

利用棱镜谱仪研究氢燃烧转变为爆轰的过程*

胡 栋^{a,c} 王永国^b 刘才学^b 孙珠妹^c

- a. 成都科技大学应用物理所, 冲击波物理与爆轰物理实验室, 610065
- b. 成都科技大学高温高压物理研究所, 610065
- c. 西南流体物理所, 冲击波物理与爆轰物理实验室, 610003

提 要

本文利用 Polaroid 高速感光底片在一次实验中成功地拍摄到氢燃烧转变为爆轰(DDT)的光谱;利用光电技术研究了氢燃烧转变为爆轰过程中 OH 基(0.3064 μm , 0.3428 μm)的变化过程.研究表明:在氢燃烧转变为爆轰过程中 OH 基是逐渐增大的,出现爆轰时 OH 基出现明显增长;OH(0,0)辐射早于 O₂(0,14)辐射,它说明 O₂ 在链式反应中能量比较低,它只有和自由原子和自由基相互碰撞获取高的能量而被激发.

关键词 光谱, 氢, 燃烧, 爆轰.

1 引 言

在爆轰物理领域,基本上仍处于宏观规律研究的状态.国外约从八十年代开始转入微观研究,理论上从分子动力学入手,实验上从爆轰光谱入手;国内,微观研究起步较晚,进展不大,主要缺少响应为 ns 量级的谱仪.

由于氢等含能材料的氢燃烧转变为爆轰过程的发光持续时间很短(ms 量级);而爆轰时刻的发光持续时间更短(ns~ μs 量级).一般的石英棱镜谱仪采用常规的光谱版只能拍摄发光持续时间几秒至几十秒的光辐射特性.如果用它来研究含能材料的燃烧、爆轰等光谱只能几十次实验,甚至上百次实验重复曝光,国外早期研究也采取重复曝光的方法.

本文用 Polaroid 感光底片,在一次实验中成功地拍摄了氢快速反应的光谱,并且和宏观测量结果完全相符.它为我国开展爆轰领域的微观机理研究提供了一个既经济又实用的方法.

2 实验装置和测试原理

如图 1 所示的装置中,在激波管的不同窗口处分别观察氢燃烧转变为爆轰过程中的光辐射特性.由于 OH 基辐射主要是在紫外区,因此窗口玻璃需选用石英玻璃($\phi 15 \times 20 \text{ mm}$).焦距为 80 mm 的石英透镜又将从光学窗口透过的光聚焦在 QL-170 大型棱镜谱仪上.为了加大进入谱仪的光通量,狭缝可放到最大.并用 Polaroid 高速底片(一次成像)记录,拍摄的结果表明,这种 Polaroid 底片(662 型、612 型、667 型等均可)有较宽的响应范围,它能够拍摄到紫外、可见

收稿日期:1992年9月2日;收到修改稿日期:1992年11月4日

* 中国工程物理研究院科学基金资助项目.

及红外范围的光谱. 由于 Polaroid 底片能记录 ns 量级的发光, 氢燃烧转变为爆轰谱的持续时间仅为 $\mu\text{s}\sim\text{ms}$ 量级, 故可以较清晰地拍摄到氢燃烧转变为爆轰的光谱.

为了探测发光时间极短的爆轰光谱, 可以将摄谱仪的光谱感光板探测法改为光电探测法, 这样大大提高了探测灵敏度, 并能探测快速过程 ($\text{ns}\sim\mu\text{s}$ 量程) 中某一自由基的增长至衰减随时间变化的全过程. 根据实验研究的需要利用标准铁谱定出所需探测谱带的位置, 在盲板上刻出相应的狭缝, 刻缝波长误差为 0.3 nm. 由于谱仪把探测的范围展宽了, 因此采用一般的机械加工方法即能实现这个刻缝波长精度. OH 辐射是分子光谱, 它是一个谱带, 文中列出的波长是谱带头的位置. 因此根据不同的测量对象刻缝的宽度选在 1 nm~3 nm 之间. 实验在 300 nm~645 nm 范围内探测了氢爆轰光谱. 研究表明: 为了减少激波管壁等杂质谱对测量结果的影响, 可以选择在小于 370 nm 的紫外区测量.

为了鉴别本文测量结果的准确性, 作者还利用传感器技术^[1~3]和烟膜技术^[4]同时探测了氢燃烧转变为爆轰过程中的特性.

