

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Thouvenin. 4-th Symp. (Intern.) on Detonation. Washington, 1965.
2. И. М. Воскобойников, М. Ф. Гоголя и др. Докл. АН СССР, 1977, 236, 4, 75.
3. И. М. Воскобойников, В. М. Богомолов и др. Докл. АН СССР, 1968, 182, 4, 807.
4. R. D. Dick. J. Chem. Phys., 1970, 52, 12, 6024.
5. Ф. А. Баум, Л. П. Орленко и др. Физика взрыва. М.: Наука, 1975.
6. Л. В. Альтшулер, А. В. Бушман и др. ЖЭТФ, 1980, 78, 2, 741.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИРОДА ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ВЗРЫВАХ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ.

I. ВЗРЫВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИЦИАНА

*Л. И. Бубнова, Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов, С. И. Светличный,
В. Л. Тальрозе, С. Г. Хидиров, Ю. Б. Шекк
(Черноголовка)*

Пламена дициана C_2N_2 и дицианацетилен C_4N_2 — самые высокотемпературные из всех известных пламен. Благодаря исключительно высокой термической устойчивости основных продуктов сгорания (молекулы CO и N_2) и достаточно высоким тепловым эффектам реакций в этих пламенах развиваются температуры 4850—5200 К [1—4]. Еще более высокие температуры (приблизительно в c_p/c_v раз) можно получить при проведении этих реакций в замкнутом объеме. По расчетам [2] во взрывах при $V = \text{const}$ развиваются температуры 5500—6000 К, что близко к теоретическому пределу температур, достижимых химическим путем [2].

Пламена дициана отличаются также чрезвычайно высокой яркостью свечения: внутренний конус пламени сравнивают по яркости с угольной дугой [3]. Спектральный состав излучения пламен C_2N_2/O_2 изучен, по крайней мере, в качественном отношении [3, 5, 6], а спектральные и световые характеристики излучения при взрывном окислении дициана в замкнутом объеме, насколько известно авторам, в литературе не описаны. Интерес к изучению излучательных свойств столь высокотемпературных взрывов стимулируется еще и следующими обстоятельствами. Во-первых, имеется расхождение между измеренными [7] значениями яркостной температуры (7000—8000 К) излучения при взрывах смесей дициана с кислородом с расчетными [2] значениями (5500—6000 К) адиабатической температуры, что наталкивает на мысль о возможности существования сверхравновесной интенсивности излучения, как это сообщалось [8] для других взрывных смесей. Во-вторых, столь яркие вспышки излучения могут представлять интерес в качестве просвечивающих источников для абсорбционной спектрометрии других пламен и взрывов [1] или как эталонные источники сравнения для фотометрии. Кроме того, в [7, 9] сообщалось о попытках использования реакции взрывного окисления дициана для создания высокоинтенсивных импульсных источников света.

В настоящей работе измерены спектральные и световые характеристики взрывного источника излучения на основе смесей $C_2N_2 + O_2$ при начальных давлениях $p_0 = 0,2 \div 2,5$ атм и $V = \text{const}$. Полученные результаты позволили сделать вывод о природе наблюдаемого излучения.

Установка и методика измерений. Установка состояла из системы приготовления и напуска смеси, оптической кюветы (камеры сгорания), устройств поджигания и синхронизации, а также системы регистрации светового сигнала. Рабочая смесь готовилась последовательным напуском компонентов в бачок с принудительным перемешиванием при давлении ниже атмосферного. В камеру сгорания смесь подавалась через мембранный компрессор. Состав смесей характеризовался параметром

$$R = 100 \frac{p_{C_2N_2}}{p_{C_2N_2} + p_{O_2}}$$

где $P_{C_2N_2}$ и P_{O_2} — парциальные давления дициана и кислорода. Используемые камеры сгорания представляли собой полые цилиндры из нержавеющей стали (внутренний диаметр 40 мм) с прозрачными окнами из лейкосапфира или полиметилметакрилата в основаниях и обеспечивали толщину слоя нагретых продуктов около 1, 3, 6, 7 и 26 см. Взрыв инициировался искрой автомобильной свечи, размещенной в конце трубки длиной 15—20 см, которая сообщалась с кюветой. При работе со смесями, обогащенными горючим ($R > 50$), окна кюветы нужно было очищать от налета сажи после каждой вспышки.

