

**ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕКОМБИНАЦИИ КИСЛОРОДА  
В УДАРНЫХ ВОЛНАХ**

*P. И. Солоухин*

(Новосибирск)

**ВВЕДЕНИЕ**

Количественные экспериментальные данные о скорости рекомбинации атомарного кислорода очень важны как при анализе процессов горения, так и в высокотемпературной газодинамике. Из результатов опытов по определению скорости диссоциации, проведенных на ударных трубах, можно получить также и данные о скорости рекомбинации, если в качестве константы скорости рекомбинации принять отношение константы скорости диссоциации к константе равновесия. Такие оценки можно провести в широком интервале температур, однако сам метод измерения нуждается в независимой проверке из-за некоторой неопределенности в кинетике диссоциации. Известно, например, что эффективная энергия активации брутто-процесса обычно ниже энергии диссоциации примерно на 5—10%. Необходимость прямых измерений вызывается, в частности, большими расхождениями (до двух-трех порядков) в данных, полученных различными авторами из измерений скорости диссоциации (см., например, сравнение результатов в [1, 2], имеется также попытка проведения непосредственных измерений, описанная в [3]).

В данной работе проведены непосредственные измерения скорости рекомбинации чистого кислорода, термически диссоциированного в ударной трубе при температурах выше 3000° К. Предлагаемые методы измерения могут быть также рекомендованы и для исследования релаксационных процессов в других быстро охлаждаемых реагирующих системах в условиях течений в ударных трубах.

Типичным примером тесной взаимосвязи эффекта рекомбинационной релаксации со структурой сверхзвукового потока может служить случай квазистационарного обтекания углового уступа диссоциированным газом [1, 4, 5]. В соответствии с результатами оценочных расчетов [1, 4] релаксационный рекомбинационный процесс в кислороде может быть легко реализован в резко расширяющихся потоках диссоциированного газа в условиях течения в ударных трубах. Однако до сих пор не было проведено систематических измерений размеров релаксационных зон, и лишь в работе [5] было замечено, что скорость звука, измеренная по наклону линии Маха для волны разрежения, соответствует «замороженному» состоянию. В описываемых ниже опытах путем интерферометрических наблюдений изучается реальное распределение плотности в окрестности угловой точки при обтекании угла диссоциированным воздухом и кислородом. Показано, что измеренные размеры неравновесных

зии вполне соответствуют оценкам на основе количественных данных о скоростях рекомбинации, полученных из независимых измерений методом частичного отражения ударной волны.

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

**Ударные трубы и аппаратура.** В опытах использовалась ударная труба прямоугольного сечения  $3,5 \times 1,5$  см длиной 2 м с секцией для наблюдения и оптических измерений (рис. 1). Частичное отражение

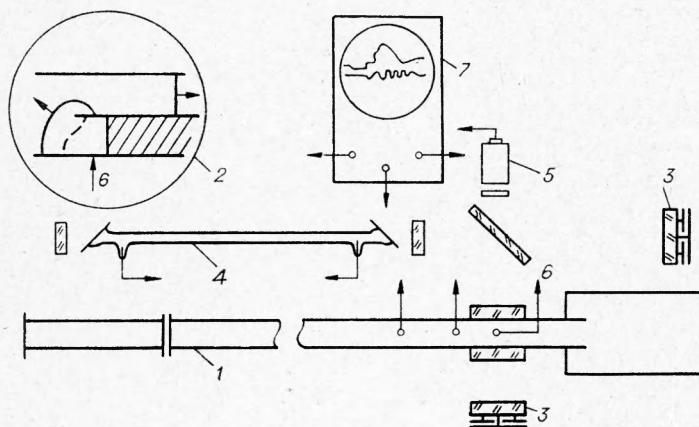


Рис. 1. Аппаратура для измерения скорости рекомбинации в ударной трубе с частичным отражением проходящей ударной волны:

1 — ударная труба; 2 — схема отражения ударной волны в «ловушке»; 3 — зеркала интерферометра; 4 — гелий — неоновый лазер с питанием постоянным током; 5 — фотоумножитель; 6 — пьезодатчик; 7 — двухлучевой осциллограф.

проходящей ударной волны обеспечивается специальной вставкой с острым краем, размеры которой  $1 \times 1,2$  см. Изменение давления в центральной части «ловушки» регистрируется заделанным в стенку трубы пьезодатчиком из титаната бария, обеспечивающим пространственное разрешение в 1 мм.

