

концентраций и внутренней энергии смеси во времени. При высоких температурах, когда реакции обмена выходят на квазиравновесие, предложенная обобщенная модель позволяет рассчитывать и реальные концентрации реагирующих компонентов ([1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Николаев Ю. А. Модель кинетики химических реакций при высоких температурах // ФГВ.— 1978.— 14, № 1.— С. 73—76.
2. Николаев Ю. А., Фомин П. А. О расчете равновесных течений химически реагирующих газов // Там же.— 1982.— 18, № 1.— С. 66—72.
3. Николаев Ю. А., Фомин П. А. Приближенное уравнение кинетики в гетерогенных системах типа газ — конденсированная фаза // Там же.— 1983.— 19, № 6.— С. 49—58.
4. Николаев Ю. А., Зак Д. В. Согласование моделей химических реакций в газах со вторым началом термодинамики // Там же.— 1988.— 24, № 4.— С. 87—90.
5. White D. R. Density induction times in very lean mixtures of D_2 , H_2 , C_2H_2 and C_2H_4 with O_2 // 11th Symp. (Int.) on Combustion. The Combust. Inst.— 1967.— P. 147—154.
6. Солоухин Р. И. Ударные трубы для физико-химических исследований.— Новосибирск: Наука, 1966.
7. Strehlow R. A., Mauer R. E., Rajan S. Transverse waves in detonation: 1. Spacing in the hydrogen-oxygen systems // AIAA J.— 1969.— 7, N 2.— P. 323—328.
8. Щетинков Е. С. Физика горения газов.— М.: Наука, 1965.
9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ/Под ред. В. П. Глушко.— М.: Наука, 1978.— Т. 1, кн. 2.
11. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений.— М.: Наука, 1966.

630090, г. Новосибирск,
Институт гидродинамики
им. М. А. Лаврентьева СО РАН

Поступила в редакцию 22/1 1993,
после доработки — 8/VI 1993

УДК 536.46

Д. А. Гарколь, П. Ю. Гуляев, В. В. Евстигнеев,
А. Б. Мухачев

НОВАЯ МЕТОДИКА ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЯРКОСТНОЙ ПИРОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СВС

Предложена новая методика высокоскоростной яркостной пирометрии для исследований процессов СВ-синтеза, допускающая временное разрешение порядка 1 мкс. Апробация методики показала, что высокое временное разрешение позволяет выявить ранее не описанные детали тонкой структуры волн горения.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в гетерогенных конденсированных системах представляет собой метод получения целевых продуктов в процессе протекания экзотермической реакции (или, как правило, совокупности реакций), распространяющейся по пространству реакционной системы дисперсных компонентов в волновом либо объемном режиме [1]. Сложный характер СВС как физико-химического явления обусловил развитие комплекса экспериментальных и теоретических методов, направленных на изучение условий и режимов протекания реакций, установление закономерностей и механизма формирования продуктов различных классов. Исторически доминирует при рассмотрении СВС-процессов феноменологический подход, при котором главный акцент делался прежде всего на изучении методически достаточной совокупности термокинетических параметров протекания реакций, основной для построения формальных моделей горения.

Известно, что в реальных дисперсных системах законы взаимодействия отличаются от классической гомогенной кинетики. Это отличие обусловлено гетерогенностью среды, так как высокие температуры плавления исходных

© Д. А. Гарколь, П. Ю. Гуляев, В. В. Евстигнеев, А. Б. Мухачев, 1993.

компонентов и продуктов реакции исключают возможность предварительного смешения и последующего гомогенного реагирования. Для протекания реакции в данном случае необходим диффузионный транспорт реагентов друг к другу. Кроме того, тепло при реакциях в смесях порошков выделяется не равномерно по всему реакционному пространству, а локализовано на контактных поверхностях [2].

Существуют следующие механизмы образования фаз в процессах СВС [3, 4]:

- 1) образование слоя новой фазы на поверхности раздела реагирующих компонентов;
- 2) рост слоя продукта в объеме одного из компонентов;
- 3) растворение слоя продукта с насыщением раствора-расплава реакционной зоны одним из компонентов;
- 4) образование зародыша новой фазы в объеме расплава на фрагменте кристаллической структуры одного из реагентов;
- 5) образование упорядоченных соединений по металлохимическим реакциям при кристаллизации.

