

в первом случае с повышенной концентрацией бора по отношению к составу $Ti : B = 1 : 2$, во втором — с пониженной.

Авторы выражают свою признательность Е. А. Некрасову за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
2. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФГВ, 1974, 10, 2, 201.
3. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
4. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт ОИХФ.— Черногоровка, 1978.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 79.
6. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Кирдяшкин А. И.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. 1.— Черногоровка, 1981.
7. Корчагин М. А., Александров В. В. ФГВ, 1981, 17, 1, 72.
8. Болдырев В. В., Александров В. В., Корчагин М. А. и др. Докл. АН СССР, 1981, 259, 5, 1127.
9. Максимов Ю. М., Знатдинов М. Х., Расколенко Л. Г. и др. ФГВ, 1979, 15, 3, 161.
10. Шкиро В. М., Дорсин В. Н., Боровинская И. П. ФГВ, 1980, 16, 4, 13.
11. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Расколенко Л. Г. и др. ФГВ, 1984, 20, 2, 74.
12. Боровинская И. П., Гальченко Ю. А., Питюлин А. Н. и др.— В кн.: Первый Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 2, ч. 1.— Черногоровка, 1984.
13. Смоляков В. К., Некрасов Е. А., Максимов Ю. М. ФГВ, 1982, 20, 6, 63.
14. Американская рентгеновская картотека ASTM.— Нью Йорк, Объединение комитета по стандартам, 1973.
15. Лепанова О. К., Расколенко Л. Г., Максимов Ю. М. и др. Изв. АН СССР. Неорганич. материалы, 1986, 22, 12, 1980.
16. Шмыков А. А. Справочник термиста.— М.: Машиностроение, 1956.
17. Угай Я. А., Соловьев Н. Е., Авербах Е. М. и др.— В кн.: Бор, получение, структура и свойства.— М.: Наука, 1974.
18. Евтушок Г. М., Жунковский Г. А., Стратинская Л. В. Физ. и хим. обработки материалов. 1982, 9, 37.
19. Корнилов И. И. Титан.— М.: Наука, 1975.
20. Самсонов Г. В., Вишницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник.— М.: Металлургия, 1976.
21. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Расколенко Л. Г. и др. Докл. АН СССР, 1986, 286, 4, 911.
22. Кучеренко Е. С., Салли И. В.— В кн.: Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем.— М.: Наука, 1974.

Поступила в редакцию 3/III 1986,
после доработки — 6/III 1987

ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

*В. Т. Гонтковская, И. С. Гордополова, Н. И. Озерковская
(Черногоровка)*

Кинетика и механизм окисления водорода даже в изотермических условиях, как это следует из [1], зависят от давления и температуры смеси, и реакция из сплошь разветвленной на полуострове цепного воспламенения превращается в процесс с вырожденным разветвлением цепей при высоких давлениях (рис. 1). В настоящей работе изучается влияние этого изменения механизма реакции на развитие неизотермического процесса и на зависимость временных характеристик и критических условий теплового взрыва от условий эксперимента.

Исследование проводится в диапазоне начальных температур $T_0 < 1200$ К, для которых лучше всего известны константы скорости стадий и получены экспериментальные результаты по окислению в неизотермических условиях [2].

Условия проведения расчетов. В основу исследования положен механизм реакции (см. таблицу), близкий к указанному в [3]. Приведенная схема не описывает первый предел цепного воспламенения, так как в

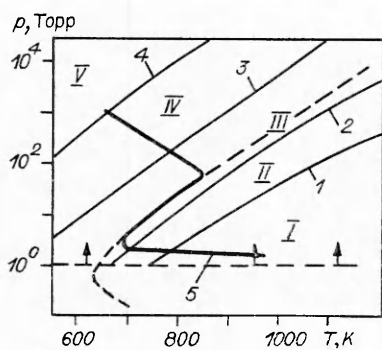


Рис. 1. Схема изменения механизма окисления водорода. Смесь $H_2^0 : O_2^0 : N_2^0 = 0,28 : 0,14 : 0,58$.

I — область низких давлений реакции (0, 1, ±2, 3, 4, 5); II — центр полуострова (0, 1, ±2, 3, 4, 6, 7, 8, 9); III — околопредельная область (0, ±1, ±2, 3—12, ±13, 14, 15); IV — область медленного протекания реакции (0, 1, 2, 3, 6, 11, 12, 13); V — область высоких давлений (0, 1, 6, 11, 12, —13, 14). Номера реакций даны по таблице.

