

4. W. A. Rosser, H. Wise, J. Miller. 7-th Symposium (Intern.) on Combustion. London, 1959.
5. Н. А. Нестеренко, Э. Н. Таран. ФГВ, 1976, 12, 6, 837.
6. Н. Н. Семенов. Цепные реакции. Л., Госхимиздат, 1934.
7. Б. В. Карпинский, Ю. А. Рябикин и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
8. А. Гейдон. Спектроскопия пламен. М., ИЛ, 1959.
9. R. E. Ferguson. J. Chem. Phys., 1955, 23, 2085.
10. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1946, 21, 577.
11. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский.—В сб.: Цепные реакции окисления углеводов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1955.
12. G. Porter. 4-th Symposium on Combustion. Baltimore, 1953.
13. A. A. Westenberg, R. M. Fristrom. 10-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, 1965.
14. А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский. Механизм окисления и горения водорода. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.
15. V. N. Kondratiev, V. V. Azatyan. 14-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1973.
16. W. G. Browne, R. P. Porter a. o. 12-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, 1969.
17. M. M. Ibricu, A. G. Gaydon. Combustion and Flame, 1964, 8, 51.
18. P. F. Jessen, A. G. Gaydon. 12-th Symposium (Intern.) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1969.
19. M. J. Savadatti, H. P. Broida. J. Chem. Phys., 1966, 45, 2390.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРОДУКТОВ ВЗРЫВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА

Л. В. Дорофеева, Е. Б. Гордон, Ю. Л. Москвин

(Черноголовка)

Калориметрирование УФ-излучения при самовоспламенении смесей сероуглерода и кислорода [1—3] ($\text{CS}_2/\text{O}_2=1/4$, $p_0=1$ атм) показало, что яркостная температура в максимуме спектра свечения, обусловленного процессом радиационной рекомбинации атомарного кислорода с радикалом SO, заметно превосходит равновесную адиабатическую температуру продуктов взрыва. Иными словами, излучательная способность продуктов взрыва существенно превышает единицу.

Представляло интерес выяснить, наблюдается ли упомянутый эффект и при существенно меньших начальных давлениях горючей смеси. Но для малых давлений прямые измерения излучательной способности провести трудно—для достижения необходимой оптической плотности нужны химические реакторы очень большой протяженности. Более удобно для этой цели проводить совместные спектральные измерения светового потока с единицы поверхности в единичный телесный угол $W_L(\lambda)$ и коэффициента поглощения $\kappa(\lambda)$ продуктов взрыва. Предельная излучательная способность $\varepsilon(\lambda)$ определяется как отношение приведенного к случаю оптически плотной среды светового потока W_∞ к плотности излучения черного тела W_T в направлении, перпендикулярном к поверхности, при расчетной адиабатической температуре взрыва $T_{ад}$.

В настоящей работе таким способом определены предельные излучательные способности $\varepsilon(\lambda)$ продуктов взрыва смесей CS_2 (горючее) и O_2 , N_2O (окислители) для спектральной области 280÷600 нм в диапазоне начальных давлений от 0,03 до 1 атм.

¹ Световой поток W_∞ , соответствующий переходу к реактору бесконечной длины ($L \rightarrow \infty$), рассчитывается из экспериментально определяемых светового потока W_L реактора длины L и коэффициента поглощения κ по формуле $W_\infty = W_L(1 - e^{-\kappa L})^{-1}$.

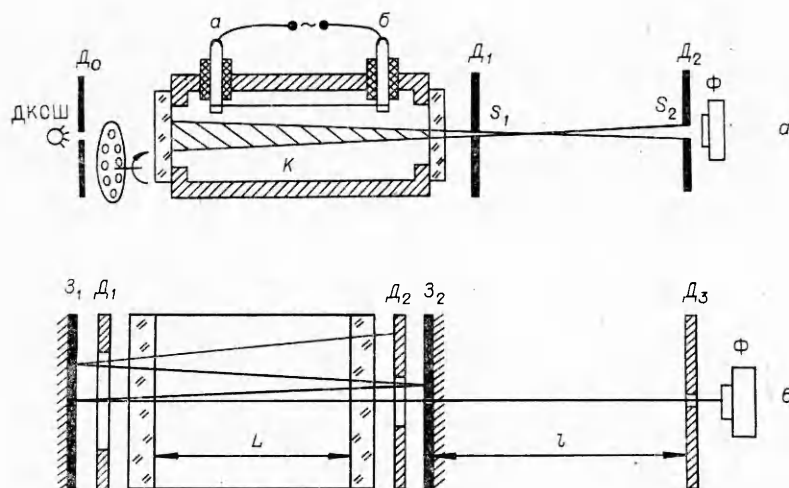


Рис. 1. Схемы измерения световых потоков (а) и многопроходной кюветы для определения коэффициента поглощения (б).