Условием реализации любого из указанных механизмов является энергетическая целесообразность, определяемая величиной теплового эффекта процесса. Таким образом, информация о связи тепловой структуры волн горения с фазообразованием служит одним из наиболее значимых источников, на основе которого устанавливаются пути регулирования фазового состава целевого продукта и осуществляется направленная оптимизация его свойств.

Отмечалось [5, 6], что для реакций в гетерогенных конденсированных системах весьма ограничен выбор методов исследования, позволяющих наблюдать динамику температурных превращений, регистрировать образование фаз и продуктов в момент их возникновения, т. е. методов наблюдения в реальном масштабе времени. Получившая широкое распространение методика регистрации температурных профилей зон горения с помощью термопар [7] представляется не вполне адекватной потребностям экспериментальной физики горения, что связано прежде всего с неудовлетворительной разрешающей способностью по времени, превышающей характерные времена протекания элементарных реакций.

Одним из наиболее информативных на сегодняшний день методов исследования процессов, моделирующих СВС,— наблюдение реагирования системы из двух частиц в колонне электронного микроскопа [5]. Однако и данный метод не лишен известных недостатков, которые не позволяют однозначно перенести полученные результаты на реальные СВС-системы, поскольку отсутствует информация о значениях характерных времен и температур, при которых происходят превращения.

Важную информацию об особенностях реагирования компонентов в волне горения и динамике образования фаз получают методом синхротронного излучения [6]. По этому методу экспериментально исследуются быстротекущие высокотемпературные процессы, к которым относится безгазовое горение конденсированных систем [6], в части динамики формирования фазового состава продуктов, однако при этом нельзя соотнести картину фазовой динамики с температурными интервалами протекания превращений. Поэтому для восстановления исчерпывающей картины реагирования целесообразно дополнить указанный метод адекватной по быстродействию методикой регистрации температурного профиля волны горения.

Методика эксперимента

В целях создания быстродействующей методики регистрации температурно-скоростных характеристик реакций СВС Отделом прикладной оптико-электроники Института физики полупроводников СО РАН совместно с Проблемной научно-исследовательской лабораторией СВС-материалов Алтайского государственного технического университета разработано и реализовано

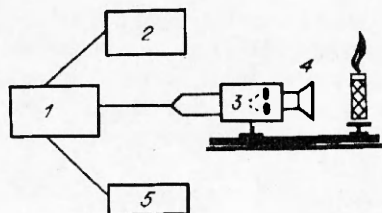


Рис. 1. Блок-схема устройства для контроля температурно-скоростных параметров СВС-процессов.

«Устройство для контроля температурно-скоростных параметров СВС-процессов» (УКТСП «ЛИСТИК» (рис. 1, 1).

В основе прибора — оптическая двухканальная фотоголовка 4, в которой на некотором расстоянии друг от друга жестко закреплены расположенные вдоль направления движения фронта волны горения датчики 3. На этапе опытных испытаний исследованы возможности применения в качестве датчиков твердотельных фотоприемников различных типов: лавинных фотодиодов ЛФД-1А (размер чувствительного элемента 100×100 мкм), четырехквadrантных разрезных кремниевых фотодиодов (4×4 мм) и дискретных фотодиодов ФД-3А (2×2 мм). Пространственное разрешение аппаратуры на горящем образце варьировалось в пределах от 60 мкм до 5 мм в зависимости от размера сменных апертурных диафрагм (щелевых и круговых), которые накладывались на поверхность фотоприемника, а также применяемой оптической системы фокусировки и спектральной фильтрации изображения объекта. С этой целью использовались телескопические системы пирометров ЭОП-66, ЭОП-72 и диспергирующая система монохроматора УМ-2. Пространственная разрешающая способность определялась по величине видеосигнала при вертикальном перемещении с помощью микрометрического винта горизонтальной щелевой диафрагмы шириной 100 мкм в плоскости объекта, временная разрешающая способность задавалась кварцевым генератором с частотой 2 МГц и программируемым таймером КР580ВИ53. Величина лучистых потоков в плоскости фотоприемника контролировалась калиброванной малоформатной ТВ-камерой на базе интегральной МДП-фотодиодной матрицы МФ-14 через телескопическую систему оптического пирометра ЭОП-66. Диапазон измеряемой плотности потока излучения на длине волны 0,63 мкм составил от 0,015 до 1 мВт/см^2 .

