Aufgrund der geringen Zahl von Wiedereintrittsfahrzeugen mit SiC- oder SiO₂-basierten Hitzeschutzsystemen kann nicht von einer Validierung der Oberflächenmodelle ausgegangen werden, da für diesen Zweck die verfügbare Datenbasis unzureichend ist. Ein wesentlicher Unterschied zwischen auftriebsgestützten und ballistischen Wiedereintrittsfahrzeugen besteht in der Möglichkeit die Sinkgeschwindigkeit durch den Auftrieb bereits in großer Höhe zu vermindern [50]. Dies hat zur Folge, dass bei Flugkörpern mit Auftrieb die maximale thermische Belastung des Hitzeschutzes um 80 km Flughöhe auftreten kann, d.h. im Grenzbereich der Gültigkeit der Kontinuumshypothese.

5.1 Hochverdünnte Strömung

Die Überprüfung der gaskinetischen Flussberechnung wurde wie von Daiß am Beispiel des US-Shuttle-Orbiters vorgenommen, da dieses auftriebsgestützte Rückkehrfahrzeug das bis dato sowohl experimentell als auch numerisch am besten untersuchte Fahrzeug mit im Wesentlichen auf SiO₂ basierendem, strahlungsgekühltem Hitzeschutz ist. Entsprechend der DSMC-Simulationen von Moss und Bird [88] sowie Carlson und Bird [16] wurde von einer nichtkatalytischen Oberfläche ($\gamma_i = 0$) und vollständiger Akkommodation auf die Oberfläche treffender Teilchen ausgegangen ($\alpha_i = 1$). In den genannten Publikationen wird dargestellt, dass die Simulationsergebnisse die Messungen gut reproduzieren. Dies ist insbesondere auf die geringe Katalyzität von SiO₂ zurückzuführen, aber auch darauf, dass aufgrund der geringen Gasdichte die Luft bei Temperaturen weit oberhalb 10000 K bis zur Fahrzeugoberfläche einen vergleichsweise geringen Dissoziationsgrad und somit starkes chemisches Nichtgleichgewicht aufweist. Dadurch tragen Reaktionen auf dem Hitzeschutzsystem in den untersuchten Höhen zwischen 92,35 km und 122,5 km nur unwesentlich zur Oberflächenbelastung bei. Vergleichsrechnungen wurden für die in Tabelle 5.1 angegebenen Zuströmbedingungen bis zu einer Flughöhe von 109,75 km durchgeführt, wobei die Oberflächentemperatur auf den von Moss

Höhe (km)	ρ_∞ ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	T_∞ (K)	Ma_∞ (-)	α_∞ ($^\circ$)	R_N (m)	Kn_∞ (-)	T_W (K)	$\xi_{N_2,\infty}$ (-)	$\xi_{O_2,\infty}$ (-)	$\xi_{O,\infty}$ (-)
92,35	$2,184 \cdot 10^{-6}$	180	27,90	40,4	1,295	0,028	1040	0,760	0,240	0,000
99,49	$5,906 \cdot 10^{-7}$	190	27,14	41,8	1,362	0,096	780	0,778	0,200	0,022
105,31	$2,212 \cdot 10^{-7}$	213	25,59	40,9	1,317	0,259	500	0,787	0,171	0,042
109,75	$1,049 \cdot 10^{-7}$	242	24,02	40,7	1,309	0,539	420	0,789	0,146	0,065

Tabelle 5.1: *Zuströmbedingungen des zweiten Fluges des US-Shuttle-Orbiters (STS-2), daraus resultierende Nasenradien der äquivalenten Hyperboloide sowie Oberflächentemperaturen [23]*

und Bird [88] angegebenen Staupunktswert gesetzt wurde. An den angegebenen Knudsenzahlen, die in Relation zum effektiven Nasenradius bestimmt wurden, ist zu erkennen, dass bereits in einer Höhe von 92,35 km die Kontinuumshypothese nicht mehr zutrifft (vgl. Kap. 2.3.1). In 109,75 km Höhe ist die Anströmknudsenzahl ca. 20-mal größer, so dass in dieser Höhe auch mit Gleitrandbehandlung ungenaue Ergebnisse zu erwarten sind.

Als Startwert wurde für alle Simulationen eine homogene Anströmung vorgegeben. In Oberflächennähe wurde die Strömungsgeschwindigkeit über die fünf randnächsten Zellen auf Null reduziert. Trotz der sich daraus ergebenden wenig physikalischen Anfangsbelegung konnte das Strömungsfeld bereits ab der ersten Iteration mit einer Genauigkeit zweiter Ordnung diskretisiert werden. In den Simulationen wurde ausnahmslos der approximative Riemannlöser nach Roe [66, 112] eingesetzt. Die Diskretisierungsordnung wurde durch die von Rödiger empfohlene WENO-limitierte Extrapolation sicher gestellt [111]. An der Oberfläche konnten Randbedingungen höherer Ordnung nicht von Beginn an eingesetzt werden. Für den Start der Rechnung wurden nichtkatalytische Kontinuumsrandbedingungen explizit gesetzt, die innerhalb der ersten 70 Iterationen durch die endgültigen Randbedingungen ersetzt wurden. Nach ca. 150 Iterationen konnte die CFL-Zahl, durch die der Zeitschritt von URANUS lokal ermittelt wird [116], auf 500 gesteigert werden. Trotz des größeren Berechnungsaufwands durch die Flussrandbehandlung war nach den ersten 70 Iterationen keine Erhöhung der Rechenzeit pro Iterationsschritt feststellbar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass einerseits die Zahl der an die Oberfläche grenzenden Zellen im Vergleich zur Gesamtzahl der Volumenzellen klein ist und andererseits die zur Lösung des gesamten Gleichungssystems benötigte Rechenzeit unabhängig vom Randmodell ist. Mit zunehmender Verdünnung verschlechtert sich das Konvergenzverhalten der Kontinuumssimulation, wie an den in Abb. 5.1 dargestellten Konvergenzverläufen der L_1 Residuenorm, die mit dem jeweiligen Maximalwert normiert wurde, zu erkennen ist. Während in 92,35 km Höhe weniger als 300 Iterationsschritte ausreichen, sind für die Konvergenz des Gleichungssystems in 109,75 km Höhe über 1000 Iterationsschritte notwendig. Die Angabe von Daiß [23], dass die Konvergenzrate mit kinetischer Randflussberechnung höher als mit Kontinuumsrandbedingungen ist, kann nicht pauschal bestätigt werden. Meist erhält man mit der kinetischen Randflussbehandlung vergleichbare Konvergenzraten wie mit Hafttrandbedingungen. Häufig ist es möglich mit der Randflussbedingung einen höheren Konvergenzgrad d.h. niedrigere Residuen als mit Hafttrandbedingungen zu erzielen, wie am Beispiel des Residuenverlaufs für 92,35 km Flughöhe in Abb. 5.1 zu erkennen ist. Allerdings weist die kinetische Randbehandlung teilweise größere Stabilitätsprobleme auf, insbesondere wenn die Oberflächenauflösung der Rechennetze nicht optimal ist. Besonders gute Konvergenzeigenschaften ergeben sich nur, wenn die Oberflächenauflösung des Rechennetzes etwa

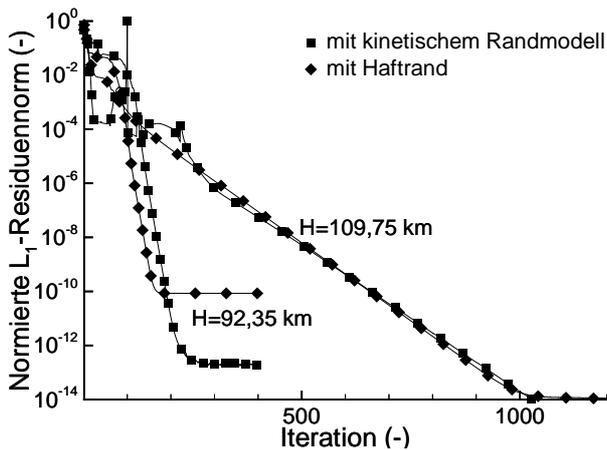


Abbildung 5.1: Konvergenzverlauf der Rechnungen mit Hafttrandbedingungen sowie gas-kinetischem Randmodell in 92,35 km und 109,75 km Höhe.

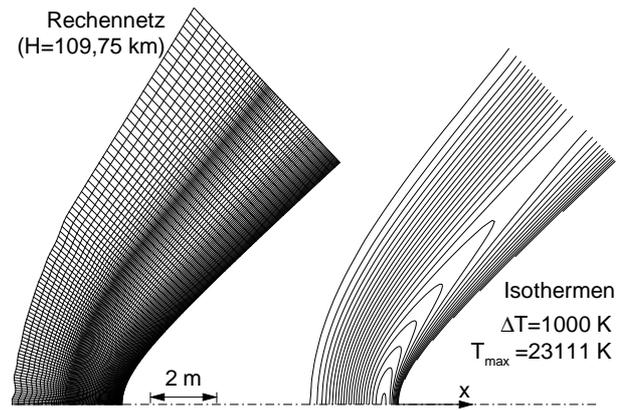


Abbildung 5.2: Axialsymmetrisches Rechenetz und berechnete Isothermen für die Simulation der Strömung auf der Luvseite des US-Shuttle-Orbiters in 109,75 km Höhe

der lokalen mittleren freien Weglänge entspricht. Während eine gute Abschätzung der mittleren freien Weglänge in der Umgebung des Staupunkts kein Problem darstellt, muss zur Bestimmung der lokalen Größen in Verdünnungsgebieten üblicherweise eine Simulation zur Optimierung des Netzes durchgeführt werden.

Für die Simulationen wurden die Rechenetze von Daiß [23], die aus 89×76 Volumenzellen bestehen, so angepasst, dass bei allen Simulationen die Oberflächenauflösung in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge lag. Wie von Zoby [133] für einen weiten Flughöhenbereich dargestellt wurde, entspricht die Strömung auf der Luvseite des Shuttle-Orbiters näherungsweise der auf einem Rotationshyperboloid, dessen Nasenradius und Hyperbelwinkel vom Anstellwinkel abhängen. Abb. 5.2 zeigt das für die axialsymmetrische Simulation in 109,75 km Höhe verwendete Rechenetz sowie die berechneten Isothermen. An den Isothermen ist zu erkennen, dass der Bugstoß aufgrund der Verdünnung stark aufgeweitet ist und auf der Staustromlinie etwa 3,0 m vor dem Körper beginnt. Erwartungsgemäß kann aufgrund der Kontinuumsannahme die Struktur des Bugstoßes auch in einer Höhe von 92,35 km nicht genau reproduziert werden, was an dem in Abb. 5.3 dargestellten Temperaturverlauf entlang der Staustromlinie zu erkennen ist. Während die Translationstemperatur in den Simulationen von Carlson und Bird [16] abhängig vom verwendeten Chemiemodell bereits in 0,38 m bis 0,44 m Oberflächenabstand ansteigt, erfolgt der Anstieg in der aktuellen Simulation in 0,32 m Staupunktentfernung. Die Verbesserung in Bezug auf die nicht dargestellte Simulation von Daiß [23], die den Anstieg in 0,25 m Abstand prognostizierte, ist insbesondere auf das von Kanne entwickelte Nichtgleichgewichts-Chemiemodell [71] sowie auf die verbesserte Transportkoeffizientenberechnung [31] zurückzuführen. Wie von Carlson und Bird dargestellt, hängt die in 92,35 km Flughöhe ermittelte Oberflächenbelastung wesentlich vom eingesetzten Chemiemodell ab. Während der maximale Molanteil atomaren Stickstoffs bei Moss und Bird $\psi_N = 0,26$ betrug, ermittelten Carlson und Bird mit verbessertem Chemiemodell $\psi_N = 0,18$ und erhielten damit einen um etwa 10 % höheren Oberflächenwärmestrom. Durch den geringeren Dissoziationsgrad ist ein größerer thermischer Energieanteil vorhanden, der zu größeren Temperaturgradienten an der Oberfläche und damit zu erhöhter Wärmeleitung im Gas führt. Abb. 5.4 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Molanteile atoma-

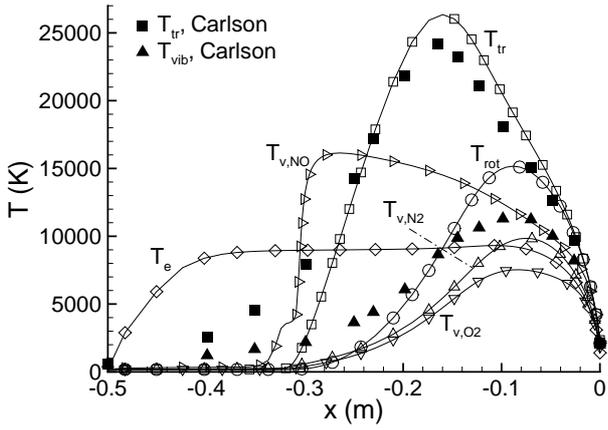


Abbildung 5.3: Temperaturverlauf entlang der Staustromlinie in 92,35 km im Vergleich zu den Ergebnissen von Carlson und Bird [16]

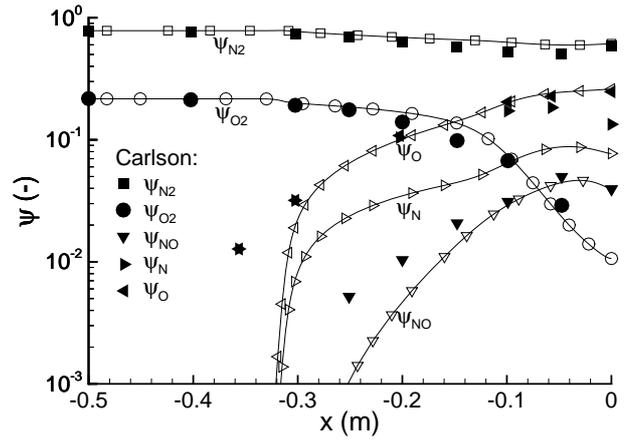


Abbildung 5.4: Verlauf der Molanteile entlang der Staustromlinie in 92,35 km Höhe im Vergleich zu Carlson und Bird [16]

ren Sauerstoff sowie molekularen NO in Oberflächennähe. Der mit URANUS ermittelte maximale Molanteil atomaren Stickstoffs liegt mit $\psi_N = 0,08$ etwa halb so hoch wie der Wert bei Carlson und Bird. Aufgrund der hohen Dissoziationsenergie von N_2 deutet die von Carlson und Bird über große Teile der dargestellten Staustromlinie ermittelte Übereinstimmung der Molanteile atomaren Stickstoffs und Sauerstoffs darauf hin, dass die in der DSMC-Simulation eingesetzten Ratenkoeffizienten der Stickstoffdissoziation vermutlich zu hoch sind.

In den Abb. 5.5 bis 5.10 werden die mit unterschiedlichen Oberflächenrandbedingungen berechneten Reibbeiwerte und Wärmeströme mit den Simulationen von Moss und Bird [88] sowie Carlson und Bird [16] verglichen. Aus Abb. 5.5 ist zu erkennen, dass sich mit Haftrandbedingungen bis zur Höhe

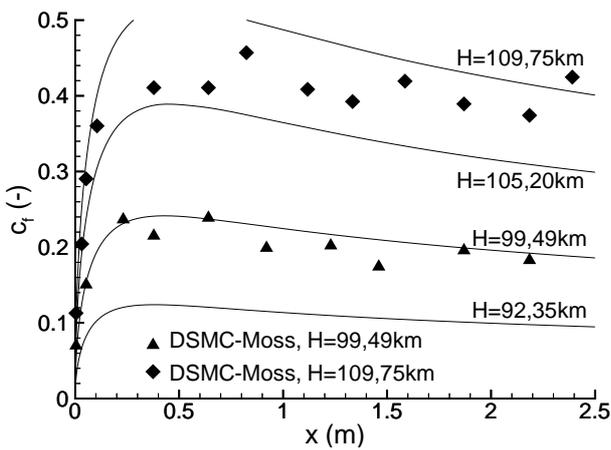


Abbildung 5.5: Mit Haftrandbedingungen berechnete Reibbeiwerte auf den äquivalenten Hyperboloiden in Höhen von 92,35 km bis 109,75 km im Vergleich zu den Simulationen von Moss und Bird [88]

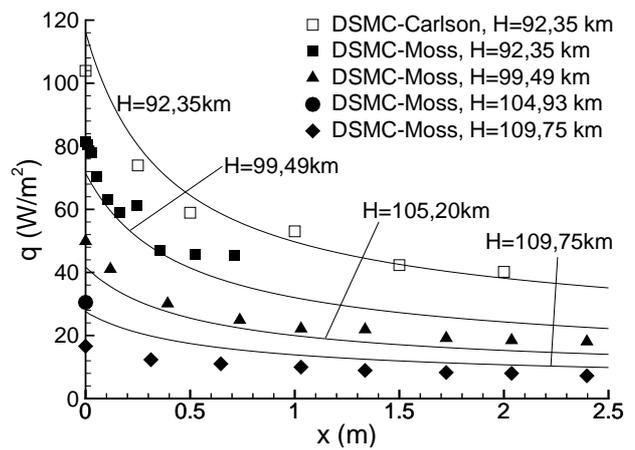


Abbildung 5.6: Mit Haftrandbedingungen berechnete Wärmeströme auf den äquivalenten Hyperboloiden in 92,35 km bis 109,75 km Höhe im Vergleich zu Moss und Bird [88] sowie Carlson und Bird [16]

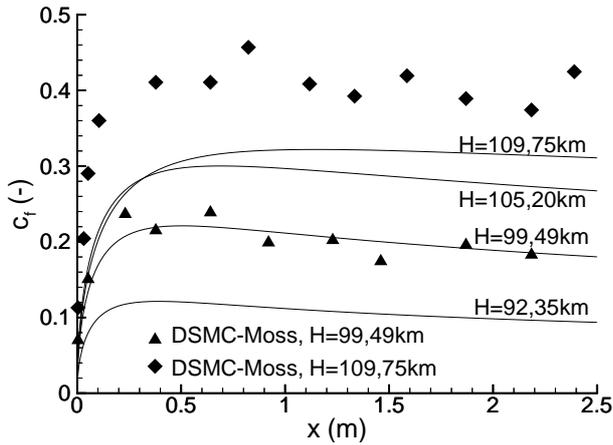


Abbildung 5.7: Mit vereinfachtem Randflusalgorithmus berechnete Reibbeiwerte auf den äquivalenten Hyperboloiden in Höhen von 92,35 km bis 109,75 km im Vergleich zu [88]

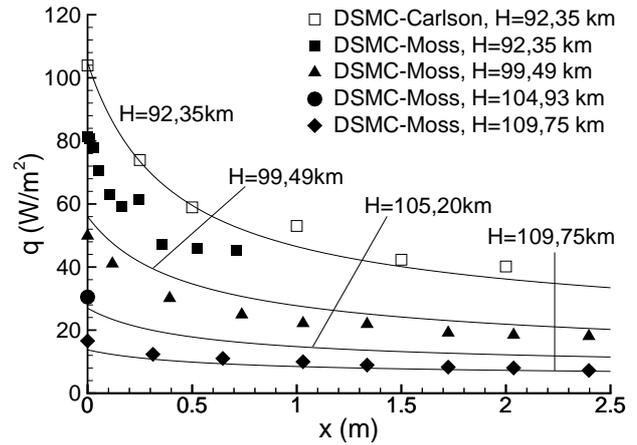


Abbildung 5.8: Mit vereinfachtem Randflusalgorithmus berechnete Wärmeströme auf den äquivalenten Hyperboloiden in 92,35 km bis 109,75 km Höhe im Vergleich zu [16, 88]

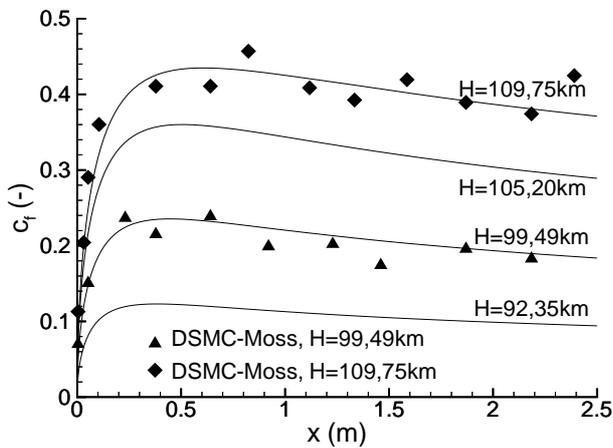


Abbildung 5.9: Mit vollständigem Randflusalgorithmus berechnete Reibbeiwerte auf den äquivalenten Hyperboloiden in Höhen von 92,35 km bis 109,75 km im Vergleich zu den Simulationen von Moss und Bird [88]

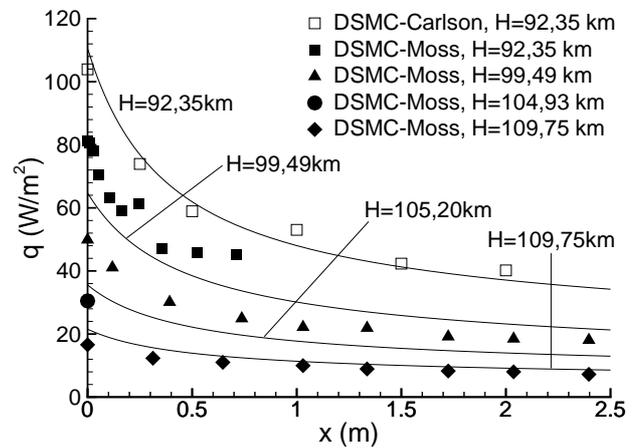


Abbildung 5.10: Mit vollständigem Randflusalgorithmus berechnete Wärmeströme auf den äquivalenten Hyperboloiden in 92,35 km bis 109,75 km Höhe im Vergleich zu den Ergebnissen von Moss und Bird [88] sowie Carlson und Bird [16]

von 99,49 km nahezu die gleichen Reibbeiwerte

$$c_f = \frac{2 \tau_{ns}}{\rho_\infty v_\infty^2} \tag{5.1}$$

ergeben wie in der DSMC-Simulation. In 109,75 km Höhe weicht der mit Hafrandbedingungen berechnete Maximalwert um 25 % nach oben ab. Abb. 5.6 zeigt Abweichungen der mit Kontinuumsrandbedingungen berechneten Wärmeströme bereits ab der niedrigsten Flughöhe im Vergleich zu den Simulationen von Moss und Bird [88] sowie Carlson und Bird [16], wobei in 92,35 km Höhe die Übereinstimmung mit dem Resultat von Carlson und Bird bereits sehr gut ist, da die verbleibende Differenz von ca. 10 % des Staupunktswärmestroms auch durch die unterschiedliche Modellierung der

Gasphasenchemie erklärt werden kann. Der Unterschied des Staupunktswärmestroms von $27,34 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ in 109,75 km Höhe zum DSMC-Ergebnis von Moss und Bird, die $16,6 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ errechneten, kann nicht nur durch unterschiedliche Chemiemodelle erklärt werden.

Die in den Abb. 5.7 und 5.8 dargestellten URANUS-Resultate ergeben sich, wenn die Flüsse zur Oberfläche basierend auf der ungestörten Maxwell-Verteilungsfunktion (2.22) mit den Gln. (3.12), (3.23), (3.24) sowie (3.27) berechnet werden. Der Vergleich der Reibbeiwerte in Abb. 5.7 zeigt bis in 99,49 km Übereinstimmung mit den DSMC Ergebnissen. In größerer Höhe weichen die Resultate jedoch deutlich nach unten ab. Die in Abb. 5.8 dargestellten Wärmeflüsse zeigen für 92,35 km eine deutlich bessere Übereinstimmung mit der Simulation von Carlson und Bird [16]. In Anbetracht des geringeren Dissoziationsgrades sind die mit der vereinfachten Gleitrandbehandlung simulierten Wärmeströme aber zu klein. Entsprechend liegen die berechneten Wärmeflüsse auch in größerer Höhe deutlich unter den DSMC-Ergebnissen. Aus diesen Resultaten ist der Schluss zu ziehen, dass durch die vereinfachte Gleitrandbehandlung keine wesentliche Verbesserung gegenüber den Hafttrandbedingungen erzielt werden kann.