— — — — — пределы цепного воспламенения. 1—4 — границы между областями с различным механизмом: 1 — p_{12} , 2 — p_{23} , 3 — p_{34} , 4 — p_{45} ; 5 — тепловой предел при $\alpha S/V = 0,003$.

нее включен лишь гомогенный обрыв цепей и не учитывается линейный обрыв на стенках. Но она хорошо представляет экспериментальные данные, в которых роль гетерогенных процессов невелика. Исключить гетерогенные процессы можно, например, обработав сосуд борной кислотой. Так, в работах [4, 5] показано, что при такой обработке стенки сосуда не влияют на процесс, и второй цепной предел не зависит от диаметра сосуда.

Исследование проводилось численно методами, описанными в [6—8]. Предполагалось, что градиенты температуры и концентрации в реакционном объеме отсутствуют. Процесс в этом случае описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{dn_j}{dt} = \rho \sum_{i=1}^N a_{ij} W_i,$$

$$c\rho \frac{dT}{dt} = \rho^2 \sum_{i=1}^N Q_i W_i - \alpha \frac{S}{V} (T - T_0), \quad \rho = p/R_* T,$$

$$n_j(0) = \bar{n}_j^0 \quad (j = 1, 2, \dots, 8), \quad T(0) = T_0.$$

Здесь $n_j = [a_j]/\rho$ — относительные концентрации OH, H, O, HO_2 , H_2O_2 , H_2 , O_2 , H_2O соответственно; $[a_j]$ — мольная концентрация j -го вещества;

Кинетическая схема окисления водорода

Номер реакции	Процесс	k_i^0 , см ³ /(моль·с)	$E_{i/4,2}$, кДж/моль	k_{-i}^0 , см ³ /(моль·с)	$E_{-i/4,2}$, кДж/моль
0	$H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2OH$	$2,52 \cdot 10^{12}$	39	$8,14 \cdot 10^{10}$	21,0
1	$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	$2,25 \cdot 10^{13}$	5,24	$9,90 \cdot 10^{13}$	20,3
2	$H + O_2 \rightleftharpoons OH + O$	$1,55 \cdot 10^{14}$	16,7	$1,16 \cdot 10^{13}$	0,705
3	$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	$2,46 \cdot 10^{13}$	9,84	$1,07 \cdot 10^{13}$	7,90
4	$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$3,60 \cdot 10^{15}$	0	$1,46 \cdot 10^{16}$	104
5	$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$8,65 \cdot 10^{12}$	1,49	$8,70 \cdot 10^{13}$	18,5
6	$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$3,60 \cdot 10^{15}$	0	$3,01 \cdot 10^{15}$	47,8
7	$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	$1,70 \cdot 10^{14}$	2,00	$2,76 \cdot 10^{13}$	40,8
8	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	10^{13}	0	$4,92 \cdot 10^{13}$	56,8
9	$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	10^{13}	0	$1,64 \cdot 10^{13}$	55,7
10	$HO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	$1,55 \cdot 10^{14}$	28,5	$1,13 \cdot 10^{14}$	2,30
11	$2HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	10^{13}	0	$1,30 \cdot 10^{14}$	40,0
12	$H_2O_2 + M \rightleftharpoons 2OH + M$	$7,40 \cdot 10^{17}$	47,0	$1,11 \cdot 10^{16}$	1,92
13	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	$1,17 \cdot 10^{14}$	11,8	$1,55 \cdot 10^{14}$	28,5
14	$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO$	$27,95 \cdot 10^{12}$	1,60	$1,16 \cdot 10^{14}$	79,5
15	$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	$4,17 \cdot 10^{14}$	9,00	$1,32 \cdot 10^{13}$	33,4
16	$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	$1,10 \cdot 10^{15}$	0	$2,67 \cdot 10^{16}$	118
17	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$4,70 \cdot 10^{16}$	0	$8,59 \cdot 10^{17}$	119
18	$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	10^{13}	0	$2,19 \cdot 10^{14}$	71,8

t — время; ρ — плотность; c — удельная теплоемкость; a_{ij} — стехиометрические коэффициенты; W_i , Q — скорость и тепловой эффект i -й стадии; T — температура; T_0 — температура окружающей среды; α — коэффициент теплоотдачи; S и V — поверхность и объем реакционного сосуда; p — давление; R_* , R — газовые постоянные.

Анализ результатов счета позволил найти зависимость давления от температуры на втором цепном пределе и на границах всех областей (см. рис. 1):

$$p_2 = 0,17F,$$

где $F = \left[\left(\frac{[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]} \right)^{1/2} + 2 \frac{[\text{N}_2]}{\rho} + 12 \right] \frac{k_2^0 R_*}{k_8^0 T_0} T^2 \exp(-E_2/RT)$; $T_0 = 773$ К; $p_{12} = 0,02FT_0/T$; $p_{23} = 0,14F$; $p_{34} = 0,23F$; $p_{45} = 7,2F$.

