

УДК 536.46

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ В ПРОЦЕССЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

А. И. Кирдяшкин, Р. М. Габбасов, Ю. М. Максимов, В. Г. Саламатов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru

Экспериментально установлено, что при протекании СВС реакционные системы (Ni—Al, Ti—В, Мо—В и др.) генерируют акустические колебания в диапазоне частот от 5 Гц до 1.1 МГц с импульсной мощностью до 17 Вт. Обнаружено, что горение различных систем характеризуется индивидуальным набором динамических параметров акустической эмиссии в режимах малоупорядоченных дискретных импульсов и высокоупорядоченных автоколебаний. Показано, что пространственная зона акустической эмиссии локализована вблизи волны горения. Проведен анализ механизмов акустической эмиссии СВС.

Ключевые слова: горение, гетерогенная система, акустическая эмиссия.

ВВЕДЕНИЕ

Под акустической эмиссией (АЭ) понимается эффект генерации акустических волн, обусловленный перестройкой внутренней структуры вещества. Анализ характеристик АЭ является источником дополнительной информации о динамике и механизме физико-химических превращений конденсированных и газовых систем. АЭ наблюдается при деформации и механическом разрушении твердых материалов, в процессах химического превращения, растворения, фазовых переходов с участием твердых и жидких веществ [1–5], а также в условиях горения газовых систем («поющие пламена») [6].

Акустическая эмиссия в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ранее регистрировалась в работах [7, 8], однако к настоящему времени этот эффект изучен недостаточно полно.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе исследовались реагирующие системы Ni—Al, Ni—Ti, Ti—В, Zr—В, Мо—В, FeO—Al в виде порошковых смесей и модельных проволочных скруток. Смесей готовили из порошков: Ni — марки ПНК1Л5; Al — АСД-4; Ti — ПТМ; В — аморфный черный

(98 % чистоты), кристаллический (<100 мкм); Мо — МПЧ; FeO — марки Ч. Образцы имели форму цилиндров диаметром 15 мм, длиной $20 \div 25$ мм, с относительной плотностью $\rho_r = 0.3 \div 0.4$ и $0.5 \div 0.6$. Образцы малой плотности помещали в кварцевую оболочку. Скрутки готовили из проволок Ni, Al, Ti диаметром 0.4 мм с содержанием основного вещества не менее 99.3 % (здесь и далее в статье указано массовое содержание). Среднее соотношение компонентов в скрутках: Ni + (23 \div 28) % Al, Ti + (66 \div 70) % Ni.

Регистрацию АЭ проводили с помощью измерительных систем, представленных на рис. 1. Колебания порошковой смеси передавались на акустический датчик (пьезокерамика ЦТС-19, порог чувствительности акустического потока $\approx 10^{-16}$ Вт/см²) через волновод. Последним служила вольфрамовая проволока диаметром 0.5 мм, длиной 120 \div 150 мм. Один конец проволоки впрессовывался в образец, другой крепился к акустическому датчику. При исследовании проволочной скрутки вблизи одного из ее концов организовывался процесс горения, а другой конец соединялся с акустическим датчиком. В этом случае роль волновода выполняла реагирующая система. Волновод (проволочная скрутка) и акустический датчик соединялись через корундовую муфту, что исключало гальваническую связь образца и датчика.

В процессе горения акустический датчик формировал электрический сигнал, пропорци-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-03-00688-а).

© Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Максимов Ю. М., Саламатов В. Г., 2013.