Bessere Übereinstimmung ist mit dem vollständigen gaskinetischen Randmodell basierend auf den Gln. (3.7), (3.14), (3.20) und den daraus folgenden internen Energieflüssen (3.27) zu erzielen. Der Vergleich der Reibbeiwerte in Abb. 5.9 zeigt Übereinstimmung mit den DSMC-Ergebnissen bis in 109,75 km Höhe. Weniger optimal ist die Übereinstimmung der berechneten Wärmeflüsse, wie in Abb. 5.10 zu erkennen ist. Während der im Vergleich zur Simulation von Carlson und Bird [16] geringfügig höhere Wärmestrom in 92,35 km Höhe durch den unterschiedlichen Stickstoffdissoziationsgrad zu erklären ist, könnten die Differenzen in 109,75 km Höhe auf das Versagen der gestörten Verteilungsfunktion im Gas oder an der Oberfläche hindeuten. Da der Temperaturverlauf sowie die Zusammensetzung in dieser Höhe in [88] nicht dargestellt ist, kann dies jedoch nicht geklärt werden. In Kombination zeigen die Ergebnisse, dass mit gaskinetischer Randbehandlung eine zuverlässige Berechnung der Oberflächenlasten bis zu Anströmknudsenzahlen um $Kn = 0,1$ möglich ist, so dass Berechnungen für typische Wiedereintrittsfahrzeuge mit dem URANUS-Verfahren bis in ca. 100 km Höhe sinnvoll möglich sind. Bei größeren Knudsenzahlen stellen sich zunehmend Konvergenzprobleme ein und die Kontinuumshypothese ist nicht mehr gerechtfertigt. Die vereinfachte Berechnung der Temperatur- und Geschwindigkeitssprünge an der Oberfläche basierend auf der ungestörten Maxwell-Verteilung führt in allen betrachteten Fällen auf zu niedrige Oberflächenbelastungen und ist daher als unzureichend abzulehnen. Für die folgenden Vergleiche mit reaktiven Oberflächenrandbedingungen wird aufgrund dieser Resultate die vollständige Flussrandbehandlung eingesetzt.

5.2 Modellierung heterogener Reaktionen

Zur Überprüfung der reaktiven Oberflächenmodelle wird der Rückkehrflug der **Mikro Rückkehr Kapsel (MIRKA)** untersucht. Der Rückkehrflug der in Abb. 5.11 schematisch dargestellten MIRKA im Jahr 1997 war der erste erfolgreiche westeuropäische Wiedereintrittsflug. Die Grundform der Kapsel ist eine Kugel mit 1 m Durchmesser. Auf der Fahrzeughinterseite wurde MIRKA durch einen zylindrischen Flansch an die russische FOTON 8 Kapsel gekoppelt. Nach einem zweiwöchigen Aufenthalt im Orbit wurde MIRKA aktiviert und von der FOTON-Kapsel abgekoppelt. Aufgrund des kleineren Nasenradius von $R_N = 0,5 \text{ m}$ und des vergleichsweise großen Atmosphäreintrittswinkels, waren die Strömungsbedingungen in 60 km Höhe ausreichend, um einen Staupunktswärmestrom von maximal $2,3 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$ hervorzurufen, was etwa dem vierfachen der theoretischen Maximalbelastung des US-Shuttle-Orbiters entspricht. Zum Schutz gegen die hohen Lasten wurde ein zweistufiges Wärme-

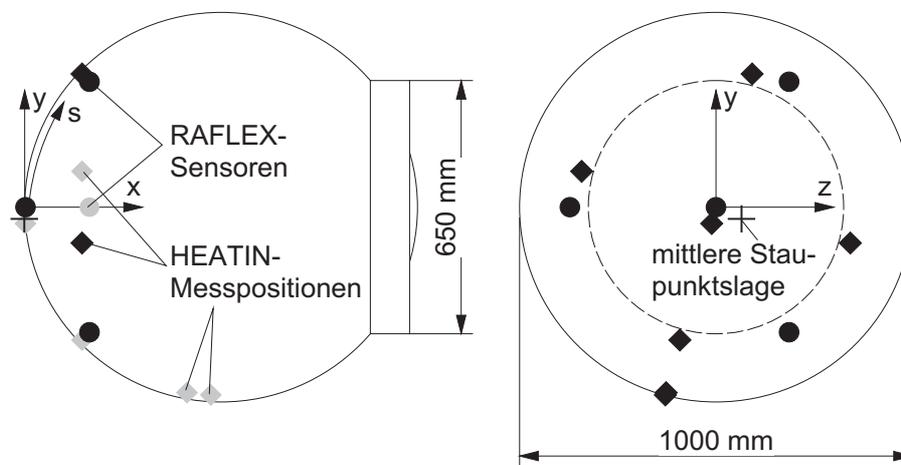


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der MIRKA von unten und von vorn mit den Positionen der RAFLEX- (Kreise) und der HEATIN-Sensoren (Rauten), die zur Bestimmung des Flugzustands sowie zum Vergleich der Oberflächenbelastungen verwendet werden. Das Kreuz markiert die mittlere Lage des Staupunkts während der Hyperschallflugphase.

schutzkonzept bestehend aus einer strahlungsgekühlten, kohlefaserverstärkten SiC-Keramik und einem hauptsächlich als Isolator dienenden Ablator eingesetzt. Ablative Hitzeschutzmaterialien bauen auftretende Wärmelasten durch thermische Zersetzung ab und sind bis heute die einzige Möglichkeit Fahrzeuge mit hyperbolischer Eintrittsgeschwindigkeit vor den auftretenden Wärmeströmen zu schützen. Im Fall von MIRKA wurde für die zweite und die dritte der untersuchten Strömungsbedingungen des Wiedereintrittsfluges unter 10 % des auf den Hitzeschild einwirkenden Wärmestroms durch ablative Kühlung abgebaut [32, 64], so dass näherungsweise von einer strahlungsadiabaten Oberfläche ausgegangen wird. Im Zuge der MIRKA-Nachflugauswertung wurde eine beträchtliche Absenkung des Widerstandsbeiwerts gefunden, die vermutlich auf die Ausströmung der Ablatorgase zurückzuführen ist, die an der Naht zwischen vorderer und hinterer Halbkugelschale ausgeleitet wurden. Die dargestellten Simulationen beschränken sich daher auf die vordere Halbkugel. Die Simulationsergebnisse werden mit den Wärmeströmen verglichen, die durch das HEATIN-Experiment (**H**eat **S**hield **I**nstrumentation) bestimmt wurden. Basis des Experiments waren Thermoelemente, die in unterschiedlicher Tiefe im Ablator angeordnet wurden. Der Wärmestrom wurde anschließend durch

inverse Analyse ermittelt. Mit Ausnahme des Staupunkts konnte der Wärmestrom von Jahn durch einen eindimensionalen Ansatz bestimmt werden [64]. In der Staupunktumgebung wurde der Wärmestrom durch eine dreidimensionale Analyse von Frühholz und Reich [42] ermittelt, da der in der Fahrzeugnase angebrachte Drucksensor, der zusätzlich zur Fixierung der SiC-Faserkeramik diente, die Temperaturmessung in der Umgebung beeinflusste. Dies hat zur Folge, dass die tatsächlichen Oberflächentemperaturen in der Staupunktumgebung nicht bekannt sind.

Zur Überprüfung der reaktiven Oberflächenmodelle wurden die im Rahmen der MIRKA-Nachflugauswertung definierten Flugzustände vergleichend untersucht [14, 32]. Die Anströmbedingungen während des Wiedereintrittsfluges wurden beginnend bei Atmosphäreneintritt ausgehend von der vergleichsweise genau bekannten Eintrittsgeschwindigkeit mit Hilfe der Beschleunigungs- und der Druckmessungen bestimmt. Durch Integration der Beschleunigungsmessungen wurde der Geschwindigkeitsverlauf berechnet. Die Genauigkeit der Geschwindigkeitsbestimmung wird durch die Beschleunigungssensoren limitiert. Da sich durch die beschriebene Methode bis nahe Flugmachzahlen von $Ma_\infty = 5$ sinnvolle Geschwindigkeiten ergeben, ist davon auszugehen, dass die Fluggeschwindigkeit während des Hochgeschwindigkeitsflugs auf wenige Prozent ermittelt werden konnte. Anschließend wurde mit Hilfe der Druckmessungen, die durch die Sensoren des RAFLEX-Experiments (**R**e-entry **A**erodynamic **F**low **E**xperiment) gemessen wurden, und der berechneten Geschwindigkeit die Dichte in der Anströmung näherungsweise bestimmt. Aufgrund des mittleren Anstellwinkels von $\alpha_\infty \approx 7,5^\circ$ und des mittleren Schiebewinkels von $\beta_\infty \approx -3,1^\circ$ der MIRKA konnte der Staudruck nicht exakt ermittelt werden. Daher wurde auf Basis erster URANUS-Simulationen der Druck an der Fahrzeugoberfläche berechnet. Mit Hilfe der zeitgenauen Bestimmung des Anströmwinkels auf Basis der Druckmessungen [90] wurde ein Korrekturfaktor für die Dichte der Anströmung ermittelt. Abschließend wurde durch Vergleich mit dem CIRA Atmosphärenmodell von 1972 [96] eine äquivalente Höhe bestimmt, die zur Festlegung der Temperatur und des Drucks der Anströmung verwendet wurden. Für die Untersuchungen wurden der Flugzustand der maximalen Verzögerung, der mit dem maximalen kinetischen Druck korrespondiert, der Trajektorienpunkt mit maximaler Wärmelast sowie ein Punkt in ca. 10 km größerer Flughöhe ausgewählt. Die für diese Punkte ermittelten Zuströmdaten

t (s)	v_∞ ($\frac{\text{m}}{\text{s}}$)	ρ_∞ ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	H_{CIRA} (km)	T_∞ (K)	p_∞ (Pa)	$\psi_{N_2,\infty}$ (-)	$\psi_{O_2,\infty}$ (-)
1273	7362, 2	$1,474 \cdot 10^{-4}$	66, 18	228, 6	9, 708	0, 7883	0, 2117
1301	6626, 3	$5,043 \cdot 10^{-4}$	56, 23	260, 7	37, 881	0, 7883	0, 2117
1343	3948, 0	$2,599 \cdot 10^{-3}$	42, 94	263, 2	197, 123	0, 7883	0, 2117

Tabelle 5.2: Zuströmbedingungen für die untersuchten Trajektorienpunkte des MIRKA-Wiedereintritts. Die Zeitangabe entspricht der MIRKA Systemzeit, die in allen Flugexperimenten genutzt wurde. Die angegebene Flughöhe ist eine für die berechnete Anströmdichte äquivalente Höhe, die der CIRA-Standardatmosphäre 1972 [96] entnommen wurde.

sind in Tab. 5.2 aufgelistet. Die Zeitangabe richtet sich nach der MIRKA Systemzeit, deren Nullpunkt dem Zeitpunkt der Aktivierung der Bordsysteme entspricht, die von der FOTON-Kapsel vor der Trennung der Fahrzeuge initiiert wurde.

Für die drei angegebenen Zuströmbedingungen wurden mit URANUS Strömungssimulationen mit den in Kapitel 4 diskutierten Oberflächen-Wechselwirkungsmodellen durchgeführt. Zur Diskretisierung des Strömungsfelds auf dem Vorkörper der MIRKA wurden die im Rahmen der Nachflugaus-

wertung [32, 65] entwickelten Rechnernetze mit 60×52 Volumenzellen verwendet. Diese stoßangepassten Netze weisen Oberflächenauflösungen in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge auf und erlauben eine genaue Bestimmung der Oberflächenlasten.

5.2.1 Rekombinationskoeffizientenmodell

Als erstes Wechselwirkungsmodell wurde das in Unterkapitel 4.2.1 dargestellte Rekombinationskoeffizientenmodell eingesetzt, wobei die in Anhang B angegebenen Polynomkoeffizienten für SiO_2 - bzw. SiC -Oberflächen verwendet wurden. In Abb. 5.12 ist die Druckverteilung auf der MIRKA-Vorderseite im Vergleich zu den Druckmessungen des RAFLEX-Experiments für alle drei Simulationspunkte dargestellt. Exemplarisch wurde der Druckverlauf dargestellt, der mit dem SiC -Rekombi-

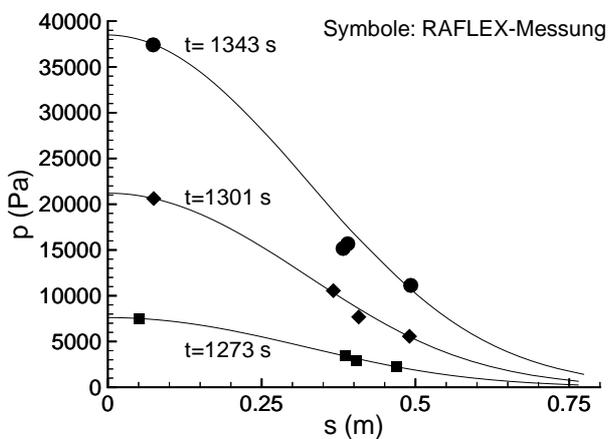


Abbildung 5.12: Berechneter Druckverlauf entlang der Oberfläche für die drei simulierten Trajektorienpunkte (Randflussberechnung mit SiC -Rekombinationskoeffizientenmodell).

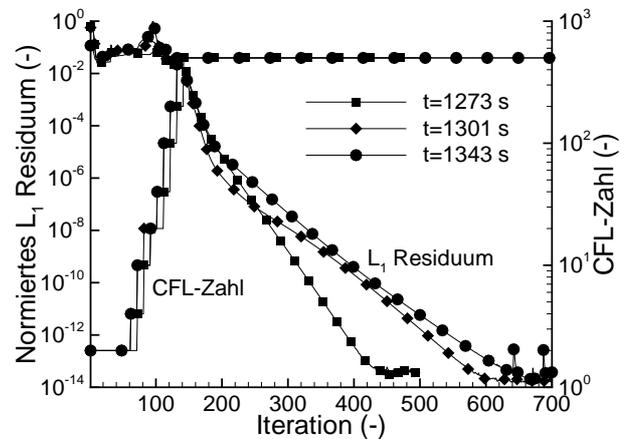


Abbildung 5.13: Konvergenzverlauf und CFL-Zahl-Steuerung der Simulationen mit SiC -Rekombinationskoeffizientenmodell

nationskoeffizientenmodell errechnet wurde. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass der Einfluss der Oberflächenmodelle auf den Druckverlauf vernachlässigbar ist, so dass sich bei allen Simulationen des jeweiligen Flugzustands der gleiche Oberflächendruck einstellte. Entsprechend der Bestimmung der Zuströmbedingungen kann der Druck nahe des Staupunkts perfekt simuliert werden. Bis zum Zeitpunkt $t = 1301$ s zeigen sich auch entlang der Oberfläche nur minimale Abweichungen zwischen den Simulationsergebnissen und den Messwerten. Größere Unterschiede sind für $t = 1343$ s zu erkennen, die darauf zurückzuführen sind, dass die Lagebestimmung durch das RAFLEX-Experiment nur bis zum Schmelzen eines der Drucksensoren zum Zeitpunkt $t = 1334$ s möglich war. Die zur Darstellung verwendete Winkellage für $t = 1343$ s wurde daher der Auswertung der Beschleunigungsmessungen entnommen [65]. Aufgrund der geringen Änderung des Drucks in der Staupunktumgebung ist davon auszugehen, dass auch eine ungenaue Winkelbestimmung nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Genauigkeit der Zuströmzustände hat. Die Positionsbestimmung der HEATIN-Messstellen ist mit Unsicherheiten von einigen Zentimetern behaftet. Neben der aktuellen Winkellage beeinflusst auch ihre zeitliche Veränderung die Wärmestrombestimmung. Aufgrund der inversen Bestimmung des Wärmeflusses aus den Temperaturen im Ablator folgt eine Zeitverzöge-

zung der Messung. Dies hat zur Folge, dass kurzzeitige Wärmestromspitzen nicht dargestellt werden können bzw. dass die Messmethode zu einer zeitlichen Integration der Wärmeflüsse mit unbekannter Zeitkonstante führt (vgl. [64]).

Abb. 5.13 zeigt den Konvergenzverlauf der Simulationen mit dem SiC-Rekombinationskoeffizientenmodell für die drei untersuchten Trajektorienpunkte. Es ist ersichtlich, dass die L_1 Residuennorm in den drei untersuchten Höhen um etwa 14 Größenordnungen abgesenkt werden kann. Mit abnehmender Höhe ergeben sich neben höherer Reynoldszahl Zustände die näher am thermochemischen Gleichgewicht sind. Für das numerische Verfahren folgt daraus eine höhere Steifigkeit, die sich in einer Verringerung der Konvergenzrate äußert. Ein konvergente Lösungen erhält man für $t = 1273$ s nach bereits 440 Iterationen während für $t = 1343$ s etwa 660 benötigt werden. Während der ersten 60 bis 70 Iterationen wurden die Oberflächenmodelle sukzessive aktiviert. Da die Positionierung des Stoßes während der instationären Anlaufphase ohnehin geringe CFL-Zahlen um zwei erfordert, ergibt sich dadurch keine spürbare Erhöhung der Rechenzeit. Bis zu Iteration 140 wurden die CFL-Zahlen bis auf 500 gesteigert. Höhere CFL-Zahlen sind zwar möglich, führen aber in den betrachteten Fällen zur Verminderung der Konvergenzrate.

Die Abb. 5.14 und 5.15 zeigen den Verlauf der Temperaturen bzw. der Molanteile, der sich in Verbin-

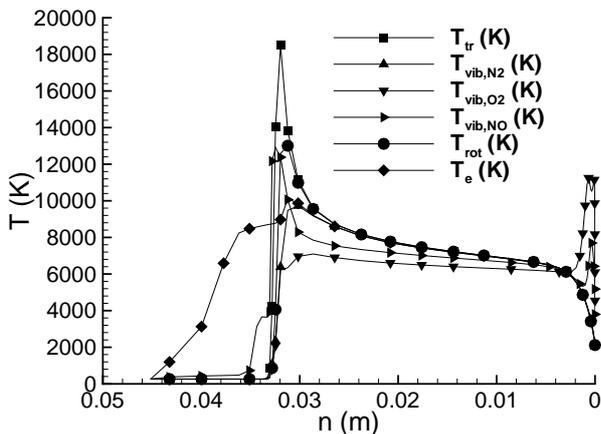


Abbildung 5.14: Temperaturverlauf entlang der Staustromlinie für den MIRKA Wiedereintrittsflug zum Zeitpunkt $t = 1301$ s (Randflussberechnung mit dem Rekombinationskoeffizientenmodell für SiC)

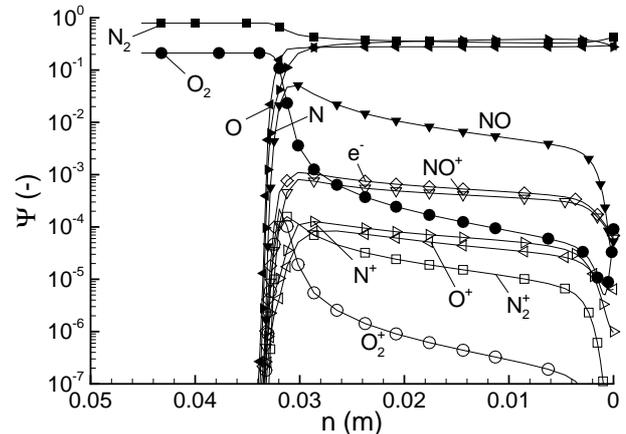


Abbildung 5.15: Verlauf der Molanteile entlang der Staustromlinie zum Zeitpunkt $t = 1301$ s; Die Randwertbestimmung erfolgte mit Hilfe des Rekombinationskoeffizientenmodells für SiC

dung mit dem Rekombinationskoeffizientenmodell für SiC entlang der Staustromlinie der MIRKA zum Zeitpunkt der maximalen thermischen Belastung bei $t = 1301$ s ergibt. Aufgrund der im Vergleich zu den Simulationen des Shuttle-Wiedereintritts höheren Dichte in $H_{CIRA} = 56,23$ km äquivalenter Flughöhe, folgt ein starker Bugstoß mit geringer Aufweitung. Der Temperaturverlauf zeigt einen Anstieg der Translationstemperatur auf ca. $T_{tr} \approx 18000$ K. In Richtung zum Fahrzeug sinkt die Temperatur aufgrund der Relaxationsprozesse ab. Diese führen zur Anregung der internen Freiheitsgrade und zur Einstellung thermischen Gleichgewichts am Grenzschichttrand. Die Dissoziation molekularen Stickstoffs ist bereits 0,02 m vor der Oberfläche weitgehend abgeschlossen. Die Änderung der Molanteile insbesondere von O_2 und NO bis zum Rand der Grenzschicht in ca. 0,005 m Oberflächenabstand deutet jedoch an, dass chemisches Gleichgewicht in der Strömung nicht erreicht

wird. In der Grenzschicht vor dem Staupunkt zeigt sich eine Erhöhung der Temperaturen der internen Freiheitsgrade, die nicht auf das Oberflächenmodell sondern auf die Rekombination innerhalb der Grenzschicht zurückzuführen ist. Aufgrund der mikromechanischen Reversibilität prognostiziert das CVCV-Gasphasenmodell [71], dass Moleküle vorwiegend hoch angeregt entstehen. Am Verlauf der Molanteile in der Grenzschicht ist zu erkennen, dass nur ein geringer Teil der Atome an der Oberfläche rekombiniert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Rekombinationskoeffizienten für SiC entsprechend der in Abb. 4.2 dargestellten Kurvennäherung bei Oberflächentemperaturen oberhalb von 2000 K bereits unter 0,01 liegen und mit steigender Temperatur weiter abnehmen. Die Oberflä-

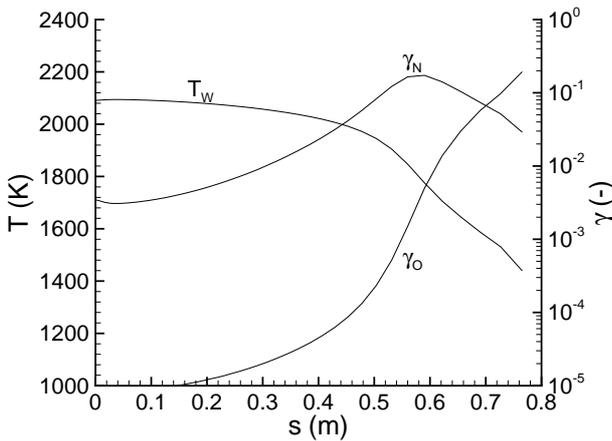


Abbildung 5.16: Mit SiC-Rekombinationskoeffizientenmodell für den Zeitpunkt $t = 1301$ s berechneter Oberflächentemperaturverlauf und daraus folgende lokale Rekombinationskoeffizienten.