Приемниками светового излучения были либо фотодиод ФД 9Э119Б, включенный в одно из плеч балансного усилителя (область спектральной чувствительности 400—1800 нм), в комбинации с интерференционными и стеклянными светофильтрами, либо стандартный фотометр импульсных ламп ФИМ. Электрические сигналы регистрировались запоминающими осциллографами С8-1 или С8-13. Поглощение среды взрыва при $\lambda = 633$ нм измерялось по поглощению луча He—Ne лазера ОКГ-13. Показатель поглощения вычислялся по формуле $\kappa(\lambda)p_0l = \ln(U_0/U)$, где p_0 — начальное давление смеси (в атм); l — толщина слоя нагретых газов; U_0 и U — сигналы фотодиода в отсутствие и во время взрыва. Спектры излучения определялись: а) фотоэлектрическим методом по точкам с помощью набора интерференционных фильтров Karl Zeiss Jena и эталонного источника сравнения — ленточной вольфрамовой лампы ТП8-60 (2850 К); б) спектрографическим методом (спектрограф ИСП-51). При необходимости денситограммы исправлялись на спектральную чувствительность фотоматериала и спектрографа по излучению вольфрамовой лампы. Временную развертку спектров получали при помощи вращающегося диска с прорезью, установленного перед входной щелью спектрографа (временное разрешение 10 мкс).

Термодинамические расчеты адиабатической температуры, давления и равновесного состава продуктов взрыва выполнены на ЭВМ БЭСМ-6 с использованием термодинамических таблиц [10]. Спектральное распределение равновесного излучения из плоского слоя нагретых газов толщиной l , попадающего на приемник, расположенный на достаточно большом расстоянии от слоя (таком, чтобы координатой поперек слоя можно было пренебречь), рассчитывалось по формуле [11]

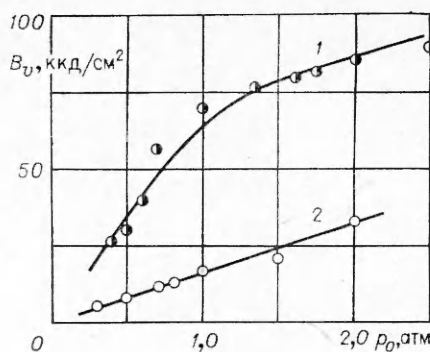
$$I_q(\lambda) = B_q^0(\lambda, T) \left[1 - \exp\left(-\sum_i \sigma_i(\lambda) N_i l\right) \right], \quad (1)$$

где $B_q^0(\lambda, T)$ — спектральное распределение интенсивности излучения поверхности абсолютно черного тела при температуре газа T ; $\sigma_i(\lambda)$ — сечение поглощения данной частицы при температуре газа; N_i — концентрация поглощающих (излучающих) частиц данного сорта. Суммирование в (1) ведется по всем поглощающим частицам. Значения $\sigma_i(\lambda)$ взяты из таблиц [11], а концентрации частиц N_i — из термодинамических расчетов. Величина $\sigma_i(\lambda)$ связана с измеряемым в опытах значением $\kappa(\lambda)$ соотношением $\sigma_i(\lambda)N_i l = \kappa(\lambda)p_0l$.

Использованный в опытах дициан после хроматографической очистки содержал 0,2% CO_2 (по объему) и следы HCN, а кислород — 0,5% N_2 и Ar.

Световые характеристики излучения. Измерения показали, что амплитуда импульсов яркости очень сильно зависит от состава смеси. При толщине слоя $l = 1$ см и $p_0 \approx 1$ атм наибольшая яркость достигается при $R = 52$, т. е. при взрыве смесей, обогащенных топливом. При увеличении R до 55 яркость падает на 10—15% (при этом резко возрастает количество сажи, оседающей на окнах кюветы), а при снижении R до 50 (стехиометрический состав) максимальная яркость падает приблизительно в 10 раз (при этом окна кюветы остаются прозрачными). С ростом толщины слоя или увеличением p_0 величина R , соответствующая максимальной яркости, несколько сдвигается в сторону стехиометрического состава ($R = 50$). Объяснение этому будет дано ниже. Здесь отметим,

Рис. 1. Зависимость амплитуды B_0 импульсов яркости от начального давления смеси $C_2N_2 + O_2$; $R = 52$, $l = 7$ (1) и 1 см (2).