Кратко приведенный здесь сравнительный анализ фотоприемников и методика определения аппаратной функции оптических систем позволили выбрать наиболее простую конструкцию фотоголовки на базе кремниевых фотодиодов типа ФД-3А, зеркальной оптической системы фотоаппарата «Зенит-3Е» с телескопической приставкой ПЗФ и объективом «Юпитер-37А». Достигнутое пространственное разрешение в пределах 100 мкм на горящем образце ограничивалось практическими соображениями, так как дальнейшее повышение разрешающей способности не приводило к существенному изменению формы видеосигнала при регистрации фронта горения при одновременном увеличении влияния дифракционных искажений. Оно достаточно для оценки интегральных характеристик температурно-скоростных параметров.

Чувствительность кремниевого фотоприемника в зависимости от длины волны носит выраженный нелинейный характер, с максимумом в диапазоне 0,8—0,95 мкм. Последнее обстоятельство стало одной из причин введения в оптическую схему фотоголовки селективных светофильтров. Фотодиоды, снабженные масками (размером 100 мкм) для минимизации возможных искажений, вносимых оптической системой, преобразуют излучение, образованное волной горения СВС-системы и несущее информацию об объекте, в аналоговый электрический сигнал. Последний с помощью двухканального шестиразрядного аналого-цифрового преобразователя (АЦП) с параллельной выборкой сигнала преобразовывался в шестиразрядный параллельный двоичный код, что соответствует градациям яркости 64. Время полного преобразования двух каналов аналогового сигнала — не более 1 мкс.

Управление комплексом и обработка цифрового сигнала осуществляется с помощью контроллера «Электроника МС-2702». Устройство 1 (см. рис. 1) имеет тактовую частоту 2 МГц, в его ПЗУ занесены как управляющая, так и сервисная программы. Для большей производительности комплекса разработаны блоки дополнительного ОЗУ емкостью 12 Кбайт и буферного ОЗУ

емкостью 24 Кбайт. Блок питания устройства 2 выполнен на базе промышленно выпускаемого источника питания ГН 08-01, доработанного с целью получения необходимых напряжений питания, повышения стабильности напряжений и гальванической развязки их между собой.

Встроенная сервисная программа позволяет оперативно оценивать качество эксперимента с визуализацией кривой горения на экране двухлучевого осциллографа. При наличии интерфейса связи можно передавать через последовательный порт персональной ЭВМ (см. рис. 1, 5) хранящуюся в буферном ОЗУ информацию об объекте для дальнейшей ее обработки: вычислять скорость реакции (по временной задержке транспортного сигнала между каналами), определять длительность температурных переходов, а также полноту реакции.

Применение программируемого таймера позволяет в широком диапазоне изменять скорость регистрации процесса и рассматривать детали температурного профиля фронта горения как на стадии роста температуры, так и при остывании. Скорость реакции определялась по времени транспортной задержки сигнала между двумя каналами при известном расстоянии между точками визирования.

Необходимо отметить, что применение оптических методов исследования имеет ряд специфических особенностей, усложняющих интерпретацию экспериментальных данных. Прежде всего это касается проблем, связанных с отличием излучательных свойств реальных материалов при температурах, достигаемых в экспериментах, от излучательных свойств абсолютно черного тела либо эталона с известным коэффициентом излучения при тех же температурах.

Суммарная излучательная способность ϵ_r определяется достаточно просто, если известна действительная температура объекта и прибор откалиброван по абсолютно черному телу [8]. В этом случае

$$\epsilon_r = (T_r/T)^4,$$

где ϵ_r — суммарная излучательная способность; T_r — яркостная температура; T — действительная (термодинамическая) температура. Действительная (термодинамическая) температура объекта измеряется в дополнительных экспериментах с помощью калиброванной микротермопары на образце продукта взаимодействия, нагреваемого внешним источником.