Одновременно производится регистрация изменения плотности. Для этой цели используется оптический интерферометр типа Майкельсона, работающий в хронографическом режиме [6] с гелий-неоновым лазером в качестве источника света. Смещение интерференционных полос регистрируется фотоумножителем в виде меняющегося светового потока установки, проходящего через отверстие  $2 \text{ mm}^2$ , ограничивающее область интерференционной картины вблизи датчика давления. Типичные записи изменения давления и плотности процесса показаны на осциллограмме рис. 2. Регистрацию изменения плотности в течение процесса можно также производить путем фотографирования интерференционной картины методом развертки через узкую щель, параллельную фронту ударной волны. Такая развертка, полученная одновременно как для области торможения, так и для «свободного» потока за проходящей волной, показана на рис. 3. Однако способ записи изменения плотности фотоумножителем обеспечивает более четкую регистрацию благодаря высокому контрасту полос при лазерном освещении, поэтому основная серия измерений проводилась этим методом (см. рис. 2). Небольшие отклонения в

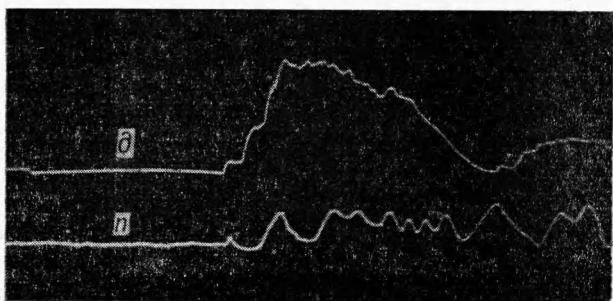


Рис. 2. Осциллограммы изменения давления (верхний луч) и плотности (нижний луч). Ударная волна в кислороде, начальное давление 0,12 атм, число Маха 6,5; температура газа 3350°К. Длительность развертки 200 мксек.

величине эффективного показателя преломления газа, вызванные его частичной диссоциацией, учитывались в соответствии с данными измерений в ударных трубах, приведенными в [7].

Ударная труба квадратного сечения  $5 \times 5$  см длиной 3,5 м была использована совместно с камерой СФР для скоростной съемки поля плотности. Эта установка обеспечивала наблюдение структуры потока при обтекании угла диссоциированным газом. Камера СФР, работающая в режиме кадровой съемки с частотой  $(2 \div 5) \cdot 10^5$  сек<sup>-1</sup>, была синхронизована с секцией высокого давления взрывного типа. В качестве «толкающего» газа применялись продукты взрыва стехиометрической водородно-кислородной смеси при начальном давлении 2—3 атм, что позволило получать ударные волны с числами Маха от 8 до 13 при начальных давлениях исследуемого газа от 5 до 20 мм рт. ст. Применялись алюминиевые диафрагмы толщиной 0,8—1 мм с крестообразной насечкой. Скорость ударных волн измерялась тремя пьезодатчиками давления с разрешающей способностью каждого из них 1 мм. Сигнал последнего из датчиков можно видеть на осциллограмме рис. 2.

Применение взрывного метода получения «толкающего» газа требует контроля за однородностью состояния исследуемого потока в проходящей ударной волне. Такой контроль особенно необходим при работе при начальных давлениях менее 10 мм рт. ст. Для оценки степени однородности течения был выбран метод определения положения стационарного скачка уплотнения при обтекании торца цилиндра [8]. Серия