3 实验结果及分析

对于氢氧化学反应已经开展了较多的研究^[5~6], 它主要包括引发反应:



分支链式反应:



当(1)式反应被引发时所形成的 OH 基和 H_2 作用生成自由原子 H, 于是就能使(2)式反应快速自循环. 对于这些反应多数是在小的反应器中通过加温的方法进行研究, 而研究氢从燃烧转变为爆轰过程中 OH 基的增长报道极少.

3.1 过程的光谱分析

氢燃烧转变为爆轰过程光谱测量表明, 在燃烧的初始阶段其光谱较弱, 可见光区域仅能见到一些激波管壁杂质辐射光, 而紫外区 OH 基辐射光很淡; 但是随着燃烧波阵面传播距离的增大, 辐射增强. 在辐射光谱中观察到管壁物质及管内杂质: Fe、Cr、Ca、Mn、Mg、Na 的原子谱线, 以及杂质的中间产物的分子谱带系: FeO(黄带系)、CrO(红黄带系)、CaOH 及 AlO(绿带系); 同时还观察到 OH(0,0)、OH(0,1) 和 O_2 分子谱带(参见图 2). OH(0,0) 和 OH(0,1) 两个谱带也在氢、氧燃

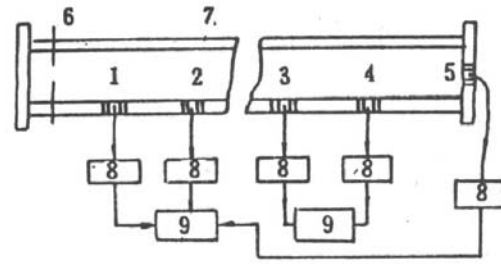


Fig. 1 Schematic diagram of experimental arrangement
1~5. Windows, 6. Spark-gap, 7. Shock tube,
8. Charge amplifiers or spectrograph,
9. A data acquisition and analysis system or photoelectrical system

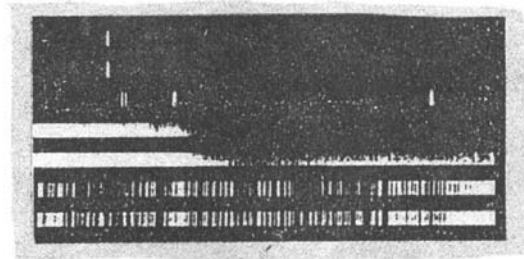


Fig. 2 Spectrum of the detonation

烧和烃类有机化合物的燃烧火焰中出现, $\text{OH}(0,0)$ 基的辐射强度比 $\text{OH}(0,1)$ 基的辐射强度大, 两者的强度比为 10 : 2. 但是, 在氢、氧爆轰情况下出现了强度反转, 即 $\text{OH}(0,1)$ 基辐射强度大于 $\text{OH}(0,0)$ 基辐射强度.

3.2 过程中 OH 基增长

由氢燃烧转变为爆轰过程中 OH 基增长研究可看出随着燃烧波传播距离的增加, $\text{OH}(0,1)$ 基相对辐射强度在 0.5 m、0.7 m 和 1.0 m 处比较弱; 但是燃烧波传播到 1.23 m 处, $\text{OH}(0,1)$ 基相对辐射迅速增加, 如图 3(a) 所示. 传感器测量结果说明, 燃烧波传播到 1.23 m 处已经转变成爆轰波(利用烟膜技术也在此处观察到爆轰波阵面结构)如图 3(b) 所示, 它直接证明了燃烧波已经转变成爆轰波. 由图 3(a) 还可以看出, 虽然在 1.23 m 处形成了爆轰, 但是随着爆轰波传播距离的增加 $\text{OH}(0,1)$ 基相对辐射强度仍在增加, 大约传播到 2 m 处趋于稳定, 并且相对辐射强度达到最大. 因为 OH 基辐射强度和反应程度直接相关, 故这些结果充分说明, 虽然形成了爆轰, 但是氢还未反应完; 此外从辐射讯号上也能看出, 除了第一个较强的脉冲讯号外, 后面还有多个较强的脉冲讯号. 而 $\text{OH}(0,0)$ 基相对辐射和 $\text{OH}(0,1)$ 基相对辐射有类似的特性. 在形成爆轰前 $\text{OH}(0,0)$ 基的相对辐射大于 $\text{OH}(0,1)$ 基的相对辐射, 但是燃烧波转变为爆轰后 $\text{OH}(0,1)$ 基的相对辐射就明显大于 $\text{OH}(0,0)$ 基的相对辐射. 此结果表明: 振动量子数为 1 的第一电子激发态其激励能量比较高, 对于氢氧混合物只有形成爆轰后在较高的温度 (3000 K) 和压力 (约 1 MPa) 下才能有较多的电子被激励到第一电子激发态.