Основная температурная калибровка прибора проводилась по вольфрамовому эталону (лампа ТРУ 1100/2350, изготовленная и сертифицированная на харьковском заводе «Эталон») в нескольких диапазонах температур, определяемых типом светофильтра и диафрагмой объектива фотоголовки. Калибровочные кривые строились методом кубического сплайна. Диапазоны измеряемых температур для различных светофильтров и диафрагм представлены в таблице.

Уместно также отметить, что введение светофильтра, кроме указанных выше причин, необходимо еще и для сужения динамического диапазона АЦП, что приводит к увеличению отношения сигнал — шум и в конечном итоге к значительному повышению точности измерения. Нелинейность характеристик светофильтров существенно влияет на разрешающую способность по температуре, а следовательно, и на погрешность измерения температуры, поэтому погрешность непостоянна для различных температур и в среднем составляет 20—25 °С.

Программа для автоматизации обработки данных высокоскоростной пирометрии реализована на ПЭВМ типа IBM PC/AT. На сентябрь 1992 г. в

Тип светофильтра	Диапазон измеряемых температур (°С) для различных диафрагм				
	3,5	4	5,6	8	11
КС-18	900—1200	950—1250	1000—1350	1050—1500	1150—1600
ИКС-3	1050—1450	1100—1500	1150—1650	1250—1800	—
ИКС-7	—	1100—1550	1200—1750	1300—1950	1400—2050

программе реализованы следующие функции: построение графика изменения температуры в волне горения $T = T(t)$; сглаживание получаемых данных; определение особых точек волны горения, измерение различных температурных и временных интервалов; построение графика зависимости текущего фазового состава от времени; определение скорости распространения волны горения; определение термодинамических параметров волны горения — степени полноты реакции и скорости тепловыделения по методике, аналогичной описанной в [7]; получение твердых копий графиков изучаемых процессов.

Предварительные результаты

Апробация методики и оценка степени ее пригодности для исследования температурно-скоростных параметров волн горения в гетерогенных конденсированных средах проводилась для достаточно хорошо изученной бинарной системы Ni — Al. Для экспериментов использовались порошки никеля марки ПНК-ОТ1 и алюминия марки АСД-1. Смеси готовились перемешиванием в шаровой мельнице после предварительного просушивания порошков в вакууме. Массовое содержание алюминия изменялось от 23 до 45 %, насыпная плотность порошковых заготовок в сериях однотипных экспериментов поддерживалась примерно постоянной (разброс не более 5 %).

Время регистрации процесса в экспериментах задавалось индивидуально с учетом поставленных задач: при необходимости подробного рассмотрения деталей зон прогрева и распространения оно составляло 4—6 с, а при необходимости регистрации процессов со стадией догорания — 16—20 с.

На рис. 2 в качестве примера приведен характерный вид кривых, которые получаются в результате экспериментов по исследованию горения реакционных смесей на воздухе. В данном эксперименте изучались процессы, протекающие в смеси состава Ni — 31,5 % Al (использовался светофильтр ИКС-3, задающий калиброванный температурный диапазон 1100—1600 °С). По оси абсцисс отложено «приведенное» время регистрации процесса, по оси ординат — яркостная температура.

На рис. 3 представлен типичный вид визуализированного сигнала от одного из каналов комплекса, совмещенный с диаграммой состояния компонентов реакционной системы, что облегчает детальное исследование процессов, происходящих в волне горения.

Как видно из рис. 2, 3, за весьма короткий период времени (~0,01 с) в волне горения происходят процессы, сопровождающиеся многочисленными температурными переходами. Логично предположить, что локальные максимумы полученных кривых должны определяться динамикой фазовых превращений в реакционной системе. Поэтому была разработана процедура, позволяющая на основе сопоставления характерных участков температурно-временного профиля волны горения с последовательностью фазовых областей диаграммы состояния, а точек перегиба профиля волны горения — с прохождением границ фазовых областей (пересечением конод на диаграмме состояния) автоматизированно строить график зависимости «концентрации» одного из компонентов (текущего фазового состава) от времени.