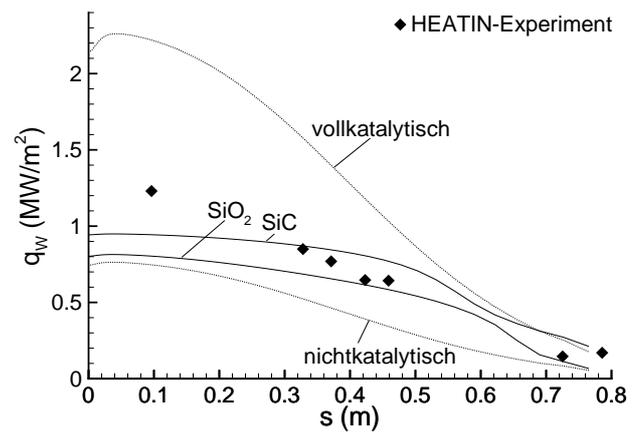


Abbildung 5.17: Mit verschiedenen Rekombinationskoeffizientenmodellen für den Zeitpunkt $t = 1301$ s simulierte Oberflächenwärmeströme im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

chentemperatur, die sich durch Kopplung mit dem SiC-Rekombinationskoeffizientenmodell ergibt, ist in Abb. 5.16 mit den daraus folgenden Sauerstoff- und Stickstoff-Rekombinationskoeffizienten aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass γ_O , dessen Maximum bei $T_W = 1350$ K liegt, aufgrund der Verringerung der Oberflächentemperatur mit zunehmendem Abstand vom Staupunkt ansteigt. Der Stickstoff-Rekombinationskoeffizient durchläuft dagegen bei $s \approx 0,57$ m ein Maximum und sinkt danach wieder ab. Der in Abb. 5.17 im Vergleich zu den Ergebnissen des HEATIN-Experiments [64] dargestellte Wärmestromverlauf ist aufgrund der strahlungsadiabaten Oberflächenannahme über das Stefan-Boltzmann-Gesetz (4.1) mit $\varepsilon_{rad} = 0,87$ direkt mit der Oberflächentemperatur gekoppelt. Es ist zu erkennen, dass die berechneten Wärmeströme ab ca. $s = 0,32$ m recht gut die Messungen reproduzieren. Im Staupunkt ist eine Abweichung von etwa 30 % ersichtlich, die auf die beträchtliche Abnahme der Rekombinationskoeffizienten bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Der Unterschied weist auf ein grundlegendes Problem des Rekombinationskoeffizientenmodells hin, das darin besteht, dass ein Polynomansatz lediglich zur Interpolation von Messwerten gut geeignet ist. Da die Maximaltemperatur der Untersuchungen von Stewart [121], die zur Bestimmung der Polynomkoeffizienten verwendet wurden, bei $T_W = 1850$ K lag, muss die Messreihe um über 250 K extrapoliert werden. Dementsprechend ist die Ungenauigkeit des zur Darstellung der Messwerte benötigten Polynoms fünften Grades sehr hoch. Über den Wärmestromverlauf für das SiC-Rekombinationskoeffizientenmodell hinaus sind in Abb. 5.17 auch die simulierten Wärmeströme für das entsprechende

SiO₂-Modell sowie für die nichtkatalytischen und vollkatalytischen Grenzfälle angegeben, wobei für alle Modelle einheitlich $\varepsilon_{rad} = 0,87$ gesetzt wurde. Entsprechend des in Kapitel 4 dargestellten, vollständigen Reaktionsmodells wäre zu erwarten, dass sich auf der SiC-Oberfläche eine SiO₂-Schicht ausbildet. Der Vergleich des mit dem SiO₂-Rekombinationskoeffizientenmodell berechneten Wärmestromverlaufs mit den Resultaten des HEATIN-Experiments zeigt, dass der gemessene Wärmestrom durchgängig unterschätzt wird. Die Grenzfälle ergeben sich daraus, dass bei nichtkatalytischer Oberflächenbehandlung angenommen wird, dass an der Oberfläche keine Rekombination auftritt ($\gamma_i = 0$), so dass der Energietransport zur Oberfläche lediglich aufgrund von Wärmeleitung erfolgt. Bei vollkatalytischer Randbehandlung wird dagegen die Annahme getroffen, dass nur N₂ und O₂ die Oberfläche verlassen, wobei keine Rücksicht auf den tatsächlichen, temperaturabhängigen Gleichgewichtszustand genommen wird. Diese Definition hat zur Folge, dass die Bildungsenthalpie aller auftretenden NO-, N-, O-, N₂⁺-, O₂⁺-, NO⁺-, N⁺- und O⁺-Teilchen an die Oberfläche abgegeben und damit die in der chemischen Zusammensetzung des Gases gespeicherte Energie minimal wird. Somit markieren die beiden Grenzfälle den Bereich, innerhalb dessen an der Oberfläche rekombinierende Gasteilchen den Wärmefluss beeinflussen können. Es ist zu erkennen, dass das vollkatalytische Ergebnis im Staupunkt etwa um den Faktor drei über dem nichtkatalytischen liegt. Dies bedeutet, dass $\frac{2}{3}$ des Energietransports zur Oberfläche durch Enthalpietransport aufgrund Diffusion erfolgen kann und lediglich $\frac{1}{3}$ auf Wärmeleitung zurückzuführen ist. Grundsätzlich haben Emissionskoeffizienten um $\varepsilon_{rad} = 0,8$ nur geringen Einfluss auf die Wärmeströme der Grenzfälle, diese werden stattdessen durch den Anströmzustand und die Fahrzeuggeometrie bestimmt. Bei den Rekombinationskoeffizientenmodellen hängt der Wärmestrom dagegen aufgrund der Kopplung zwischen der Oberflächentemperatur und der Rekombinationswahrscheinlichkeit von der Emission ab.

Üblicherweise erfolgt die Auslegung eines Hitzeschutzsystems auch heute noch basierend auf einer vollkatalytischen Annahme, da diese als ungünstigste Möglichkeit angesehen wird. Wie am Vergleich des dem Staupunkt nächsten Messwerts mit dem vollkatalytischen Simulationsergebnis zu erkennen ist, ergibt sich dadurch eine beträchtliche Überdimensionierung des Hitzeschutzsystems. Ein wichtiges Ergebnis des Rekombinationskoeffizientenmodells zeigt die Überschneidung der SiC-Katalyserechnung mit der vollkatalytischen Grenzkurve bei $s \approx 0,71$ m. Aufgrund der geringen Rekombinationswahrscheinlichkeit in der Staupunktumgebung ist das Gas, das sich in der Grenzschicht entlang der Oberfläche bewegt, im Unterschied zum vollkatalytischen Grenzfall in hohem Maß dissoziiert. Durch die Überlagerung des Diffusionstransports durch die Grenzschicht und des konvektiven Transports entlang der Oberfläche erreichen beim SiC-Modell wesentlich mehr Atome staupunktsferne Bereiche. Insbesondere der Anstieg von γ_O hat zur Folge, dass die wesentlich größere Zahl auf die Oberfläche auftretender Atome auch bei unvollständiger Rekombination zu einer größeren Bildungsenthalpiefreisetzung als beim vollkatalytischen Grenzfall führt. Dass der Wechsel von einem Material geringer Katalyzität zu einem mit hoher zu einer Überschneidung des Wärmeflussverlaufs mit dem des vollkatalytischen Grenzfalls führt, ist bereits seit längerer Zeit bekannt [107]. Es wurde üblicherweise davon ausgegangen, dass sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit sprunghaft ändern muss, um eine Überschneidung der Kurven zu verursachen. Das Rekombinationskoeffizientenmodell führt demnach zu dem neuen Ergebnis, dass auch bei stetiger Änderung der Rekombinationskoeffizienten eine Überschneidung der simulierten Wärmeströme aus unvollständiger Rekombination und vollkatalytischem Grenzfall auftreten kann. Für die vollkatalytische Auslegung hat dieses Ergebnis zur Konsequenz, dass eine Unterdimensionierung des Hitzeschutzsystems in stau-

punktsfernen Oberflächenbereichen nicht ausgeschlossen werden kann.

Aufgrund der geringeren Oberflächentemperaturen von maximal 2050 K für $t = 1273$ s bzw. 1860 K für $t = 1343$ s liegen die für die beiden anderen Trajektorienpunkte berechneten Rekombinationskoeffizienten wesentlich näher am Messbereich. Daraus folgt die in den Abb. 5.18 und 5.19 erkennbare,

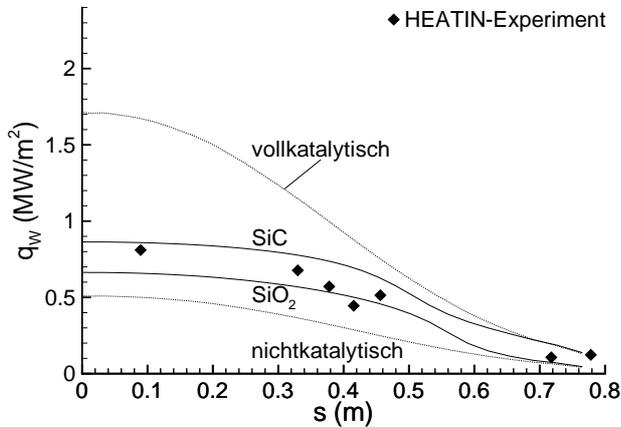


Abbildung 5.18: Mit verschiedenen Rekombinationskoeffizientenmodellen für den Zeitpunkt $t = 1273$ s simulierte Oberflächenwärmeströme

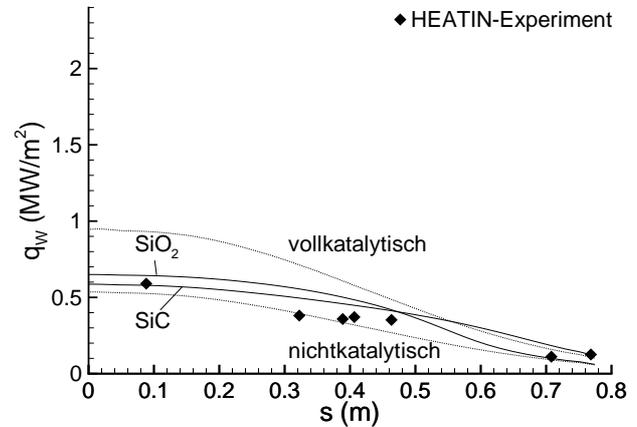


Abbildung 5.19: Mit verschiedenen Rekombinationskoeffizientenmodellen für den Zeitpunkt $t = 1343$ s simulierte Oberflächenwärmeströme

geringere Abweichung der Simulationsergebnisse von den Messwerten. Wie für $t = 1301$ s zeigt sich für $s = 0,7$ m bzw. $s = 0,57$ m eine Überschneidung des teilkatalytisch berechneten Wärmestroms mit dem vollkatalytischen Grenzfall. Auch in diesen Fällen stimmt das SiC-Rekombinationskoeffizientenmodell besser mit den Messwerten überein als das entsprechende Modell für SiO_2 . Allerdings sind zum Zeitpunkt $t = 1343$ s die Unterschiede gering, so dass beide Modelle gute Ergebnisse liefern. Wie am Vergleich der vollkatalytischen und der nichtkatalytischen Grenzkurven zu erkennen ist, beträgt das Wärmestromverhältnis im Staupunkt etwa 1,7. Das im Vergleich zu den Simulationen in größerer Höhe kleinere Verhältnis ist auf den höheren Druck an der Oberfläche zurückzuführen. Dieser hat zur Folge, dass die Zusammensetzung der Luft in der Grenzschicht vor dem Fahrzeug durch Rekombinationsreaktionen bereits nahe am chemischen Gleichgewicht liegt, so dass der Einfluss katalytischer Reaktionen an der Fahrzeugoberfläche geringer ist.

Aufgrund der Messstrategie von Stewart [121], den Gasdruck an der Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur auf Basis der Belastungen des US-Shuttle-Orbiters festzulegen, eignen sich die Rekombinationskoeffizientenmodelle insbesondere für die Simulation von Fahrzeugen mit ähnlichem Flugverlauf. Damit sind die Rekombinationskoeffizientenmodelle bei auftriebsgestützten Fahrzeugen anwendbar, die von einem niedrigen Erdorbit zur Erde zurückkehren, da diese aufgrund des Auftriebs längere Zeit in größerer Höhe verbleiben und dadurch die maximalen Belastungen absenken. Darüber hinaus sollten die Modelle lediglich zur Interpolation der Rekombinationskoeffizienten innerhalb des experimentell untersuchten Temperaturbereichs eingesetzt werden. In Verbindung mit einem Emissionskoeffizienten von $\varepsilon_{rad} = 0,87$ folgt aus der maximal untersuchten Oberflächentemperatur von $T_{W,max} = 1850$ K ein Wärmestrom von unter $600 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$. Aus dieser Einschränkung ergeben sich Probleme bei der Anwendung auf aktuelle Fahrzeugkonzepte. Im Gegensatz zum US-Shuttle-Orbiter, der sowohl für den Lasttransport als auch für den Personentransport konzipiert wurde, werden bei allen neueren Fahrzeugkonzepten die beiden Transportaufgaben weitgehend entkoppelt. Eine Folge

daraus ist, dass die Konzepte für Rückkehrfahrzeuge mit einer Gesamtlänge von etwa 10 m nur etwa ein viertel der Länge des Shuttle-Orbiters aufweisen. Voraussetzung für gute Flugeigenschaften mit in Relation zum Widerstand hohem Auftrieb ist eine schlanke Fahrzeugform. Aufgrund des Zusammenhangs $q_n \propto R_N^{-\frac{1}{2}}$ ergeben sich höhere flächenspezifische Thermallasten. So wurde z.B. beim experimentellen Rückkehrfahrzeug X-38 eine Wärmelast von bis zu $1,2 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$ (vollkatalytisch) erwartet [50], woraus sich bei einem Emissionskoeffizienten von 0,87 eine Oberflächentemperatur von $T_W = 2220 \text{ K}$ ergibt. In Verbindung mit der erwarteten Temperaturabsenkung von 200 K aufgrund unvollständiger Rekombination [33] ist auch für auftriebsgestützte Fahrzeuge ein Oberflächenmodell erforderlich, das bis etwa $T_W = 2000 \text{ K}$ gültig bleibt. Eine Ausweitung der Messungen zu höheren Temperaturen wäre daher wünschenswert. Für die Rekombinationskoeffizientenmodelle ergibt sich in diesem Belastungs- und Temperaturbereich im Vergleich zum Shuttle-Orbiter das Problem, dass neben der Sauerstoff- auch die Stickstoffrekombination signifikant zur Hitzeschutzbelastung durch Katalyse beiträgt. Da die Katalyse wesentlich vom Partialdruck der rekombinierenden Spezies abhängt, ist davon auszugehen, dass die Genauigkeit der Rekombinationskoeffizientenmodelle eingeschränkt ist, weil Kopplungseffekte zwischen verschiedenen reagierenden Spezies nicht berücksichtigt werden können.

5.2.2 Detaillierte Katalysemodellierung

Aufgrund der Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte weisen die detaillierten Modelle im Gegensatz zu den Rekombinationskoeffizientenmodellen keine dedizierte Temperaturbeschränkung auf. Anwendungsgrenzen ergeben sich lediglich, sofern wesentliche Reaktionsschritte nicht berücksichtigt werden. Wären alle Reaktionsschritte exakt berücksichtigt, so würden sich auch außerhalb des kalibrierten Bereichs keine Genauigkeitseinbußen ergeben. Aber auch wenn dies nicht der Fall ist, so lässt die Genauigkeit in wesentlich geringerem Umfang nach als bei den Rekombinationskoeffizientenmodellen. Verbindet man die in Kapitel 4.2.2 dargestellten Ergebnisse mit denen aus Kapitel 4.3, so kann davon ausgegangen werden, dass das detaillierte Katalysemodell für SiO_2 im Temperaturbereich von 1000 K bis 2000 K gute Ergebnisse liefert. Für das SiC Modell gilt dies nicht, da bei den Bedingungen eines Eintrittsfluges die Bildung einer schützenden Oxidschicht zu erwarten ist. Dem entsprechend wurde bei der Inspektion der MIRKA nach dem Flug eine weiße Oxidschicht festgestellt, die sich während des Fluges gebildet hat [65].

In den Abb. 5.20 und 5.21 sind daher die mit dem detaillierten SiO_2 -Modell berechneten Temperaturen und Molanteile entlang der Staustromlinie der MIRKA aufgetragen, wobei wie im vorigen Unterkapitel die Simulation für den Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$ aufgetragen ist. Es ist zu erkennen, dass im Vergleich zur Simulation mit dem Rekombinationskoeffizientenmodell in den Abb. 5.14 und 5.15 keine Unterschiede am Stoßabstand oder am Verlauf der Temperaturen und der Gaszusammensetzung bis nahe zur Oberfläche auftreten. Änderungen zeigen sich erst etwa 4 mm vor der Oberfläche am Verlauf innerhalb der Grenzschicht. Aufgrund der Modellierung thermischen Nichtgleichgewichts ergibt sich ein chemischer Akkommodationskoeffizient im Bereich von $\beta_i = 0,5$ bis $\beta_i = 0,7$. Da der Einfluss auf die Oberflächentemperatur bei den drei Simulationspunkten des MIRKA Wiedereintritts nur einige Zehntel Kelvin beträgt, ist dieser Beitrag vernachlässigbar und wird daher nicht diskutiert. Relativ zu den Rekombinationskoeffizientenmodellen steigt die Rechenzeit pro Iteration um etwa

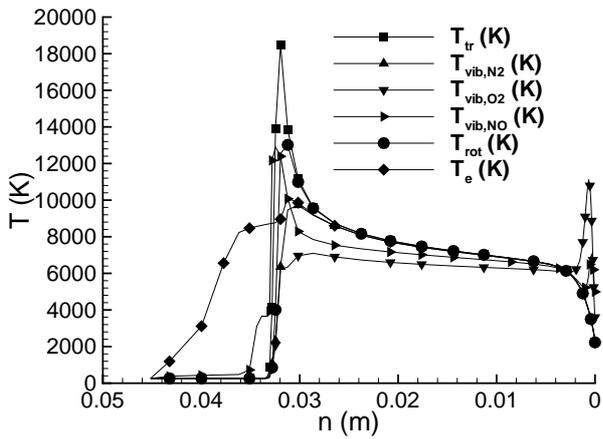


Abbildung 5.20: Temperaturverlauf entlang der Staustromlinie für den MIRKA Wiedereintrittsflug zum Zeitpunkt $t = 1301$ s (Randflussrechnung mit dem detaillierten Katalysemodell für SiO_2)

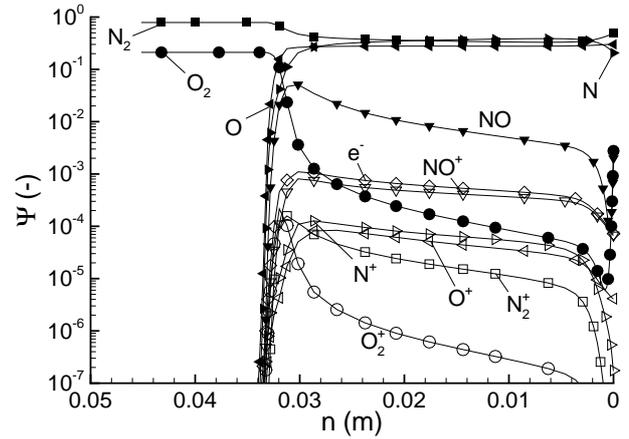


Abbildung 5.21: Verlauf der Molanteile entlang der Staustromlinie zum Zeitpunkt $t = 1301$ s; Die Randwertbestimmung erfolgte mit Hilfe des detaillierten Katalysemodells für SiO_2

3%. Darüber hinaus ist zur Aktivierung der Oberflächenmodelle eine größere Zahl von Iterationen notwendig, wie am Vergleich des CFL-Zahl Verlaufs in Abb. 5.22 im Vergleich zum Rekombina-

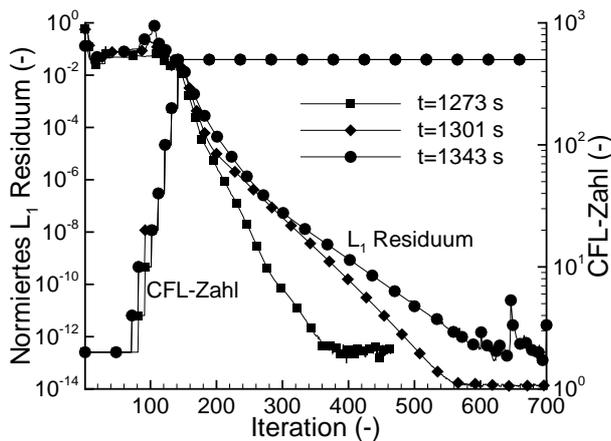


Abbildung 5.22: Konvergenzverlauf und CFL-Zahl-Steuerung der Simulationen mit detailliertem SiO_2 -Katalysemodell für die Zeitpunkte $t = 1273$ s und $t = 1343$ s

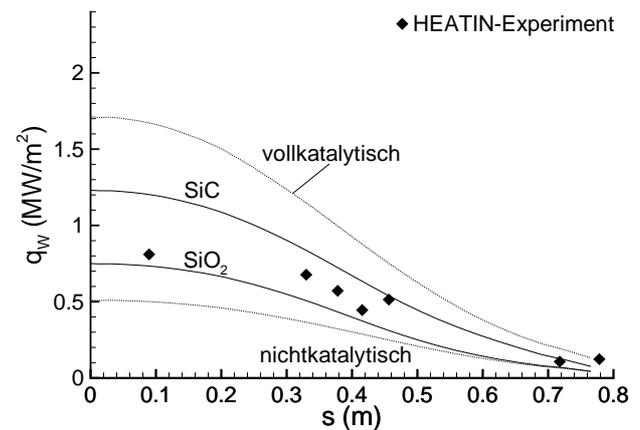


Abbildung 5.23: Mit verschiedenen Katalysemodellen für den Zeitpunkt $t = 1273$ s simulierte Oberflächenwärmeströme im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

tionskoeffizientenmodell in Abb. 5.13 innerhalb der ersten 200 Iterationsschritte zu erkennen ist. Die Gesamtzeit kann dennoch abnehmen, da teilweise die Konvergenzrate ansteigt und dadurch insgesamt weniger Iterationen benötigt werden, wie am Verlauf der L_1 -Residuennorm ersichtlich wird. Es ist zu erkennen, dass die Zahl der Iterationen, die bis zur vollständigen Konvergenz des Gleichungssystems notwendig sind, bei annähernd gleicher Steuerung der CFL-Zahl um ca. 10% kleiner als bei den Rekombinationskoeffizientenmodellen ist. Allerdings konnten die L_1 -Residuen der Simulationen für die Zeitpunkte $t = 1273$ s und $t = 1343$ s um nur etwa 12 Größenordnungen abgesenkt werden. Für die Bestimmung der Oberflächenbelastung stellt dies jedoch kein Problem

dar, da bereits nach einer Konvergenz von 5 Größenordnungen keine nennenswerte Veränderung der Randwerte mehr eintritt.

Die berechneten Wärmeströme, die sich für den Zeitpunkt $t = 1273$ s mit detaillierter Katalysemodellierung ergeben, werden in Abb. 5.23 mit den Ergebnissen des HEATIN-Experiments sowie mit den Grenzfällen der Katalyse verglichen. Es ergeben sich wesentlich höhere Wärmeströme als bei den Rekombinationskoeffizientenmodellen. Es ist zu erkennen, dass der mit dem SiC-Modell simulierte Wärmestrom die Messwerte beträchtlich übersteigt, was darauf schließen lässt, dass sich entgegen der Annahme der Nachflugauswertung [65] zu diesem Zeitpunkt bereits SiO_2 auf der SiC-Schale gebildet hatte. Die Ergebnisse des aktuellen SiO_2 -Modells liegen allerdings im Gegensatz zu früheren Ergebnissen [40] durchgängig unterhalb der Messwerte, was auf die Veränderung der Kalibrierungsstrategie und der damit verbundenen Reaktionskonstanten zurückzuführen ist. Der wesentliche Unterschied zur früheren Bestimmung der Reaktionskonstanten besteht in der Absenkung des Kalibrierdrucks für SiO_2 von 1000 Pa auf 100 Pa, wodurch es, wie in Kapitel 4.2.4 gezeigt, erst möglich wurde, alle Messwerte von Stewart [121] oberhalb 1000 K nachzuvollziehen. Die Abweichung belegt die Unsicherheiten, die sich aufgrund der unbekanntenen Desorptionsenergien bzw. der Oberflächendrücke in den Katalyzitätsuntersuchungen ergeben. Dennoch wird davon ausgegangen, dass die aktuellen Reaktionskonstanten die tatsächlichen Gegebenheiten besser wiedergeben. Es ist daher zu diskutieren, auf welche Effekte die Unterschiede zurückzuführen sein könnten, wobei davon ausgegangen wird, dass einerseits die Modellierung der Gasphase genau ist und dass andererseits die Ergebnisse des HEATIN-Experiments nur geringe Unsicherheiten von $\approx \pm 50 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ aufweisen [64]. Eine mögliche Erklärung ist der instationäre Aufbau einer SiO_2 -Schicht. Da bei der Oxidation von SiC Energie freigesetzt wird, ergibt sich im Vergleich zu stationären Bedingungen eine Erhöhung der thermischen Oberflächenlasten. Weil die Wachstumsgeschwindigkeit der SiO_2 -Schicht bereits nach der Bildung einer nur wenige Moleküllagen dicken Schicht aber vergleichsweise langsam erfolgt (vgl. Abb. 4.21), scheint diese Möglichkeit nicht auszureichen, um die Unterschiede zwischen der Simulation und den Messwerten zu erklären. Eine wahrscheinlichere Erklärung basiert auf dem Wärmefluss in den Ablator, der im Bereich um $s = 0,4$ m zum Zeitpunkt $t = 1273$ s bei etwa $100 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ lag, was einem Anteil von 17 % des Gesamtwärmestroms entspricht [32]. Im Vergleich zur strahlungsadiabaten Annahme reduziert ein solcher Wärmestrom die Oberflächentemperatur und ruft dadurch größere Temperaturgradienten im Gas in Verbindung mit einer Erhöhung des konvektiven Wärmestroms hervor. Die daraus in [32] abgeleitete Folgerung, dass die in der Simulation berechneten Wärmeströme die Messwerte unterschreiten, konnte durch das frühere Modell [40] aber noch nicht nachvollzogen werden.