что все дальнейшие измерения и расчеты выполняли со смесями $R = 52$.

На рис. 1 представлены зависимости амплитуды импульсов яркости свечения окна кюветы B_0 от начального давления смеси p_0 . Судя по тому, что яркость продолжает расти с давлением даже при $l = 7$ см, можно заключить, что этот слой еще не является оптически плотным для излучения видимого диапазона (см. (1)). Это подтверждается и прямыми измерениями поглощения при $\lambda = 663$ нм: при $l = 7$ см и $p_0 = 0,4$ атм зондирующий луч поглощается всего на 25%, что приводит к показателю поглощения $\kappa(663) = 0,10$ см⁻¹ · атм⁻¹. Из рис. 1 также видно, что достигнутая яркость поверхности доходит до $0,9 \cdot 10^5$ кд/см², что действительно ярче кратера электрической дуги ($0,15 \cdot 10^5$ кд/см²), но несколько ниже яркости солнечного диска для наблюдателя на уровне моря ($1,5 \cdot 10^5$ кд/см²) и соответствует яркости поверхности абсолютно черного тела при 5000 К [12].

Используя величину теплового эффекта реакции $C_2N_2 + O_2 \rightarrow 2CO + N_2 + 526$ кДж/моль и полученные яркости, можно оценить абсолютную эффективность «химической» лампы: при нелинейных размерах светящегося объема несколько сантиметров КПД преобразования химической энергии в световую (под кривую видности глаза) составляет ~1%. Судя по величине показателя поглощения $\kappa = 0,1$ см⁻¹ · атм⁻¹, яркость свечения должна «насыщаться» при $l > 10$ см. Измерения яркостью температуры при $l = 26$ см ($p_0 = 1$ атм) и дает значение, соответствующее поверхности абсолютно черного тела при 5500 К. При этом спектральное распределение излучения в области 400—700 нм было практически сплошным, что очень удобно для его использования в качестве просвечивающего источника или как «эталоны» яркости.

Спектральный состав излучения при взрыве смеси $C_2N_2 + O_2$ представлен на рис. 2, 3, откуда видно, что, как и в пламенах [3, 5, 6], основными излучающими частицами среди продуктов взрыва являются радикалы C_2 и CN. Поскольку в литературе отсутствуют какие-либо экспериментальные данные о количестве этих частиц в нагретых продуктах взрыва смесей $C_2N_2 + O_2$, был выполнен термодинамический расчет состава продуктов, а также температуры и давления, развивающихся при взрыве (рис. 4).

Опираясь на результаты экспериментов с ударными трубами [13, 14] в условиях, близких к данным, можно предположить, что в условиях взрыва термодинамическое равновесие устанавливается за время 10^{-5} с [13], т. е. за время переднего фронта импульса света, или за время прохождения волны реакции по кювете. Отметим, что при взрывах этой смеси развиваются весьма высокие импульсные давления: при $p_0 = 1$ атм давление в максимуме импульса составляет 32,6 атм, при $p_0 = 2$ атм — 75,2 атм и т. д. Экспериментально оцененные с помощью калиброванного датчика давления ДД-10 значения p удовлетворительно совпали с расчетными, что указывает на близость реально достигаемых температур к адиабатической (5800 К для $R = 50$ и $p_0 = 1$ атм).

На основании имеющихся табличных данных [11] о спектральных коэффициентах поглощения $\sigma_i(\lambda)$ для остальных присутствующих в среде взрыва частиц N, C, O, CO, N₂, NO (см. рис. 4) можно заключить, что их вкладом в излучение можно пренебречь.

