

ЭМИССИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ СВС

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

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

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что внешнее воздействие электромагнитных, магнитных полей на волну горения СВС изменяет кинетику процесса, структуру и свойства продуктов реакции. Эмиссионные явления в волне горения изучены в меньшей степени. Высокие скорости диссипации химической энергии СВС (10^{12} Вт/м³) сопровождаются такими физическими явлениями, как возникновение разности потенциалов между фронтом горения и продуктами реакции, эмиссией свободных электронов из волны горения, акустической эмиссией. Детальное изучение этих неравновесных явлений позволяет глубже понять механизм реакции в твердом пламени, применять нетепловые методы управления горением.

Ключевые слова: горение, гетерогенная система, эмиссия, СВС.

ЭМИССИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ

Явление самопроизвольного возникновения разности потенциалов (ЭДС) между фронтом волны горения СВС и конденсированными продуктами реакции впервые было обнаружено в работах [1, 2] при горении систем Ni—Al, Mo—V.

Позднее [3] при горении систем Ti—C, Ti—N, Mo—Si была зафиксирована волна ионизации, которая сопровождала волну горения. Поток ионов и электронов возникал, по мнению авторов, за счет поверхностной ионизации газовой фазы. Детальные исследования [4, 5] горения в электрическом поле конденсированных систем (Ni—Al, Co—Al, Zr—Al, Mo—V и др.) показали, что перенос ионов и электронов, эмитируемых из волны горения, осуществляется как по конденсированной фазе, так и по поровым промежуткам. В последнем случае принципиальную роль играет эмиссия заряженных частиц поверхностью пор. Высокое значение наблюдаемого в работе эмиссионного тока (до 200 А/см²) указывает на достаточно большую плотность носителей заряда (до 10^{17} см⁻³) в газовой среде.

Согласно проведенной оценке с использованием уравнений Саха и Ричардсона — Дэшмана концентрация носителей заряда в плазме на 1–3 порядка превышает равновесное значение, определяемое законами термодинамики и

термоэмиссии.

Сигнал эмиссионного тока при действии постоянного напряжения на волну горения СВС отличается волнообразной зависимостью амплитуды тока от координаты фронта горения (рис. 1), что является необычным для известных эмиссионных процессов. Кроме низкочастотных колебаний, радиочастотным спектрометром фиксируются упорядоченные высокочастотные колебания тока с частотой до 100 МГц, которые наблюдаются только при распространении волны горения.

Для оценки энергетических характеристик потока заряженных частиц из волны го-

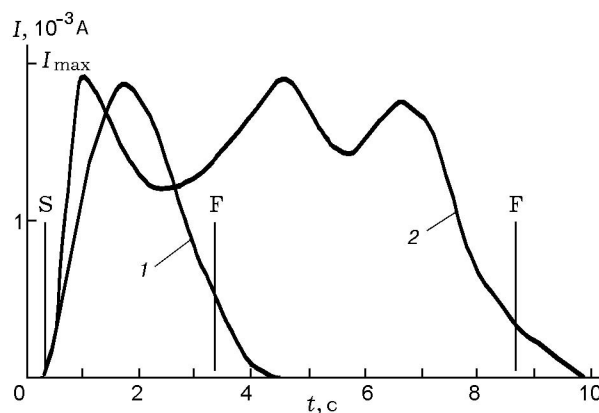


Рис. 1. Хронограмма эмиссионного тока из волны горения:

внешний электрический потенциал +12 В (система Ni—Al), 1 — длина образца 12 мм, 2 — 32 мм; S, F — моменты начала реакции и завершения горения

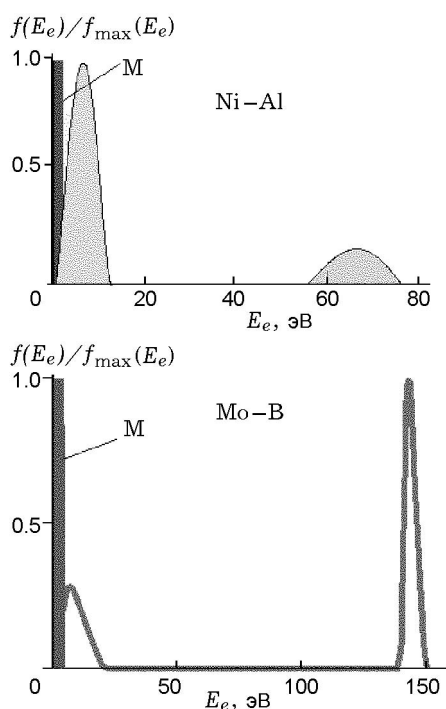


Рис. 2. Распределение электронов по энергиям в потоке плазмы:

М — расчетная полоса энергии электронов в равновесных условиях

рения обычно применяется электродондовый метод плазменных измерений — построение вольт-амперной характеристики [5, 6]. Обработкой экспериментальных зависимостей максимальной величины тока через зонды от напряжения ($I_{\max}(U_0)$) путем двойного дифференцирования интерполирующей функции в работе [7] рассчитывалось распределение электронов по энергиям в эмиссионном потоке (рис. 2) (здесь $f(E_e)$ — функция распределения электронов по энергиям E_e , $f_{\max}(E_e)$ — максимальное значение функции распределения). Расчеты показали, что распределение электронов по энергиям имеет многомодальный характер и не соответствует максвелловскому типу, отражающему условия равновесной эмиссии. Отличительной особенностью наблюдаемого эмиссионного потока является наличие заметной доли электронов с энергией до 75 эВ (Ni—Al), 150 эВ (Mo—B), что свидетельствует о явно нетепловом механизме их возбуждения.

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ РАДИОЧАСТОТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

Исследовалось СВЧ-излучение из вол-

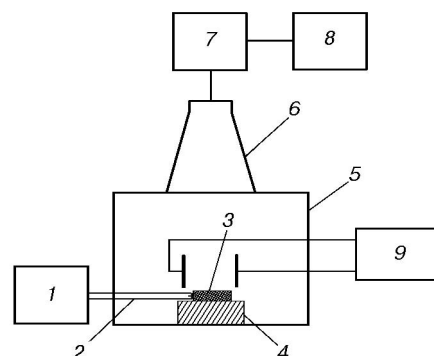


Рис. 3. Схема измерения СВЧ-излучения волны горения:

1 — автотрансформатор, 2 — спираль, 3 — исходная смесь, 4 — керамическая подставка, 5 — металлическая камера, 6 — рупорная антенна, 7 — измерительная система, 8 — запоминающий осциллограф, 9 — источник питания

ны горения следующих порошковых систем: Fe_2O_3 —Al, BaO_2 —Al, CuO —Al, Ni—Al и TiC. Излучение СВЧ-диапазона регистрировали с помощью измерительной системы, схема которой представлена на рис. 3.

Коэффициент усиления тракта соответствовал 80 дБ. Для калибровки системы на вход антенны подавалось СВЧ-излучение, формируемое генератором стандартных сигналов. Для исследования использовались сменные узлы 6, 7, что позволило регистрировать излучение в поддиапазонах 3.4 ÷ 4.2, 10.7 ÷ 12.7, 35.5 ÷ 37.5 ГГц. Расстояние между антенной и образцом составляло 0.9 м, что более чем в 10 раз превышает длину волны $(0.8 \div 8.8) \cdot 10^{-2}$ м и соответствует дальней зоне приема излучения.

За счет выделения газов в ходе реакции происходит диспергирование образца с образованием облака взвеси, в котором завершаются химические реакции.

При горении системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ формируется импульсный СВЧ-сигнал в различных диапазонах частоты (рис. 4). Длительность импульса сигнала совпадает с временем существования облака. Сигнал от уплотненной смеси более чем в 10 раз слабее по сравнению с сигналом от того же состава насыпной плотности. С увеличением массы образца мощность СВЧ-сигнала возрастает, при понижении давления (от 101.32 до 3.32 кПа) амплитудное значение мощности СВЧ-излучения увеличивается (рис. 5). При воздействии на облако взвеси постоянного электрического напряжения до

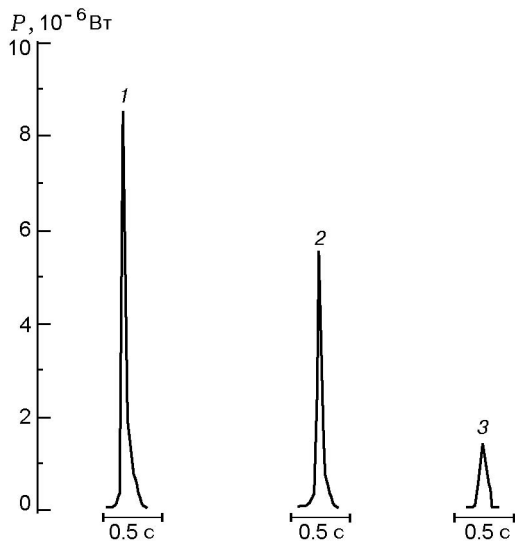


Рис. 4. Огибающая импульсного СВЧ-сигнала:

$m = 4 \cdot 10^{-3}$ кг; 1 — $3.4 \div 4.2$ ГГц, 2 — $10.7 \div 12.7$ ГГц, 3 — $35.5 \div 37.5$ ГГц

500 В амплитуда СВЧ-импульса увеличивается в 15 раз.

В экспериментах максимальная мощность СВЧ-излучения ($12.5 \cdot 10^{-6}$ Вт) наблюдалась в системах ВаО₂—Al, CuO—Al, а максимальная длительность (до 3 с) — в системах Ni—Al и Ti—C.

Вероятным механизмом радиочастотной эмиссии является тормозное излучение свободных электронов, вызванное их взаимодействием с ионами и нейтральными атомами газовой плазмы. Усиление мощности излучения во внешнем электрическом поле связано с повышением энергии свободных электронов и поляризацией газовой плазмы.

Оценка максимальной удельной мощности СВЧ-излучения (в пересчете на сгорание 10^{-3} кг смеси Fe₂O₃ + 25.3 % Al) в диапазоне $3.4 \div 37.5$ ГГц дает значение 4.2 Вт/г, что свидетельствует о перспективе использования процесса гетерогенного горения в качестве автономного источника СВЧ.

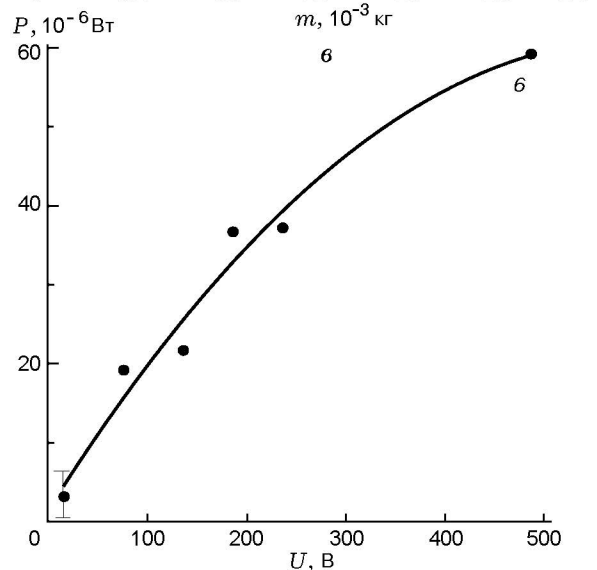
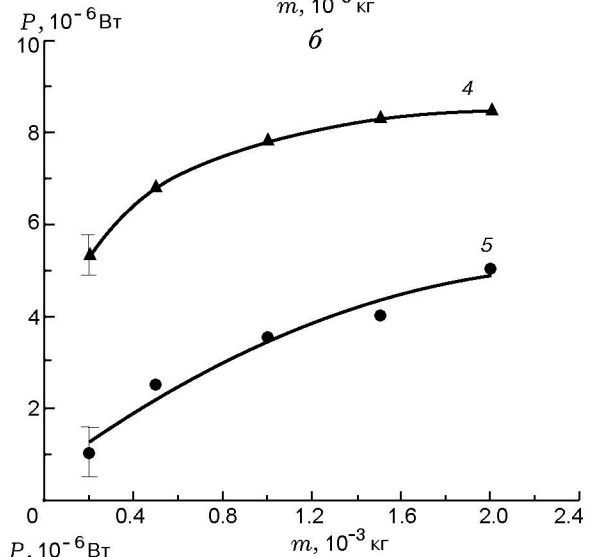
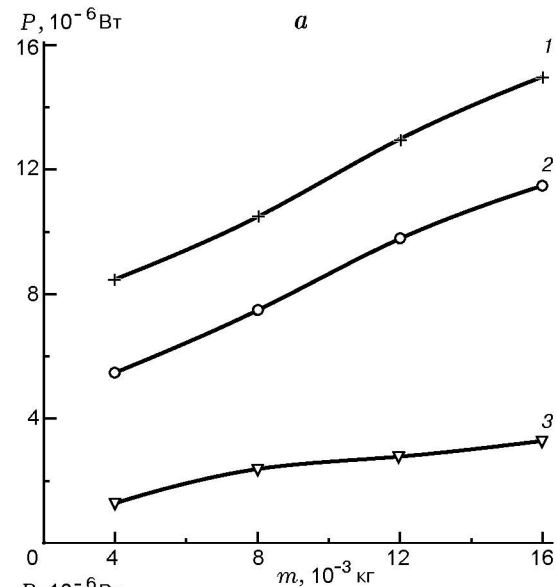