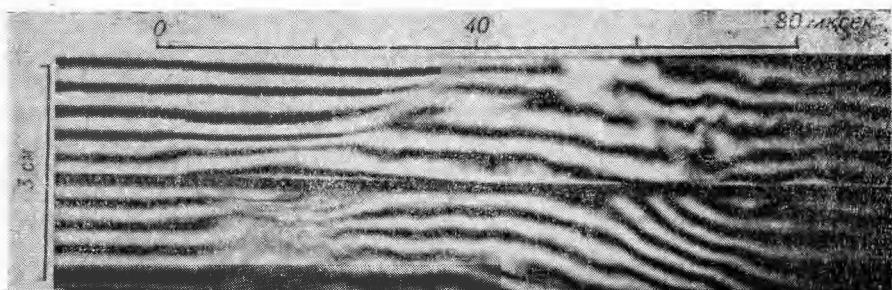
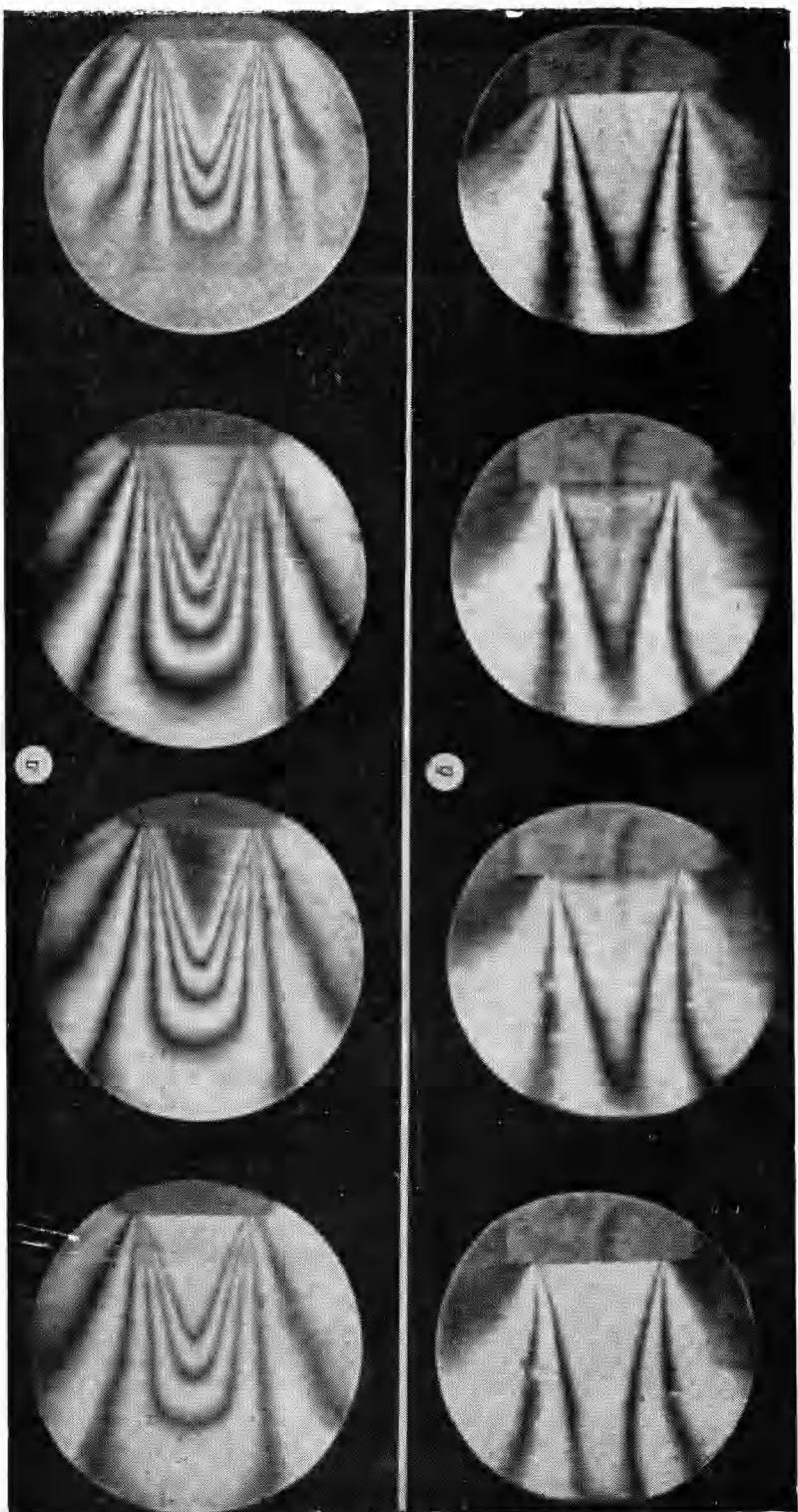


Рис. 3. Разворотка смещения интерференционных полос при съемке через вертикальную щель: верхняя половина снимка — поле плотности за проходящей волной, нижняя — изменение плотности в «ловушке».



Рис. 4. Серия кадров процесса обтекания торца цилиндра потоком частиц диссоциированного воздуха: число Маха ударной волны  $M_1 = 12$ , начальное давление 3 мм рт. ст., частота съемки  $2,5 \cdot 10^6$  с/сек<sup>-1</sup>.