Особенности неизотермического окисления водорода на полуострове цепного воспламенения. На полуострове цепного воспламенения расположены: область низких давлений I , центр полуострова II и часть околопредельной области III_1 , особенности развития реакции в которой будут рассмотрены ниже.

Областью низких давлений назовем часть полуострова воспламенения выше первого предела, в которой промежуточными продуктами реакции являются атомарный водород и кислород и радикалы гидроксила. Концентрация радикалов HO_2 и H_2O_2 здесь настолько мала, что элементарные акты, в которых образуются или участвуют эти вещества, практически не идут. В центре полуострова включаются стадии с участием радикала HO_2 .

Учет тепловыделения не меняет механизм реакции на полуострове цепного воспламенения. Те стадии, которые были ведущими в изотермическом случае, остаются основными в неизотермическом, т. е. полученные минимальные механизмы хорошо описывают процесс на полуострове.

Для иллюстрации остановимся подробнее на окислении водорода в центре полуострова. В этой области в изотермических условиях механизм содержит следующие стадии: 0, 1, ± 2 , 3, 4, 6, 7, 8, 9. Накопление тепла увеличивает скорости реакций разветвления (2, 3), за счет чего повышаются максимумы концентраций активных центров в неизотермическом случае. В изотермической реакции в число ведущих из обратных стадий входил лишь элементарный акт (−2). Реакция (−1) становилась сравнимой с остальными ведущими стадиями в конце процесса и на ход реакции существенного влияния не оказывала. Скорость (5) была значительно меньше скоростей ведущих стадий во всем рассматриваемом интервале времени. В неизотермических условиях скорости стадий (−1, 5) соизмеримы со скоростью самого быстрого процесса (1) в конце реакции. При изучении теплового взрыва ими можно пренебречь, поскольку существенного влияния они оказать не успевают. Возможно, эти реакции будут играть важную роль при исследовании горения.

На рис. 2 дано развитие процесса во времени для различных значений $\alpha S/V$ во всех областях. Видно, что учет тепловыделения не меняет качественную картину протекания реакции на полуострове цепного воспламенения. При переходе от изотермических условий к адиабатическим время задержки воспламенения в области низких давлений и в центре полуострова не меняется, сокращается лишь время реакции и значительно увеличиваются концентрации активных центров. Даже для $\alpha S/V > (\alpha S/V)_{\text{кр}}$ величина $[\text{H}]$ возрастает на 6 порядков по сравнению с изотермическим случаем (на рис. 2 в областях I , II штриховая кривая 1 соответствует $[\text{H}] \cdot 10^6$).

Здесь нет двухстадийного воспламенения, при котором первичная цепная вспышка переходит в тепловую после некоторого индукционного периода, как это наблюдалось при фторировании водорода и при рассмотрении обобщенной кинетической модели [9]. Процесс ведет цепная реакция. Тепловой взрыв сопровождается цепную вспышку.