Для объяснения максимума в наблюдавшейся зависимости B_0 от R отметим, что поскольку основной вклад в излучение видимого диапа-

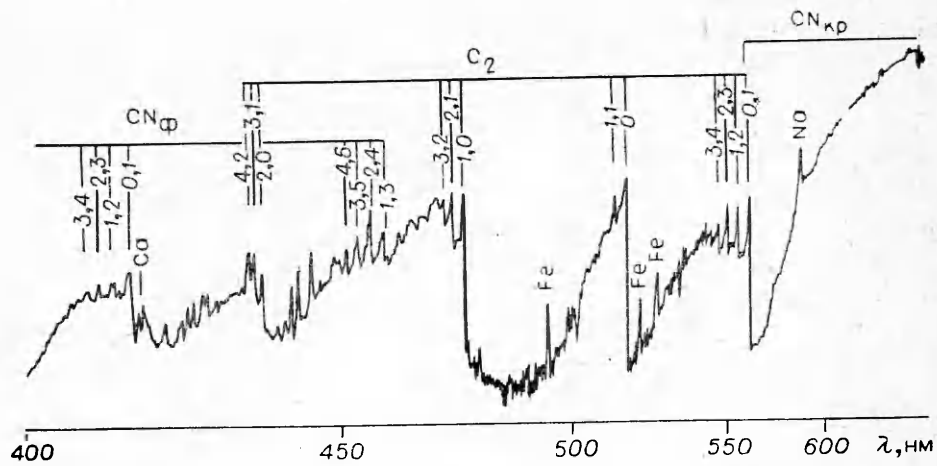


Рис. 2. Денситограмма спектра излучения в области $\lambda = 400 \div 650$ нм при взрыве смеси $C_2N_2 + O_2$ ($R = 52$, $p_0 = 1,3$ атм, $l = 3,6$ см), не исправленная на чувствительность фотоматериала и спектрографа. Идентификация полос выполнена по данным [12].

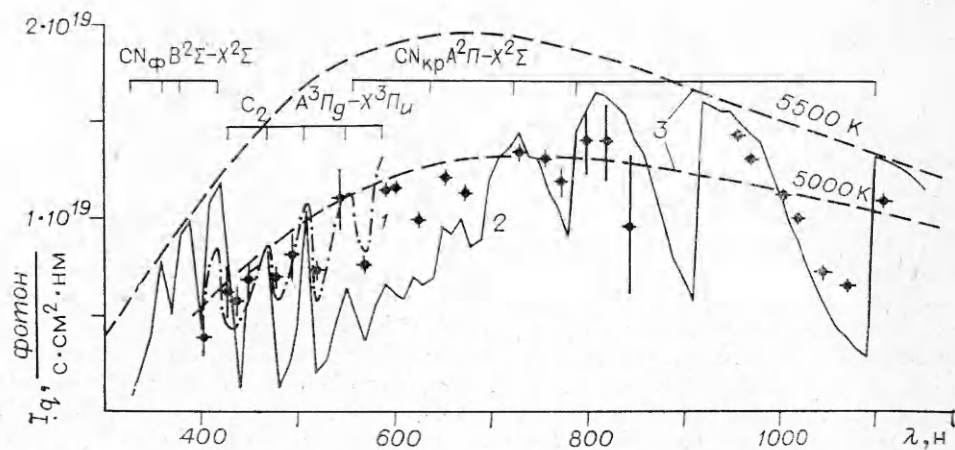
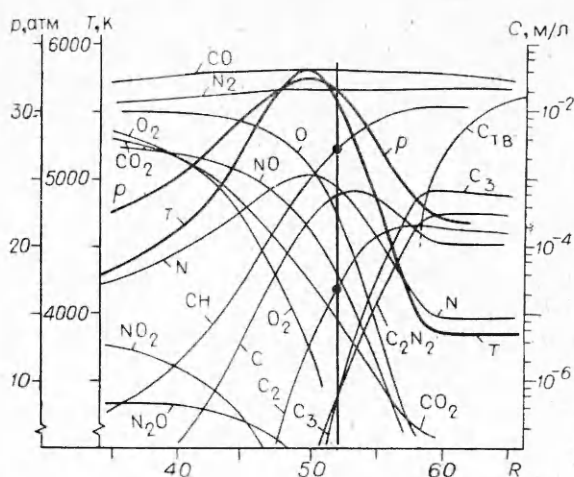


Рис. 3. Исправленные спектры излучения в области $\lambda = 300 \div 1100$ нм при взрывах смеси $C_2N_2 + O_2$ ($R = 52$, $p_0 l \approx 5$ атм · см); точки соответствуют амплитудам импульсов, измеренным фотоэлектрическим методом при $p_0 = 0,8$ атм, $l = 7$ см. 1 — денситограмма, исправленная на чувствительность приемника и полученная при $p_0 = 1,3$ атм, $l = 3,6$ см; 2 — расчетный спектр для $p_0 = 1,0$ атм, $l = 5,6$ см; 3 — спектры излучения поверхности абсолютно черного тела.