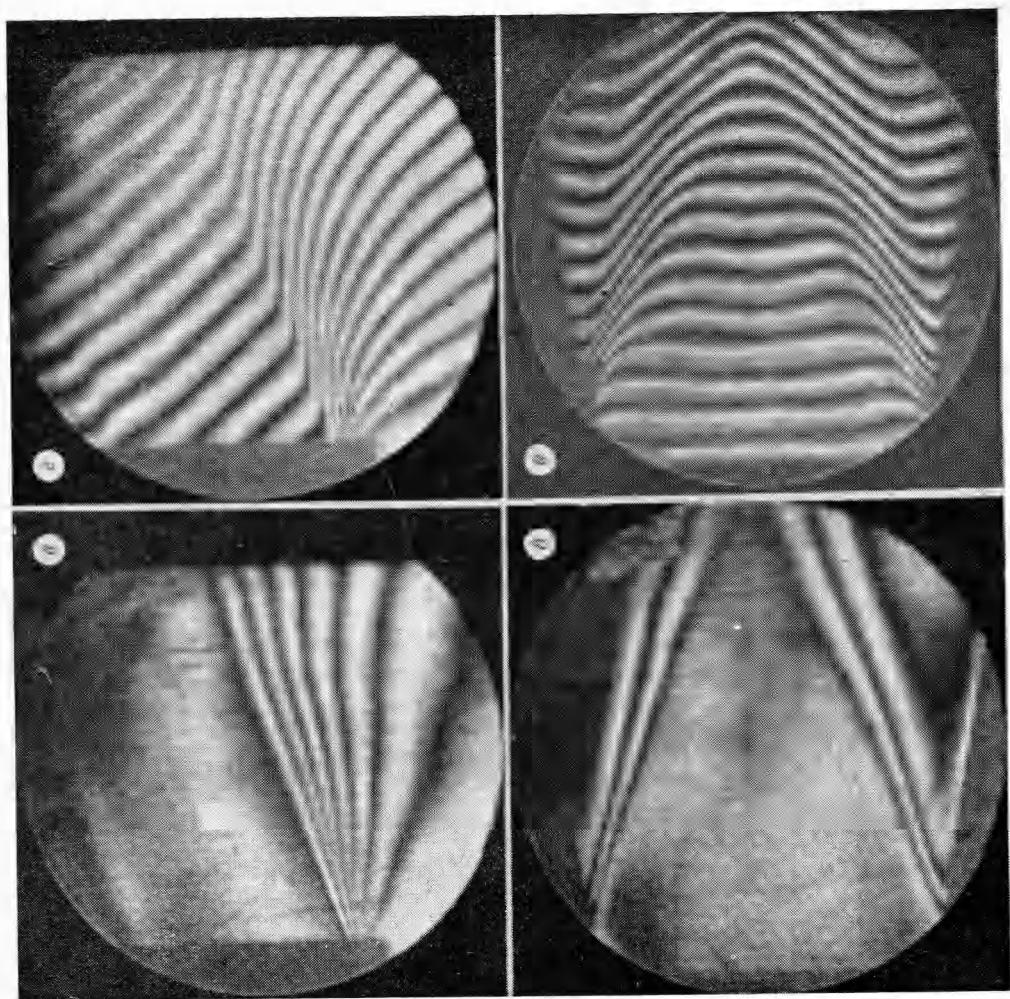


Рис. 11. Типичные интерферограммы поля плотности в расширяющихся потоках диссоциированного кислорода:

*a* —  $p_1=10$  мм рт. ст.,  $M_1=10,7$ , частота съемки  $2,5 \cdot 10^5$  сек $^{-1}$ ; *b* —  $p_1=3$  мм рт. ст.,  $M_1=13,6$ ; *c* —  $p_1=14$  мм рт. ст.,  $M_1=11$ ; *d* —  $p_1=14$  мм рт. ст.,  $M_1=10,8$ ; *e* —  $p_1=14$  мм рт. ст., угол уступа  $10^\circ$ ,  $M_1=13,1$ ; *f* —  $p_1=14$  мм рт. ст.,  $M_1=13$ .

начальных кадров процесса обтекания цилиндра диаметром 2 см частично диссоциированным воздухом показана на рис. 4. Кадровые снимки позволяют измерить расстояние до отошедшей волны в различные моменты времени, а по положению скачка можно определить изменение числа Маха потока — параметра, чувствительного к отклонениям скорости и температуры газа. Одновременно с оценками степени отклонения течения от одномерности и стационарности описанные контрольные эксперименты позволяют также оценить и верхнюю границу времени установления диссоциационного равновесия за фронтом проходящей ударной волны. На рис. 5 приведены типичные данные об изменении во времени расстояния до отошедшей волны для двух близких опытов, снимки одного из которых приведены на рис. 4. Отчетливо измеряется также и продолжительность потока горячего газа. Следует отметить, что интерферограммы процесса позволяют независимо оценить также и степень изменения плотности в потоке за проходящей ударной волной. При начальных давлениях 5—15 мм рт. ст. эти изменения составляют около 6% по сечению и до 10% по длине рабочего потока горячего газа (плотность растет от фронта к контактной поверхности).

**Измерение скорости рекомбинации.** В опытах по определению скорости рекомбинации непосредственного измерения температуры газа не производилось. Полученные значения характерного времени реакции относились к температурам, вычисленным из газодинамических соотношений для отраженной ударной волны в предположении о полном термодинамическом равновесии. Степень точности в оценке температуры таким способом обычно лимитируется эффектами взаимодействия ударной волны с пограничным слоем, и эти отклонения можно независимо оценить, измеряя давление и плотность газа. Результаты сравнения расчетных и измеренных значений давления и плотности в отраженной волне приведены на рис. 6. Несмотря на то, что измеренные в опытах давление и плотность примерно на 15—20% превышают расчетные значения, отклонения температуры составляют в этом случае не более  $\pm 150^\circ \text{K}$ . Результаты измерений давления и плотности указывают также на установление диссоциационного равновесия в пределах 5—10 мксек при давлении 4—9 atm после отражения волны, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными о кинетике диссоциации кислорода.

Определение времени релаксации из осциллограмм изменения давления и плотности производилось путем сопоставления изменения во времени этих параметров в виде текущего значения «эффективного» показателя адиабаты:  $\gamma_{\text{эфф}}(t) = \frac{d \ln p}{d \ln \rho}$ . Способ обработки данных иллюстрируют графики на рис. 7. Задержка тепловыделения при рекомбинации вызывает довольно резкое падение  $\gamma_{\text{эфф}}$ , которое легко регистрируется. В соответствии с простейшим приближением в схеме идеального газа

$$\frac{d \ln p}{d \ln \rho} = \gamma_{\text{ид}} + \frac{1}{c_v T} \frac{dq}{d \ln \rho} \approx 0,7$$

для нашего случая, если считать  $\Delta \ln \rho \approx -1$ , а величину теплового эффекта оценить как  $\Delta q \sim \alpha \varepsilon_D \sim 10 \text{ ккал/моль}$ . Таким образом, за величину периода рекомбинационной релаксации  $\tau$  принимался интервал времени между началом расширения газа и моментом, когда  $\gamma_{\text{эфф}}$  изменился до  $\left(1 - \frac{1}{e} \frac{\Delta \gamma}{\gamma}\right)$  от своей первоначальной величины.