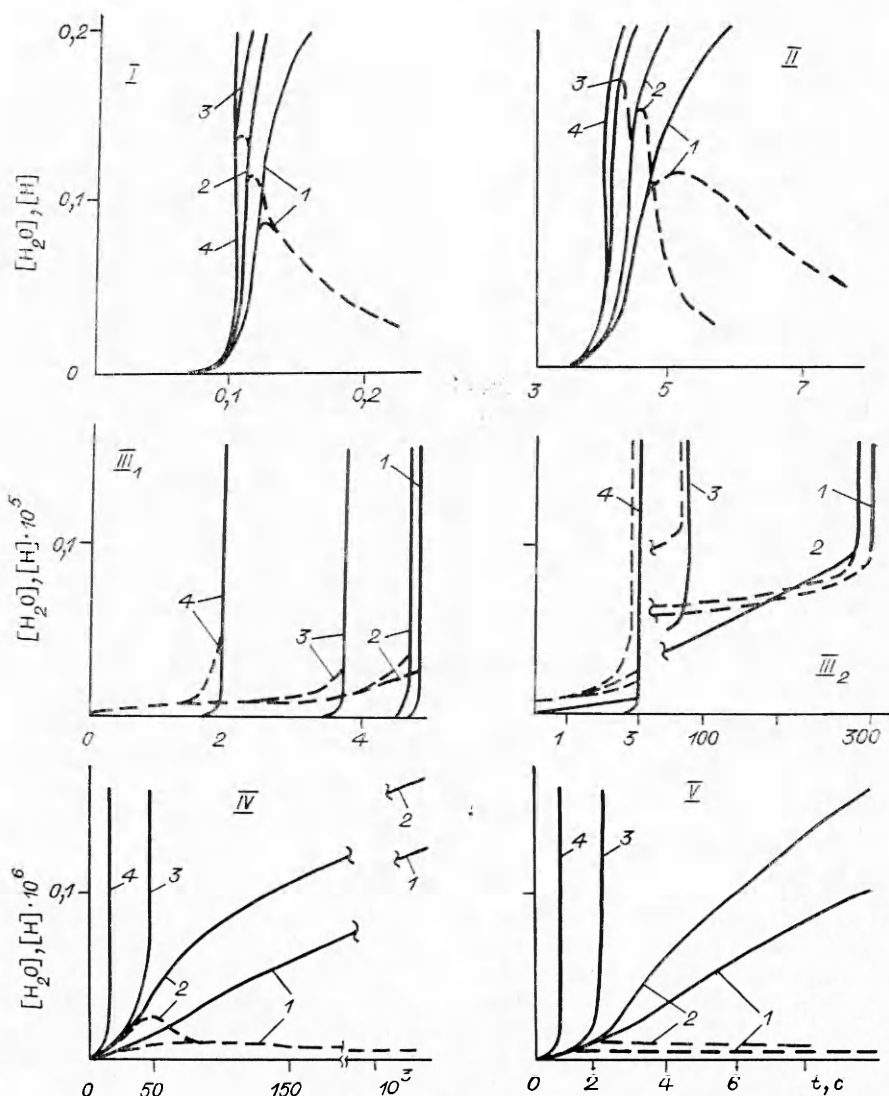


Рис. 2. Зависимость от времени относительных концентраций H_2O (сплошные кривые) и H (штриховые) в различных областях при $\text{H}_2^0 : \text{O}_2^0 : \text{N}_2^0 = 0,28 : 0,14 : 0,58$, $T_0 = 773 \text{ K}$ и разных значениях $\alpha S/V$:
 1 - ∞ , 2 - $\alpha S/V > (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, 3 - $\alpha S/V < (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, 4 - 0, p , торр: I - 10, II - 30, III₁ - 94,5, III₂ - 100, IV - 500, V - 10^4 .

В литературе утвердилось определение, согласно которому под периодом индукции неизотермической реакции понимается время достижения предвзрывного разогрева (см., например, [10—12]). Это определение неточно, так как предвзрывного разогрева как такового не существует. Поэтому более правильно характеризовать период индукции временем достижения максимума скорости неизотермической реакции [13]. Оказалось, что это время зависит от диаметра сосуда так же, как время достижения максимума скорости реакции. Всюду в дальнейшем под периодом индукции будем понимать время достижения максимального разогрева.

Зависимость разогрева от $V/\alpha S$ на полуострове довольно плавная (рис. 3). Здесь нет резкого перехода от малых разогревов к большим, и критическим считалось то значение $V/\alpha S$, при котором кривая $\Delta T(V/\alpha S)$ имеет перегиб. Начиная именно с этого значения $V/\alpha S$, максимальный разогрев достигается практически при полном выгорании исходных веществ.