Mit zunehmender Flugdauer sinkt der Anteil des im Ablator abgebauten Wärmeflussanteils ab. Während zum Zeitpunkt $t = 1301$ s noch etwa 10 % des Gesamtwärmestroms im Ablator abgebaut wurden, kehrten sich ab $t \approx 1350$ s die Verhältnisse um, so dass der Ablator Wärme an die SiC-Faserkeramik abgab. Wie aus dem Vergleich der Wärmeströme in den Abb. 5.24 und 5.25 für die Zeitpunkte $t = 1301$ s bzw. $t = 1343$ s hervorgeht, können die Messergebnisse durch das SiO_2 -Modell mit zunehmender Flugdauer besser reproduziert werden. Unterschiede zwischen den Simulationsergebnissen und den Messwerten bleiben in der Staupunktumgebung erkennbar. Aufgrund der Probleme, die sich bei der Interpretation der Temperaturmessungen in der Nähe des Staupunkts ergaben [42, 64], ist der Unterschied von etwa 10 % als hervorragende Übereinstimmung zu werten.

Es ist festzustellen, dass sich entgegen der Ergebnisse mit dem Rekombinationskoeffizientenmodellen

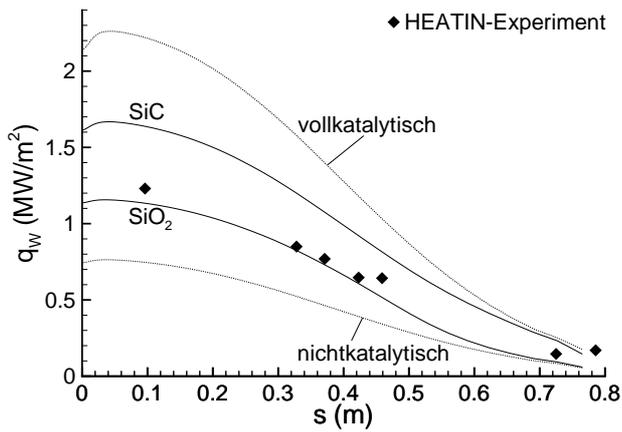


Abbildung 5.24: Mit verschiedenen Katalysemodellen für den Zeitpunkt $t = 1301$ s simulierte Oberflächenwärmeströme im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

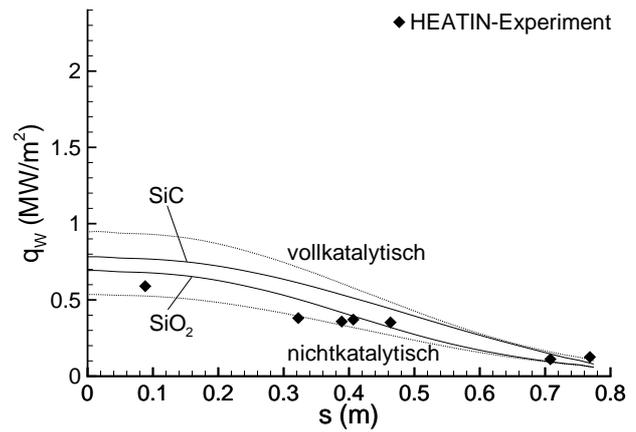


Abbildung 5.25: Mit verschiedenen Katalysemodellen für den Zeitpunkt $t = 1343$ s simulierte Oberflächenwärmeströme im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

die Wärmebelastung der MIRKA bei detaillierter Beschreibung katalytischer Prozesse an der Oberfläche wesentlich besser durch ein SiO_2 -Katalysemodell beschreiben lässt. Dies ist auf die Druckabhängigkeit der Reaktionsmechanismen zurückzuführen, die bei den Rekombinationskoeffizientenmodellen vernachlässigt wird. Im Unterschied zum Flug- und Belastungsverlauf eines auftriebsgestützten Eintrittsfahrzeugs treten die maximalen Belastungen bei ballistischen Fahrzeugen wie der MIRKA in geringerer Höhe auf. Dies hat zur Folge, dass bei ballistischen Fahrzeugen die Maximalbelastungen bei höherem Druck auftreten. Aufgrund des höheren Drucks verringert sich das Maximum der Rekombinationswahrscheinlichkeit und verschiebt sich zu höherer Temperatur. Das Maximum des Wärmestroms auf MIRKA betrug $1,25 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$ zum Zeitpunkt $t = 1301$ s woraus sich für eine strahlungsadiabate Oberfläche mit $\varepsilon_{rad} = 0,87$ eine Oberflächentemperatur von $T_W = 2240$ K errechnet. Da der Schmelzpunkt von SiO_2 bei etwa 2000 K liegt, ist der Nachweis zu führen, dass eine Schutzschicht, die sich während des Eintritts in die Atmosphäre und der damit langsam ansteigenden Oberflächentemperatur noch in großer Höhe bilden könnte, auch unter den Bedingungen der maximalen Thermalbelastung bestehen bleibt.

5.2.3 Oberflächenreaktionsmodell

Mit dem vollständigen Oberflächenreaktionsmodell wird untersucht, ob eine SiO_2 -Schutzschicht auf dem Vorkörper erhalten bleibt. Darüber hinaus ist zu ermitteln, ob und in welchem Oberflächenbereich aktive Oxidation möglich gewesen sein könnte. Auch wenn die berechneten Wärmeströme bei aktiver Oxidation keine hohe Genauigkeit aufweisen, so ist es notwendig mit Hilfe der Simulation darzustellen, welche Effekte die Instrumentierung aufgezeichnet hätte.

Das Modell liefert zwar zu jedem vorgegebenen Oberflächenzustand, der durch die Temperaturen, die Strömungsgeschwindigkeiten, die Zusammensetzung sowie durch deren Gradienten gekennzeichnet ist, eine eindeutige Lösung. Im Transitionsbereich zwischen aktiver und passiver Oxidation sind jedoch abhängig von den Ausgangsbedingungen zwei unterschiedliche, stationäre Lösungen möglich.

Die typische Größenordnung des bei aktiver Oxidation zusätzlich an der Oberfläche freigesetzten Wärmestroms beträgt einige $100 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$, während bei passiver Oxidation nahezu kein zusätzlicher Wärmestrom eingekoppelt wird. Aufgrund dieses zusätzlichen Wärmestroms steigt die Temperatur einer strahlungsgekühlten Oberfläche bei der Transition von passiver zu aktiver Oxidation um mehrere hundert Kelvin an. Dieser Unterschied im Reaktionsablauf kann mit der Verbrennung von Holz oder Kohle verglichen werden. Bei Zimmertemperatur verändert sich der Zustand von Holz oder Kohle nicht, was in etwa dem Zustand passiver Oxidation entspricht. Nach dem Anzünden wird Wärme freigesetzt, die den weiteren Verbrennungsprozess aufrecht erhält. Die Verbrennung endet nur dann, wenn die Temperatur um einige hundert Kelvin abgesenkt wird. Für die aktive Oxidation einer SiC-Keramik während des Wiedereintritts bedeutet dies, dass erst bei einer signifikanten Reduktion der Oberflächenbelastung der umgekehrte Transitionsvorgang von aktiver zu passiver Oxidation eintritt. Es ist davon auszugehen, dass die APT aufgrund der Geschwindigkeitsreduktion eines Rückkehrfahrzeugs automatisch erfolgt, allerdings ergibt sich durch eine Phase aktiver Oxidation eine signifikante zusätzliche thermische Last verbunden mit erheblichem Materialverlust der SiC-Keramik. Im günstigsten Fall vermindert aktive Oxidation die Zahl der Rückkehrflüge eines wiederverwendbaren Fahrzeugs, bevor der Hitzeschild ersetzt werden muss. Wird die zusätzliche Belastung bei der Auslegung nicht berücksichtigt, so ist das Versagen des Hitzeschutzsystems möglich. Die Folge wäre eine Beschädigung der Fahrzeugstruktur oder der Nutzlast durch Überschreiten der zulässigen Maximaltemperaturen. Es existiert derzeit keine gesicherte Möglichkeit bei der Entwicklung eines hoch belasteten Fahrzeugs festzustellen, ob und zu welchem Zeitpunkt des Rückkehrfluges eine PAT eintritt. Wenn beim Flugzustand der maximalen Thermalbelastung keine PAT möglich ist, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass der gesamte Flug bei passiver Oxidation stattfindet. Aufgrund dessen, dass bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck, d.h. in größerer Höhe, die PAT bei geringerer Oberflächentemperatur auftritt, kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass zu einem früheren Zeitpunkt aktive Oxidation eintritt. Es ist daher in jedem Fall eine Studie erforderlich, die den Wärmestrom an der Oberfläche zum einen von passiver und zum anderen von aktiver Oxidation ausgehend ermittelt, die im Folgenden als PAT- bzw. als APT-Studie bezeichnet werden. Die Anwendung des Oberflächenreaktionsmodells ist mit mehr Aufwand verbunden als die der bisher vorgestellten Katalysemodelle. Aufgrund der zwei stationären Oxidationszustände im Transitionsbereich hängt die Lösung der Simulation von den Ausgangsbedingungen bzw. von der Startlösung ab. Der Residuenverlauf der Rechnungen mit unterschiedlichen Ausgangsbedingungen für den Flugzustand der maximalen Thermalbelastung zum Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$ ist in Abb. 5.26 dargestellt. Der Standardablauf einer URANUS-Simulation beginnt mit aktiver Oxidation. Durch die Vorgabe homogener Zuströmung bildet sich zunächst in unmittelbarer Oberflächennähe ein Verdichtungsstoß, über den die Strömung auf Unterschall verzögert wird. Durch die Nähe des Verdichtungsstoßes ergeben sich Temperaturgradienten von typisch mehreren $10^7 \frac{\text{K}}{\text{m}}$, die zu Oberflächenwärmeströmen führen, welche die stationäre Lösung um das Zehnfache übersteigen. Diese haben zur Folge, dass sich während der ersten etwa 150 Iterationen bei strahlungsadiabater Rechnung extrem hohe Oberflächentemperaturen ergeben würden. In den vorgestellten Rechnungen wurde daher die Oberflächentemperatur auf $T_{W,\text{max}} = 3000 \text{ K}$ nach oben begrenzt. Mit zunehmender Iterationszahl entfernt sich der Verdichtungsstoß von der Oberfläche bis er nach ungefähr 200 Iterationen seine endgültige Position in einigen Zentimetern Abstand von der Oberfläche erreicht. Simultan reduzieren sich die Temperaturgradienten, so dass die Oberflächenwärmeströme und -temperaturen abnehmen. Die hohen Temperaturen

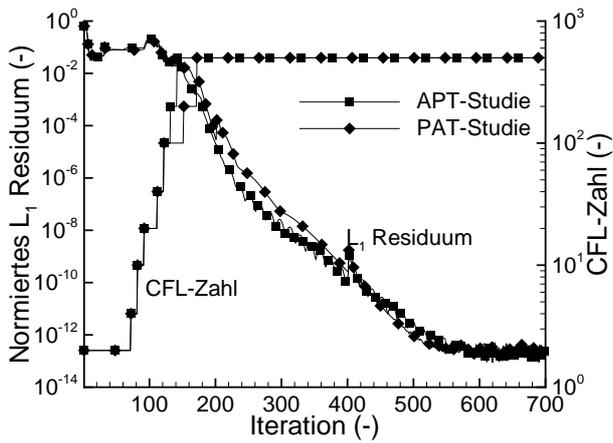


Abbildung 5.26: Konvergenzverlauf und CFL-Zahl-Steuerung der PAT- und der APT-Studien für den Zeitpunkt $t = 1301$ s der maximalen Thermalbelastung

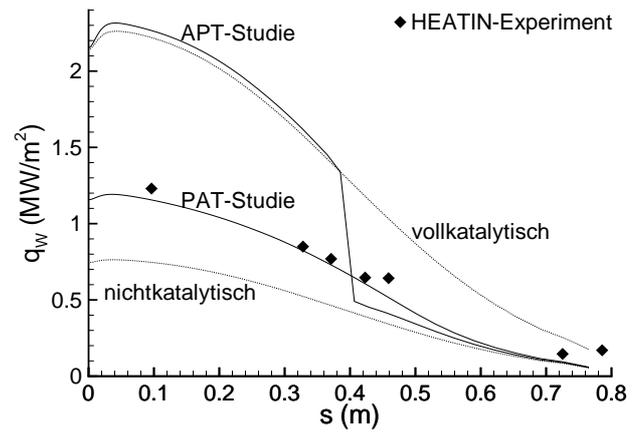


Abbildung 5.27: Simulierte Oberflächenwärmeströme der PAT- und der APT-Studien für den Zeitpunkt $t = 1301$ s im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

haben zur Folge, dass sich zu Beginn der Simulation aktive Oxidation an der Oberfläche einstellt. Um als Anfangszustand passive Oxidation an der Oberfläche zu generieren, wurde während der ersten 200 Iterationen die Oberflächentemperaturverteilung der im vorigen Unterkapitel vorgestellten SiO_2 -Lösungen fest vorgegeben. Aus Abb. 5.26 ist zu entnehmen, dass das Residuum in diesem Bereich bereits um 4 Größenordnungen abgesenkt wurde. Die zu Iteration 201 erfolgte Aktivierung strahlungsadiabater Randbedingungen hatte lediglich eine Verdoppelung des Residuums zur Folge, es trat jedoch in keinem Randpunkt eine Transition zu aktiver Oxidation ein. Am Wärmestromverlauf in Abb. 5.27 ist zu erkennen, dass sich abhängig von den Anfangsbedingungen unterschiedliche Oberflächenwärmeströme einstellen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich in der APT-Studie erst ab $s \geq 0,4$ m passive Oxidation einstellte. Die Transition zu passiver Oxidation startet bei $s = s_{\text{max}}$. In den folgenden Iterationen bewegt sich die Transitionszone in Richtung des Staupunkts. Der eigentliche Transitionsprozess benötigt pro Punkt aufgrund der impliziten Formulierung etwa 2 bis 3 Iterationen. Die sukzessive Transition beginnend bei $s = s_{\text{max}}$ verzögert die Konvergenz des Gesamtverfahrens und hat zur Folge, dass bei der APT-Studie etwa ebenso viele Iterationen bis zur Konvergenz benötigt werden, wie bei der PAT-Studie, die zu Beginn mit fest vorgegebener Oberflächentemperaturverteilung arbeitete. Eine konvergente Lösung ergibt sich wie bei den Katalysemodellen (vgl. Abb. 5.22) nach etwa 560 Iterationen, wobei das Residuum allerdings um weniger als 13 Größenordnungen abgesenkt werden kann. Bei vergleichbarer Konvergenz ergibt sich beim Oberflächenreaktionsmodell eine Erhöhung der Iterationszahl um ca. 10 %. Dabei ist einschränkend anzumerken, dass bei der PAT-Studie die Oberflächentemperaturverteilung des SiO_2 -Katalysemodells vorgegeben wurde, so dass vorab eine katalytische Simulation durchgeführt wurde. Ähnliche Konvergenz kann aber auch erzielt werden, wenn zu Beginn einheitlich eine konstante Oberflächentemperatur von 2000 K vorgegeben wird. Neben der Gesamtzahl der Iterationen erhöht sich durch das Oberflächenreaktionsmodell im Vergleich zum Rekombinationskoeffizientenmodell auch die benötigte Rechenzeit pro Iteration. Während eine Iteration der MIRKA-Simulationen mit 3104 Volumenzellen unter Verwendung des Rekombinationskoeffizientenmodells auf einem aktuellen Pentium 4-PC mit 3,4 GHz Taktfrequenz durchschnittlich 9 s dauert, benötigt eine Iteration mit Oberflächenreaktionsmodell knapp unter 10 s. Insgesamt erhöht

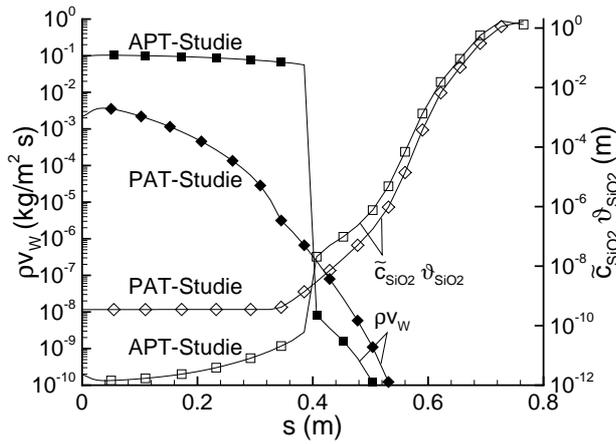


Abbildung 5.28: Berechnete Erosionsraten und das Produkt $\tilde{c}_{\text{SiO}_2, \text{RZ}_3} \vartheta_{\text{SiO}_2}$ als Maß für die SiO_2 -Schichtdicken im Vergleich der PAT- und der APT-Studien für den Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$

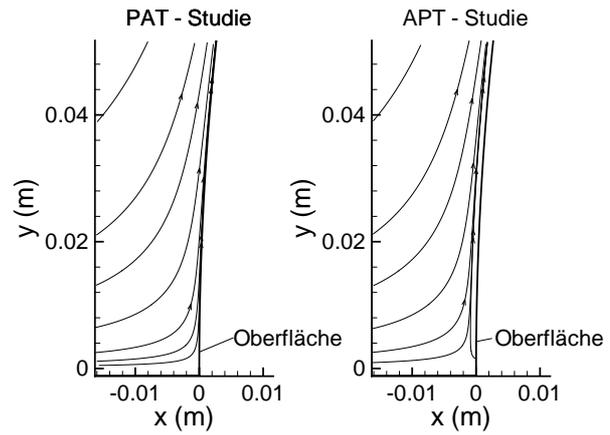


Abbildung 5.29: Stromlinien in Staupunktumgebung im Vergleich der PAT-Studie auf der linken Seite und der APT-Studie auf der rechten Seite für den Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$

sich die benötigte Rechenzeit damit um ca. 20 %.

Der Vergleich der Wärmestromverläufe aus Abb. 5.27 mit denen der katalytischen Simulationen in Abb. 5.24 im vorigen Unterkapitel zeigt, dass sich bei passiver Oxidation die gleichen Ergebnisse wie beim detaillierten SiO_2 -Katalysemodell ergeben. Bei aktiver Oxidation folgt dagegen eine Wärmestrombelastung, die jene der vollkatalytischen Simulation übersteigt. Diese Belastung überschreitet deutlich das in [2] dargestellte Ergebnis bei aktiver Oxidation, das mit dem in [35] vorgestellten Oberflächenreaktionsmodell erzielt wurde und mit dem Ergebnis des SiC -Katalysemodells übereinstimmt. Der wesentliche Unterschied beider Modelle besteht in der Berücksichtigung der Erosionsprozesse durch die Reaktion mit atomarem Stickstoff in den Reaktionen 17 und 18 aus Tabelle 4.3. Diese beiden Reaktionen tragen aufgrund des hohen Dissoziationsgrades bei den Strömungsbedingungen zum Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$ signifikant zum Wärmestrom bei.

Das unterschiedliche Oxidationsverhalten in der Staupunktumgebung hat einen beträchtlichen Unterschied der Oberflächenerosion zur Folge. Die in Abb. 5.28 dargestellte Erosionsrate zeigt im Staupunkt $0,002 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$ bei passiver Oxidation und $0,096 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ s}}$ bei aktiver Oxidation. Letzteres entspricht aufgrund der Dichte $\rho_{\text{SiC}} = 3200 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ von SiC einer Rezessionsgeschwindigkeit von $3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}}{\text{s}}$, d.h. dass SiC in 33 s um 1 mm abgetragen wird. Dieser Unterschied ist auf die bei passiver Oxidation gebildete SiO_2 -Schicht zurückzuführen, deren stationäre Dicke im Staupunkt zu $l_{\text{SiO}_2} \approx 3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ berechnet wurde. Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicke bis etwa $s = 0,35 \text{ m}$ unverändert bleibt bevor sie beträchtlich ansteigt. In der Staupunktregion entspricht die SiO_2 -Oberflächenauflage einer monomolekularen Schicht, welche die Oberfläche fast vollständig bedeckt. Die geringfügige Zunahme der SiO_2 -Bedeckung von 99,3 % im Staupunkt auf 100 % bei $s = 0,35 \text{ m}$ ist in der logarithmischen Darstellung an der Verminderung der Erosionsrate erkennbar. Im Vergleich zur APT-Studie folgt, dass bereits die Diffusion durch eine monomolekulare SiO_2 -Schicht die Erosionsrate um Größenordnungen vermindert. Darüber hinaus führt die geringere Katalyzität von SiO_2 in Bezug auf die Stickstoffrekombination zu einer weiteren Reduktion des Wärmeflusses im Vergleich zu aktiver Oxidation. Bei aktiver Oxidation ist die Oberfläche in der Staupunktregion zu lediglich 0,5 % mit SiO_2 bedeckt. Somit reagieren nahezu alle der auf die Oberfläche treffenden Atome und Sauerstoffmoleküle entweder

bei katalytischen oder bei erosiven Reaktionen, wodurch im Staupunkt ein zusätzlicher Wärmestrom in Höhe von $F_{n,tot,Zus,W} = -933 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ folgt. Bei $s = 0,4 \text{ m}$ zeigt die APT-Studie einen Übergang zu passiver Oxidation, wobei die Erosionsrate um 7 Größenordnungen von $0,1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ auf $10^{-8} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ fällt. Entsprechend des verminderten Wärmeflusses nimmt die strahlungsadiabate Oberflächentemperatur beim Übergang von 2283 K um etwa 500 K auf 1776 K ab. Praktisch und physikalisch relevante Erosionsraten und Schichtdicken ergeben sich bis etwa $s = 0,5 \text{ m}$. Bis dort erhöht sich die stationäre SiO_2 -Schichtdicke auf etwa $1 \mu\text{m}$ verbunden mit einer Absenkung der Erosionsrate auf $10^{-10} \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$. Für größeres s um $0,8 \text{ m}$ ergäbe sich eine Schichtdicke von 1 m für $t \rightarrow \infty$, was etwa dem Doppelten des Fahrzeuginradius entspricht. Dieses Ergebnis ist als Maß für die Stabilität des numerischen Verfahrens anzusehen, da die Relaxationszeiten in der Größenordnung von 10^{40} s liegen. Unterschiede der berechneten Wärmeströme im Vergleich zum detaillierten SiO_2 -Katalysemodell können bei gleichem Gaszustand an der Oberfläche bereits bei Erosionsraten um $1 \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}}$ nicht festgestellt werden. Anders als die Katalysemodelle hat das Reaktionsmodell bei aktiver Oxidation Einfluss auf die Dicke der Grenzschicht und die Lage des Bugstoßes. Am Vergleich der Stromlinien im Staupunktsbereich in Abb. 5.29 ist zu erkennen, dass die Stromlinien der Zuströmung aufgrund der Erosion bei der APT-Studie nur bis etwa $0,5 \text{ mm}$ an die Oberfläche heran reichen. Im Staupunkt hat die Erosion eine Strömungsgeschwindigkeit in Höhe von $2 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ entgegen der Zuströmung zur Folge, welche die Erhöhung der Grenzschichtdicke sowie des Stoßabstands um besagte $0,5 \text{ mm}$ verursacht. Ein vergleichbares Ergebnis wie für die Strömungsbedingungen bei maximaler Wärmelast ergibt sich bereits für die Simulation des Zeitpunkts $t = 1273 \text{ s}$. Wie Abb. 5.30 zeigt, ist auch für diesen Flugzustand aktive Oxidation möglich. Der in der APT-Studie berechnete Wärmefluss im Staupunkt