На рис. 3 представлен вид такого графика для фронта волны горения системы Ni — 25 % Al.

Таким образом, показана возможность регистрации процессов, происходящих в волне горения СВС-систем, быстродействующим яркостным пирометром, отличаю-

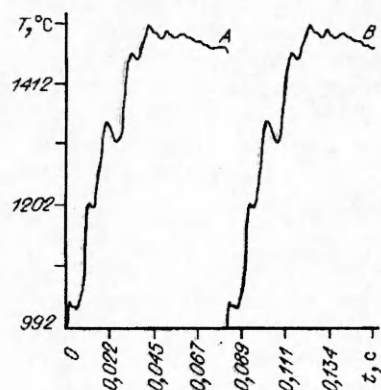


Рис. 2. Температурные профили волны горения системы Ni — 31,5 % Al в двух точках на расстоянии 1 мм.

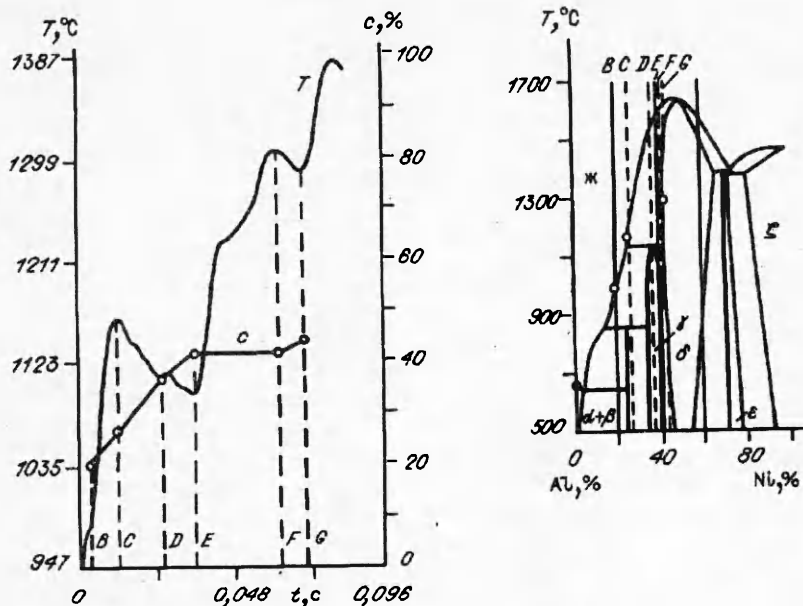


Рис. 3. Зависимости текущего фазового состава от времени для фронта волны горения системы Ni — 25 %Al, построенные с помощью программы для обработки данных высокоскоростной пирометрии.

щимся от применяемых ранее высокой степенью автоматизации и очень хорошим разрешением по времени. Возможно, высокое временное разрешение метода позволит выявить ранее не описанные детали тонкой структуры волны горения. Более подробно получаемые результаты будут приведены в следующих сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.— С. 227—244.
2. Мержанов А. Г. Теория безгазового горения // Arch. Procesow Spalania.— 1974.— 5, N 1.— С. 17—39.
3. Итин В. И., Найбороденко Ю. С. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений.— Томск: Изд-во Томского ун-та, 1989.— 214 с.
4. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасьян А. С. и др. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении порошков титана и углерода // ФГВ.— 1990.— 26, N 1.— С. 104—114.
5. Александров В. В., Корчагин М. А. О механизме и макрокинетике реакции при горении СВС-систем // Там же.— 1987.— 23, N 5.— С. 55—62.
6. Александров В. В., Корчагин М. А., Толочко В. П. и др. Исследование СВС-процессов методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения // Там же.— 1983.— 19, N 4.— С. 65—66.
7. Нерсиян Г. А. Исследование структуры волны горения, механизмов и макрокинетике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов, силицидов и гидридов переходных металлов: Дис. ... канд. хим. наук.— Ереван, 1980.
8. Линевег Ф. Измерения температур в технике.— М.: Металлургия, 1980.— 543 с.

656099, Барнаул,
Политехнический институт

Поступила в редакцию 10/1 1993,
после доработки — 31/III 1993