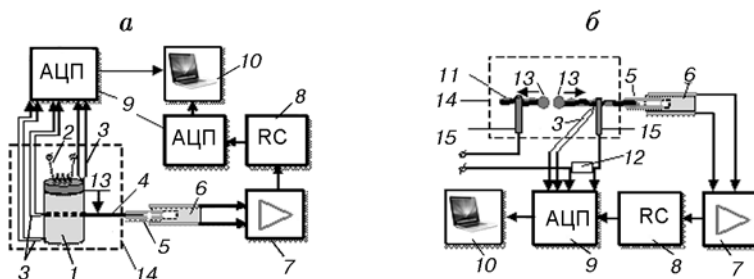


Рис. 1. Схема измерения АЭ в процессе горения порошковой смеси (а) и проволочной скрутки (б):

1 — образец порошковой смеси, 2 — вольфрамовая электроспираль, 3 — термопара, 4 — акустический волновод, 5 — корундовая муфта, 6 — акустический датчик, 7 — усилитель сигнала АЭ, 8 — RC-фильтр верхних частот, 9 — аналогово-цифровой преобразователь, 10 — персональный компьютер, 11 — образец проволочной скрутки, 12 — опорное сопротивление для измерения электрического тока, 13 — волна горения, 14 — герметичная реакционная камера, 15 — электрод-держатель

ональный механическим колебаниям образца. Сигнал транслировался через усилитель (полоса пропускания 100 Гц ÷ 10 МГц, коэффициент усиления до 60 дБ), RC-фильтр верхних частот (полоса пропускания от 50 кГц), аналогово-цифровой преобразователь (ЛА-н150-14РС1, частота дискретизации сигнала 10 МГц) и записывался на персональный компьютер.

Горение порошковых систем инициировали вольфрамовой электроспиралью. Моменты зажигания и завершения горения образца, а также прохождения волны горения через волновод регистрировали по сигналам термопар, размещенных вблизи торцов образца и волновода (рис. 1,а). Горение проволочной скрутки инициировали путем нагрева прямым пропусканием электрического тока. При достижении точки плавления Al (система Ni—Al) или Ni (система Ti—Ni) в локальном участке скрутки начиналась быстропотекающая экзотермическая реакция между компонентами. Далее скрутка спонтанно разделялась на две части, в каждой из которых распространялась волна горения. Волна представляла собой жидкую металлическую каплю с температурой более 2200 К, в которой происходят конвективное перемешивание и экзотермическая реакция расплавов проволок [9]. Моменты зажигания и завершения горения образца фиксировали по сигналу прекращения прохождения электрического тока через скрутку и сигналу термопары, размещенной вблизи одного из электродов-держателей (рис. 1,б). Процесс горения проводился в герметичной реакционной камере в среде аргона при избыточном давлении 0.5 ÷ 1.0 атм.

При анализе экспериментальных данных учитывали отличие форм первичной акустической волны, выходящей из зоны действия источника АЭ, и измеренного электрического сигнала АЭ (см. рис. 3). Искажения сигнала обусловлены нелинейным поглощением акустической энергии, дисперсией скорости звука по частоте, формированием вторичных (стоячих) волн при распространении первичной волны по акустической цепи образец — волновод — акустический датчик и другими факторами. В результате дискретный импульс АЭ отображается электрическим сигналом в виде пакета затухающих колебаний на резонансной частоте акустической цепи. Согласно принятым методам анализа [10], если импульс АЭ состоит из одной механической пульсации, то время нарастания сигнала (участок роста огибающей) близко к длительности импульса, а время релаксации сигнала (участок снижения огибающей) — к длительности затухания вторичных волн. В случае, когда импульс АЭ состоит из серии одиночных пульсаций, повторяющихся через интервал времени, меньший периода вторичных волн, длительность импульса АЭ характеризуется как временем нарастания, так и общей продолжительностью сигнала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Как показали исследования, процесс СВС сопровождается генерацией высокочастотных акустических колебаний (рис. 2, табл. 1, 2). АЭ возникает в момент зажигания образца и затухает после окончания горения. Длительность