При вычислении константы скорости рекомбинации использовалось простейшее уравнение рекомбинации без слагаемого, учитывающего диссоциацию, что справедливо в начальной стадии процесса, т. е. в условиях, далеких от равновесия:

$$k_R \approx -\frac{\Delta \ln(O)}{2\tau\alpha(1-\alpha)(O_2)^2} \approx -\frac{1}{2\tau\alpha(1-\alpha)[O_2]_0^2},$$

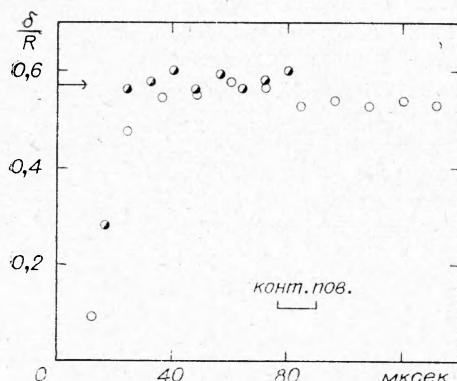


Рис. 5. Изменение со временем относительного расстояния от торцевой поверхности цилиндра до скачка  $\delta/R$  (см. рис. 4). Стрелкой показано расчетное значение  $\delta/R$  для равновесного потока воздуха за одномерной ударной волной.

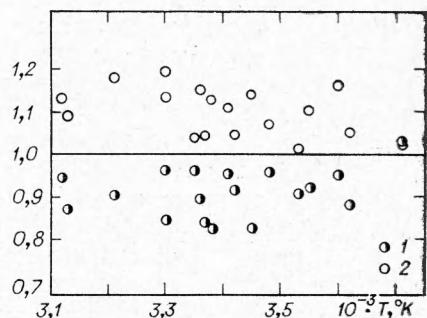


Рис. 6. Сопоставление измеренных и расчетных значений давления и плотности за отраженной волной:

$$1 - \frac{p_{\text{эксп}}}{p_{\text{расч}}}; \quad 2 - \frac{p_{\text{расч}}}{p_{\text{эксп}}}.$$

где принято, что за время  $\tau$  концентрация атомарного кислорода ( $O$ ) изменяется на величину порядка самой концентрации, т. е.  $\Delta \ln(O) \sim -1$ ;  $\alpha$  — начальная степень диссоциации кислорода.

Дополнительная проверка состояния сжатого газа производилась с помощью регистрации во времени свечения атомарного кислорода, ограниченного светофильтром  $4600 \pm 800 \text{ \AA}$  [9] с добавлением в исследуемый газ 0,5%  $\text{CO}_2$ , хотя, как оказалось, профиль свечения оставался примерно таким же и без добавки углекислого газа. На рис. 8 приведены осциллограммы свечения и давления процесса. Если предположить, что сигнал фотоумножителя пропорционален концентрации атомарного кислорода, наблюдаемый профиль свечения вполне соответствует рассмотренной выше схеме релаксационного процесса (см. рис. 7). После

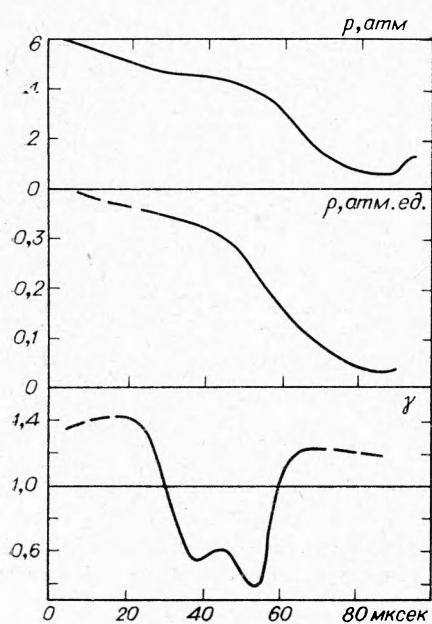


Рис. 7. Изменение давления, плотности и эффективного показателя адиабаты  $\gamma = \frac{d \lg p}{d \lg \rho}$  в одном масштабе времени.

стадии небольшого изменения интенсивности свечения наблюдается ее резкое падение, причем время задержки падения свечения соответствует определенному выше другим способом периоду релаксации.

На рис. 9 приведены результаты опытов по определению константы скорости рекомбинации атомарного кислорода в предположении, что в

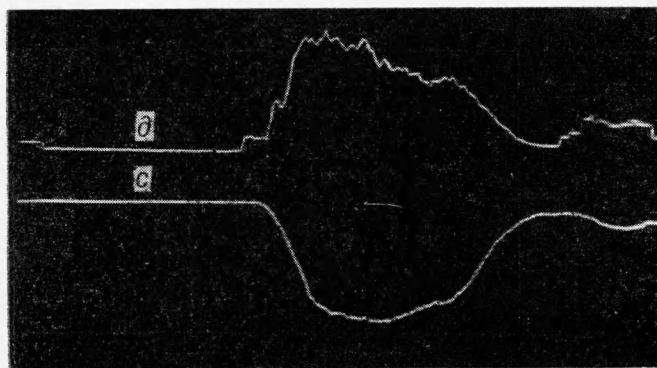


Рис. 8. Осциллограммы давления процесса (верхний луч) и свечения (нижний луч). Длительность развертки 200 мксек.