К — цилиндрическая кювета с кварцевыми окнами; а, б — токовводы; $D_1, 2, 3$ — диафрагмы с отверстиями $S_1, 2, 3$ соответственно; Φ — фотодатчик; Z_1 — глухое плоское зеркало; Z_2 — плоское зеркало с отверстием.

Экспериментальная установка

Принципиальная схема установки, на которой производились измерения световых потоков $I_L(\lambda)$ и коэффициентов поглощения $\kappa(\lambda)$ продуктов взрыва газовых смесей, приведена на рис. 1, а. Кювета представляла собой цилиндрический сосуд из нержавеющей стали Х18Н10Т с длиной рабочей части $L=20$ см и внутренним диаметром 2,8 см; на торцах кюветы крепились кварцевые окна. Поджигание рабочей смеси происходило при разогреве импульсом тока нихромовой проволоки, закрепленной вблизи внутренней поверхности кюветы на токовводах. В опытах использовался сероуглерод марки Т6-12142 (ГДР). Кислород и закись азота брались непосредственно из баллонов.

Фотодатчиком служил фотоумножитель ФЭУ-71 со спектральной областью чувствительности 200÷600 нм. Сигнал с ФЭУ-71 регистрировался на осциллографе с запоминанием С8-2; время разрешения электрической схемы ≤ 10 мс. В качестве эталонного источника света применялась ленточная вольфрамовая лампа накаливания с увиолевым окном СИ-8-200У; температура эталонного источника составляла 2850 К.

Для выделения спектральных интервалов использовались интерференционные ($\Delta\lambda \approx 5$ нм) и стеклянные полосовые светофильтры, которые располагались непосредственно перед фотоумножителем. Спектры пропускания фильтров, полученные на спектрофотометре «Сагу 14», представлены на рис. 2.

Методика измерений

При взрыве газовой смеси в кювете излучение из конуса, задаваемого диафрагмами D_1 и D_2 (см. рис. 1, а), регистрируется через светофильтр фотоумножителем Φ , причем отверстие диафрагмы D_2 меньше приемной площадки фотоумножителя. В этом случае световой поток на умножитель

$$I_L(\lambda) \delta\lambda = \frac{S_1 S_2}{L_{12}} \int_0^\infty W(\lambda) e^{-\kappa(\lambda)z} dz, \quad (1)$$

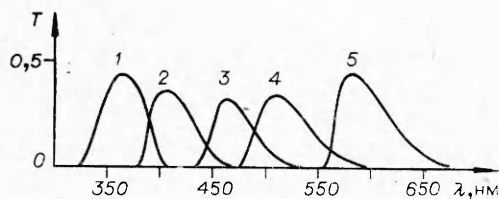


Рис. 2. Спектры пропускания (T) стеклянных светофильтров (1—5 — номера светофильтров).

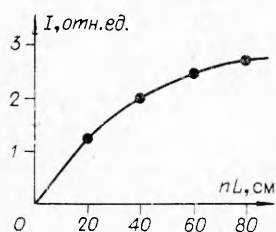


Рис. 4. Зависимость интенсивности излучения от эффективной длины многопроходной кюветы.

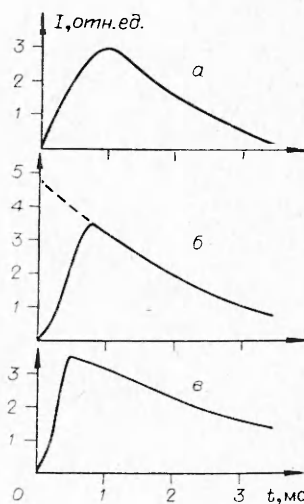


Рис. 3. Типичные осциллограммы импульсов излучения при взрыве смеси CS_2 : $\text{O}_2=1:4$ при p_0 , равном 0,03 (а), 0,10 (б) и 1 атм (в).