Таблица 1

Характеристики сигнала АЭ в процессе горения порошковых смесей

Система	$t_{\text{п}}$, мс	Дискретные импульсы				Автоколебания	
		$N_{\text{э}}$	$n_{\text{э}}, 10^3 \text{ с}^{-1}$	$t_{\text{э}}, \text{ мс}$	$\tau_{\text{э}}, \text{ мс}$	$f_{\text{а}}, \text{ кГц}$	$T_{\text{а}}, \text{ мкс}$
Ni + 31.5 % Al $\rho_r = 0.55$	90	I	50.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	900	40
		II	16.3	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$		
		III	3.3	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$		
		IV	1.4	$5.0 \cdot 10^{-1}$	$7.0 \cdot 10^{-1}$		
		V	0.4	1.4	3.0		
Ni + 40.0 % Al $\rho_r = 0.5$	<13	I	50.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	—	—
		II	13.0	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$		
		III	3.0	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$		
		IV	0.08	5.0	13.0		
Zr + 19.1 % В $\rho_r = 0.52$ В — аморфный	200	I	48.0	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	1100	60
		II	13.3	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$		
		III	6.3	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$16.0 \cdot 10^{-2}$		
		IV	1.3	$6.3 \cdot 10^{-1}$	2.0		
		V	0.14	1.5	7.0		
Ti + 31.1 % В $\rho_r = 0.55$ В — кристаллический	300	I	52.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	—	—
		II	16.7	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$		
		III	3.3	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$		
		IV	0.4	1.3	2.0		
Mo + 10.1 % В $\rho_r = 0.58$ В — аморфный	<60	I	48.0	$7.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	—	—
		II	12.5	$4.0 \cdot 10^{-2}$	$8.0 \cdot 10^{-2}$		
		III	0.5	$8.5 \cdot 10^{-1}$	2.0		
		IV	0.017	1.0	5.0		
FeO + 60.0 % Al $\rho_r = 0.56$	—	I	14.0	$3.5 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-2}$	850	10
		II	5.0	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		
		III	1.5	$4.0 \cdot 10^{-1}$	1.0		
		IV	0.005	50.0	200		

Примечания. $t_{\text{п}}$ — длительность АЭ после окончания процесса горения, $N_{\text{э}}$ — номера мод дискретных импульсов АЭ, $n_{\text{э}}$ — среднее количество дискретных импульсов АЭ за 1 с, $t_{\text{э}}$ — время нарастания сигнала импульса АЭ, $\tau_{\text{э}}$ — длительность дискретного импульса АЭ, $f_{\text{а}}$ — частота автоколебаний, $T_{\text{а}}$ — длительность автоколебаний.

этапа затухания (с момента окончания горения) варьируется в интервале $t_{\text{п}} = 13 \div 300$ мс. Из полученных данных следует, что пространственная зона АЭ локализована вблизи волны горения. Оценочная толщина эмиссионной зоны составляет $h_{\text{э}} \approx t_{\text{п}} u_{\text{Г}} = 4 \div 16$ мм, где $u_{\text{Г}}$ — линейная скорость горения.

При высокой плотности образцов ($\rho_r \geq 0.5$) максимальная амплитуда электрического сигнала АЭ мало изменяется в процессе горения, что свидетельствует о незначительном поглощении акустических волн исходной смесью и продуктом реакции. Исключение составляет система Мо—В, где в волне горения проис-

Таблица 2

Характеристики сигнала АЭ в процессе горения модельных проволочных скруток

Система	t_n , мс	Дискретные импульсы				Автоколебания	
		N_s	$n_s, 10^3 \text{ с}^{-1}$	t_s , мс	τ_s , мс	f_a , кГц	T_a , мкс
Ni—Al	25	I	50.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	860	100
		II	10.0	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$		
		III	0.33	1.5	3.0		
		IV	0.13	3.0	8.0		
Ni—Ti	50	I	50.0	$6.0 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-3}$	—	—
		II	5.0	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$2.0 \cdot 10^{-1}$		
		III	1.0	$4.0 \cdot 10^{-1}$	1.0		
		IV	0.14	2.0	7.0		