качестве третьего тела участвует молекулярный кислород. Такое предположение должно наиболее соответствовать реальному процессу, так как в условиях рассматриваемых опытов степень диссоциации изменялась лишь в пределах от 0,04 до 0,15, а отношение эффективностей атомарного и молекулярного кислорода при столкновениях в качестве третьей частицы определено недостаточно. Графики зависимости температуры и степени диссоциации от числа Маха падающей волны приведены на рис. 10, по данным [10].

**Структура неравновесной волны разрежения.** Типичные интерферограммы структуры расширяющегося потока диссоциированного кислорода показаны на рис. 11. Первые два снимка являются сериями последовательных кадров процесса, а последующие интерферограммы

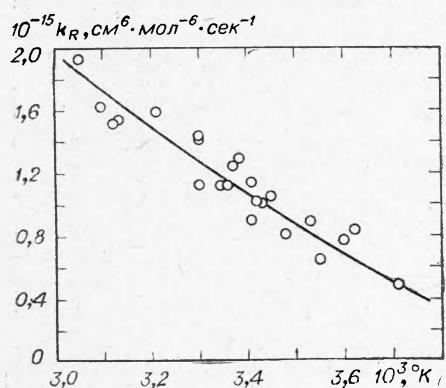


Рис. 9. Измеренные константы скорости рекомбинации кислорода.

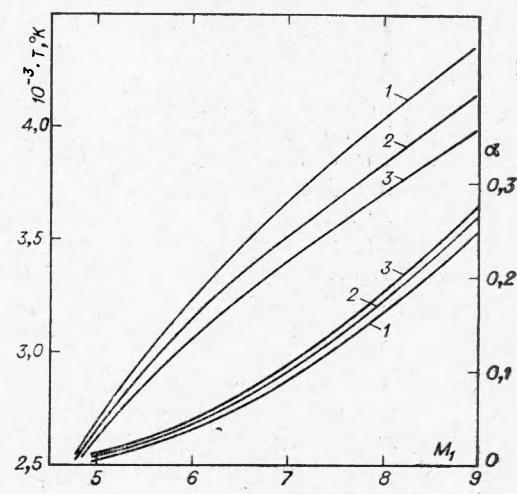


Рис. 10. Температура и степень диссоциации кислорода в отраженной волне (по данным [10]):

1 —  $p_1 = 25 \text{ мм рт. ст.}$ ; 2 —  $p_1 = 10 \text{ мм рт. ст.}$ ; 3 —  $p_1 = 5 \text{ мм рт. ст.}$

представляют собой отдельные кадры аналогичных серий снимков процесса в различных условиях расширения потока. Оказалось важным выбирать для обработки лишь те кадры из серии, которые наиболее соответствуют условию квазистационарности. Продолжительность такого состояния ограничена временем примерно 10—15 мксек из-за дифракции

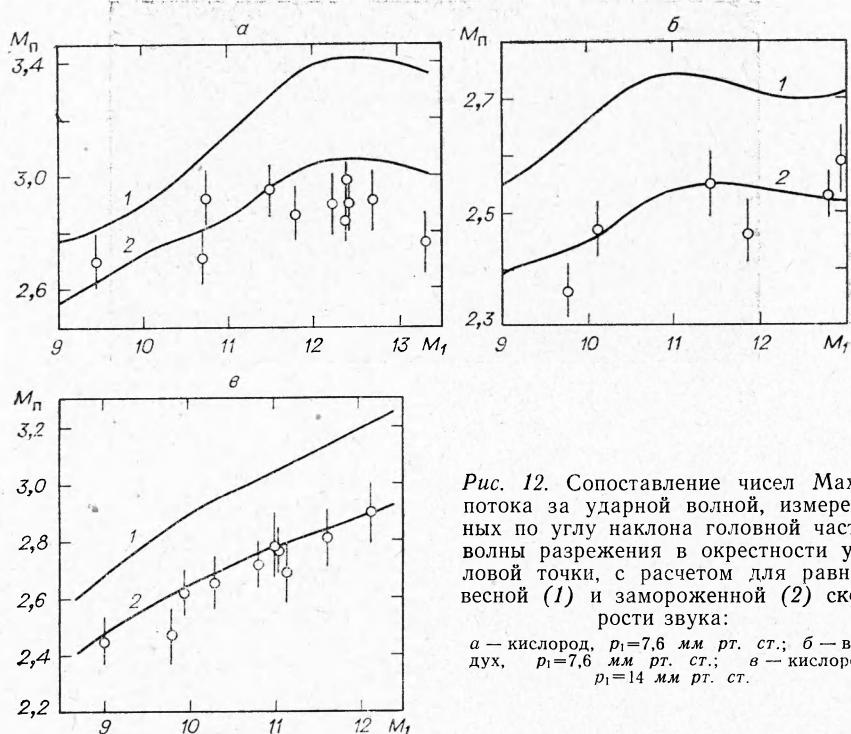


Рис. 12. Сопоставление чисел Маха потока за ударной волной, измеренных по углу наклона головной части волны разрежения в окрестности угловой точки, с расчетом для равновесной (1) и замороженной (2) скорости звука:  
α — кислород,  $p_1=7,6$  мм рт. ст.; β — воздух,  $p_1=7,6$  мм рт. ст.; γ — кислород,  $p_1=14$  мм рт. ст.