зона вносят радикалы C_2 , а их концентрация, как это видно из рис. 4, вблизи $R = 52$ очень резко зависит от R , то при приближении к стехиометрии ($R = 50$) яркость должна резко снижаться из-за уменьшения количества излучающих частиц. С другой стороны, несмотря на увеличение концентрации C_2 с ростом R , при $R > 52$ уже становится заметным падение адиабатической температуры (см. рис. 4), что также должно приводить к снижению яркости свечения, если возбужденные состояния C_2 заселены равномерно. Смещение состава максимальной яркости к $\bar{n} = 50$ при увеличении l или p_0 объясняется тем, что, как видно из формулы (1), при $p_0 l \rightarrow \infty$ яркость свечения зависит только от температуры газа, а эта величина принимает максимальное значение при $R = 50$ (см. рис. 4).

За неимением других, более надежных данных, использовались расчетные концентрации C_2 и CN (см. рис. 4) для «синтеза» спектра излучения слоя нагретых продуктов взрыва смеси $C_2N_2 + O_2$ расчетным путем по формуле (1) при предположении равновесного (термического) возбуждения C_2 и CN с использованием известных таблиц сечений $\sigma_i(\lambda)$ [11]

Рис. 4. Адиабатическая температура, давление и состав продуктов взрыва смесей $C_2N_2 + O_2$ при $V = \text{const}$ и $p_0 = 1$ атм в зависимости от параметра R .



с одной поправкой. Эта поправка состояла в том, что в расчетах величина $[CN]$ принималась в три раза более низкой, чем дает термодинамический расчет, на том основании, что, согласно более поздним данным [15], энергия диссоциации радикала CN составляет 757 кДж/моль, тогда как в термодинамическом расчете эта величина принималась равной 811 кДж/моль [10]. Эта разница как раз и дает трехкратное уменьшение концентрации CN . Результат расчета спектра при принятых условиях, предположениях и поправках представлен на рис. 3, 2. Расчетный спектр находится не только в хорошем качественном, но и в неожиданно удовлетворительном количественном согласии с экспериментальными данными, представленными на том же рис. 3. Это следует рассматривать как довод в пользу того, что в условиях эксперимента заселенность возбужденных состояний излучающих частиц определяется формулой Больцмана.

Временная развертка спектров излучения показывает, что при остывании продуктов взрыва состав излучающих частиц изменений не претерпевает. Специальные опыты показали, что импульс яркости УФ-света ($\lambda = 400$ нм) имеет длительность на полувысоте примерно в 1,5 раза меньшую, чем импульс в ближней ИК-области ($\lambda = 800$ нм). Это является необходимым признаком равновесно возбуждаемых систем [5]. Как видно из рис. 5, а, в течение первых 1,5 мс после взрыва поглощение среды при $\lambda = 633$ нм практически не изменяется. Это обстоятельство позволило считать, что при остывании продуктов взрыва их адиабатическая температура спадает симбатно с яркостной температурой.

В предположении, что в каждый момент времени состав продуктов является равновесным (т. е. равновесие успевает «следить» за снижающейся температурой [13, 14]), рассчитаны временные зависимости концентраций C_2 и CN , причем каждому моменту времени на импульсе света соответствовала своя адиабатическая температура (начиная с 5500 К — адиабатической температуры при $R = 52$). При $\lambda = 633$ нм поглощает в основном радикал CN (с небольшим вкладом от C_2), поэтому, сравнивая расчетные кривые с реальным ходом кривой поглощения нагретых продуктов взрыва (см. рис. 5), можно, с одной стороны, объяснить постоянство поглощения во время светового импульса и неизменность спектра излучения при остывании продуктов и, с другой стороны, подтвердить