где L — длина рабочей части кюветы; L_{12} — расстояние между диафрагмами; S_1 и S_2 — площади отверстий диафрагм; $W(\lambda)$ — спектральная плотность излучения продуктов взрыва с единицы объема в единичный телесный угол; $\kappa(\lambda)$ — коэффициент поглощения продуктов взрыва, см^{-1} .

Типичные осциллограммы импульсов излучения ($\bar{\lambda}=520$ нм) при взрыве смеси $\text{CS}_2/\text{O}_2=1:4$ для различных значений начального давления p_0 приведены на рис. 3. Передний фронт импульса связывался с процессом распространения пламени вдоль оси реактора. Его характерное время отвечает скорости горения от 10 ($p_0=0,03$ атм) до 20 м/с ($p_0=1$ атм). Задний фронт светового импульса обусловлен охлаждением газовой смеси, скорее всего вследствие турбулентных потоков на стенки реактора, возникающих при горении смеси.

Термодинамический расчет временной зависимости произведения концентрации $[\text{SO}][\text{O}]$ (которое определяет интенсивность свечения $I=kr[\text{SO}][\text{O}]$, k_r — константа скорости радиационной рекомбинации) в предположении постоянных энергетических потерь правильно описывает форму заднего фронта импульса излучения при ²

$$-1/\epsilon_0 \cdot d\epsilon/dt = 10^2 \text{с}^{-1},$$

где ϵ_0 — энергозапас исходной смеси. Для сравнения укажем, что потери на диффузионную теплопроводность при данных условиях в 10^2 раз меньше. К моменту достижения максимума свечения энергозапас смеси уже заметно ниже ϵ_0 . Из рис. 3, б видно, что при давлении смеси 0,1 атм экстраполяция к начальным условиям (когда энергозапас равен ϵ_0) приводит к 30%-ному увеличению максимальной интенсивности свечения; при меньшем давлении величина поправки еще больше, в то же время при давлении 1 атм ею можно пренебречь.

² Если предположить, что излучение в указанной области длин волн обусловлено процессами термического возбуждения молекул SO_2 с энергией активации E , то для скорости теплопотерь получим оценку, в $E_{\text{so-o}}/E$ раз большую по сравнению с приведенной.

Коэффициент поглощения $\kappa(\lambda)$ определялся в основном с помощью многопроходной кюветы, оптическая схема которой представлена на рис. 1, б. Реакционная кювета помещалась в оптический резонатор, образованный двумя плоскими зеркалами; зеркало Z_1 имело отверстие $d=0,3$ мм, которое служило диафрагмой, задающей поперечный размер конуса излучения (совместно с диафрагмой D_3). Резонатор был разъюстирован на угол $\varphi=20\div30'$, что соответствовало смещению луча при двойном проходе на $2\div3$ мм. Количество отражений n от зеркал Z_1 , Z_2 (и следовательно, оптическая длина конуса излучения) регулировалось с помощью диафрагм D_1 , D_2 . Резонатор настраивался с помощью гелий-неонового лазера ЛГ-55.

Характер зависимости коэффициента отражения зеркал R от длины волны принимался в соответствии с [4]; абсолютная величина R измерена на двух длинах волн с использованием гелий-неонового и азотного лазеров: $\lambda=638$ нм, $R=0,90$; $\lambda=337$ нм, $R=0,70$.

На рис. 4 в качестве примера приведена типичная зависимость светового потока I_n от эффективной длины nL резонатора (начальное давление смеси $\text{CS}_2/\text{O}_2=1/4$, $p_0=0,1$ атм; $\lambda=475$ нм). Используя формулу

$$I_n = I_L \cdot [1 - \exp(-n\kappa^*L)] / [1 - \exp(-\kappa^*L)], \quad (2)$$

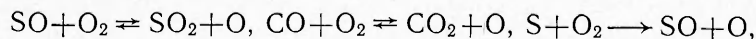
где $\kappa^* = \kappa - 1/L \cdot \ln(1 - R)$ ($\bar{R}$ — коэффициент отражения системы кварцевое окно — зеркало), находим для данного случая $\kappa^*L=0,52$ или $\kappa L=0,30$.