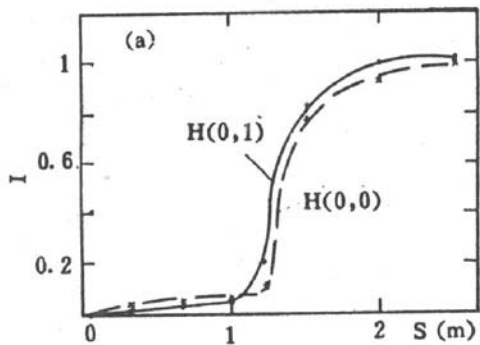


Fig. 3(a) Relative emission of OH versus the propagation distance of wave front

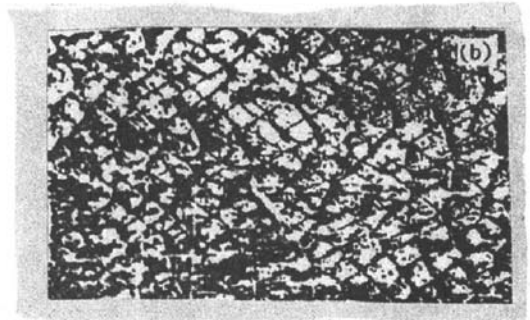


Fig. 3(b) The detonation wave front structure measured by smoking film technique at the position of emergence of the detonation

3.3 O_2^* 的辐射

为了探测 O_2^* 在整个链式反应中的作用, 实验改变氢氧混合物的初始压力, 在激波管端部 (窗口 5) 测量了 $\text{OH}(0,0)$ 和 $\text{O}_2(0,14)$ 的辐射特性, 其结果如图 4(a) 所示. 由图 4(a) 可以看出, 随着混合物初始压力的增加, $\text{OH}(0,0)$ 和 $\text{O}_2(0,14)$ 辐射出现时间明显缩短; 宏观测量说明, 随着混合物初始压力的增加其爆炸 (或爆轰) 的压力也相应增加, 并且压力增长速率也增加. 因此, OH 基和 $\text{O}_2(0,14)$ 辐射出现是和激励压力相关, 只有达到一定激励条件, 这些辐射才明显出现. 比较 $\text{OH}(0,0)$ 基辐射出现时间和 $\text{O}_2(0,14)$ 辐射出现时间也能看出: 无论怎么改变混合物的初始压力, $\text{O}_2(0,14)$ 辐射出现的时间总是大于 $\text{OH}(0,0)$ 基辐射出现的时间. 测量结果还表明: 随着混合物初始压力 P_0 的增加 $\text{OH}(0,0)$ 基辐射出现至辐射强度达到最大所需的时间 T_1 明显缩小, 它直接表明了激励压力增加后, 氢的反应速率也明显增加.

由图 4(b) 看出, 随着激励压力的增加, $\text{O}_2(0,14)$ 辐射出现的时间 $t_{\text{O}_2(0,14)}$ 和 $\text{OH}(0,0)$ 基辐

射出现的时间 $t_{OH(0,0)}$ 越来越接近. 但是, 比较图 4(b) 中的两条曲线可以清楚地看出: T_i 大于 ΔT , 也就是 $OH(0,0)$ 基辐射达到最大时, $O_2(0,14)$ 辐射还没有出现. 因此上述实验结果充分说明, O_2 在链式反应期间的能量比较低, 只有在链式反应中断、自由原子和自由基重新结合期间, O_2 作为第三体与自由原子、自由基相互碰撞而获取高的能量而被激发.