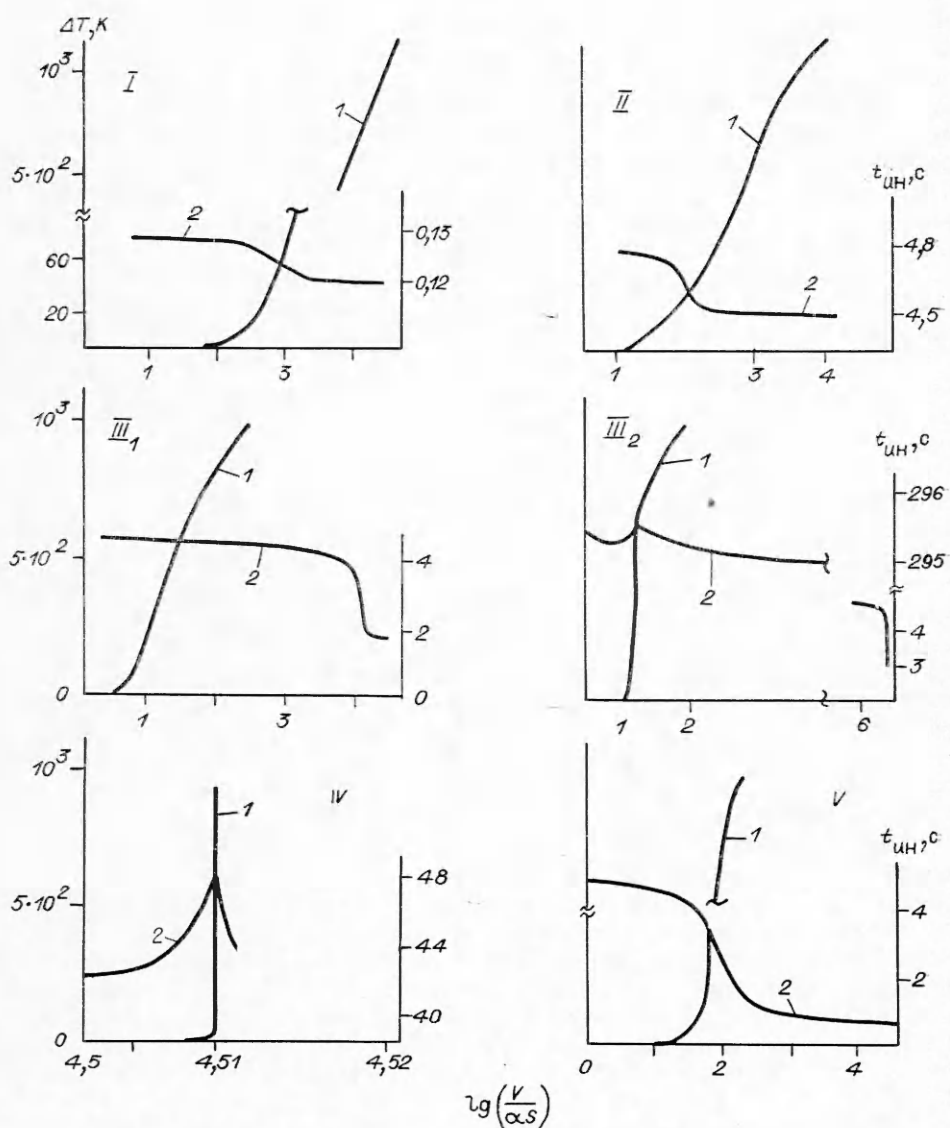


Рис. 3. Зависимость от $V/\alpha S$ максимума разогрева (1) и времени его достижения (2) в различных областях при $H_2^0 : O_2^0 : N_2^0 = 0,28 : 0,14 : 0,58$; $T_0 = 773$ К и p (торр): I — 10, II — 30, III₁ — 94,5, III₂ — 100, IV — 500, V — 10⁴.

Для разветвленных цепных реакций, в которых цепная и тепловая вспышки разделены во времени, зависимость периода индукции от диаметра сосуда так же, как в случае простых реакций, имеет максимум при диаметре, равном критическому [14]. Эта зависимость при окислении водорода на полуострове цепного воспламенения носит монотонный характер. Объясняется это тем, что определяющим при окислении водорода является цепной процесс, который в рассматриваемых условиях не зависит от диаметра сосуда.

Тепловое самовоспламенение в околопредельной области. В области III существенны не только стадии, ведущие реакцию в областях I, II, но и те, которые определяют ее при высоких давлениях, и еще ряд реакций с участием радикалов HO_2 , H_2O_2 (10—13). В связи с этим появляется ряд особенностей, а механизм содержит наибольшее число стадий. Второй цепной предел делит область III на части III₁ и III₂. Хотя механизм реакции в околопредельной области под и над пределом одинаков, характер развития процесса во времени различен. Под пределом (область III₁), как и всюду на полуострове цепного воспламе-

ния, за задержкой воспламенения следует цепной взрыв. Причем задержка воспламенения в околопредельной области больше, чем для более низких давлений, а цепной взрыв выражен более четко. Это объясняется двойственной ролью перекиси водорода. В начале процесса она играет ингибирующую роль, так как в реакциях 13, 14, 15 активные радикалы Н и ОН заменяются на менее активные. После прохождения через максимум перекись очень быстро разлагается и оказывает ускоряющее действие в результате диссоциации молекулы H_2O_2 на два радикала ОН (реакция 12).

Если в изотермических условиях реакция самоускорялась дважды [1], то и в условиях неизотермического воспламенения наблюдается та же картина (см. рис. 2). Значит, и здесь ведущей по-прежнему остается цепная реакция. Но тепловыделение сокращает не только время реакции, но и задержку воспламенения. Кривая зависимости $t_{\text{ин}}(V/\alpha S)$ не имеет максимума. Но если в центре полуострова процесс начинал ускоряться при подходе к $(\alpha S/V)_{\text{кр}}$, то здесь в околопредельной области время реакции долго не меняется и лишь при $\alpha S/V \ll (\alpha S/V)_{\text{кр}}$ резко сокращается, становясь равным адиабатическому. Зависимость $\Delta T(V/\alpha S)$ (см. рис. 3) показывает на существование ярко выраженных критических условий теплового взрыва.