В ряде экспериментов коэффициент поглощения $\kappa(\lambda)$ определялся по ослаблению при прохождении кюветы внешнего светового сигнала (лампа ДКСШ-200 в импульсном режиме работы: длительность импульса 2 мс, амплитуда тока ≈ 200 А); результаты, полученные двумя методами, хорошо согласуются между собой.

Для абсолютной калибровки вместо кюветы устанавливалась вольфрамовая ленточная лампа накаливания таким образом, что область равномерного свечения ленты полностью перекрывала «конус излучения» (см. рис. 1, а). Это позволяло определять предельную излучательную способность $\varepsilon(\lambda)$ из соотношения

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_w(\lambda) \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k} \left(\frac{1}{T_g} - \frac{1}{T_{ад}}\right) \frac{I_L(\lambda)}{I_g(\lambda)}\right) (1 - e^{-\kappa L})^{-1}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_w(\lambda)$ — излучательная способность вольфрама; $I_L(\lambda)/I_g(\lambda)$ — отношение световых потоков регистрируемых фотоумножителем при взрыве смеси и в калибровочном эксперименте. Формула (3) получена в предположении, что характеристики газовой смеси в (1) постоянны, по крайней мере, внутри конуса излучения. Адиабатическая температура $T_{ад}$ продуктов взрыва и ее зависимость от начального давления смеси рассчитывались, исходя из реакции рекомбинации кислорода и практически термонеutralных обменных брутто-процессов с участием основных компонентов



константы равновесия которых K_I , K_{II} , K_{III} в интервале $3000\div4000$ К в пределах точности табличных данных не зависят от температуры. Это обстоятельство позволило без потери точности свести задачу к простым параметрическим зависимостям начального и конечного давлений смеси, адиабатической температуры и относительных концентраций продуктов взрыва от отношения $z=[\text{O}]/[\text{O}_2]$. Аналогично рассчитывались параметры смеси в процессе ее охлаждения, характеризуемого эффективным временем

$$\tau = (1/\varepsilon_0 \cdot d\varepsilon/dt)^{-1}.$$

Экспериментальные результаты

Зависимость $\kappa(\lambda)$ продуктов взрыва смеси $\text{CS}_2/\text{O}_2=1/4$ в момент достижения максимальной интенсивности излучения продуктов взрыва от начального давления смеси p_0 представлена на рис. 5. Кривые 1 ($\lambda=365$ нм), 2 ($\lambda=412$ нм), 3 ($\lambda=475$ нм) получены с помощью наборов стеклянных фильтров (в соответствии с нумерацией на рис. 2); кривая 4 снята с использованием интерференционного фильтра на длину волны $\lambda=428$ нм. Для спектральной области $\lambda=280$ нм самопоглощение света настолько велико, что даже при давлении 0,03 атм имело место насыщение интенсивности излучения. Как следует из рис. 5, с точностью экспериментального определения коэффициента поглощения его зависимость от давления можно представить в виде линейной функции $\kappa(\lambda)=\sigma(\lambda)p_0$, где $\sigma(\lambda)$ — эффективное сечение поглощения продуктов взрыва смеси.

На рис. 6 представлены зависимости от длины волны предельной излучательной способности продуктов взрыва смеси $\text{CS}_2/\text{O}_2=1/4$, определенные из формулы (3) по измеренным отношениям $I_L(\lambda)/I_0(\lambda)$. Уже при $p_0=0,03$ атм в спектральной области свечения реакции радиационной рекомбинации $\text{SO}+\text{O}\rightarrow\text{SO}_2+h\nu(280\div370\text{ нм})$ предельная излучательная способность в максимуме импульса излучения $\epsilon(\lambda)$ превышает единицу. При увеличении начального давления смеси $\epsilon(\lambda)$ растет во всем спектральном диапазоне, в том числе и вблизи коротковолнового края свечения, достигая при $p_0=0,8$ атм максимального значения: $\epsilon(280\text{ нм})=3$. Из-за необходимости корректной экстраполяции интенсивности наблюдаемого свечения к начальному энергозапасу, особенно важной при малых начальных давлениях³, трудно сделать однозначный вывод о характере зависимости $\epsilon(\lambda)$ от p_0 . Можно только сказать, что она довольно слабая и во всем исследованном диапазоне давлений в спектральной области хемилюминесценции $\epsilon(\lambda)>1$.