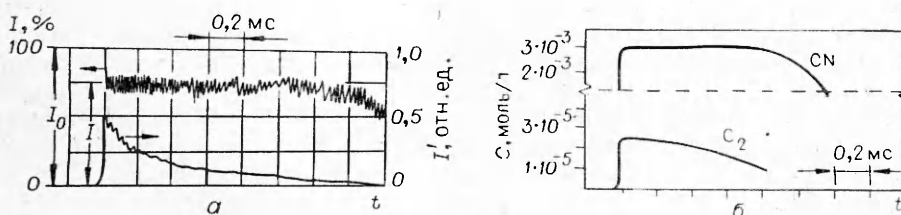


Рис. 5. Временной ход поглощения среды взрыва $C_2N_2 + O_2$ ($R = 52$, $p_0 = 0,4$ атм, $l = 7$ см) при $\lambda = 633$ нм и форма импульса яркости при тех же условиях (а) и рассчитанная временная зависимость концентраций CN и C_2 (б).

правильность всех сделанных предположений о равновесной, тепловой природе излучения при взрыве смеси $C_2N_2 + O_2$.

Итак, в результате проведенного исследования получены количественные данные о световых и спектральных характеристиках излучения при взрыве смесей дициана с кислородом. Как и в соответствующих пламенах, основными излучающими частицами среди продуктов взрыва являются радикалы CN и C_2 . По своей природе излучение при взрывах смесей $C_2N_2 + O_2$ имеет равновесный, тепловой характер.

Авторы выражают глубокую благодарность Г. И. Дрозду и Н. П. Ярмаку за синтез и очистку дициана, а также В. М. Васильеву и Ю. М. Петрову за составление программ и помощь при выполнении термодинамических расчетов.

Поступила в редакцию 29/X 1981

ЛИТЕРАТУРА

1. J. E. Chester, R. M. Dagnall, M. R. G. Taylor. *Anal. Chim. Acta*, 1971, 55, 47.
2. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. ФГВ, 1980, 16, 2.
3. N. Thomas, A. G. Gaydon, L. Brewer. *J. Chem. Phys.*, 1952, 20, 369.
4. J. B. Conway, R. H. Wilson, A. V. Grosse. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, 75, 499.
5. E. M. Bulewicz. 12-th Simp. (Intern.) on Combustion. Pittsburgh, 1969.
6. A. G. Gaydon. *The Spectroscopy of Flames*. London: Chapman and Hall, 1974.
7. C. L. Smith, E. Homentowski, C. Stokes. *Appl. Optics*, 1967, 6, 1130.
8. Е. Б. Гордон, М. С. Дроздов и др. Письма в ЖЭТФ, 1973, 18, 560.
9. L. V. McCarthy. US Pat. 3116623, Cl. 431—95, 1964.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
11. В. А. Каменщиков, Ю. А. Пластинин и др. Радиационные свойства газов при высоких температурах. М.: Машиностроение, 1971.
12. R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon. *The Identification of Molecular Spectra*. London: Chapman and Hall, 1976.
13. Е. Ф. Гиппиус, Е. М. Кудрявцев и др. ТВТ, 1964, 2, 181.
14. Л. Б. Ибрагимова. ЖПС, 1978, 28, 612.
15. Л. В. Гурвич и др. Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.

ТЕМПЕРАТУРА ПОВЕРХНОСТИ И КОНЦЕНТРАЦИЯ ЧАСТИЦ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ В ПРОДУКТАХ ДЕТОНАЦИИ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

А. А. Гончаров, В. Е. Неделько, Ю. П. Федько
(Москва)

Создание износостойкости покрытий с помощью детонационных волн в газовых смесях (детонационное напыление) происходит в результате взаимодействия частиц порошкового материала, нагретых и ускоренных в стволе детонационной установки, с поверхностью напыляемой детали (подложкой). На формирование и качество покрытий влияют в первую очередь температура и скорость частиц перед ударом о подложку [1]. Значительные пластические деформации, претерпеваемые частицами, а также наличие сфероидизированных частиц в специально проведенных опытах свидетельствовали о достижении материалом температуры плавления [2]. В работе [3] сообщается об определении температуры частиц порошка Al_2O_3 (температура плавления $\sim 2050^\circ C$) с помощью термометра сопротивления — пластины из фольги, помещенной в газодисперсный поток. Однако необоснованность принятых допущений о характере теплообмена между покрытием, пластиной и окружающей средой, а также пренебрежение неравномерностью нагрева чувствительного элемента не позволяют принимать во внимание полученные результаты (температура частиц $600-1400^\circ C$).