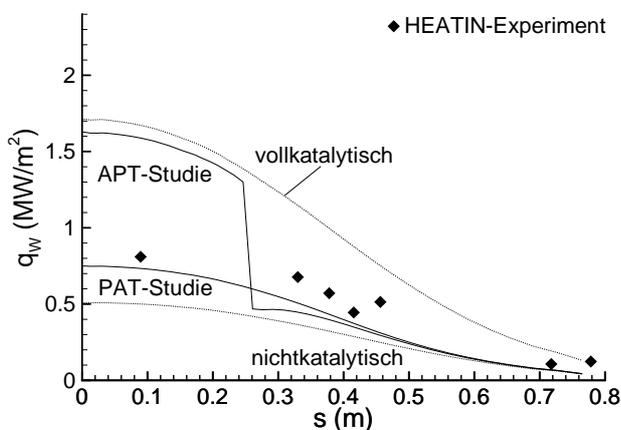


Abbildung 5.30: Simulierte Oberflächenwärmeströme der PAT- und der APT-Studien für den Zeitpunkt $t = 1273 \text{ s}$ im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

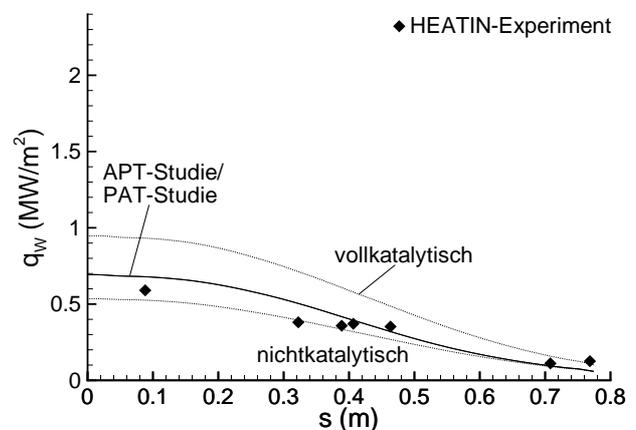


Abbildung 5.31: Simulierte Oberflächenwärmeströme der PAT- und der APT-Studien für den Zeitpunkt $t = 1343 \text{ s}$ im Vergleich zum HEATIN-Experiment [64]

von $1,63 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$ übersteigt den Wert $750 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ für passive Oxidation beträchtlich, wobei jedoch lediglich $F_{n,tot,Zus,W} = -688 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ der Differenz durch die Redoxreaktionen eingekoppelt werden. Der Rest der Differenz in Höhe von $192 \frac{\text{kW}}{\text{m}^2}$ ist auf die höhere Katalyzität von SiC im Vergleich zu SiO_2 zurückzuführen. Aufgrund der geringeren Gasdichte in größerer Flughöhe liegt die Erosionsrate mit $0,067 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ bei aktiver Oxidation etwa $\frac{1}{3}$ unter dem entsprechenden Wert zum Zeitpunkt $t = 1301 \text{ s}$. Trotz der geringeren Erosionsrate hat die niedrigere Gasdichte zur Folge, dass sich an der Oberflä-

che eine Strömungsgeschwindigkeit von $3,75 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ entgegen der Anströmrichtung einstellt. Bei passiver Oxidation errechnet sich eine Erosionsrate von lediglich $2 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \text{s}}$, was zur Folge hat, dass die Ergebnisse der PAT-Studie sich nur unwesentlich von denen des detaillierten Katalysemodells unterscheiden. Bei der APT-Studie erfolgt die Transition zu passiver Oxidation bei $s = 0,25 \text{ m}$, wobei sich die Temperatur zwischen den nebeneinander liegenden Oberflächenpunkten von 2266 K um 511 K auf 1755 K vermindert. Es ist darauf hinzuweisen, dass die AP-Transitionstemperatur aufgrund des niedrigeren Drucks an der Oberfläche etwa 20 K niedriger ist als zum Zeitpunkt 1301 s. Entsprechend der Ähnlichkeit der Simulationsergebnisse für die Zeitpunkte $t = 1273 \text{ s}$ und 1301 s folgen aus einer detaillierten Analyse keine wesentlichen neuen Erkenntnisse, so dass auf eine weitere Diskussion verzichtet werden kann.

Abb. 5.31 zeigt die für den Zeitpunkt $t = 1343 \text{ s}$ berechneten Wärmeströme der APT- und der PAT-Studien. Unabhängig von den Ausgangsbedingungen ergeben sich die gleichen Wärmeströme, woraus zu folgern ist, dass der aus den Zuströmbedingungen folgende Zustand an der Oberfläche nicht im Transitionsgebiet sondern im Bereich passiver Oxidation liegt. Aufgrund der geringen Erosionsrate von $0,3 \frac{\text{mg}}{\text{m}^2 \text{s}}$ ist der Wärmestrom auch nicht von dem in Abb. 5.25 dargestellten Ergebnis des detaillierten SiO_2 -Katalysemodells unterscheidbar.

Aus den im Vergleich zum HEATIN-Experiment aufgetragenen Wärmeflüssen in den drei simulierten Trajektorienpunkten ist zu schließen, dass die Oberfläche der MIRKA während des gesamten Fluges durch eine SiO_2 -Schicht geschützt wurde, so dass entsprechend der Definition in Kapitel 4.3 von passiver Oxidation auszugehen ist. Allerdings folgt aus der Messung der Wärmeflüsse von bis zu $1,25 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$, was einer strahlungsadiabaten Oberflächentemperatur von 2240 K entspricht, dass eine geringfügig höhere Oberflächentemperatur vermutlich zu PAT geführt hätte. Mit dem neu entwickelten Oberflächenreaktionsmodell konnte nachvollzogen werden, dass einerseits auf der Oberfläche der MIRKA keine PAT auftrat und dass die Belastung der Oberfläche am besten durch ein detailliertes SiO_2 -Katalysemodell zu beschreiben ist. Bei aktiver Oxidation ist eine erhebliche Steigerung der Oberflächenbelastung zu erwarten, die für ein Rückkehrfahrzeug missionsgefährdend sein könnte. Selbst bei ausreichend dimensionierter Isolation sind Bereiche aktiver Oxidation bei wiederverwendbaren Rückkehrfahrzeugen aufgrund der Zunahme der Erosionsrate zu vermeiden. Der Anstieg des Materialverlusts an der Oberfläche hätte nach derzeitigem Kenntnisstand zur Folge, dass betroffene Bauteile nach einem Flug ersetzt werden müssen.

Im Vergleich zu MIRKA wurden für das experimentelle US-amerikanische Rückkehrfahrzeug X-38, das als Beispiel für aktuelle Wiedereintrittsfahrzeuge herangezogen wird, wesentlich geringere Wärmelasten erwartet [50]. Da die X-38 beim Flug Auftrieb erzeugt, kann die Sinkgeschwindigkeit in größerer Höhe vermindert werden, so dass eine kurzzeitige Spitzenlast wie beim Rückkehrflug einer ballistischen Kapsel vermieden werden kann. Die tolerierten Wärmelasten im Staupunkt liegen unter Annahme einer vollkatalytischen Oberfläche bei $1,3 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$. Durch die unvollständige Rekombination an der Oberfläche stellt sich in der Realität erfahrungsgemäß ein um etwa 30 % kleinerer Wärmestrom ein. Obwohl die maximale Belastung in größerer Höhe und demzufolge bei geringerem Druck auftritt, ist davon auszugehen, dass im Staupunkt keine PAT erfolgt. Im Unterschied zu MIRKA bei welcher der Hitzeschild lediglich in der Äquatorialebene bei $s = \frac{\pi}{4} \text{ m}$ zusammengesetzt war, ist das Hitzeschutzsystem bei größeren Fahrzeugen aus vielen Segmenten zusammengesetzt. Da sich die Bauteile bei Temperaturerhöhung ausdehnen, müssen an den Verbindungsstellen Spalten vorgesehen werden. Unvermeidbar sind dadurch kleine Stufen bzw. Sprünge in der Oberflächenkontur.

Die Folge ist eine lokale Erhöhung der thermischen Belastung in Verbindung mit einer Erhöhung der Oberflächentemperatur. Lokale Temperaturspitzen an Kanten können durch Wärmeleitung im Hitzeschutzmaterial abgebaut werden [34], sofern keine Behinderung der Abstrahlung auftritt. Bei auftriebsgestützten Rückkehrfahrzeugen können konkave Oberflächen nicht vermieden werden, so dass die von einem Oberflächenbereich abgestrahlte Energie auf andere Bereiche trifft und dort absorbiert wird [62]. Von Infed wurde zur Untersuchung der Umströmung des Rückkehrfahrzeug X-38 ein Modell entwickelt mit dem katalytische Rekombination, Wärmeleitung im Hitzeschutzmaterial sowie behinderte Abstrahlung gekoppelt betrachtet werden kann [62]. Die Untersuchung der Umströmung des Rückkehrfahrzeugs X-38 ergab, dass insbesondere aufgrund der behinderten Abstrahlung in der Ausbuchtung zwischen der Steuerklappe und der Fahrzeugunterseite eine Temperaturerhöhung um etwa 500 K zu erwarten ist. Aufgrund des in diesem Bereich niedrigen Drucks während des Hyperschallflugs könnte eine PAT auftreten.

Eine lokale Temperaturerhöhung kann auch durch den Wechsel des Oberflächenmaterials und die damit verbundene Änderung der Reaktionswahrscheinlichkeit oder durch eine Reihe strömungsmechanischer Effekte erfolgen. Zu den Ursachen zählen beispielsweise Anlegepunkte von Ablösegebieten oder Stoß-Grenzschicht Interaktionen. Daraus ist zu folgern, dass bei auftriebsgestützten Fahrzeugen trotz niedriger thermischer Belastung im Staupunkt lokale Hochtemperaturgebiete auftreten können, in denen eine PAT möglich ist. Numerische Untersuchungen für solche Fahrzeuge erfordern dreidimensionale Simulationen und erfordern damit bereits große Rechenkapazitäten. Um den Aufwand der Untersuchungen zu minimieren erscheint der gestaffelte Einsatz der erläuterten Oberflächenmodelle sinnvoll.

Ein Rekombinationskoeffizientenmodell ist für eine erste Abschätzung der Oberflächenbelastung sinnvoll, insbesondere da die Simulation neuer Oberflächenmaterialien das Problem aufwirft, dass detaillierte Modelle einen langwierigeren Kalibrierungsprozess erfordern. Wegen der nicht berücksichtigten Druckabhängigkeit der Reaktionsraten müssen Rekombinationskoeffizientenmodelle für jedes Eintrittsfahrzeug überprüft werden. Darüber hinaus ergibt sich das Problem, dass eine Kalibrierung nicht alle auf der Fahrzeugoberfläche auftretenden Drücke erfassen kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Gasdruck in Verdünnungsgebieten sehr viel niedriger ist. So ist beispielsweise der Druck auf der Leeseite eines Rückkehrfahrzeugs typisch um den Faktor 500 kleiner als auf der Luvseite. Aufgrund des nur geringen zusätzlichen Rechenaufwands sollten Untersuchungen für Rückkehrfahrzeuge daher grundsätzlich mit detaillierten Katalysemodellen durchgeführt werden, wobei zur Beschreibung der thermischen Belastung von SiC bei passiver Oxidation das SiO₂-Katalysemodell einzusetzen ist. Die Zuverlässigkeit beider Modelltypen hängt von der Größe der zur Kalibrierung verfügbaren experimentellen Datenbasis ab, wobei die detaillierten Modelle nach einmaliger, vollständiger Kalibrierung für alle Eintrittsbedingungen und in allen Druckbereichen einsetzbar sind. Werden bei den katalytischen Simulationen Oberflächenbereiche gefunden, die durch Temperaturen oberhalb ca. 1800 K vermuten lassen, dass aktive Oxidation möglich ist, so sollten APT- und PAT-Studien durchgeführt werden. Zeigen die APT-Studien in den wesentlichen Trajektorienpunkten keinen Oberflächenbereich mit aktiver Oxidation, so kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass der gesamte Flug bei passiver Oxidation erfolgt. Unter diesen Umständen kann auf eine APT-Studie verzichtet werden, da die Ergebnisse beider Simulationen identisch sind. Tritt dagegen aktive Oxidation auf, so liefert eine APT-Studie Hinweise darauf, ob die Transition auch bei bereits vorhandener SiO₂-Schicht zu erwarten ist.

Aufgrund der unzureichenden Datenbasis und der geringen Zahl von Vergleichsmöglichkeiten mit bereits durchgeführten Flugexperimenten ist es derzeit noch nicht mit ausreichender Sicherheit möglich, ein Hitzeschutzsystem basierend auf der endlichen Reaktionsgeschwindigkeit an der Oberfläche zu optimieren. Zur Verbesserung und der weiteren Verifikation der Modelle sind neben Hochtemperaturmessungen signifikanter Materialkenngrößen am Boden, wie beispielsweise der Desorptionsenergien der Atome, auch weitere Flugexperimente erforderlich. Moderne Rückkehrfahrzeuge werden zur Verbesserung der Landegenauigkeit und zur Verminderung der Belastungen während des Höchstgeschwindigkeitsflugs in der Atmosphäre mit Auftrieb konzipiert. Flugexperimente sollten darauf abzielen, dass sich beim Eintrittsflug möglichst ähnliche Oberflächenbedingungen einstellen.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Modelle zur Beschreibung der physikalischen und chemischen Wechselwirkungen zwischen Luft und SiC bzw. SiO₂ entwickelt. Neben chemischem Nichtgleichgewicht wird in der Modellierung auch das für verdünnte Luftströmungen um Wiedereintrittsfahrzeuge typische thermische Nichtgleichgewicht berücksichtigt.

Der erste Schritt zur Beschreibung der Wechselwirkungen besteht in der Ermittlung der Anzahl und des energetischen Zustands auf die Oberfläche treffender Gasteilchen. Ausgehend von einer linear gestörten Maxwell-Verteilungsfunktion, die in der Gasphase zur Herleitung der Navier-Stokes-Gleichungen im thermo-chemischen Nichtgleichgewicht verwendet wird [18, 60], erhält man durch Integration über den Geschwindigkeitshalbraum die Teilchenflüsse sowie die damit verbundenen Impuls- und Energieströme zur Oberfläche. Entsprechend dem Vorschlag von Daiß [23] werden an der Oberfläche vergleichbar zum Gas die Massen-, Impuls- und Energieflüsse bilanziert und daraus die Oberflächengrößen iterativ vollimplizit und vollgekoppelt bestimmt. Verifiziert wurde dieser Modellierungsschritt am Beispiel des Wiedereintritts der US-Raumfähre durch Vergleich mit Ergebnissen der in großer Höhe genaueren DSMC-Methode [16, 88]. Aufgrund der Flussbilanzierung ist es möglich, beliebig komplexe Oberflächenmodelle und Wechselwirkungsmodelle zwischen Gas und Oberfläche einzusetzen.

Die Beschreibung der reaktiven Prozesse auf SiC gliedert sich in mehrere Teilaspekte. Zunächst wurden detaillierte Modelle zur Beschreibung katalytischer Prozesse auf SiC und dem daraus durch passive Oxidation mit Sauerstoff entstehenden festen SiO₂ entwickelt. In diesen Modellen werden alle bekannten Rekombinationsmechanismen in Betracht gezogen. Neben dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, der bei hohen Temperaturen besonders effektiv ist, und dem Eley-Rideal-Mechanismus, der auch bei Raumtemperatur signifikante Rekombination hervorruft, wird auch die Rekombination im Gas nahe an der Oberfläche berücksichtigt, bei der die Oberfläche lediglich als Stoßpartner dient. Zur Bestimmung des energetischen Zustands reagierender Gasteilchen wurde das von Kanne [71] entwickelte erweiterte CVCV-Modell, das die Kopplung zwischen chemischen Reaktionen und internen Freiheitsgraden beschreibt, auf heterogene Oberflächenreaktionen erweitert. Durch das neue Modell werden die energetischen Prozesse bilanziert und implizit in das Gesamtgleichungssystem eingekoppelt. Die Katalysemodelle wurden durch Vergleich mit experimentellen Daten insbesondere von Stewart [121] kalibriert und am Beispiel des Wiedereintrittsflugs der MIRKA verifiziert. Aufgrund der Vielzahl benötigter Reaktionsparameter wurde parallel von Gath [44] ein einfaches Rekombinationskoeffizientenmodell entwickelt, das nach geringfügigen Modifikationen erfolgreich zur Nachflugauswertung des MIRKA Wiedereintritts eingesetzt wurde [65].

Der Auf- bzw. Abbau der SiO₂-Schutzschicht auf SiC wird durch ein neu entwickeltes Reaktionsschema beschrieben, welches die katalytischen Reaktionsschemata erweitert. Das gesamte Reaktionssystem kann das Wachstum der SiO₂-Schicht [91] auch bei Bodendruck beschreiben und liefert

unter diesen Bedingungen das typische linear-parabolische Wachstumsverhalten [24]. Erstmals können die Transitionsmessungen von Rosner und Allendorf [114] durch die enge Kopplung katalytischer Prozesse mit Redoxreaktionen nachgebildet werden. Die Transition von passiver nach aktiver Oxidation wird durch drei Reaktionszonen simuliert, die z.T. voneinander entkoppelt betrachtet werden können. Obwohl nicht alle an der Oberfläche entstehenden Spezies berücksichtigt werden, sind zur Beschreibung der wesentlichen Prozesse 110 Einzelreaktionen erforderlich. Das Reaktionsmodell ist deterministisch, d.h. bei gegebener chemischer Zusammensetzung und dem zugehörigen energetischen Zustand an der Oberfläche ergibt sich genau eine Lösung. Aufgrund der Kopplung zwischen Strömung und Oberflächenmodell kann sich für einen Anströmzustand an der Oberfläche entweder passive oder aktive Oxidation ergeben. Ob die stationäre Lösung sich durch aktive oder durch passive Oxidation an der Oberfläche auszeichnet, hängt im Transitionsbereich zwischen passiver und aktiver Oxidation von der Ausgangslösung ab. Am Beispiel des MIRKA Wiedereintritts wurde nachgewiesen, dass die durch das HEATIN-Experiment ermittelten Oberflächenwärmeflüsse [64, 65] durch die numerische Simulation mit Hilfe des Oberflächenreaktionsmodells nachgebildet werden können. Darüber hinaus wurde für Flughöhen von 60 km und 70 km die theoretische Möglichkeit für aktive Oxidation aufgezeigt.

Die berechneten Oberflächenflüsse können wahlweise vollimplizit oder teilimplizit in das Gesamtverfahren eingekoppelt werden. Die vollimplizite Einkopplung gestattet eine Verringerung der Gesamtiterationsschritte und führt zur Erhöhung der Stabilität des Verfahrens. Sie hat aber den Nachteil, dass die Randgleichungsberechnung innerhalb eines Iterationsschritts mehrfach durchgeführt werden muss, so dass die Rechenzeit insgesamt zunimmt. Im Fall der MIRKA Vorkörperströmung erhöht ein Durchlauf des Oberflächenreaktionsmodells die Rechenzeit um etwa 10 %. Typischerweise steigt aufgrund der Komplexität des Modells die notwendige Iterationsanzahl ebenso um 10 %, so dass die Gesamtrechenzeit um etwa 20 % ansteigt.

Aufgrund unzureichender Messdaten ist die Validierung der Modelle unvollständig. Da die Bildung einer SiO_2 -Schutzschicht beim Wiedereintrittsflug sehr eng mit den katalytischen Prozessen gekoppelt ist, welche die Basis auch dieses Oberflächenmodells darstellen, sollten zunächst die katalytischen Vorgänge genauer untersucht werden. Ein besonders wichtiges Detail ist die experimentelle Bestimmung der Desorptionsenergien, da diese alle wesentlichen Prozesse beeinflussen. Durch die Bestimmung der Temperatur- und der Druckabhängigkeit katalytischer Oberflächenreaktionen könnten wichtige Informationen zu den auftretenden Oberflächenprozessen gewonnen werden, da sich die Druckabhängigkeit der verschiedenen katalytischen Prozesse wesentlich unterscheidet. Zur gewichtsoptimalen Auslegung von Hitzeschutzsystemen ist darüber hinaus der Nachweis erforderlich, dass die Oberflächenmodelle bei allen Flugzuständen zuverlässig arbeiten. Dieser Nachweis kann letztendlich nur durch Flugversuche geführt werden.

English Summary

Within this work the physical and chemical interactions between air and SiC as well as SiO₂ have been modelled. In addition to chemical nonequilibrium the models account for thermal nonequilibrium which is typical for rarefied air flows around re-entry vehicles.

In order to describe the interactions the particle number flux to the surface together with the energetic state of the particles has to be determined first. Based on a linearly perturbed Maxwell distribution function, the particle, momentum and energy fluxes to the surface are determined by integration over velocity half space. Note that the distribution function equals the one used to obtain the Navier-Stokes equations in thermal and chemical nonequilibrium [18, 60]. As proposed by Daiß [23], mass, momentum and energy fluxes are balanced at the surface, which is similar to the finite volume approach in the gas phase. The surface conditions are determined by evaluating the flux balance equations fully coupled and fully implicit. The validity of the flux based approach was verified by comparison with DSMC results [16, 88] for the re-entry of the US Space Shuttle Orbiter. In contrast to no slip boundary conditions and to slip boundary conditions based on an unperturbed Maxwell distribution function, very good agreement of the Navier-Stokes results with the new flux based model applied was found with the DSMC results up to an altitude of 110 km for the surface conditions along the windward side. A major advantage of the flux balancing is the possibility to couple the nonequilibrium Navier-Stokes code with gas-surface interaction models of high complexity.

The modelling of reactive processes on SiC surfaces is divided into multiple aspects. Detailed models have been developed in order to describe catalytic processes on SiC and SiO₂, which forms a layer on top of the SiC under passive oxidation. The detailed catalysis models take all known recombination mechanisms into account. In addition to the Langmuir-Hinshelwood mechanism, which is especially effective at high temperatures, and the Eley-Rideal mechanism, which leads to significant recombination even at room temperature, the recombination in the gas, where the surface acts as collision partner only, is modelled as well. For determining the energetic state of reacting gaseous species, the extended CVCV model developed by Kanne [71] was extended to heterogeneous surface reactions. The model of Kanne describes the coupling between chemical reactions and internal degrees of freedom for homogenous reactions in the gas-phase. At the surface as well as in the gas-phase all energetic processes are balanced. The fluxes resulting at the surface are coupled fully implicit to the whole system of equations. The catalysis models have been calibrated against experimental data, especially from Stewart [121]. The re-entry of the experimental MIRKA vehicle was chosen to verify the models since peak heating conditions allowed for a heat load of $2,3 \frac{\text{MW}}{\text{m}^2}$, which is very high for a radiation cooled heat shield, assuming a fully catalytic surface. Employing the detailed SiO₂ catalysis model very good agreement with flight data was obtained. Due to the complexity of

the detailed models, the number of reaction parameters is quite large. Therefore, a simplified global catalysis model was developed by Gath [44], which enabled a successful post flight evaluation of the MIRKA flight experiment HEATIN [65].