Если в спектральном диапазоне свечения реакции $\text{SO}+\text{O}\rightarrow\text{SO}_2$ предельная излучательная способность превышает единицу, то вне его измеряемая величина $\epsilon(\lambda)$ также аномальна: она наоборот существенно меньше единицы. Этот эффект уменьшается, грубо говоря, пропорционально начальному давлению смеси.

В случае однородной излучающей среды отличие величины $\epsilon(\lambda)$ от единицы связано с отклонением отношения заселенности верхнего N^* и нижнего N_* уровней фотоперехода, соответствующего данной длине волны λ , от своего равновесного значения, пропорционального $N^*/N_* \sim \exp(hC/\lambda kT)$. Поскольку SO и O — основные продукты взрыва смеси CS_2/O_2 и их концентрации по энергетическим соображениям не могут существенно отличаться от равновесных значений, то и уровни энергии молекулы SO_2^* вблизи диссоциативного предела также заселены равновесно (вследствие быстрого обратимого процесса $\text{SO}+\text{O}\rightleftharpoons\text{SO}_2^*$). Аналогичное утверждение справедливо и для заселенностей нижних колебательных уровней молекулы SO_2 . Заселенность всех промежуточных уровней энергии молекулы SO_2 определяется как обратимыми процессами диффузии энергии по механизмам многоступенчатой термической активации («движение» вверх по энергетической шкале) и термической дезактивации («движение» вниз по энергии из зоны диссоциативного предела) [5], так и необратимыми процессами излучения в ИК-области спектра (на колебательно-вращательных переходах [3]) и дезактивацией молекул SO_2 при взаимодействии с холодной стенкой реактора (вследствие развитой турбулентности среды).

³ Подчеркнем еще раз, что приведенные значения $\epsilon(\lambda)$ относятся ко времени достижения максимального свечения.

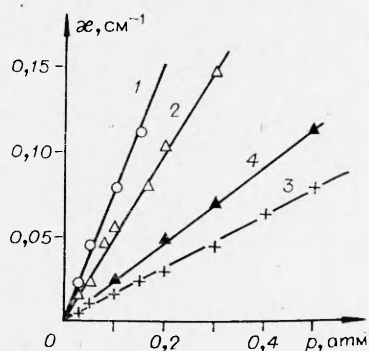


Рис. 5. Зависимость линейного коэффициента поглощения продуктов взрыва смеси от начального давления для различных спектральных диапазонов.

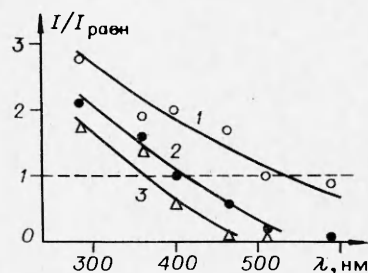


Рис. 6. Зависимость предельной излучательной способности продуктов взрыва $\epsilon(\lambda)$ от длины волны при p_0 , равном 0,8 (1), 0,1 (2) и 0,03 атм (3).

Ввиду малой скорости обратимых процессов диффузии энергии наличие необратимых процессов увода энергии с промежуточных состояний приводит к заметному снижению их квазистационарной заселенности по сравнению с равновесными условиями. Таким образом, отношение квазистационарной заселенности колебательных уровней молекулы O_2 к своему равновесному значению описывается функцией, равной единице на концах энергетического интервала $E = (0, E_{дис})$ и имеющей минимум внутри этого интервала.