Рис. 5. Зависимости амплитудного значения мощности СВЧ-сигнала от массы образца (а, б) и внешнего напряжения (в):

1 — $3.4 \div 4.2$ ГГц, 2 — $10.7 \div 12.7$ ГГц, 3 — $35.5 \div 37.5$ ГГц; 4-6 — $10.7 \div 12.7$ ГГц: 4 — 3.32 кПа, 5 — 101.32 кПа, 6 — 3.32 кПа; $m = 2 \cdot 10^{-3}$ кг

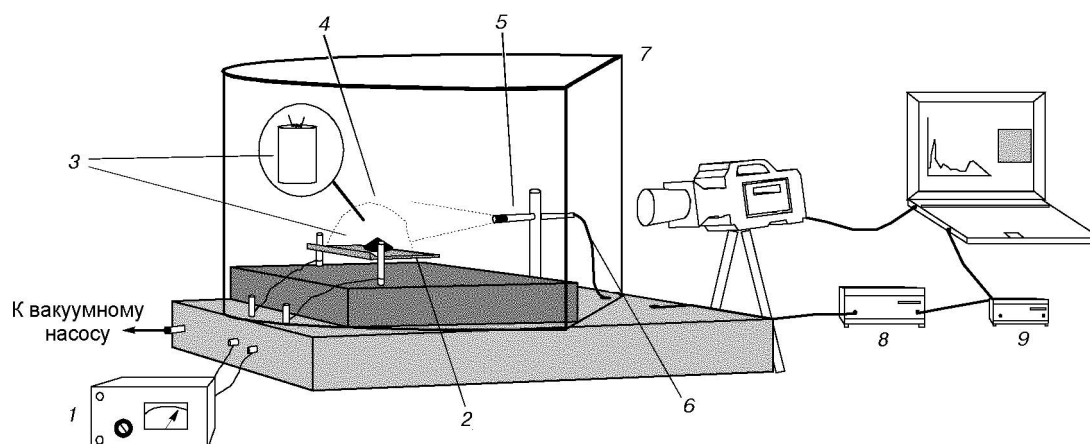


Рис. 6. Схема измерения оптического излучения из волны горения:

1 — источник питания, 2 — молибденовая пластина, 3 — исходный образец, 4 — зона облака, 5 — кварцевая трубка с защитным наконечником, 6 — светодиодное кварцевое моноволокно, 7 — реакционная камера, 8 — спектрометр, 9 — блок управления запуском измерений

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ В КОРОТКОВОЛНОВОМ ОПТИЧЕСКОМ ДИАПАЗОНЕ

Дополнительную информацию о процессах горения дает изучение эмиссионного спектра волны горения. В [8] спектральным методом исследовался состав электрически активных частиц в газовой фазе. В работе [9] оптические спектры излучения применялись для определения температуры горения. В [10] изучались спектры излучения ряда безгазовых систем. Во всех приведенных примерах анализировался видимый спектр излучения с длиной волны больше 400 нм и практически не исследовалось ионизирующее излучение в диапазоне длин волн менее 400 нм, т. е. в ультрафиолетовой области.

В данной работе эмиссионный спектр СВС изучался в оптическом диапазоне 300 ÷ 1000 нм на примере реакции в порошковых системах массового состава Ti + 31.1 % В, Ni + 31.5 % Al.

Схема измерений представлена на рис. 6. Образцы порошковой смеси массой $m = 0.5$ г размещались на молибденовой фольге. Инициирование СВС проводилось путем нагрева фольги электрическим током до момента теплового взрыва в вакууме (70 Па). Температура процесса контролировалась методом цветовой пирометрии [11]. Излучение образца подавалось в спектрометр, преобразовывалось в спектр и идентифицировалось на компьютере. Для калибровки спектрометра применялись источники эталонного излучения: светоизмери-

тельная лампа СИ 10-300У, ртутно-кварцевая лампа ПГН-2 м.