онных эффектов в начальной стадии расширения, а в конце потока горячего газа — вследствие отражений волны после ее выхода из канала в объем.

Приведенные интерферограммы наглядно иллюстрируют разницу в способах наблюдения поля плотности в режиме нулевой полосы (рис. 11, а, б, в, д) и в режиме чередующихся полос (г, е). Интерферометр нулевой полосы, обеспечивающий наблюдение линий равной плотности, позволяет с достаточной четкостью определить распределение плотности в волне разрежения. При начальных давлениях выше 10 мм рт. ст. можно наблюдать изменение угла наклона головной части волны разрежения (см. рис. 11, в и г). Числа Маха потока, найденные из измерений наклона крайней линии (головы) волны разрежения в области 1—2 см вблизи угловой точки, приведены на рис. 12 для различных чисел Маха проходящих ударных волн в воздухе и кислороде. Из этих графиков очевидно, что на начальном участке расширяющегося потока существует лишь «замороженное» течение, а рекомбинационный процесс оказывает влияние на газодинамику течения лишь на некотором удалении от угловой точки, где происходит «распад» волны разрежения на два характерных возмущения — «замороженную» головную волну и волну, распространяющуюся со скоростью, близкой к равновесной скорости звука [1]. Амплитуда первого из этих возмущений экспоненциально падает с удалением от угловой точки с

постоянной времени порядка периода рекомбинационной релаксации [1, 4], а основное изменение плотности происходит во второй волне. Этот процесс особенно наглядно должен проявляться на интерферограм-

Параметры потока в зоне релаксации

Состав газа	Число Маха ударной волны	Начальное давление, $\text{мм рт. ст.}$	Давление за фронтом волны	Степень диссоциации	Температура газа	$M_{\text{равн}}$	$M_{\text{замор}}$	$M_{\text{эксп}}$	Длина неравновесной зоны, см	
									расчет	опыт
Кислород	10,10	20,0	3,30	0,075	3260	2,64	2,45	2,41	5,0	3,5
	10,30	14,0	2,45	11	3350	2,95	2,69	2,65	5,5	>4,0
	11,03	14,0	2,84	15	3485	3,05	2,79	2,77	3,6	2,8
	11,60	14,0	3,12	17	3580	3,13	2,83	2,81	3,25	2,9
	12,13	14,0	3,42	20	3660	3,21	2,90	2,92	3,2	2,7
Воздух	12,40	7,6	2,07	25	3640	3,41	3,06	2,97	5,4	4,2
	11,20	14,0	2,90	—	4200	2,76	2,55	2,61	—	3,9
	12,80	7,6	2,13	—	5040	2,71	2,52	2,53	—	4,2

мах в виде изменения угла наклона волны Маха, отходящей от угловой точки поворота потока (см. рис. 11, *в* и *г*). Можно заметить, что характер изменения угла наклона волны разрежения в случае расширения потока на небольшой угол (например,  $10^\circ$  на рис. 11, *д* и *е*) отличается от расширения на большие углы: имеет место «перегиб» основного следа с последующим выходом на «равновесный» угол. Вероятно, это связано с резким расширением объема рекомбинирующего газа после «задержки» реакции. Измеряя расстояние до начала изменения угла наклона следа головной части волны разрежения, можно оценить длину зоны релаксации, т. е. здесь мы имеем другой независимый метод измерения скорости рекомбинации. Типичные параметры процесса и некоторые значения измеренных релаксационных зон для воздуха и кислорода приведены в таблице.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставим, прежде всего, полученные данные о скорости рекомбинации атомарного кислорода (см. рис. 9) с ее оценками, проведенными на основе измерений скорости диссоциации. На рис. 13 наши данные (кривая 1) приведены вместе с некоторыми данными из сводного графика работы [3]. Там же показаны и результаты прямых измерений Вильсона [3], выполненных им лишь при одной температуре  $2700^\circ\text{K}$  (точка 2). Сопоставление указывает на то, что оценки Мэтьюза (линия 3) и Бирона (линия 4) дают значения  $k_R$ , наиболее близкие к нашим результатам прямых измерений скорости рекомбинации. Однако ход температурной зависимости  $k_R$  заметно отличается от предположений, сделанных на основе данных измерений скорости диссоциации.