The formation and the decomposition of the SiO_2 surface protection layer are described by a newly developed reaction scheme, which extends the catalytic reaction scheme. The reaction scheme is able to simulate the formation of a SiO_2 -layer under sea level pressure [91], where the typical linear-parabolic growth is obtained [24]. Due to the coupling of catalytic reactions with oxidizing as well as reducing reactions, the new model is the first which is able to reproduce the transition measurements of Rosner and Allendorf [114]. The transition from passive to active oxidation is modelled employing three reaction zones, which allows for a partial decoupling of the surface processes. Although not all possible surface species are considered, the description of the significant processes requires 110 elementary reaction steps. The surface reaction model is deterministic, i.e. if the chemical composition and the energetic conditions at the surface are given, exactly one definite solution is obtained. Due to the coupling between gas flow and surface reaction scheme, it is possible to obtain either passive or active oxidation at the surface with identical inflow conditions. The stationary solution in the transition regime between active and passive oxidation depends of the initial surface conditions. Applying the model to the MIRKA re-entry showed agreement between simulated heat flux and the HEATIN-experiment [64, 65]. At altitudes of 60 km and 70 km the theoretical possibility for active oxidation was found.

The computed surface fluxes can be coupled to the flow field either fully or partly implicit. The fully implicit coupling leads to a reduction of the total iteration count and an increase of stability of the numerical scheme. Since the surface fluxes have to be computed several times in the fully implicit case, the total computation time rises. In the case of the MIRKA re-entry forebody flow, a single evaluation of the surface reaction model increases the computational work by about 10 % as compared to the simple global catalysis model. Due to the complexity of the surface reaction scheme the number of iterations required for the convergence of the URANUS code increases by approximately 10 %. Hence, the computational work required to obtain a solution is about 20 % higher.

Due to the limited amount of experimental data, a complete validation of the surface models is not possible. The formation of a SiO_2 surface protection layer during re-entry is strongly coupled to catalytic surface reactions. Therefore, focus of future experimental work should be on catalytic surface processes. Since all significant reactions depend on the desorption energy of the atoms, determining of these energies should be a prioritized aim. Examining pressure and temperature dependencies of catalytic surface processes would offer important information on surface reactions since the reaction mechanisms are characterized by different dependencies. A light-weight design of a thermal protection system requires the proof that the surface models are reliable under any flight condition. Finally, this proof requires flight experiments.

Literaturverzeichnis

- [1] Åkermark, T.: Molecular or Atomic Oxygen as the Transported Species in Oxidation of Silicon, *Journal of The Electrochemical Society*, Bd. 147, Nr. 5, 2000, Seiten 1882–1887.
- [2] Aldinger, F., Auweter-Kurtz, M., Fertig, M., Herdrich, G., Hirsch, K., Lindner, P., Matusch, D., Neuer, G., Schumacher, U. und Winter, M.: *Behaviour of Reusable Heat Shield Materials under Re-Entry Conditions*, Kap. 7.2, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, Mai 2005, Seiten 527–549, ISBN 3-527-27735-8.
- [3] Assael, M.J., Wakeham, W.A. und Kestin, J.: Higher-Order Approximation to the Thermal Conductivity of Monatomic Gas Mixtures, *International Journal of Thermophysics*, Bd. 1, Nr. 1, 1980, Seiten 7–32.
- [4] Balat, C., Czerniak, M. und Badie, J.M.: Thermal and Chemical Approaches for Oxygen Catalytic Recombination Evaluation on Ceramic Materials at High Temperature, *Applied Surface Science*, Bd. 120, 1997, Seiten 225–238.
- [5] Barbato, M.C.: Modern Catalytic Models For Use In Practical CFD Applications, *Techn. Ber. SC89/94*, CRS4 Research Centre, Oktober 1995.
- [6] Barrer, R.M.: An Examination of the Behaviour of Adsorbed Molecules by the Flow of Gases Through Microporous Media, *British Journal of Applied Physics*, Bd. 5, Nr. Suppl. 3, 49, 1954.
- [7] Barrer, R.M.: The Measurement of Surface Area of Finely Divided Solids by the Flow of Gases through them, *British Journal of Applied Physics*, Bd. 5, Nr. Suppl. 3, 41, 1954.
- [8] Barth, J.V., Brune, H., Fischer, B., Weckesser, J. und Kern, K.: Dynamics of Surface Migration in the Weak Corrugation Regime, *Physical Review Letters*, Bd. 84, Nr. 8, 2000, Seiten 1732–1735.
- [9] Bird, G.A.: Breakdown of Transitional and Rotational Equilibrium in Gaseous Expansion, *AIAA Journal*, Bd. 8, Nr. 11, 1970, Seiten 1998–2003.
- [10] Boisvert, G., Lewis, L.J. und Yelon, A.: Many-Body Nature of the Meyer-Neldel Compensation Law for Diffusion, *Physical Review Letters*, Bd. 75, Nr. 3, Mai 1995, Seiten 469–472.

- [11] Boyd, I.D., Chen, G. und Candler, G.V.: Predicting Failure of Continuum Fluid Equations in Transitional Hypersonic Flow, AIAA-Paper 94-2352, 25th AIAA Fluid Dynamics Conference, Colorado Springs, CO, USA, 1994.
- [12] Brdička, R.: *Grundlagen der physikalischen Chemie*, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 12. Aufl., 1973.
- [13] Brokaw, R.S.: Approximate Formula for the Viscosity and Thermal Conductivity of Gas Mixtures, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 29, Nr. 2, August 1958, Seiten 391–397.
- [14] Burkhardt, J., Fertig, M., Frühholz, H., Herdrich, G., Koppenwallner, G., Müller-Eigner, R. und Schöttle, U.: Flugauswertung der MIRKA-Mission, *Abschlußbericht IRS-98-P16*, Institut für Raumfahrtssysteme, Dezember 1998.
- [15] Cacciatore, M., Rutigliano, M. und Billing, G.D.: Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood Recombination Coefficients for Oxygen on Silica Surfaces, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 13, Nr. 2, April 1999, Seiten 195–203.
- [16] Carlson, A.B. und Bird, G.A.: Implementation of a Vibrationally Linked Chemical Reaction Model for DSMC, *Techn. Ber. TM 109109*, NASA, 1994.
- [17] Cartry, G., Magne, L. und Cernogora, G.: Atomic Oxygen Recombination on Fused Silica: Modelling and Comparison to Low-Temperature Experiments (300K), *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 33, 2000, Seiten 1303–1314.
- [18] Chapman, S. und Cowling, T.G.: *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, Dritte Aufl., 1970.
- [19] Chelikowsky, J.R., Chadi, D.J. und Binggeli, N.: Oxygen Configurations in Silica, *Physical Review B*, Bd. 62, Nr. 4, Juli 2000, Seiten R2251–R2254.
- [20] Choquet, I.: A new approach to model and simulate numerically surface chemistry in rarefied flows, *The Physics of Fluids*, Bd. 11, Nr. 6, 1999, Seiten 1650–1661.
- [21] Chou, S.Y. und Baganoff, D.: Kinetic Flux Vector Splitting for the Navier Stokes Equations, *Journal of Computational Physics*, Bd. 130, 1997, Seiten 217–230.
- [22] Cox, J.D., Wagman, D.D. und Medvedev, V.A.: *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- [23] Daiß, A.: *Modellierung heterogener Reaktionen auf Siliziumdioxidoberflächen unter Berücksichtigung von Verdünnungseffekten*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1997.
- [24] Deal, B.E. und Grove, A.S.: General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon, *Journal of Applied Physics*, Bd. 36, Nr. 12, 1965, Seiten 3770–3778.

- [25] Dickens, P.G. und Sutcliffe, M.B.: Recombination of Oxygen Atoms on Oxide Surfaces, Part 1: Activation Energies of Recombination, *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 60, 1964, Seiten 1272–1285.
- [26] Eberle, A.: A Nonlinear Flux Vector Split Defect Correction Scheme for Fast Solutions of the Euler and Navier-Stokes Equations, in *Proceedings of the 8th International Conference on Hyperbolic Problems*, Magdeburg, Germany, 2000.
- [27] Emin, D.: Phonon-Assisted Jump Rate in Noncrystalline Solids, *Physical Review Letters*, Bd. 12, Nr. 6, Februar 1974, Seiten 303–307.
- [28] Enskog, D.: *Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen*, Dissertation, Universität Uppsala, 1917.
- [29] Fasoulas, S.: *Experimentelle und theoretische Charakterisierung einer hochenthalpen Stickstoffströmung zur Wiedereintrittssimulation*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1995.
- [30] Fertig, M.: Analyse von Transportkoeffizientenmodellen für Luft in einem Temperaturbereich von 250 - 30000 K, *Studienarbeit IRS 94-S-01*, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1994.
- [31] Fertig, M., Dohr, A. und Frühauf, H.-H.: Transport Coefficients for High Temperature Nonequilibrium Air Flows, *AIAA Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 15, Nr. 2, April 2001, Seiten 148–156.
- [32] Fertig, M. und Frühauf, H.-H.: Detailed Computation of the Aerothermodynamic Loads of the MIRKA Capsule, in *Proceedings of the Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles*, ESA, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, November 1999, Seiten 703–710.
- [33] Fertig, M. und Frühauf, H.-H.: Reliable Prediction of Aerothermal Loads at TPS-Surfaces of Reusable Space Vehicles, in *Proceedings of the 12th European Aerospace Conference*, AIDAA, CNES, AAAF, CEAS, Paris, France, November 1999.
- [34] Fertig, M. und Frühauf, H.-H.: Strömungs-Strukturwechselwirkung bei der X-38 Klappe (TE-TRA AP 21365), *Techn. Ber. IRS-02 P 08*, IRS, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, Dezember 2002.
- [35] Fertig, M., Frühauf, H.-H. und Auweter-Kurtz, M.: Modelling of Reactive Processes at SiC Surfaces in Rarefied Nonequilibrium Airflows, AIAA-Paper 2002-3102, 8th AIAA Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference, St. Louis, Missouri, USA, 2002.
- [36] Frohn, A.: *Einführung in die kinetische Gastheorie*, Aula Verlag, Wiesbaden, Zweite Aufl., 1988.
- [37] Frohn, A.: *Einführung in die Technische Thermodynamik*, Aula Verlag, Wiesbaden, Zweite Aufl., 1989.

- [38] Frühauf, H.-H., Daiß, A. und Fertig, M.: Nonequilibrium Boundary Layers at Catalytic Surfaces, in *Proceedings of the 20th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, Beijing, China, August 1996.
- [39] Frühauf, H.-H., Daiß, A., Gerlinger, U., Knab, O. und Schöll, E.: Computation of Reentry Nonequilibrium Flows in a Wide Altitude and Velocity Regime, AIAA-Paper 94-1961, 1994.
- [40] Frühauf, H.-H., Fertig, M., Infed, F., Kanne, S., Olawsky, F., Resch, M. und Bönisch, Th.: *TP C3: Numerische Wiedereintritts-Aerothermodynamik*, Kap. 3, SFB 259, Stuttgart, Germany, 2001, Seiten 355–389.
- [41] Frühauf, H.-H., Fertig, M., Olawsky, F. und Bönisch, T.: Upwind Relaxation Algorithm for Reentry Nonequilibrium Flows, in *High Performance Computing in Science and Engineering 99*, Springer, 2000, Seiten 365–378.
- [42] Frühholz, H. und Reich, G.: MIRKA Hitzeschildexperiment HEATIN – Endbericht, *Techn. Ber. MK-EH-RP-2002/01/01*, DASA, Dornier Satellitensysteme GmbH, 1998.
- [43] Fung, C.D. und Kopanski, J.J.: Thermal Oxidation of 3C Silicon Carbide Single-Crystal Layers on Silicon, *Applied Physics Letters*, Bd. 45, Nr. 7, 1984, Seiten 757–759.
- [44] Gath, P.F.: Numerische Simulation des MIRKA Wiedereintrittsfluges unter Berücksichtigung der Oberflächenkatalysität, *Studienarbeit IRS 98-S-08*, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1998.
- [45] Gavartin, J.L., Foster, A.S., Bersuker, G.I. und Shluger, A.L.: The Role of Nitrogen Related Defects in High-k Dielectric Oxides: Density Functional Studies, *ArXiv Condensed Matter e-prints*, Oktober 2004, cond-mat/0410088.
- [46] Gogel, T.: *Numerische Modellierung von Hochenthalpieströmungen mit Strahlungsverlusten*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, Germany, 1994.
- [47] Gordiets, B., Ferreira, C.M., Nahorny, J., Pagnon, D., Touzeau, M. und Vialle, M.: Surface Kinetics of N and O Atoms in N₂–O₂ Discharges, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 29, 1996, Seiten 1021–1031.
- [48] Graeves, J.C. und Linett, J.W.: Recombination of Atoms at Surfaces, Part 5: Oxygen Atoms at Oxide Surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 55, 1959, Seiten 1346–1354.
- [49] Graeves, J.C. und Linett, J.W.: Recombination of Atoms at Surfaces, Part 6: Recombination of Oxygen Atoms on Silica from 20°C to 600°C, *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 55, 1959, Seiten 1355–1361.
- [50] Gräßlin, M.: *Entwurf und Analyse eines prädiktiven Lenkkonzepts für Rückkehrmissionen auftriebsgestützter Raumfahrzeuge*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2004.
- [51] Gupta, R.N., Scott, C.D. und Moss, J.N.: Surface-Slip Equations for Multicomponent Nonequilibrium Air Flow, *Techn. Ber. TM 85820*, NASA, 1985.

- [52] Halbig, M.C. und Cawley, J.D.: Modeling the Environmental Effects on Carbon Fibers in a Ceramic Matrix at Oxidizing Conditions, *Techn. Ber. TM-2000-210223*, NASA, Juli 2000.
- [53] Halbig, M.C. und Eckel, A.J.: Oxidation of Continuous Carbon Fibers Within a Silicon Carbide Matrix Under Stressed and Unstressed Conditions, *Techn. Ber. TM-2000-210224*, NASA, Juli 2000.
- [54] Halbig, M.C., Eckel, A.J. und Cawley, J.D.: Oxygen Diffusion and Reaction Kinetics in Continuous Fiber Ceramic Matrix Composites, *Techn. Ber. TM-1999-208911*, NASA, Februar 1999.
- [55] Hamann, D.R.: Diffusion of Atomic Oxygen in SiO_2 , *Physical Review Letters*, Bd. 81, Nr. 16, 1998, Seiten 3447–3450.
- [56] Harten, A.: High Resolution Schemes for Hyperbolic Conservation Laws, *Journal of Computational Physics*, Bd. 49, 1983, Seiten 357–393.
- [57] Heermann, D.W., Herausgeber: *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag New York, Inc., New York, NY, USA, 1986.
- [58] Heuer, A.H. und Lou, V.L.K.: Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and Their Application to High-Temperature Decomposition and Oxidation, *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 73, Nr. 10, 1990, Seiten 2789–2801.
- [59] Hilfer, G.: *Experimentelle und theoretische Beiträge zur Plasma-Wand-Wechselwirkung keramischer Hitzeschutzmaterialien unter Wiedereintrittsbedingungen*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2000.
- [60] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. und Bird, R.B.: *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 1954.
- [61] Iche, G. und Nozières, Ph.: A Simple Stochastic Description of Desorption Rates, *Le Journal de Physique*, Bd. 37, 1976, Seiten 1313–1323.
- [62] Infed, F.: *Realgas- und Katalyseeffekte beim Wiedereintritt von Raumflugkörpern aus dem erdnahen Orbit unter Berücksichtigung von Wärmeleitung und Strahlungsaustausch an der Oberfläche*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2005.
- [63] Ivchenko, I.N., Loyalka, S.K. und Tompson, R.V.: The Polynomial Expansion Method for Boundary Value Problems of Transport in Rarefied Gases, *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, Bd. 49, 1998, Seiten 955–966.
- [64] Jahn, G.: *Theoretische und experimentelle Untersuchung des Hitzeschutzverhaltens einer Rückkehrkapsel*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1998.
- [65] Jahn, Gerd, Burkhardt, Johannes, Fertig, Markus und Schöttle, Ulrich M.: MIRKA – Hitzeschildexperiment, Endbericht, *Techn. Ber. IRS-98-P-2, MK-EH-RP-3005/01/01*, IRS, März 1998.

- [66] Jonas, S.: *Implizites Godunov-Typ-Verfahren zur voll gekoppelten Berechnung reibungsfreier Hyperschallströmungen im thermo-chemischen Nichtgleichgewicht*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1993.
- [67] Jonas, S., Messerschmid, E., Frühauf, H.-H. und Knab, O.: Development and Validation of a High-Resolution Shock-Capturing Scheme for Nonequilibrium Hypersonic Flows, in *Proceedings of the 13th Int. Conf. on Num. Methods in Fluid Dynamics*, Rome, Italy, Juli 1992.
- [68] Jumper, E.J. und Seward, W.A.: Model for Oxygen Recombination on Reaction-Cured glass, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 8, Nr. 3, Juli 1994, Seiten 460–465.
- [69] Kait, Y.L., Weil, R., Beserman, R., Beyer, W. und Wagner, H.: Kinetic Model for Desorption of Hydrogen from Amorphous Hydrogenated Silicon, *Physical Review B*, Bd. 42, Nr. 14, November 1990, Seiten 9000–9008.
- [70] Kaneta, C., Yamasaki, T. und Kosaka, Y.: Nano-Scale Simulation for Advanced Gate Dielectrics, *Fujitsu Scientific & Technical Journal*, Bd. 39, Nr. 1, Juni 2003, Seiten 106–118.
- [71] Kanne, S.: *Zur thermo-chemischen Relaxation innerer Freiheitsgrade durch Stoß- und Strahlungsprozesse beim Wiedereintritt*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2000.
- [72] Kim, Y.C. und Boudart, M.: Recombination of O, N and H Atoms on Silica: Kinetics and Mechanism, *Langmuir*, Bd. 7, 1991, Seiten 2999–3005.
- [73] Knab, O.: *Konsistente Mehrtemperatur-Modellierung von thermochemischen Relaxationsprozessen in Hyperschallströmungen*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1995.
- [74] Köhler, C., Hajnal, Z., Deák, P., Frauenheim, T. und Suhai, S.: Theoretical Investigation of Carbon Defects and Diffusion in α -Quartz, *Physical Review B*, Bd. 64, Nr. 085333, August 2001, Seiten 1–7.
- [75] Kreuzer, H.J.: Thermal Desorption Kinetics, *Langmuir*, Bd. 8, 1992, Seiten 774–781.
- [76] Laidler, K.J.: *Chemical Kinetics*, Harper & Row, New York, Dritte Aufl., 1987.
- [77] Laux, M.: *Direkte Simulation verdünnter, reagierender Strömungen*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1996.
- [78] de Leeuw, N.H., Higgins, F.M. und Parker, S.C.: Modelling the Structure and Stability of α -Quartz, *Journal of Physical Chemistry B*, Bd. 103, 1999, Seiten 1270–1277.
- [79] Leuthäuser, U.: Kinetic Theory of Desorption: Energy and Angular Distributions, *Zeitschrift für Physik B, Condensed Matter*, Bd. 50, 1983, Seiten 65–69.
- [80] Lord, R.G.: Some Extensions to the Cercignani-Lampis Gas-Surface Scattering Kernel, *Physics of Fluids A*, Bd. 3, Nr. 4, April 1991, Seiten 706–710.

- [81] Marrone, P.V. und Treanor, C.E.: Chemical Relaxation with Preferential Dissociation from Excited Vibrational Levels, *The Physics of Fluids*, Bd. 6, Nr. 9, 1963, Seiten 1215–1221.
- [82] Marshall, T.: Surface Recombination of Nitrogen Atoms upon Quartz, *The Journal of Chemical Physics*, Bd. 37, 1962, Seiten 2501–2502.
- [83] McDonald, K., Weller, R.A., Pantelides, S.T., Feldman, L.C., Chung, G.Y., Tin, C.C. und Williams, J.R.: Characterization and Modeling of the Nitrogen Passivation of Interface Traps in SiO₂/4H-SiC, *Journal of Applied Physics*, Bd. 93, Nr. 5, März 2003, Seiten 2719–2722.
- [84] Melin, G.A., und Madix, R.J.: Energy Accommodation During Oxygen Atom Recombination on Metal Surfaces, *Transactions of the Faraday Society*, Bd. 67, 1971, Seiten 198–211.
- [85] Milos, F.S. und Marschall, J.: Thermochemical Ablation Models for TPS Materials with Multiple Surface Constituents, AIAA-Paper 94-2042, 1994.
- [86] Miyake, T., Soeki, S., Kato, H., Nakamura, T., Namiki, A., Kamba, H. und Suzaki, T.: Molecular-Beam Study on Sticking of Oxygen on Si(100), *Physical Review B*, Bd. 42, Nr. 18, Dezember 1990, Seiten 11801–11807.
- [87] Moslehi, M.M. und Saraswat, K.C.: Thermal Nitridation of Si and SiO₂ for VLSI, *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, Bd. SC-20, Nr. 1, Februar 1985, Seiten 26–43.
- [88] Moss, J.N. und Bird, G.A.: Direct Simulation of Transitional Flow for Hypersonic Re-entry Conditions, AIAA-Paper 84-0223, 1984.
- [89] Muehlhoff, L., Bozack, M.J., Choyke, W.J. und Yates, J.T.: Comparative Oxidation Studies of SiC(000 $\bar{1}$) and SiC(0001) surfaces, *Journal of Applied Physics*, Bd. 60, Nr. 7, Oktober 1986, Seiten 2558–2563.
- [90] Müller-Eigner, R.: MIRKA Daten, Dezember 1998, e-Mail.
- [91] Narushima, T., Goto, T., Hirai, T. und Iguchi, Y.: High Temperature Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride, *Materials Transactions, JIM*, Bd. 38, Nr. 10, Oktober 1997, Seiten 821–835.
- [92] Nasuti, F. und Bruno, C.: Material Dependent Catalytic Recombination Modeling for Hypersonic Flows, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 10, Nr. 1, Januar 1996, Seiten 131–136.
- [93] National Institute of Standards and Technology: *National Institute of Standards and Technology*, URL <http://www.nist.gov/index.html>.
- [94] National Institute of Standards and Technology: *NIST Chemistry WebBook*, 2003, URL <http://webbook.nist.gov/index.html>.
- [95] Newman, M.: *A Model for Nitrogen Recombination on a Silicon Dioxide Surface*, Diplomarbeit, Air Force Institute of Technology, Wright Patterson Air Force Base, OH, 1987.

- [96] N.N.: CIRA 72 (COSPAR International Reference Atmosphere 1972), 1972.
- [97] Nutt, S.R., Smith, D.J., Kim, H.J. und Davis, R.F.: Interface Structures in Beta-Silicon Carbide Thin Films, *Applied Physics Letters*, Bd. 40, Nr. 4, Januar 1987, Seiten 203–205.
- [98] Olander, J. und Larsson, K.M.E.: Adsorption of N-containing Species onto SiC(0001) Surfaces: A Theoretical Study, *Physical Review B*, Bd. 67, Nr. 115306, 2003.
- [99] Olawsky, F.: *Newton-Krylov-Verfahren für dreidimensionale Über- und Hyperschallströmungen im thermochemischen Nichtgleichgewicht*, Dissertation, Institut für Raumfahrtssysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2005.
- [100] Olawsky, F., Infed, F. und Auweter-Kurtz, M.: Preconditioned Newton-Method for Computing Supersonic and Hypersonic Nonequilibrium Flows, AIAA-Paper 2003-3702, 16th AIAA Computational Fluid Dynamics Conference, Orlando, Florida, 2003.
- [101] Pacchioni, G. und Ieranò, G.: Ab Initio Formation Energies and Point Defects in Pure and Ge-Doped SiO₂, *Physical Review B*, Bd. 56, Nr. 12, September 1997, Seiten 7304–7312.
- [102] Pantelides, S.T., Duscher, G., Di Ventra, M., Buczko, R., McDonald, K., Huang, M.B., Weller, R.A., Baumvol, I., Stedile, F.C., Radtke, C., Pennycook, S.J., Chung, G., Tin, C.C., Williams, J.R., Won, J. und Feldman, L.C.: Atomic Scale Engineering of the SiC-SiO₂ Interface, International Conference on Silicon Carbide and Related Materials, Oktober 1999.
- [103] Park, C.: Convergence of Computation of Chemical Reacting Flows, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Bd. 103, 1986, Seiten 478–513.
- [104] Park, C.: *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*, John Wiley & Sons, 1990.
- [105] Pidan, S., Auweter-Kurtz, M., Herdrich, G. und Fertig, M.: Determination of Recombination Coefficients and Spectral Emissivity of Thermal Protection Materials, AIAA-Paper 2004-2274, Juni 2004.
- [106] Quirk, J.J.: *Godunov-type Schemes Applied to Detonation Flows*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994, Seiten 575–596.
- [107] Rakich, J.V., Stewart, D.A. und Lanfranco, M.J.: Results of a Flight Experiment on the Catalytic Efficiency of the Space Shuttle Heat Shield, AIAA-Paper 82-0944, 1982.
- [108] Randjelovic, M. und Yang, J.C.: Structural Comparisons of Passivated Si(100) by Atomic and Molecular Oxygen, *Materials at High Temperatures*, Bd. 20, Nr. 3, 2003, Seiten 281–285.
- [109] Rauls, E.: *Annealing Mechanisms of Point Defects in Silicon Carbide*, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn, Germany, 2003.
- [110] Riedel, U.: *Numerische Simulation reaktiver Hyperschallströmungen mit detaillierten Reaktionsmechanismen*, Dissertation, Universität Heidelberg, Germany, 1992.