По работе [7] излучение при рекомбинации SO и O обусловлено переходами с возбужденных электронных состояний $C-X$ (максимум в области $2750 \text{ \AA}$), A^1B_1-X (максимум в области $3500 \text{ \AA}$) и $\tilde{a}_3B_1-X$ (максимум в области $4500 \text{ \AA}$) на колебательные уровни основного состояния; причём заселение возбужденных состояний происходит в результате взаимодействия с основным электронным состоянием на резонансных уровнях энергии. В зависимости от положения верхнего и нижнего уровней фотоперехода относительно указанного выше минимума относительной заселенности будут иметь место случаи $\epsilon < 1$ и $\epsilon > 1$. В частности, вблизи максимума спектра излучения (т. е. для перехода из области вблизи диссоциативного предела) должен выполняться случай $\epsilon > 1$. Изложенная модель качественно подтверждается зависимостью ϵ от p_0 и результатами измерений ϵ при взрывах смесей, в которых кислород частично либо полностью заменяется на закись азота ($CS_2:O_2:N_2O = 1:(4-x):2x$). В этом случае в видимой области и ближней ИК-области спектра вклад в общее излучение продуктов взрыва дает процесс фоторекомбинации $NO+O \rightarrow NO_2+h\nu$ (с максимумом на длине волны 600 нм [6]). Экспериментально обнаружено, что на длине волны 590 нм при $p_0=1 \text{ атм}$ предельная излучательная способность растет при увеличении процентного содержания закиси азота; при $x=2$ $\epsilon(\lambda)=1,0$ и при $x=4$ $\epsilon(\lambda)=3,0$.

Выводы

Аномальные значения излучательной способности продуктов взрыва смесей сероуглерода с кислородом имеют место и при сравнительно малых начальных давлениях смеси ($p_0=0,03 \text{ атм}$). При этом если в спектральном диапазоне рекомбинационного свечения $SO+O \rightarrow SO_2+h\nu$ ($280 \div 370 \text{ нм}$), в согласии с результатами [2, 3], превышает единицу, то на крыльях полосы излучения $\epsilon(\lambda) \ll 1$.

Если использовать в качестве окислителя закись азота вместо кислорода, предельная излучательная способность становится аномально большой в спектральной области свечения хемилюминесцентной реакции $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$.

Высказано предположение, что при малых давлениях смеси CS_2/O_2 «крылья» спектра излучения связаны с электронными уровнями энергии молекул SO_2 , заселяющихся посредством механизма термической многоступенчатой активации, вследствие чего их плотность меньше термодинамически равновесной величины.

Поступила в редакцию 2/VIII 1977,
после доработки — 26/IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. ФГВ, 1974, 10, 1, 15.
2. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. Докл. АН СССР, 1974, 214, 4, 846.
3. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. Письма в ЖЭТФ, 1973, 18, 9, 560.
4. Д. Кей, Г. Леби. Таблицы физических и химических постоянных. М., Физматгиз, 1962.
5. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.
6. A. Fontijn, C. B. Meyer, H. J. Schuff. J. Chem. Phys., 1964, 40, 1, 64.
7. Возбужденные частицы в химической кинетике. Пер. с англ. Под ред. А. А. Борисова. М., «Мир», 1973.

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ТВЕРДЫХ ВВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЯ НА ПЯТНАХ ФАКТИЧЕСКОГО КАСАНИЯ ПРИ СУХОМ ТРЕНИИ

А. П. Амосов, С. А. Бостанджиян, В. П. Володин,
А. Н. Грядунов, С. М. Муратов

(Куйбышев)

В [1] рассматривалось воспламенение твердых ВВ теплотой сухого трения. Интенсивность тепловыделения трения считалась равномерной по всей поверхности трения, т. е. фрикционный контакт тел принимался сплошным. Последнее справедливо для больших давлений прижатия трущихся тел. При небольших давлениях прижатия фрикционный контакт дискретен и состоит из пятен фактического касания, общая площадь которых составляет малую часть от номинальной площади контакта [2]. В этом случае трение может сопровождаться значительным разогревом на фактических пятнах касания при незначительной температуре остальной поверхности трения.

В настоящей работе рассматривается вопрос о воспламенении твердых ВВ под действием тепловыделения трения на пятнах дискретного контакта.

Дискретный контакт трущихся тел

Пятна фактического касания имеют самую различную форму и размеры. В работах по тепловой динамике трения инертных тел [3] обычно рассматривается единичный фрикционный контакт, размер которого d — средний для всех пятен контакта. Так как при больших скоростях скольжения v разогрев на пятне слабо зависит от формы пятна [4], для упрощения анализа можно принять, что пятно представляет