Вне полуострова воспламенения так же, как и в изотермическом случае, наблюдается вспышка на высоких глубинах превращения, связанная вырожденному разветвлению цепей. Критические условия теплового взрыва определяются четко. На кривой зависимости $t_{\text{ин}}(V/\alpha S)$ имеется незначительный максимум при $\alpha S/V = (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, но он скорее символический, так как его величина, например, при $T_0 = 773 \text{ K}$ и $p = 100$ торр равна 0,5 с, что составляет 0,1% от времени реакции. При $\alpha S/V < (\alpha S/V)_{\text{кр}}$ время реакции резко уменьшается, становясь равным адиабатическому.

Особенности неизотермического окисления водорода вне полуострова цепного воспламенения. Над околопредельной областью расположена область медленного протекания реакции (см. рис. 1, IV). Пока $\alpha S/V > (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, идет медленная реакция, разогревы невелики. Когда $\alpha S/V < (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, происходит тепловой взрыв. Тепловыделение инициирует разветвленную цепную реакцию, поэтому воспламенение сопровождается цепной вспышкой. Критические условия теплового взрыва могут быть определены по зависимости разогревов от $V/\alpha S$, так как при переходе через $(\alpha S/V)_{\text{кр}}$ кривая $\Delta T(V/\alpha S)$ резко уходит вверх. На кривой $t_{\text{ин}}(V/\alpha S)$ имеется максимум при $\alpha S/V = (\alpha S/V)_{\text{кр}}$ (см. рис. 3, IV).

В области высоких давлений в изотермических условиях идет реакция с вырожденным разветвлением цепей [15]. Разветвления по стадиям 2, 3 происходят настолько редко, что никакого влияния на процесс не оказывают. Пока $\alpha S/V > (\alpha S/V)_{\text{кр}}$ по-прежнему идет цепная реакция с вырожденным разветвлением цепей. Тепловыделение незначительно ускоряет процесс. Разогрев невелик. Максимум концентрации перекиси водорода так же, как в изотермическом случае, достигается в начале процесса. Скорость реакции наибольшая в момент достижения максимума концентрации перекиси. При $\alpha S/V < (\alpha S/V)_{\text{кр}}$, т. е. над тепловым пределом, включаются стадии разветвления 2, 3, качественная картина протекания реакции изменяется. Максимум H_2O_2 достигается в конце процесса, после чего перекись мгновенно разлагается. Взрывным образом возрастают концентрации активных центров (штриховые кривые 3, 4 в областях IV, V на рис. 2 сливаются со сплошными) и продукт реакции. Разогревы при переходе через критику резко возрастают (см. рис. 3), зависимость периода индукции от $\alpha S/V$ монотонна.

При оценке критических условий теплового взрыва можно воспользоваться минимальным механизмом, не содержащим стадий 2, 3. Ошибка в определении $(\alpha S/V)_{\text{кр}}$ не превышает 15%.

Полуостров теплового воспламенения. Рассмотрев особенности неизотермического воспламенения водорода во всех областях, изучим за-

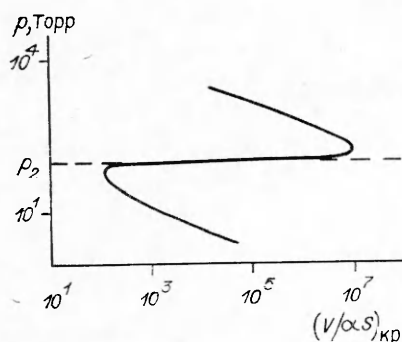


Рис. 4. Полуостров теплового воспламенения.

--- второй цепной предел ($T_0 = 773$ К; $N_2^0 : O_2^0 :$
 $: N_2^0 = 0,28 : 0,14 : 0,58$).

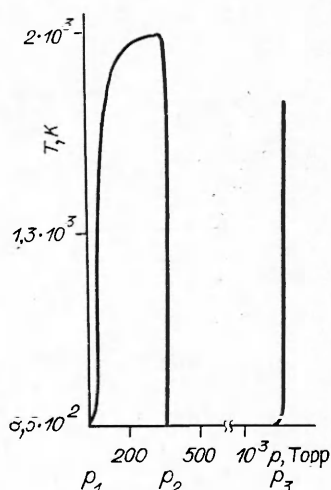


Рис. 5. Зависимость разогрева от давления ($T_0 = 850$ К, $\alpha S/V = 0,003$, $N_2^0 : O_2^0 : N_2^0 =$
 $= 0,28 : 0,14 : 0,58$).