- [111] Rödiger, T.: Analyse limitierter Extrapolationsverfahren zur Rekonstruktion von Hyperschallströmungen im thermochemischen Nichtgleichgewicht, *Diplomarbeit IRS 04-S-06*, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 2004.
- [112] Roe, P.L.: Approximate Riemann Solvers, Parameter Vectors and Difference Scheme, *Journal of Computational Physics*, Bd. 43, 1981, Seiten 357–372.
- [113] Rosencher, E., Straboni, A., Rigo, S. und Amsel, G.: An ^{18}O Study of the Thermal Oxidation of Silicon in Oxygen, *Applied Physics Letters*, Bd. 34, Nr. 4, Februar 1979, Seiten 254–256.
- [114] Rosner, D.E. und Allendorf, H.D.: High Temperature Kinetics of the Oxidation and Nitridation of Pyrolytic Silicon Carbide in Dissociated Gases, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 74, Nr. 9, 1970, Seiten 1829–1839.
- [115] Schaeffer, H.A.: Oxygen and Silicon Diffusion-Controlled Processes in Vitreous Silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Bd. 38/39, 1980, Seiten 545–550.
- [116] Schöll, E.: *Ein dreidimensionales Rechenverfahren für reibungsbehaftete Strömungen in Schaufelreihen von Turbomaschinen*, Dissertation, Institut für Raumfahrtsysteme, Universität Stuttgart, Germany, 1996.
- [117] Scott, C.D.: Catalytic Recombination of Oxygen and Nitrogen in High Temperature Reusable Surface Insulation, *Progress in Astronautics and Aeronautics*, Bd. 77, 1981, Seiten 192–212.
- [118] Seward, W.A. und Jumper, E.J.: Model for Oxygen Recombination on Silicon-Dioxide Surfaces, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 5, Nr. 3, Juli 1991, Seiten 284–291.
- [119] Shenoy, J.N., Das, M.K., Cooper, J.A., Melloch, M.R. und Palmour, J.W.: Effect of Substrate Orientation and Crystal Anisotropy on the Thermally Oxidized SiO_2/SiC Interface, *Journal of Applied Physics*, Bd. 79, Nr. 6, März 1996, Seiten 3042–3045.
- [120] Somorjai, G.A.: *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New York, 1972.
- [121] Stewart, D.A.: Determination of Surface Catalytic Efficiency for Thermal Protection Materials – Room Temperature to Their Upper Use Limit, AIAA-Paper 96-1863, 31st Thermophysics Conference, New Orleans, LA, 1996.
- [122] Stewart, D.A., Chen, Y.-K. und Henline, W.D.: Effect of Non-Equilibrium Flow Chemistry and Surface Chemistry on Surface Heating to AFE, AIAA-Paper 91-1373, 1991.
- [123] Stoneham, A.M., Marek, A.S. und Shluger, A.L.: Atomic and Ionic Processes of Silicon Oxidation, *Physical Review B*, Bd. 63, Nr. 241304, Juni 2001.
- [124] Tsuchida, H., Kamata, I. und Izumi, K.: Infrared Analysis of SiO_2 Films Grown on the 6H-SiC Surfaces, *Applied Surface Science*, Bd. 117/118, 1997, Seiten 225–229.
- [125] Turkdogan, E.T., Grieveson, P. und Darken, L.S.: Enhancement of Diffusion-Limited Rates of Vaporization of Metals, *Journal of Physical Chemistry*, Bd. 67, Nr. 8, 1963, Seiten 1647–1654.

- [126] Uchiyama, T., Uda, T. und Terakura, K.: Desorption of SiO Molecule from the Si(100) Surface, *Surface Science*, Bd. 474, 2001, Seiten 21–27.
- [127] Vickridge, I.C., Trimaille, I., Ganem, J.-J., Rigo, S., Radtke, C., Baumvol, I.J.R. und Stedile, F.C.: Limiting Step Involved in the Thermal Growth of Silicon Oxide Films on Silicon Carbide, *Physical Review Letters*, Bd. 89, Nr. 25, 2002, Seiten 256102–1–256102–4.
- [128] Vincenti, W.G. und Kruger, C.H.: *Introduction to Physical Gas Dynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1965.
- [129] Wagner, C.: Passivity during the Oxidation of Silicon at Elevated Temperatures, *Journal of Applied Physics*, Bd. 29, Nr. 9, September 1958, Seiten 1295–1297.
- [130] Wang, S., Di Ventra, M., Kim, S.G. und Pantelides, S.T.: Atomic-Scale Dynamics of the Formation and Dissolution of Carbon Clusters in SiO₂, *Physical Review Letters*, Bd. 86, Nr. 26, 2001, Seiten 5946–5949.
- [131] Willey, R.J.: Comparison of Kinetic Models for Atom Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Bd. 7, Nr. 1, Januar 1993, Seiten 55–62.
- [132] Zhdanov, V.P.: Arrhenius Parameters for Rate Processes on Solid Surfaces, *Surface Science Reports*, Bd. 12, 1991, Seiten 185–242.
- [133] Zoby, E.V.: Analysis of STS-2 Experimental Heating Rate and Transition Data, AIAA-Paper 82-0822, 1982.

A Grundintegrale

Zur Bestimmung der Massen-, Impuls- und Energieströme zur Oberfläche müssen 17 Momente der Verteilungsfunktion bestimmt werden. Dabei bezeichnet

$$f_i^{[0]} = n_i \left(\frac{m_i}{2\pi kT_i} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m_i V_i^2}{2kT_i}} \quad (\text{A.1})$$

die ungestörte Maxwell-Verteilung der Komponente i .

$$\vec{V}_i = \vec{c}_i - \vec{v} \quad (\text{A.2})$$

definiert die thermische Geschwindigkeit \vec{V} der Teilchen der Komponente i in Relation zur molekularen Geschwindigkeit \vec{c} und zur Strömungsgeschwindigkeit \vec{v} . Zur Ermittlung der Oberflächenterme ist es zweckmäßig ein randnormales Koordinatensystem zu verwenden, wobei der Normalenvektor ins Gas gerichtet ist. Damit gilt in Komponentenschreibweise

$$\vec{V}_i = (V_{n,i}, V_{s,i}, V_{t,i})^T. \quad (\text{A.3})$$

Für die Darstellung der Integrale werden die Abkürzungen

$$\int_{-\infty}^{-v_n} \Psi_i f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \int_{V_{n,i}=-\infty}^{-v_n} \int_{V_{s,i}=-\infty}^{\infty} \int_{V_{t,i}=-\infty}^{\infty} \Psi_i f_i^{[0]} dV_{t,i} dV_{s,i} dV_{n,i} \quad (\text{A.4})$$

und

$$w_{n,i} = v_n \sqrt{\frac{m_i}{2kT_i}} \quad (\text{A.5})$$

verwendet. Die Lösung der Integrale

$$\int_{-\infty}^{-v_n} f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{2} \operatorname{erfc}(w_{n,i}), \quad (\text{A.6})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{s,i}^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{4} \frac{2kT}{m_i} \operatorname{erfc}(w_{n,i}), \quad (\text{A.7})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{s,i}^2 V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^2 \left(2w_{n,i} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 5 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.8})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{4} \frac{2kT}{m_i} \left(2 w_{n,i} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 3 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.9})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_i^4 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^2 \left([4 w_{n,i}^3 + 14 w_{n,i}] \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 15 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.10})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i} f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{2} \sqrt{\frac{2kT}{m_i}} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.11})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i} V_{s,i}^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{4} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.12})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i} V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{2} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}} (w_{n,i}^2 + 2) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.13})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i} V_i^4 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{2} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{5}{2}} (w_{n,i}^4 + 4 w_{n,i}^2 + 6) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.14})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i} V_{s,i}^2 V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{5}{2}} (2 w_{n,i}^2 + 6) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.15})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{4} \frac{2kT}{m_i} \left(2 w_{n,i} \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.16})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^2 V_i^4 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{16} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^3 \left((8 w_{n,i}^5 + 36 w_{n,i}^3 + 70 w_{n,i}) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 35 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.17})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^2 V_{s,i}^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^2 \left(2 w_{n,i}^2 \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.18})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^2 V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^2 \left((4 w_{n,i}^3 + 10 w_{n,i}) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 5 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right), \quad (\text{A.19})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^3 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{2} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{3}{2}} (w_{n,i}^2 + 1) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}}, \quad (\text{A.20})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^3 V_i^2 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = -\frac{n_i}{2} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^{\frac{5}{2}} (w_{n,i}^4 + 3w_{n,i}^2 + 3) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} \text{ und} \quad (\text{A.21})$$

$$\int_{-\infty}^{-v_n} V_{n,i}^4 f_i^{[0]} d\vec{V}_i = \frac{n_i}{8} \left(\frac{2kT}{m_i} \right)^2 \left((4w_{n,i}^3 + 6w_{n,i}) \frac{e^{-w_{n,i}^2}}{\sqrt{\pi}} + 3 \operatorname{erfc}(w_{n,i}) \right) \quad (\text{A.22})$$

ist möglich durch teilweise mehrfache partielle Integration, wobei sich eine Abhängigkeit vom Komplement der Fehlerfunktion

$$\operatorname{erfc}(w_{n,i}) = 1 - \operatorname{erf}(w_{n,i}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{w_{n,i}}^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (\text{A.23})$$

ergibt.

Auf die separate Angabe der Integrale für $V_{t,i}^k$, $k \in \mathbb{N}_0$ wurde verzichtet, da die Integration über $V_{t,i}$ äquivalent zur Integration über $V_{s,i}$ ist, so dass die entsprechenden Integrale durch Indextausch $s \rightarrow t$ ermittelt werden können.

B Polynomkoeffizienten der Rekombinationskoeffizientenmodelle

In den Tabellen B.1 bis B.3 sind die Koeffizienten angegeben, die bei Verwendung des Rekombi-

Rekombinationskoeffizienten auf SiO ₂			
	2N → N ₂	2O → O ₂	2NO → N ₂ + O ₂
$P_{\gamma,1}$	$-1,003913586066 \cdot 10^{+01}$	$-1,047960961174 \cdot 10^{+01}$	$-1,003913586066 \cdot 10^{+01}$
$P_{\gamma,2}$	$2,167004771373 \cdot 10^{-02}$	$2,430210389228 \cdot 10^{-02}$	$2,167004771373 \cdot 10^{-02}$
$P_{\gamma,3}$	$-6,132324226462 \cdot 10^{-05}$	$-4,943654323319 \cdot 10^{-05}$	$-6,132324226462 \cdot 10^{-05}$
$P_{\gamma,4}$	$6,429696423755 \cdot 10^{-08}$	$3,888030056963 \cdot 10^{-08}$	$6,429696423755 \cdot 10^{-08}$
$P_{\gamma,5}$	$-2,596133521839 \cdot 10^{-11}$	$-9,916996280967 \cdot 10^{-12}$	$-2,596133521839 \cdot 10^{-11}$
$P_{\gamma,6}$	$3,291473873906 \cdot 10^{-15}$	0	$3,291473873906 \cdot 10^{-15}$
$P_{\gamma,7}$	1	1	1

Tabelle B.1: Polynomkoeffizienten der Näherungsfunktion aus Gl. (4.45) zur Berechnung der Rekombinationskoeffizienten auf SiO₂

Rekombinationskoeffizienten auf SiC			
	2N → N ₂	2O → O ₂	2NO → N ₂ + O ₂
$P_{\gamma,1}$	$-8,991347005726 \cdot 10^{+00}$	$-1,074716503382 \cdot 10^{+01}$	$-8,991347005726 \cdot 10^{+00}$
$P_{\gamma,2}$	$1,343438622951 \cdot 10^{-03}$	$7,032362079743 \cdot 10^{-03}$	$1,343438622951 \cdot 10^{-03}$
$P_{\gamma,3}$	$2,942582244104 \cdot 10^{-05}$	$1,078667217413 \cdot 10^{-05}$	$2,942582244104 \cdot 10^{-05}$
$P_{\gamma,4}$	$-5,498614068676 \cdot 10^{-08}$	$-9,984140196274 \cdot 10^{-09}$	$-5,498614068676 \cdot 10^{-08}$
$P_{\gamma,5}$	$3,635962640421 \cdot 10^{-11}$	$1,492827945385 \cdot 10^{-12}$	$3,635962640421 \cdot 10^{-11}$
$P_{\gamma,6}$	$-8,018402930175 \cdot 10^{-15}$	0	$-8,018402930175 \cdot 10^{-15}$
$P_{\gamma,7}$	1	1	1

Tabelle B.2: Polynomkoeffizienten der Näherungsfunktion aus Gl. (4.45) zur Berechnung der Rekombinationskoeffizienten auf SiC

nationskoeffizientenmodelle für SiO₂, SiC oder Cu zur Berechnung der Rekombinationswahrscheinlichkeiten atomaren Stickstoffs, atomaren Sauerstoffs sowie Stickoxids in Gl. (4.45) eingesetzt werden. Es wurde angenommen, dass die Rekombinationswahrscheinlichkeit des Stickoxid für die keine Messung existiert, mit der atomaren Stickstoffs übereinstimmt. Die Koeffizienten für SiO₂ und SiC

Rekombinationskoeffizienten auf Cu		
	$P_{\gamma,1} - P_{\gamma,6}$	$P_{\gamma,7}$
$\text{NO} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	0	0, 1
$\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2$	0	0, 1
$\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2$	0	0, 1
$\text{N}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{N}_2$	0	1, 0
$\text{O}_2^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$	0	1, 0
$2\text{NO}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	0	1, 0
$2\text{N}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2$	0	1, 0
$2\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2$	0	1, 0

Tabelle B.3: Polynomkoeffizienten der Näherungsfunktion aus Gl. (4.45) zur Berechnung der Rekombinationskoeffizienten auf Cu

wurden mit Hilfe der Methode des kleinsten Fehlerquadrats an die Messwerte von Stewart [121] angenähert. Im Fall von SiC mussten zusätzliche Stützpunkte eingefügt werden, um den zulässigen Wertebereich $0 \leq \gamma_i \leq 1$ zu gewährleisten.

Im Unterschied zum temperaturabhängigen Ansatz für SiO₂ und SiC, wird zur Bestimmung der Rekombinationswahrscheinlichkeit auf Kupfer in Anlehnung an Fasoulas [29] von Temperaturunabhängigkeit ausgegangen.

C Spezieskonstanten und Reaktionsdaten

In diesem Teil des Anhangs werden die Parameter zusammengefasst, welche in die Berechnung insbesondere der detaillierten Oberflächenmodelle eingehen. Die in den Teilen C.1 und C.2 aufgeführten Daten stammen größtenteils aus Tabellenwerken, die von Cox et al. [22] und NIST [94] zusammengetragen wurden. Die Angaben in den Teilen C.3, C.5 und C.4 sind Ergebnis der in den Unterkapiteln 4.2.4 und 4.3 erläuterten Kalibrierung.

C.1 Atom und Molekülkonstanten

In Tabelle C.1 sind die physikalischen und chemischen Konstanten der gasförmigen Atome und Mo-

	$M \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$	$h_0 \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right)$	$\theta_{vib} \text{ (K)}$	$\theta_{rot} \text{ (K)}$	$\delta_D \text{ (-)}$	$\frac{D_0}{R} \text{ (K)}$	$\sigma_r \text{ (m)}$
N ₂	28,01348	-0,30949	3394,48	2,87504	0,8	113200	$1,75 \cdot 10^{-10}$
O ₂	31,9988	-0,27126	2273,56	2,06851	0,8	59500	$1,65 \cdot 10^{-10}$
NO	30,00614	2,99434	2739,74	2,40558	0,8	75500	$1,85 \cdot 10^{-10}$
N	14,00674	33,30418	—	—	—	—	$7,5 \cdot 10^{-11}$
O	15,9994	15,15401	—	—	—	—	$7,3 \cdot 10^{-11}$
N ₂ ⁺	28,012931	53,35569	3175,40	2,77939	0,8	122275	$1,75 \cdot 10^{-10}$
O ₂ ⁺	31,998251	35,57999	2740,46	2,43342	0,8	93305	$1,65 \cdot 10^{-10}$
NO ⁺	30,005591	32,78377	3419,16	2,87364	0,8	153220	$1,85 \cdot 10^{-10}$
N ⁺	14,006191	133,42321	—	—	—	—	$7,5 \cdot 10^{-11}$
O ⁺	15,998851	97,27910	—	—	—	—	$7,3 \cdot 10^{-11}$
e ⁻	0,0005486	0	—	—	—	—	0
SiO	44,0849	-2,47553	1786,33	1,04564	0,8	95728	$1,62 \cdot 10^{-10}$
CO	28,0101	-4,25586	3121,90	2,77870	0,8	129014	$2,00 \cdot 10^{-10}$
SiN	42,0922	8,63937	1656,48	1,05191	0,8	65745	$1,62 \cdot 10^{-10}$
CN	26,0174	16,39141	2976,26	2,73326	0,8	90265	$2,00 \cdot 10^{-10}$

Tabelle C.1: *Physikalische und chemische Konstanten der gasförmigen Spezies (Stoßradien z.T. geschätzt)*

leküle zusammengestellt. Die Stoßradien, welche in die Berechnung der präexponentiellen Faktoren

der Redoxreaktionen eingehen, konnten teilweise nicht ermittelt werden und wurden daher abgeschätzt. Durch die Festlegung der Stoßradien von CO und CN auf den für zweiatomigen Moleküle typischen Wert von $\sigma_{r,i} = 2,00 \cdot 10^{-10}$ m sind bei den betroffenen Reaktionen Abweichungen im Bereich einiger Prozent zu erwarten. In Vergleich zu den Unsicherheiten, die sich aus der Kalibrierung der Aktivierungsenergie ergeben, ist der Einfluss der Stoßradien auf die Reaktionsraten zu vernachlässigen.

Die Materialdaten der festen Komponenten SiO₂ sowie SiC sind in Tabelle C.2 zusammengefasst.

	$M \left(\frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right)$	$h_0 \left(\frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \right)$	$\frac{D_0}{\mathcal{R}} \text{ (K)}$	$\rho \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)$	$\tilde{n}_0 \left(\frac{1}{\text{m}^2} \right)$	$\varepsilon_{rad} (-)$
SiO ₂	60,0843	-15,2721	126462	2533	$2 \cdot 10^{18}$	0,87
SiC	40,0962	-1,95694	148267	3200	10^{19}	0,87

Tabelle C.2: Materialkonstanten der Hitzeschutzmaterialien SiO₂ und SiC (Die Dichte einer durch passive Oxidation gebildeten SiO₂-Schicht ist aufgrund der Porosität von $\varepsilon_{por, SiO_2} = 0,01$ geringer, so dass $\rho_{SiO_2} = 2508 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ folgt)

C.2 Parameter der Gleichgewichtskonstanten

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten werden soweit verfügbar die Daten des Gasphasenmodells verwendet [71], die ursprünglich von Park stammen [103]. Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der Redoxreaktionen standen nicht zur Verfügung und wurden daher aus den vom NIST zur Verfügung gestellten thermodynamischen Daten errechnet [94]. Um eine einheitliche Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zu ermöglichen, wird der Ansatz

$$K = \exp \left(P_{K,1} + P_{K,2} \ln \left(\frac{T}{1000} \right) + P_{K,3} \frac{1000}{T} + P_{K,4} \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + P_{K,5} \left(\frac{1000}{T} \right)^3 + P_{K,6} \frac{T}{1000} + P_{K,7} \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + P_{K,8} \left(\frac{T}{1000} \right)^3 \right) \quad (\text{C.1})$$

verwendet. Während die in Tabelle C.3 angegebenen Koeffizienten $P_{K,1}$ bis $P_{K,8}$ durch einfache

	N ₂ ⇌ N + N	O ₂ ⇌ O + O	NO ⇌ N + O
$T_{min} - T_{max}$ (K)	1000-50000	1000-50000	1000-50000
$P_{K,1}$ (-)	12,622585	18,945465	13,474639
$P_{K,2}$ (-)	1,325	-0,988	0,492
$P_{K,3}$ (-)	-98,56	-61,81	-67,61
$P_{K,4}$ (-)	-17,4	-2,3	-9,1
$P_{K,5}$ (-)	8	-1	4
$P_{K,6}$ (-) - $P_{K,8}$ (-)	0	0	0

Tabelle C.3: Parameter zur Berechnung der an der Oberfläche benötigten Gleichgewichtskonstanten der Gasspezies

Umformungen aus den Angaben von Park ermittelt werden können, erfordert die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante einer beliebigen Reaktion einige thermodynamische Überlegungen, die im Folgenden vorgestellt werden.

