

ристых систем с несвязанной пористостью полезна для предварительной оценки масштаба изменения скорости горения в таких системах.

Поступила в редакцию
13/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Беляев и др. Переход горения конденсированных систем во взрыв. М., Наука, 1973.
2. К. К. Андреев. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М., Наука, 1966.
3. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., Наука, 1968.
4. М. Е. Серебряков. Внутренняя баллистика ствольных систем и пороховых ракет. М., Оборонгиз, 1962.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 900—2300 К

И. С. Заслонко, В. Н. Смирнов
(Москва)

Практический интерес к реакциям атомов железа обусловлен их каталитическим действием при горении газообразных и твердых топлив, а также хемилюминесценцией, сопровождающей некоторые из этих реакций. Вместе с тем механизм катализа летучими соединениями железа не выяснен даже в простейшем случае горения СО [1], а кинетические данные о реакциях атомов Fe и его окислов практически отсутствуют.

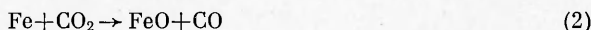
В настоящей работе измерены константы скоростей реакций атомов Fe с O₂, N₂O и СО₂. Эксперименты проводились на ударной трубе, описанной ранее [2]. Источником атомов Fe служил быстрый распад ($\tau < 3$ мкс) пентакарбонила железа за ударной волной. Концентрация атомов Fe измерялась абсорбционным методом на резонансном переходе 3440,61 Å (чувствительность по атомам Fe составляла $\sim 10^{12}$ 1/см³). При обработке осциллограмм использовался модифицированный закон Ламберта — Бера [3] с величиной $\gamma = 0,7 + 0,2$, полученной экспериментально. Вследствие высокой чувствительности регистрирующей системы используемые смеси содержали очень большой избыток окислителя (O₂, N₂O, СО₂) по отношению к атомам Fe. По этой причине кинетика расходования Fe описывалась законом первого порядка и наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}}$ определялась из уравнения

$$d[\text{Fe}]/dt = k_{\text{набл}} \cdot [\text{A}] \cdot [\text{Fe}],$$

где [A] — концентрация O₂, N₂O или СО₂.

Дополнительные преимущества использования столь малых концентраций атомов Fe ($\sim 10^{13}$ см⁻³) заключаются в том, что исключены вторичные реакции атомов Fe с продуктами.

Для констант скоростей реакций



получены следующие выражения:

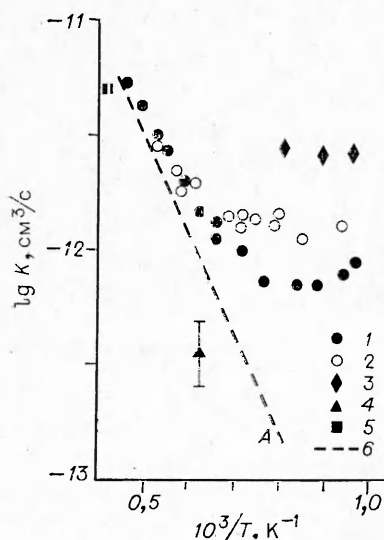
$$k_1 = 10^{-9,55 \pm 0,25} \exp(-10800 \pm 500/RT) \text{ см}^3/\text{с}, \quad T = 900-1800 \text{ К},$$

$$k_2 = 10^{-9,85 \pm 0,60} \exp(-27000 + 1500/RT) \text{ см}^3/\text{с}, \quad T = 1300-2300 \text{ К}.$$

Величина ошибки складывалась из 95% доверительного интервала, связанного с разбросом экспериментальных точек, и неопределенности в величине γ .

Наблюдаемая константа скорости реакции Fe с O₂ демонстрирует резко выраженный неаррениусовский характер (см. рисунок), причем в области низких температур проявляется зависимость $k_{\text{набл}}$ от полного давления. Такое поведение свидетельствует о сложном характере протекания реакции и может быть описано в рамках двухканальной схемы взаимодействия Fe с O₂





Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции $\text{Fe} + \text{O}_2$ от температуры.

1 — $[\text{Ag}] = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 2 — $[\text{Ag}] = 3,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$;
3 — $[\text{Ag}] = 2,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; 4 — данные из [4]; 5 —
оценка из [5]; 6 — экстраполяция высокотемпературного участка.

По-видимому, первичной стадией для обоих каналов является образование промежуточного комплекса FeO_2^* , который затем может стабилизироваться при столкновениях, давая FeO_2 , либо распадаться с образованием FeO и O .

Энергия активации реакции (3) практически равна эндотермике ($\Delta \bar{H}_0^\ddagger = 20 \text{ ккал/моль}$), а реакция (4) имеет отрицательную температурную зависимость, характерную для рекомбинационных процессов. В итоге в области высоких температур доминирует канал (3), а при низких — (4).

В настоящих условиях реакция (4) протекает в переходной области по давлению, поскольку при фиксированной температуре $k_{\text{набл}}$ зависит от давления нелинейно.

Насколько авторам известно, температурные зависимости констант скоростей реакций (1)–(4) измерены впервые. В работе [4] в проточном реакторе удалось получить значение k_3 всего лишь при температуре 1600 К, хорошо согласующееся с описываемыми результатами. Опыты в [4] проведены при низком давлении ($[\text{M}] \sim 10^{17} \text{ 1/см}^3$), когда стадия (4) практически несущественна и полученное значение согласуется с экстраполяцией высокотемпературного участка (см. рисунок), которая представляет температурную зависимость константы скорости реакции (3). В работе [5], выполненной на ударной трубе, приводится оценка k_3 для 2400 К.

Рассчитаны также константы равновесия реакций (1)–(3), с помощью которых определены константы скоростей обратных реакций.

$$k_{-2} = 10^{-(11,7 \pm 0,6)} \exp[-(600 + 1500)/RT] \text{ см}^3/\text{с},$$

$$k_{-3} = 10^{-10,24} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Настоящая работа наглядно демонстрирует преимущества методики ударной трубы для измерения констант скоростей реакций атомов металлов. При использовании в качестве источника парообразного металла быстрого распада летучих металлосодержащих соединений в ударной волне удается проводить измерения в широком интервале температур и давлений. Минимальная температура определяется условием быстрого распада металлосодержащего соединения, а максимальная — стабильностью молекул, с которыми реагируют атомы металлов.

Поступила в редакцию
1/XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Sh. Matsuda. J. Chem. Phys., 1971, 53, 807.
2. И. С. Заслонко, Е. В. Мозжухин и др. ФГВ, 1978, 14, 2, 101.
3. D. Hussi и J. Chem. Soc. Far. Trans., 1973, II, 69, 585.
4. A. Fontijn, S. C. Kuzzius, J. J. Houghton. 14-th Symposium on Combustion, 1973.
5. C. W. Rosenberg, J. K. L. Wray, J. Quant. Spectrosc., Radiat. Transfer, 1972, 12, 531.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГИСТРАЦИИ БОЛЬШИХ ДЕФОРМАЦИЙ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ КОЛЬЦЕВЫХ ОБРАЗЦОВ

Б. И. Абашкин, И. Х. Забиров
(Калининград)

Изучению высокоскоростного деформирования тонкостенных кольцевых образцов и определению динамической зависимости напряжения — деформация различных конструкционных материалов при осесимметричном взрывном и ударном нагружении посвящен ряд работ. Важное место в них занимает проблема измерения дина-