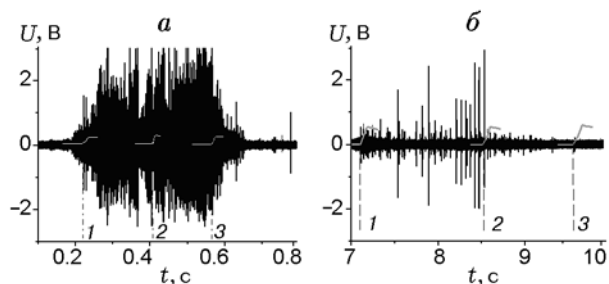


Рис. 2. Акустическая эмиссия при горении порошковых смесей Ni + 31.5 % Al (а) и Mo + 10.1 % W (б):

1–3 — сигналы термопар в момент зажигания (1), завершения горения образца (3) и прохождения волны горения через волновод (2)

ходит расслоение образца на тонкие диски. В данном случае на этапе распространения горения в направлении к акустическому волноводу максимальная амплитуда сигнала АЭ практически неизменна, а на этапе дальнейшего горения сильно уменьшается (рис. 2, б). Это объясняется тем, что на первом этапе акустические колебания транслируются от волны горения к волноводу по сплошному образцу, а во втором — через множество расслоений. Последние вызывают большие потери акустической энергии. Эффект самопоглощения АЭ сильно выражен в низкоплотных системах ($\rho_r \leq 0.4$), где максимальная амплитуда сигнала наблюдается только в момент прохождения волны горения через волновод.

В качестве основных источников АЭ в волне и за волной горения можно выделить

следующие процессы:

- формирование и развитие трещин в образце, которые сопровождаются резкой разгрузкой механических напряжений, вызванных температурной неоднородностью, избыточным давлением газовой фазы и др.;
- фазовые и химические превращения, в том числе плавление, кристаллизация и образование новых химических соединений.

Изменение объема фаз в ходе превращений приводит к механическому сдвигам среды и формированию акустических волн.

Течение газовой фазы внутри и на периферии образца при горении также является источником АЭ. Однако, как показали исследования, интенсивность акустического шума, возникающего при специальном обдувании образца газом со скоростью до 30 м/с (большей скорости газовых потоков при горении), меньше предела чувствительности применяемой измерительной системы. Поэтому влиянием газодинамических течений можно пренебречь.

Путем сбрасывания металлических и керамических шариков размером 1 ÷ 2 мм на поверхность образца проведено моделирование дискретных сигналов АЭ СВС. Как показали исследования, несущие частоты модельных сигналов повышаются от 10 до 700 кГц с ростом энергии и скорости удара шариков о поверхность образца и остаются практически одинаковыми при варьировании размера, формы, состава образцов и длины волновода. Последнее указывает на то, что несущие частоты связаны в основном резонансами акустического датчика и корундовой муфты. При равен-