Zur Bestimmung der in den Tabellen C.4 und C.5 angegebenen Koeffizienten für die Redoxreaktionen auf SiO_2 und SiC wird von der molaren freien Enthalpie G ausgegangen, die gemäß

$$G = H - TS \quad (\text{C.2})$$

mit der molaren Enthalpie H , der Temperatur T und der molaren Entropie S zusammen hängt. Zur Be-

	$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{O}$			$\text{SiO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{SiO} + \text{O}_2$		
$T_{min} - T_{max}$ (K)	298-1100	1100-1996	1996-4500	298-1100	1100-1996	1996-4500
$P_{K,1}$ (-)	44,815079	45,640838	47,335508	27,418315	28,244074	29,938744
$P_{K,2}$ (-)	-5,856508	-3,911115	-5,474326	-6,385564	-4,440171	-6,003382
$P_{K,3}$ (-)	-129,54805	-128,65196	-130,06319	-69,87784	-68,98175	-70,39298
$P_{K,4}$ (-)	0,262511	0,178501	-0,070503	0,240201	0,156190	-0,092813
$P_{K,5}$ (-)	0	0	0	0	0	0
$P_{K,6}$ (-)	2,144941	-0,003885	0,073905	2,574430	0,425604	0,503394
$P_{K,7}$ (-)	-0,608281	-0,006741	-0,006829	-0,638829	-0,037289	-0,037376
$P_{K,8}$ (-)	0,091050	0,000498	0,000506	0,092189	0,001637	0,001645

Tabelle C.4: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der SiO_2 -Reduktion

stimmung des chemischen Gleichgewichtszustands für einen gegebenen Druck p und eine gegebene Temperatur T wird das totale Differential

$$dG = -S dT + N_A V dp \quad (\text{C.3})$$

betrachtet. Es ist zu erkennen, dass im Gleichgewicht, das durch $dp = dT = 0$ gekennzeichnet ist, aus dem totalen Differential

$$dG = 0 \quad (\text{C.4})$$

folgt, d.h. die freie Enthalpie wird extremal. Setzt man die allgemeine Definition

$$H = U + N_A p V, \quad (\text{C.5})$$

die den Zusammenhang zwischen molarer Enthalpie, molarer innerer Energie U sowie Druck und Volumen zum Ausdruck bringt, in Gl. (C.2) ein, so kann man das totale Differential der freien Enthalpie in der Form

$$dG = dU + N_A V dp + N_A p dV - S dT - T dS \quad (\text{C.6})$$

darstellen. Im Gleichgewicht ergibt sich daraus

$$dG = dU + N_A p dV - T dS \quad (\text{C.7})$$

$T_{min} - T_{max}$ (K)	SiC + 2 O \rightleftharpoons SiO + CO			SiC + O ₂ \rightleftharpoons SiO + CO		
	298-1100	1100-1300	1300-4000	298-1100	1100-1300	1300-4000
$P_{K,1}$ (-)	9,197310	8,852720	8,222776	26,594074	25,423724	24,793780
$P_{K,2}$ (-)	-2,138525	-3,527364	-2,374773	-1,609468	-4,943701	-3,791111
$P_{K,3}$ (-)	75,426654	74,618233	75,800349	15,756444	14,051928	15,234044
$P_{K,4}$ (-)	0,053437	0,158999	-0,046295	0,075747	0,265320	0,060025
$P_{K,5}$ (-)	0	0	0	0	0	0
$P_{K,6}$ (-)	-1,131003	0,230194	-0,058223	-1,560491	1,949532	1,661115
$P_{K,7}$ (-)	0,455824	0,085104	-0,000302	0,486372	-0,485889	-0,571294
$P_{K,8}$ (-)	-0,084064	-0,026864	0,000045	-0,085204	0,062548	0,089458

Tabelle C.5: Parameter zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten der SiC-Oxidation

und man erhält aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik

$$T dS \geq dU + N_A p dV, \quad (C.8)$$

dass $dG \leq 0$ gilt, so dass die freie Enthalpie im Gleichgewicht minimal wird. Zur Bestimmung des chemischen Gleichgewichtszustands muss demnach das Minimum der freien Enthalpie für $dp = dT = 0$ bestimmt werden. Dafür werden zunächst die molare Enthalpie und die molare Entropie einer einzelnen Komponente bestimmt. Das totale Differential der molaren Enthalpie lässt sich in der Form

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad (C.9)$$

angeben. Aus der kalorischen Zustandsgleichung (2.4) folgt $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = 0$ und man erhält

$$dH = c_p dT. \quad (C.10)$$

Durch Integration folgt die Enthalpie

$$H^0(p, T) = H^0(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT, \quad (C.11)$$

die sich ausgehend vom Anfangszustand $H^0(p_0, T_0)$ für jede Paarung von Druck und Temperatur berechnen lässt. Bei NIST [94] werden für eine große Zahl von Atomen und zweiatomigen Molekülen acht Koeffizienten A_{NIST} bis H_{NIST} angegeben, aus denen sich die Standardbildungsenthalpie gemäß

$$H^0(p, T) \left(\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right) = A_{NIST} \frac{T}{1000} + \frac{B_{NIST}}{2} \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + \frac{C_{NIST}}{3} \left(\frac{T}{1000} \right)^3 + \frac{D_{NIST}}{4} \left(\frac{T}{1000} \right)^4 + E_{NIST} \frac{1000}{T} + F_{NIST} \quad (C.12)$$

für einen großen Temperaturbereich berechnen lässt.

In einem weiteren Schritt ist die Entropie zu betrachten. Unter Beschränkung auf reversible Zustandsänderungen folgt für das totale Differential der Entropie

$$dS = \frac{1}{T} dH + \frac{N_A V}{T} dp \quad (\text{C.13})$$

aus dem ersten und dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung ergibt sich

$$dS = c_p \frac{dT}{T} - \Re \frac{dp}{p} \quad (\text{C.14})$$

unter Verwendung von Gl. (C.10). Die Integration liefert schließlich

$$S^0(p, T) = \underbrace{S^0(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T c_p dT}_{S^0(p_0, T)} + \Re \ln \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (\text{C.15})$$

für die Entropie, die für $p_0 = 1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa}$ gemäß

$$S^0(p_0, T) \left(\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) = A_{NIST} \ln \left(\frac{T}{1000} \right) + B_{NIST} \frac{T}{1000} + \frac{C_{NIST}}{2} \left(\frac{T}{1000} \right)^2 + \frac{D_{NIST}}{3} \left(\frac{T}{1000} \right)^3 - \frac{E_{NIST}}{2} \left(\frac{1000}{T} \right)^2 + G_{NIST} \quad (\text{C.16})$$

vergleichbar zur Enthalpie aus den acht beim NIST angegebenen Konstanten berechnet werden kann. Die Änderung der freien Enthalpie, die sich aufgrund einer chemischen Reaktion einstellt, ergibt sich durch stöchiometrische Addition der freien Enthalpien der Komponenten zu

$$\Delta G(p, T) = \underbrace{\sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') [H_i^0(p_0, T) - T S_i^0(p_0, T)]}_{\Delta_R G^0} - \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \Re T \ln \left(\frac{p_0}{p_i} \right). \quad (\text{C.17})$$

Der thermodynamische Beweis dieser Gleichung ist etwas aufwändiger und wird daher nicht angegeben; er kann in der Fachliteratur nachgelesen werden, wie beispielsweise bei Brdička [12] oder Frohn [37]. Im Gleichgewicht, das gemäß Gl. (C.4) durch $\Delta G(p, T) = 0$ gekennzeichnet ist, folgt daraus

$$\frac{\Delta_R G^0}{\Re T} - \ln \left(\frac{\prod_{i=1}^{z_s} \left(\frac{p_0}{p_i} \right)^{\nu_i''}}{\prod_{j=1}^{z_s} \left(\frac{p_0}{p_j} \right)^{\nu_j'}} \right)_{GG} = 0. \quad (\text{C.18})$$

Ersetzt man die Partialdrücke in Gl. (C.18) gemäß

$$p_i = c_i \Re T \quad (\text{C.19})$$

durch die Partialkonzentrationen, so ergibt sich mit

$$\left(\frac{\prod_{i=1}^{z_s} c_i^{\nu_i''}}{\prod_{j=1}^{z_s} c_j^{\nu_j'}} \right)_{GG} = \exp \left[-\frac{\Delta_R G^0}{\mathfrak{R} T} + \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \ln \left(\frac{p_0}{\mathfrak{R} T} \right) \right] \quad (\text{C.20})$$

nach wenigen Umformungen ein Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante aus Gl. (2.75). Es ist zu beachten, dass die Konstante unabhängig vom Gesamtdruck des Reaktionsraums ist, obwohl zur Berechnung die Standardwerte herangezogen werden. Durch Koeffizientenvergleich von Gl. (C.1) mit den Gln. (C.12), (C.16) und (C.20) erhält man für die Parameter $P_{K,1}$ bis $P_{K,8}$

$$P_{K,1} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \left(\frac{G_{NIST,i}}{\mathfrak{R}} - \frac{A_{NIST,i}}{\mathfrak{R}} \right) + \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \ln \left(\frac{101300 \text{ Pa}}{\mathfrak{R}} \right), \quad (\text{C.21})$$

$$P_{K,2} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{A_{NIST,i}}{\mathfrak{R}} - \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i'), \quad (\text{C.22})$$

$$P_{K,3} = -\sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{F_{NIST,i}}{\mathfrak{R}}, \quad (\text{C.23})$$

$$P_{K,4} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{E_{NIST,i}}{2 \mathfrak{R}}, \quad (\text{C.24})$$

$$P_{K,5} = 0, \quad (\text{C.25})$$

$$P_{K,6} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{B_{NIST,i}}{2 \mathfrak{R}}, \quad (\text{C.26})$$

$$P_{K,7} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{C_{NIST,i}}{6 \mathfrak{R}} \quad (\text{C.27})$$

sowie

$$P_{K,8} = \sum_{i=1}^{z_s} (\nu_i'' - \nu_i') \frac{D_{NIST,i}}{12 \mathfrak{R}}. \quad (\text{C.28})$$

In den folgenden Abschnitten werden die Reaktionskonstanten der Oberflächenmodelle, die in den Kapiteln C.3 und 4.3 ausführlich diskutiert wurden, ohne weitere Erläuterung in tabellarischer Form angegeben.

C.3 Reaktionskonstanten der detaillierten Katalysemodelle

Nr.	Reaktion	Parameter für SiO ₂
1	$O + Z_{SiO_2} \rightleftharpoons Z_{SiO_2}O$	$P_{Ster,Ad,O} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,O}^2 = 0, 2,$ $\frac{A_{Ad,O}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}, \frac{A_{Ad,O,max}}{\mathfrak{R}} = 2887 \text{ K},$ $P_{Ster,Des,O} = 1, \frac{D_{Des,O}}{\mathfrak{R}} = 28866 \text{ K},$ $\theta_{vib,Des,O} = 1714 \text{ K}$
2	$N + Z_{SiO_2} \rightleftharpoons Z_{SiO_2}N$	$P_{Ster,Ad,N} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,N}^2 = 0, 03,$ $\frac{A_{Ad,N}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}, \frac{A_{Ad,N,max}}{\mathfrak{R}} = 3007 \text{ K},$ $P_{Ster,Des,N} = 1, \frac{D_{Des,N}}{\mathfrak{R}} = 30068 \text{ K},$ $\theta_{vib,Des,N} = 1589 \text{ K}$
3	$O + Z_{SiO_2}O \rightleftharpoons O_2 + Z_{SiO_2}$	$P_{Ster,ER,OO} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,OO}^2 = 0, 002,$ $\frac{A_{ER,OO}}{\mathfrak{R}} = 2045 \text{ K}, \frac{A_{ER,OO,max}}{\mathfrak{R}} = 28866 \text{ K},$ $\sigma_{sym,OO} = 2$
4	$O + Z_{SiO_2}N \rightleftharpoons NO + Z_{SiO_2}$	$P_{Ster,ER,ON} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,ON}^2 = 0, 001125,$ $\frac{A_{ER,ON}}{\mathfrak{R}} = 1864 \text{ K}, \frac{A_{ER,ON,max}}{\mathfrak{R}} = 30068 \text{ K},$ $\sigma_{sym,ON} = 1$
5	$N + Z_{SiO_2}O \rightleftharpoons NO + Z_{SiO_2}$	$P_{Ster,ER,NO} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,NO}^2 = 0, 001125,$ $\frac{A_{ER,NO}}{\mathfrak{R}} = 1864 \text{ K}, \frac{A_{ER,NO,max}}{\mathfrak{R}} = 28866 \text{ K},$ $\sigma_{sym,NO} = 1$
6	$N + Z_{SiO_2}N \rightleftharpoons N_2 + Z_{SiO_2}$	$P_{Ster,ER,NN} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,NN}^2 = 0, 0005,$ $\frac{A_{ER,NN}}{\mathfrak{R}} = 1684 \text{ K}, \frac{A_{ER,NN,max}}{\mathfrak{R}} = 30068 \text{ K},$ $\sigma_{sym,NN} = 2$
7	$Z_{SiO_2}O_{Diff} + Z_{SiO_2}O \rightleftharpoons O_2 + 2Z_{SiO_2}$	$P_{LH,OO} = 1, \theta_{vib,Diff,O} = 0, 048 \text{ K},$ $D_{0,Diff,O} = 14433 \text{ K}, \sigma_{sym,OO} = 2$
8	$Z_{SiO_2}O_{Diff} + Z_{SiO_2}N \rightleftharpoons NO + 2Z_{SiO_2}$	$P_{LH,OO} = 1, \theta_{vib,Diff,O} = 0, 048 \text{ K},$ $D_{0,Diff,O} = 14433 \text{ K}, \sigma_{sym,ON} = 1$
9	$Z_{SiO_2}N_{Diff} + Z_{SiO_2}O \rightleftharpoons NO + 2Z_{SiO_2}$	$P_{LH,NO} = 1, \theta_{vib,Diff,N} = 0, 048 \text{ K},$ $D_{0,Diff,N} = 16237 \text{ K}, \sigma_{sym,NO} = 1$
10	$Z_{SiO_2}N_{Diff} + Z_{SiO_2}N \rightleftharpoons N_2 + 2Z_{SiO_2}$	$P_{LH,NN} = 1, \theta_{vib,Diff,N} = 0, 048 \text{ K},$ $D_{0,Diff,N} = 16237 \text{ K}, \sigma_{sym,NN} = 2$
11	$O_2 \rightleftharpoons O + O$	$P_{Ster,D,OO} = 1, \alpha_{ch,D,OO} = 0, 8,$ $\frac{A_{0,D,OO}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,OO}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$
12	$N_2 \rightleftharpoons N + N$	$P_{Ster,D,NN} = 1, \alpha_{ch,D,NN} = 0, 9,$ $\frac{A_{0,D,NN}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,NN}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$
13	$NO \rightleftharpoons N + O$	$P_{Ster,D,NO} = 1, \alpha_{ch,D,NO} = 0, 8,$ $\frac{A_{0,D,NO}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,NO}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$

Tabelle C.6: Reaktionskonstanten des detaillierten Katalysemodells für SiO₂

Nr.	Reaktion	Parameter für SiC
1	$O + Z_{SiC} \rightleftharpoons Z_{SiC}O$	$P_{Ster,Ad,O} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,O}^2 = 0,7,$ $\frac{A_{Ad,O}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}, \frac{A_{Ad,O,max}}{\mathfrak{R}} = 2766 \text{ K},$ $P_{Ster,Des,O} = 1, \frac{D_{Des,O}}{\mathfrak{R}} = 27663 \text{ K},$ $\theta_{vib,Des,O} = 1714 \text{ K}$
2	$N + Z_{SiC} \rightleftharpoons Z_{SiC}N$	$P_{Ster,Ad,N} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{Ad,N}^2 = 0,7,$ $\frac{A_{Ad,N}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}, \frac{A_{Ad,N,max}}{\mathfrak{R}} = 3969 \text{ K},$ $P_{Ster,Des,N} = 1, \frac{D_{Des,N}}{\mathfrak{R}} = 39690 \text{ K},$ $\theta_{vib,Des,N} = 1589 \text{ K}$
3	$O + Z_{SiC}O \rightleftharpoons O_2 + Z_{SiC}$	$P_{Ster,ER,OO} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,OO}^2 = 0,011,$ $\frac{A_{ER,OO}}{\mathfrak{R}} = 962 \text{ K}, \frac{A_{ER,OO,max}}{\mathfrak{R}} = 27663 \text{ K},$ $\sigma_{sym,OO} = 2$
4	$O + Z_{SiC}N \rightleftharpoons NO + Z_{SiC}$	$P_{Ster,ER,ON} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,ON}^2 = 0,02131,$ $\frac{A_{ER,ON}}{\mathfrak{R}} = 1263 \text{ K}, \frac{A_{ER,ON,max}}{\mathfrak{R}} = 39690 \text{ K},$ $\sigma_{sym,ON} = 1$
5	$N + Z_{SiC}O \rightleftharpoons NO + Z_{SiC}$	$P_{Ster,ER,NO} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,NO}^2 = 0,02131,$ $\frac{A_{ER,NO}}{\mathfrak{R}} = 1263 \text{ K}, \frac{A_{ER,NO,max}}{\mathfrak{R}} = 27663 \text{ K},$ $\sigma_{sym,NO} = 1$
6	$N + Z_{SiC}N \rightleftharpoons N_2 + Z_{SiC}$	$P_{Ster,ER,NN} \tilde{n}_0 \pi \sigma_{ER,NN}^2 = 0,035,$ $\frac{A_{ER,NN}}{\mathfrak{R}} = 1564 \text{ K}, \frac{A_{ER,NN,max}}{\mathfrak{R}} = 39690 \text{ K},$ $\sigma_{sym,NN} = 2$
7	$Z_{SiC}O_{Diff} + Z_{SiC}O \rightleftharpoons O_2 + 2Z_{SiC}$	$P_{LH,OO} = 1, \theta_{vib,Diff,O} = 0,48 \text{ K},$ $D_{0,Diff,O} = 16838 \text{ K}, \sigma_{sym,OO} = 2$
8	$Z_{SiC}O_{Diff} + Z_{SiC}N \rightleftharpoons NO + 2Z_{SiC}$	$P_{LH,OO} = 1, \theta_{vib,Diff,O} = 0,48 \text{ K},$ $D_{0,Diff,O} = 28866 \text{ K}, \sigma_{sym,ON} = 1$
9	$Z_{SiC}N_{Diff} + Z_{SiC}O \rightleftharpoons NO + 2Z_{SiC}$	$P_{LH,NO} = 1, \theta_{vib,Diff,N} = 0,48 \text{ K},$ $D_{0,Diff,N} = 16838 \text{ K}, \sigma_{sym,NO} = 1$
10	$Z_{SiC}N_{Diff} + Z_{SiC}N \rightleftharpoons N_2 + 2Z_{SiC}$	$P_{LH,NN} = 1, \theta_{vib,Diff,N} = 0,48 \text{ K},$ $D_{0,Diff,N} = 28866 \text{ K}, \sigma_{sym,NN} = 2$
11	$O_2 \rightleftharpoons O + O$	$P_{Ster,D,OO} = 1, \alpha_{ch,D,OO} = 0,8,$ $\frac{A_{0,D,OO}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,OO}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$
12	$N_2 \rightleftharpoons N + N$	$P_{Ster,D,NN} = 1, \alpha_{ch,D,NN} = 0,9,$ $\frac{A_{0,D,NN}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,NN}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$
13	$NO \rightleftharpoons N + O$	$P_{Ster,D,NO} = 1, \alpha_{ch,D,NO} = 0,8,$ $\frac{A_{0,D,NO}}{\mathfrak{R}} = \frac{A_{0,Rek,NO}}{\mathfrak{R}} = 0 \text{ K}$

Tabelle C.7: Reaktionskonstanten des detaillierten Katalysemodells für SiC

C.4 Konstanten der Redoxreaktionen auf SiC

Nr.	Reaktion	Parameter
14	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	$c_{Ar,f,14} = 0,25, s_{Ar,f,14} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,14}}{\mathfrak{R}} = 2456 \text{ K}$
15	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{C}$	$c_{Ar,f,15} = 0,34, s_{Ar,f,15} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,15}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$
16	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_{(g)}$	$c_{Ar,f,16} = 0,34, s_{Ar,f,16} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,16}}{\mathfrak{R}} = 1561 \text{ K}$
17	$Z_{\text{SiC}} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{SiN}_{(g)} + \text{C}$	$c_{Ar,f,17} = 0,35, s_{Ar,f,17} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,17}}{\mathfrak{R}} = 828 \text{ K}$
18	$Z_{\text{SiC}} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{Si} + \text{CN}_{(g)}$	$c_{Ar,f,18} = 0,35, s_{Ar,f,18} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,18}}{\mathfrak{R}} = 1488 \text{ K}$
19	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \leftarrow \text{SiO}_2$	$c_{Ar,b,25} = 1,11 \cdot 10^8 \frac{1}{\text{s}}, s_{Ar,b,25} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,25}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$
20	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \leftarrow \text{SiO}_2 + \text{O}_{(g)}$	$c_{Ar,b,26} = 1,71 \cdot 10^8 \frac{\text{m}^3}{\text{mol s}}, s_{Ar,b,26} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,26}}{\mathfrak{R}} = 2030 \text{ K}$
21	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + 2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)}$	$c_{Ar,f,21} = 0,3, s_{Ar,f,21} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,21}}{\mathfrak{R}} = 1561 \text{ K}$
22	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)}$	$c_{Ar,f,22} = 0,3, s_{Ar,f,22} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,22}}{\mathfrak{R}} = 1137 \text{ K}$
23	$\text{OZ}_{\text{SiC}} + \text{SiO}_{(g)} \rightarrow Z_{\text{SiC}} + \text{SiO}_2$	$c_{Ar,f,23} = 0,3, s_{Ar,f,23} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,23}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$
24	$Z_{\text{SiC}} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$	$c_{Ar,f,24} = 2,25 \cdot 10^{-9} \frac{\text{m}^3 \text{s}}{\text{mol}}, s_{Ar,f,24} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,24}}{\mathfrak{R}} = -14433 \text{ K}$
25	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_2$	$c_{Ar,f,25} = 0,303 \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2 \text{s}}, s_{Ar,f,25} = \frac{1}{2},$ $\frac{A_{0,Ar,25}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$
26	$\text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{O}_{(g)}$	$c_{Ar,f,26} = 46,68 \frac{\text{m}^6}{\text{mol}^2 \text{s}}, s_{Ar,f,26} = \frac{1}{2},$ $\frac{A_{0,Ar,26}}{\mathfrak{R}} = 2030 \text{ K}$
27	$Z_{\text{SiC}} + \text{O}_{2(g)} \leftarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$	$c_{Ar,b,14} = 0,04269, s_{Ar,b,14} = -\frac{1}{2},$ $\frac{A_{0,Ar,14}}{\mathfrak{R}} = 2456 \text{ K}$
28	$Z_{\text{SiO}_2} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$	$c_{Ar,f,28} = 3,32 \cdot 10^7 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}, s_{Ar,f,28} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,28}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$
29	$Z_{\text{SiO}_2} + \text{O}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_2$	$c_{Ar,f,29} = 0,2, s_{Ar,f,29} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,29}}{\mathfrak{R}} = 2030 \text{ K}$
30	$Z_{\text{SiO}_2} + \text{N}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{NO}$	$c_{Ar,f,30} = 0,05, s_{Ar,f,30} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,30}}{\mathfrak{R}} = 2263 \text{ K}$
31	$Z_{\text{SiO}_2} + \text{M}_{(g)} \rightarrow \text{SiO}_{(g)} + \text{O}_{(g)} + \text{M}_{(g)}$	$c_{Ar,f,31} = 0,2, s_{Ar,f,31} = 0,$ $\frac{A_{0,Ar,31}}{\mathfrak{R}} = 893 \text{ K}$

Tabelle C.8: Reaktionskonstanten der Redoxreaktionen auf SiC

C.5 Diffusion von Gasspezies durch SiO₂

In Tabelle C.9 sind die Konstanten zusammengestellt, die zur Berechnung der Diffusion der Gas-

Spezies	$D_{0,Diff} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$	$\frac{D_{Diff}}{\mathfrak{R}} \text{ (K)}$
N ₂	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
O ₂	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
NO	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
N	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
O	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
SiO	$2,0 \cdot 10^{-9}$	-22852
CO	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-4811
SiN	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433
CN	$1,5 \cdot 10^{-8}$	-14433

Tabelle C.9: Die zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten der Gasdiffusion durch SiO₂ verwendeten Parameter.

spezies durch die auf SiC gebildete SiO₂-Schicht verwendet werden. Eine ausreichende Zahl von Messungen ist lediglich für die Diffusion molekularen Sauerstoffs durch festes SiO₂ verfügbar. Der Berechnungsansatz sowie die Annahmen und Schlussfolgerungen, die zur Festlegung der Konstanten getroffen wurden, werden in Kapitel 4.3 erläutert.

Lebenslauf

Markus Fertig, geboren am 25.04.1968 in Mannheim

- 1974–1978 Alfred-Delp Grundschule in Mannheim
1978–1987 Elisabeth Gymnasium in Mannheim
1987 Abitur
1987–1988 Grundwehrdienst als Kraftfahrer und Panzerschlosser
1988–1995 Studium der Luft- und Raumfahrttechnik an der Universität Stuttgart
1990–1991 Praktikumssemester
Dornier Satellitensysteme
1993–1994 Studienarbeit
„Analyse von Transportkoeffizientenmodellen für Luft in einem Temperaturbereich von 250 - 30000 K“
am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart
1995 Diplomarbeit
„Optimierung der Raman-Lichtschnitt-Meßtechnik zur Bestimmung der Stoffverteilung in Überschallkanälen“
am Institut für Thermodynamik der Luft- und Raumfahrt der Universität Stuttgart
1995 Diplom-Ingenieur der Luft- und Raumfahrttechnik
seit 1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter
am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart
im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 259 *„Hochtemperaturprobleme rückkehrfähiger Raumtransportsysteme“*, Teilprojekt C3 *„Numerische Wiedereintritts-Aerothermodynamik“*
seit 2002 Gruppenleiter der Gruppe *Plamamodellierung und -Simulation*
der Abteilung Raumtransporttechnologie
am Institut für Raumfahrtsysteme der Universität Stuttgart
2003 Ausgezeichnet mit dem „Best Student Paper Award“ der AIAA im Fachbereich Thermophysik für die Veröffentlichung *„Modelling of Reactive Processes at SiC Surfaces in Rarefied Nonequilibrium Airflows“*