Для сопоставления данных о релаксации, полученных двумя независимыми методами, целесообразно оценить длину неравновесной зоны в потоке, используя результаты измерения скорости рекомбинации, приведенные на рис. 9. Такие расчеты были проведены методом, описанным в работе [4]. Рассчитанные значения «пути запаздывания» замороженной головной волны приведены в логарифмическом масштабе на рис. 14 в виде зависимости от чисел Маха падающих ударных волн для различных начальных давлений газа. В этих расчетах при определении  $k_R$  и  $r_c$

в качестве концентрации частиц «третьего» тела принималась полная концентрация газа. Кривой 1' показаны результаты аналогичных вычислений в случае, когда в качестве третьей частицы выбран лишь молекулярный кислород.

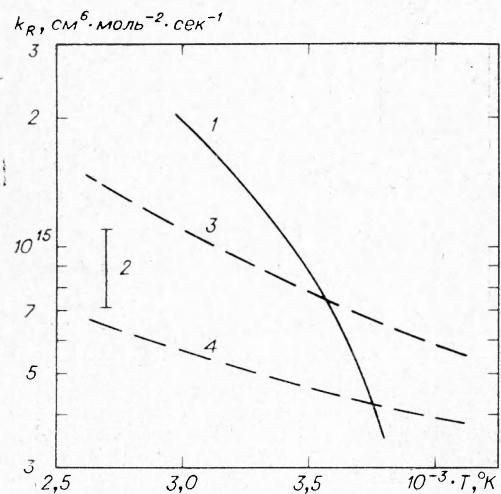


Рис. 13. Сопоставление полученных данных о скорости рекомбинации кислорода (1) с прямыми измерениями Вильсона (2) и с наиболее близкими данными, полученными из констант диссоциации Мэтьюзом (3) и Бироном (4) (из сводного графика работы [3]).

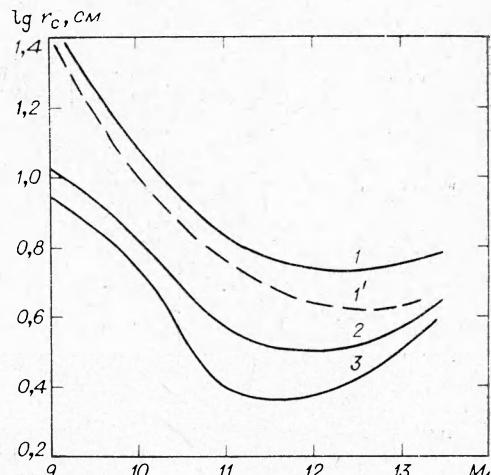


Рис. 14. Расчетные данные о длине зоны рекомбинационной релаксации в кислороде (см) в зависимости от числа Маха проходящей ударной волны, в качестве концентрации третьей частицы бралась полная концентрация газа:

1 —  $p_1=7,6$  мм рт. ст.; 1' — расчет для 2 —  $p_1=14$  мм рт. ст.; 3 —  $p_1=20$  мм рт. ст.

Как видно из таблицы, измеренные длины релаксационных зон находятся в хорошем согласии с результатами проведенной выше оценки. Это указывает на правомерность использования, в принципе, как того, так и другого из предложенных методов измерения скорости рекомбинации, однако метод стационарных волн является более сложным как в лабораторном исполнении, так и в способе обработки экспериментальных данных. Поэтому методу частично отраженной волны следует отдать предпочтение при систематических измерениях скоростей рекомбинации.

Сильную температурную зависимость коэффициента скорости рекомбинации, характерную для других газов [1, 2, 11] необходимо принимать во внимание в газодинамических расчетах течений диссоциированного кислорода. Так, например, из данных, приведенных на рис. 9, этот коэффициент меняется весьма существенно в интервале температуры от 3000 до 3800° К:  $k_R = (2 \div 0,4) \cdot 10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , в то время как в той же области температур в работе [4] в расчетах параметров течения рекомбинирующего кислорода он принимается постоянным и равным  $0,67 \cdot 10^{15} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ .

Поступила в редакцию  
18/V 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. F. Clarke and M. MacChesney. The Dynamics of Real Gases, 1964, pp. 191, 364. Русский перевод: Дж. Кларк, М. Макчесни. Динамика реальных газов. «Мир», 1967, стр. 264, 488.

2. K. L. Wray. Tenth Symposium (International) on Combustion. Pittsburgh, 1965, pp. 523—537.
3. J. Wilson. Journ. Fluid Mech. **15**, 497, 1963.
4. I. I. Glass and A. Takano. Progress in Aerohautical Sciences. Pergamon Press, 1965, vol. 6, pp. 163—249.
5. J. E. Drewry. Annual Progr. Rpt, Institute for Aerospace Studies University of Toronto, Note C—15, p. 33, 1965.
6. N. R. Jones and M. McCloskey. Journ. Scient. Instr. 1964. **41**, 682.
7. R. A. Alpher and D. R. White. Phys Fluids, **2**, 153, 1959.
8. Р. И. Соловухин. ПМТФ, 1963, **6**, 138.
9. D. R. White. Phys. Fluids, 1961, **4**, 465.
10. L. Bernstein A. R. C. C. P. 1961, No 626.
11. I. R. Huriel. Eleventh Symposium (International) on Combustion, paper No 86, Berkeley, 1966.