зависимость критических условий теплового взрыва от температуры и давления смеси.

На рис. 4 дана связь между $(V/\alpha S)_{кр}$ и p при постоянной начальной температуре. Наилучшие условия для теплового взрыва на полуострове цепного воспламенения — вблизи второго предела. Здесь самые маленькие критические диаметры, поскольку велик вклад экзотермических реакций обрыва. По мере удаления от предела в сторону низких давлений критические диаметры растут, так как в центре полуострова и в области низких давлений велика роль эндотермических реакций разветвления.

При переходе через второй предел в сторону высоких давлений условия для теплового взрыва резко ухудшаются. Критический диаметр сосуда увеличивается на несколько порядков. При дальнейшем увеличении p значения $(V/\alpha S)_{кр}$ уменьшаются.

На полуострове цепного воспламенения существует полуостров теплового воспламенения, за пределами которого идет цепная реакция с незначительными разогревами. Внутри его цепная реакция сопровождается тепловым взрывом. Тепловой предел с изменением T_0 смеси сдвигается. Естественно, при более высоких начальных температурах тепловой взрыв происходит в сосудах с меньшим диаметром. На рис. 1 изображен тепловой предел на плоскости $p-T$ при фиксированном $\alpha S/V$ [16]. На полуострове цепного воспламенения (ниже штриховой кривой) всюду происходит цепное воспламенение, но внутри области, ограниченной тепловым пределом (сплошная кривая), цепное воспламенение сопровождается тепловым взрывом. Увеличение диаметра сосуда, т. е. величины $\alpha S/V$, в 600 раз сдвигает мыс полуострова цепно-теплового воспламенения, а вместе с ним и весь предел на 120—150 К.

Из рис. 1, 4 видно, что для некоторых T_0 и некоторого множества диаметров существуют три предельных давления. На рис. 5 дана зависимость разогрева от давления. Видно существование трех тепловых пределов. Особенно четко определяется второй, который совпадает со вторым цепным пределом.

Таким образом, тепловой предел, который обычно называют третьим пределом, имеет сложную конфигурацию. Он сам состоит из трех тепловых пределов: первого или нижнего, который отсекает от полуострова цепного воспламенения полуостров цепно-теплового воспламенения; второго, совпадающего с некоторой частью второго цепного предела; третьего или верхнего (тепловой предел вне полуострова цепного воспламенения).

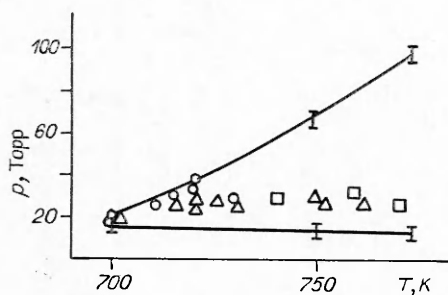


Рис. 6. Пределы теплового воспламенения.

Линии — расчет, точки — эксперимент ($H_2^0 : O_2^0 = 0,67 : 0,33$, $d = 5,5$ см, $\alpha S/V = 0,003$).

Сопоставление расчетов с экспериментальными данными. Постановка эксперимента по изучению теплового взрыва на полуострове цепного воспламенения вызывает серьезные методические затруднения. В [17] разработана методика экспериментального изучения неизотермических цепных процессов в статических условиях. Ее применение к реакции окисления водорода позволило подтвердить результаты теоретического исследования. Так, опытным путем обнаружено, что кроме полуострова цепного воспламенения существует полуостров теплового воспламенения.

На рис. 6 изображены тепловые пределы, полученные экспериментально В. В. Азатяном с сотрудниками [2] в разных сериях опытов (каждой серии соответствует свой значок) и рассчитанные численным интегрированием системы (1). Из рис. 6 видно, что между расчетными и экспериментальными данными наблюдается не только качественное, но и количественное согласие. Это свидетельствует о правильности математической модели и хорошем подборе констант.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Воспламенение при окислении водорода на полуострове всегда имеет цепную природу. Тепловой взрыв сопровождается цепной вспышкой и происходит одновременно с ней.

2. В системах со сплошь разветвленными цепями, где реакцию всегда ведет цепной процесс, период индукции теплового воспламенения — монотонная функция диаметра сосуда.