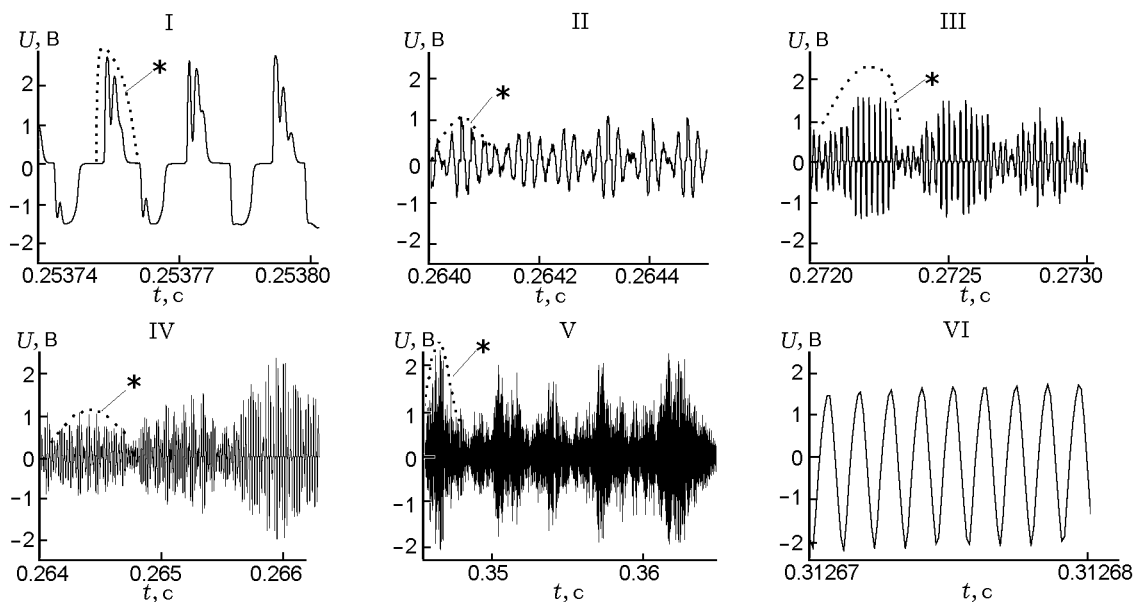


Рис. 3. Моды дискретной (I–V) и автоколебательной (VI) акустической эмиссии при горении порошковой смеси Ni + 31.5 % Al (* — огибающая дискретного сигнала АЭ)

стве максимальной амплитуды сигналов, модельных и АЭ, можно оценить предельную энергию импульса АЭ СВС. Для условий проводимых экспериментов она составляет $E_3 \approx M_3 g H_3 \approx 10^{-6} \div 10^{-5}$ Дж, где M_3 — масса шарика, H_3 — высота сбрасывания. С учетом полученных данных (см. табл. 1, 2) импульсная мощность АЭ СВС может достигать $W_3 \sim E_3/t_3 \leq 17$ Вт.

С помощью статистической обработки сигналов АЭ, превышающих уровень фона, выявлены основные характеристики АЭ СВС (см. табл. 1, 2), включающие два типичных режима.

Режим дискретной АЭ. В процессе СВС генерируются малоупорядоченные дискретные импульсы АЭ, следующие друг за другом сериями по 5 ÷ 10 импульсов и более. Серии разделяются на 4 ÷ 5 мод (рис. 3, I–V), которые значительно отличаются по длительности ($\tau_3 \approx 10^{-6} \div 10^{-1}$ с) и частоте повторения импульсов ($n_3 \approx 10^1 \div 10^5$ с $^{-1}$). Параметры сигналов АЭ воспроизводятся с разбросом до 50 % от среднего значения.

Можно предположить, что импульсы АЭ высоких мод обусловлены макроскопическими колебаниями волны горения, которые вызваны расслоениями образца и теплхимическими эффектами неустойчивости реакции [11]. В этом случае значения $\tau_3 \geq 1$ мс соответствуют, по-

видимому, длительности химических превращений системы в активной фазе колебаний различных мод, а значения n_3 — частоте колебаний. С представленной гипотезой согласуются характеристики АЭ при автоколебательном горении порошковой системы Mo + 10.1 % В, где согласно данным видеосъемки частота колебаний близка к частоте импульсов АЭ четвертой моды ($n_3 = 17$ с $^{-1}$), а измеренная толщина расслоений продукта реакции (0.3 ÷ 0.4 мм) близка к рассчитанной по формуле $u_T/n_3 \approx 0.3$ мм, где $u_T = 5.8$ мм/с.

Импульсы АЭ низких мод ($\tau_3 \ll 1$ мс) следует связывать с микроскопическими коллективными эффектами в процессах фазовых, химических превращений и механического разрушения образца. При рассмотрении импульсов АЭ проволочных скруток эффекты механического разрушения можно не учитывать, так как в этом случае на стадии распространения волны горения дополнительные нарушения сплошности в системе не возникают.

Режим автоколебательной АЭ. Сигналы АЭ имеют вид высокоупорядоченных незатухающих колебаний с частотой 0.85 ÷ 1.10 МГц (рис. 3, VI). Параметры колебаний воспроизводятся с погрешностью не более 5 % в течение 100 периодов и более. Данный режим объясняется наличием акустических автоколебаний реакционной системы, где восполнение энер-

гии стоячих акустических волн происходит, по-видимому, от процессов физико-химических превращений среды.