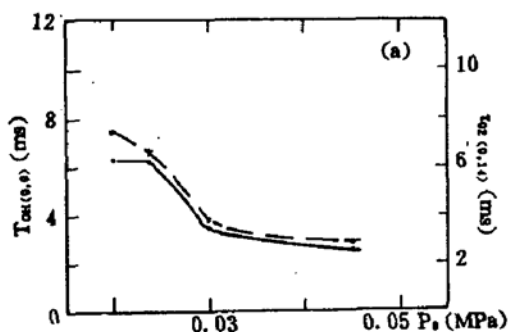


Fig. 4(a) The time of emergence for $OH(0,0)$ emission $t_{OH(0,0)}$ versus initial pressure P_0 of the mixture —●—
The time of emergence for $O_2(0,14)$ emission $t_{O_2(0,14)}$ versus initial pressure P_0 of the mixture —x—

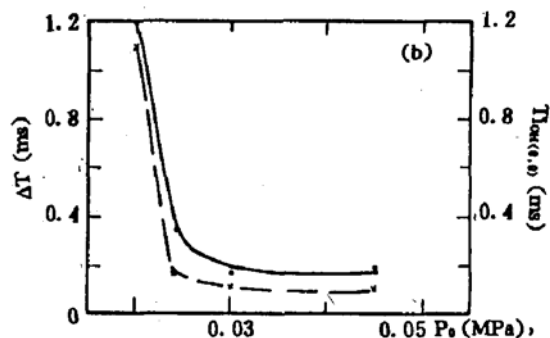


Fig. 4(b) The differences ΔT between emergence time of $O_2(0,14)$ emission and emergence time of $OH(0,0)$ emission versus initial pressure P_0 of the mixture —●—
The intervals T_i between emergence time of $OH(0,0)$ emission and the time arriving at maximum for $OH(0,0)$ emission versus initial pressure P_0 of the mixture —x—

4 结 论

利用棱镜谱仪进行适当改造后能够较好研究含能材料爆轰光谱, 为含能材料燃烧、爆轰特性研究提供一种新的测试技术.

- 1) 利用本文的测试技术在一次爆炸试验中成功地观察到氢含能材料反应中间产物 $OH(0,0)$ 基、 $OH(0,1)$ 基、 O_2 的 Schumann-Runge 谱带系.
- 2) 氢燃烧转变为爆轰的过程中 $OH(0,0)$ 基、 $OH(0,1)$ 基的辐射是不断增加的, 在爆轰出现时 OH 基辐射明显增加.
- 3) $O_2(0,14)$ 辐射是在链式反应中止后和其它自由原子、自由基碰撞过程中获得较高的能量才被激发.

参 考 文 献

- [1] 胡 栋, 龙属川, 吴传谦等, 可燃性气体爆炸极限和爆燃转变成爆轰的研究. 爆炸与冲击, 1989, 9(3): 266~275
- [2] 胡 栋, 章冠人, 林其文等, 正庚烷云雾爆轰特性的研究. 爆炸与冲击, 1991, 11(2): 117~122
- [3] 孙珠妹, 胡 栋, 聚偏氟乙烯在动载荷作用下压电特性的研究. 高压物理学报, 1989, 3(1): 78~84
- [4] 胡 栋, 李招宁, 孙珠妹, 中国科技大学近代力学系编辑, 气体螺旋爆轰的研究. 第四届全国爆炸力学会议论文, 合肥, 中国科技大学出版, 1990, EM4-515: 1~5
- [5] Schott, G. L., J. L., Kinsey, Kinetic studies of hydroxyl radicals in shock waves, *J. Chem. Phys.*, 1958, 29(5): 1177~1182
- [6] Skinner, G. B., G. H., Ringrose, Ignition delays of hydrogen-oxygen-argon mixture at relatively low temperature. *J. Chem. Phys.*, 1965, 42(6): 2190~2193

Studies on transition from deflagration to detonation of H₂ with prism spectrograph

HU Dong^{a,c} WANG Yongguo^b LIU Caixue^b SUN Zhumei^c

a. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Applied Physics, Chengdu university of Science and Technology, Chengdu 610065*

b. *Institute of High-Temperature and High-Pressure Physics, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu 610065*

c. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Southwest Institute of Fluid Physics, Chengdu 610003*

(Received 2 September 1992; revised 4 November 1992)

Abstract

The emission spectrum of the transition from deflagration to detonation for the mixture of hydrogen and oxygen are successfully measured with polaroid high speed film. The evolution of OH radical (0.3064 μm , 0.3428 μm) for this transition is also observed by photoelectrical technique. The results show that the OH radical emission for the transition from the deflagration to the detonation gradually increases, when the detonation is formed, OH radical emission obviously increase. OH (0, 0) radical emission is earlier than O₂(0, 14). These data indicate that the energy of O₂ in the chain reaction is lower, and O₂ are excited via O₂ interaction with free-atoms or radicals acquired more energy.

Key words spectrum, hydrogen, deflagration, detonation.