3. Следствием существования цепного предела воспламенения является наличие полуострова теплового воспламенения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И. и др. Кинетика и катализ, 1981, 22, 5, 1124.
2. Азатян В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. и др. Первый Всесоюз. симп. по макрокинетической кинетике и химической газодинамике. Тез. докл. Т. II, ч. 1.— Черноголовка, 1984.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974.
4. Болдуин Р. Р., Уокер Р. В.— В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции.— М.: Наука, 1966.
5. Eggerton A., Warren D. R. Proc. Roy. Soc., 1951, A204, 465.
6. Ловачев Л. А., Гонтковская В. Т., Озерковская Н. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, 9, 1920.
7. Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Кинетика химических реакций.— Черноголовка, 1977.
8. Гонтковская В. Т. Исследование свойств решений кинетических уравнений, описывающих неизотермические цепные процессы. Препринт ОИХФ АН СССР.— Черноголовка, 1985.
9. Гонтковская В. Т., Овчинникова А. А., Перегудов А. П. Кинетика и катализ, 1978, 19, 4, 840.
10. Семенов Н. Н. УФН, 1940, 23, 3, 251.
11. Тодес О. М. ЖФХ, 1939, 13, 7, 868.
12. Kinbara T., Akita K. Comb. Flame, 1960, 4, 173.
13. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. и др. ПМТФ, 1964, 3, 118.
14. Азатян В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г. ФГВ, 1973, 9, 2, 163.

15. Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Озерковская Н. И. и др. Докл. АН СССР, 1979, 245, 3, 631.
16. Гонтковская В. Т., Озерковская Н. И., Перегудов А. Н.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение газов и натуральных топлив.— Черноголовка, 1980.
17. Азатян В. В., Шавард А. А. Кинетика и катализ, 1981, 18, 1, 101.

*Поступила в редакцию 25/II 1986,
после доработки — 24/XI 1986*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЯ ИСТЕЧЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ N₂O-ГДЛ

*А. Б. Британ, Ю. И. Гринь, В. В. Голуб, И. А. Ораевский,
В. Г. Тестов, А. Н. Хмелевский*

(Москва)

Решение вопросов организации процесса расширения в соплах N₂O-ГДЛ в значительной степени связано с прогрессом в изучении характеристик газодинамических CO₂-лазеров [1]. Рабочие молекулы обоих лазеров во многом сходны, однако существенно препятствует повышению характеристик N₂O-ГДЛ термическое разложение закиси азота, которое начинается при сравнительно низких по сравнению с CO₂ температурах (~1600 К). Это не позволяет увеличить запасаемую колебательную энергию путем нагрева рабочего тела до более высоких температур. В результате оптимизация рабочих условий N₂O-ГДЛ для фиксированной геометрии сопла приводит к параметрам торможения: $p_0 = 60$ атм, $T_0 = 1100$ К [2].

В подобной ситуации резервы повышения характеристик лазера следует искать в оптимальном контуре соплового устройства. Геометрия сопла (его контур и высота критического сечения h) определяет продолжительность пребывания в сопле элементарного объема рабочего тела, в то время как параметры торможения — характерное время релаксации колебательной энергии. Отношение этих времен есть мера эффективности работы сопла как одного из основных элементов газового тракта ГДЛ.

Зависимость характеристик N₂O-ГДЛ от состава смеси подробно описана в [3], в [4] рассматривались закономерности поведения усиления в нестационарной струе лазерной смеси, истекающей из сверхзвукового сопла ударной трубы. В данной работе исследовался набор сопел с разным углом раствора и профилем сверхзвуковой части. Наряду с оптической визуализацией течения прибором Теплера и скоростной фотосъемкой процесса измерялся коэффициент усиления лазерного излучения, зондирующего поток на различных расстояниях от среза сопел [3]. Измерения проводились в пространственной струе и в прямоугольном канале, продолжающем сопло. Полученные результаты позволяют судить об инверсных характеристиках течения и могут использоваться для численной оптимизации и прогнозирования характеристик N₂O-ГДЛ.

1. Эксперименты проводились в ударной трубе с соплом, установленным в торцевой стенке камеры низкого давления. Использование демпферного бака значительного объема позволяло варьировать в широких пределах величину противодавления p_∞ , которое наряду с давлением в истекающем потоке на срезе сопла p_c определяло режим истечения. Объемы сопла и демпферного бака отделялись от камеры низкого давления тонкой алюминиевой мембраной, которая устанавливалась в критическом сечении сопла и разрушалась при отражении ударной волны от торца трубы [3]. Характеристики использованных сопел приведены в таблице, из которой видно, что наряду с клиновидными соплами с уг-