Из анализа полученных данных следует, что физико-химические превращения в волне горения, возбуждающие импульсы АЭ, могут протекать в течение весьма малого времени (порядка и менее $6 \cdot 10^{-7}$ с), сопоставимого с временем квантовых переходов на микроскопических уровнях систем ($10^{-8} \div 10^{-6}$ с). Поэтому наиболее высокоскоростные превращения являются не только источником АЭ, но и, по-видимому, причиной неравновесного возбуждения плазмы, ультрафиолетового и рентгеновского излучений, которые ранее наблюдались при протекании СВС [12–14]. Для выяснения конкретных механизмов АЭ СВС и их взаимосвязи с другими эмиссионными явлениями процесса горения требуются дальнейшие исследования.

ВЫВОДЫ

Показано, что акустическая эмиссия СВС реализуется в режимах малоупорядоченных дискретных импульсов (частота повторения от 5 Гц до 50 кГц) и высокоупорядоченных автоколебаний (частота $0.85 \div 1.10$ МГц), характеристики которых зависят от структуры и состава исходной системы. К предполагаемым причинам эффекта относятся теплхимические автоколебания волны горения, процессы формирования и развития трещин в образце, процессы фазовых и химических превращений среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Грешников В. А., Дробот Ю. В. Акустическая эмиссия. Применение для испытаний материалов и изделий. — М.: Изд-во стандартов, 1976.
2. Баранов В. М., Молодов К. И. Акустико-эмиссионные приборы ядерной энергетики. — М.: Атомиздат, 1980.
3. Минц Р. И., Мелехин В. П., Иевлев И. Ю., Бухаленков В. В. Акустическое излучение при термоупругой мартенситной реакции // Физика твердого тела. — 1972. — Т. 14, № 5. — С. 1582–1583.
4. Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б., Шокаров Х. Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. — 1975. — Т. 68, вып. 4. — С. 69–77.
5. Смирнов А. Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах // Рос. хим. журн. — 2001. — Т. 45. — С. 29–34.
6. Афанасьев В. В., Кидин Н. И. Диагностика и управление устойчивостью горения в камерах сгорания энергетических установок. — М.: Физматлит, 2008.
7. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Генерация и перенос электрического заряда при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе на примере системы Co—S // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 130–133.
8. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Саламатов В. Г. Эмиссионные явления в волне горения СВС // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 121–127.
9. Кирдяшкин А. И., Китлер В. Д., Саламатов В. Г., Юсупов Р. А., Максимов Ю. М. Капиллярные гидродинамические явления в процессе безгазового горения // Физика горения и взрыва. — 2007. — Т. 43, № 6. — С. 31–39.
10. Иванов В. И., Бигус Г. А., Власов И. Э. Акустическая эмиссия: учебное пособие / под общ. ред. В. В. Клюева. — М.: Изд. дом «Спектр», 2011.
11. Мержанов А. Г., Мукасян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус пресс, 2007.
12. Кирдяшкин А. И., Саламатов В. Г., Максимов Ю. М., Соснин Э. А., Тарасенко В. Ф., Габбасов Р. М. Особенности спектра оптического излучения в процессах горения с образованием конденсированных продуктов реакции // Физика горения и взрыва. — 2010. — Т. 46, № 1. — С. 132–135.
13. Кирдяшкин А. И., Саламатов В. Г., Максимов Ю. М., Соснин Э. А., Тарасенко В. Ф., Габбасов Р. М. Рентгеновское излучение в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 127–129.
14. Kirdyashkin A. I., Salamatov V. G., Maksimov Yu. M., Sosnin E. A., Tarasenko V. F., Gabbasov R. M. Short-wave emission and microdischarges during self-propagating high-temperature synthesis // J. Chemistry and Chem. Eng. — 2012. — V. 6, N 3. — P. 292–298.

Поступила в редакцию 20/XI 2012 г.