Как показывают исследования, за счет газового потока в процессе теплового взрыва происходит диспергирование промежуточных конденсированных продуктов реакции с образованием облака взвеси разогретых частиц ($10^{-2} \div 10^{-1}$ мм). Время реакции, фиксируемое по наличию излучения, не превышало 0.1 с. Состав излучения представляется быстро меняющейся суперпозицией сплошного и селективного спектров (рис. 7). Сплошной спектр в инфракрасной и видимой частях является типичным для серых тел. Это позволяет путем сравнения со спектром эталонной вольфрамовой лампы определить осредненную цветовую температуру частиц облака взвеси на различных этапах развития реакционного процесса. Селективный спектр отражает наличие флюоресценции частично ионизированных паров Ti, В, Ni, Al. На начальных этапах процесса ($t = 15 \div 45$ мс) наблюдаемые спектры существенно неравновесны: их особенностью является наличие высокоэнергетической составляющей (энергия фотонов 4 эВ), которая по суммарной мощности сопоставима с тепловым излучением. Особо отметим, что плотность потока УФ-излучения значительно превышала уровень аналогичного коротковолнового излучения газовых пламен (водородного, углеводородного).

Возможной причиной генерации УФ-излучения в процессе СВС является возбуждение газовой фазы потоком «горячих» электронов

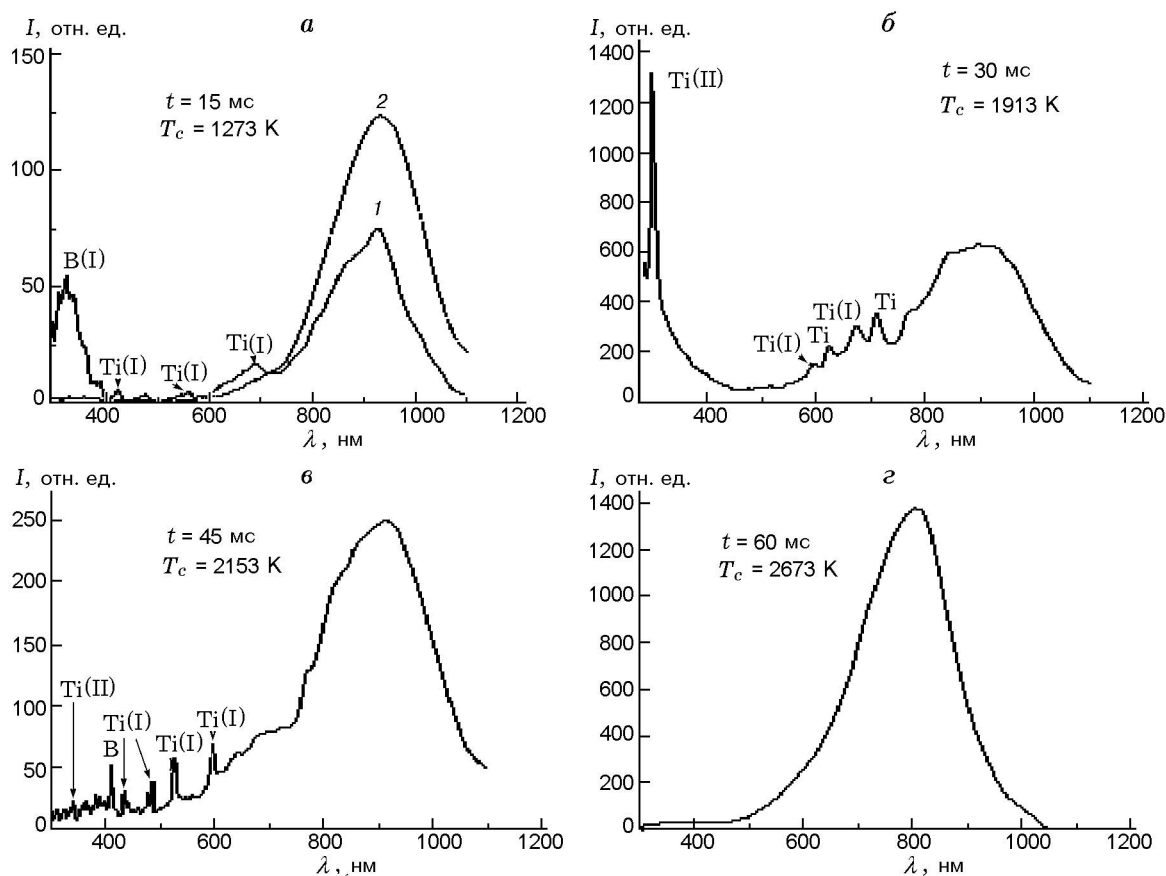


Рис. 7. Динамика спектра излучения в системе Ti—B:

t — время с момента начала реакции, I — интенсивность, T_c — цветовая температура конденсированных продуктов реакции; линии селективного спектра соответствуют излучению атомов Ti, B различной кратности ионизации (I, II); 1 — тепловой спектр продуктов СВС, 2 — эмиссионный спектр вольфрамовой лампы

и эффектами плазменной рекомбинации. Свободные электроны с энергией до 150 эВ и ионы могут интенсивно эмитироваться поверхностью конденсированных частиц в ходе реакционных превращений. В отличие от газовых пламен, где реализуется прямая хемилюминесценция атомарных (молекулярных) частиц, в рассматриваемом случае возбуждение излучательных переходов в газе происходит опосредованно, так как основные химические превращения системы протекают внутри конденсированных фаз. Необходимо отметить, что в дальнейших исследованиях [12, 13] коротковолновое излучение СВС регистрировалось также в диапазоне 200 ÷ 300 нм и в области мягкого рентгена с энергией квантов ≈ 5 кэВ.

АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ

Впервые акустическая эмиссия при горе-

нии гетерогенных систем была обнаружена в [4] при исследовании системы Co—S. В опытах использовалась упрощенная схема: акустическая эмиссия регистрировалась с использованием вольфрамового волновода, впрысванного в реакционную смесь, на конце которого закреплялся пьезодатчик. В спектре излучения присутствовали частоты на уровне нескольких герц и свыше 6 кГц.

Впоследствии этот метод был усовершенствован, его схема представлена на рис. 8. Горение исходной смеси инициировали нагретой электрической спиралью. Акустический сигнал исходной смеси в процессе СВС регистрировали с помощью волновода (проволока вольфрама диаметром 0.5 мм, впрысванная в реакционную смесь). Сигнал поступал в аналого-цифровой преобразователь (АЦП) через измерительную систему, представляющую собой

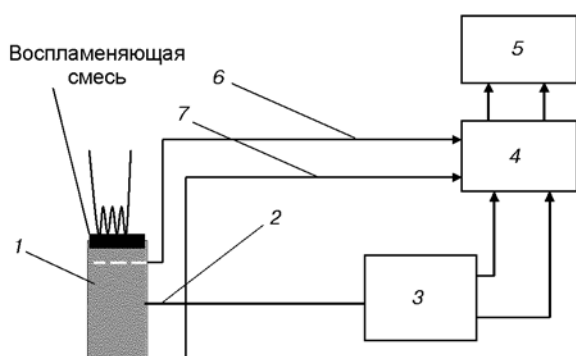


Рис. 8. Экспериментальная установка:

1 — исходная смесь, 2 — волновод, 3 — измерительная система, 4 — аналого-цифровой преобразователь, 5 — система сбора и обработки информации, 6, 7 — вольфрамовые электроды

пьезокерамический датчик и предварительный усилитель сигнала. Для исключения влияния ЭДС волны горения на параметры акустического сигнала применялась гальваническая развязка образца и измерительной системы. Синхронно с помощью АЦП проводилась регистрация термоЭДС с вольфрамовых электродов (6, 7), расположенных соответственно в верхней и нижней частях образца, что позволило интерпретировать динамику акустического сигнала с момента начала инициирования и до завершения процесса СВС.

На рис. 9 представлены результаты исследования горения порошковой системы Ni + 31.5% Al. Как видно из рисунка, в течение всей химической реакции (1, 2) наблюдается мощный акустический сигнал, превышающий фоновый шум и сопровождающийся пульсациями на протяжении всего процесса.

На рис. 10 приведен спектр акустических колебаний, возникающий в процессе горения. Спектр имеет комбинированную спектральную структуру — сплошной спектр с выделением набора спектральных линий.

Таким образом, выделение энергии в волне горения приводит к появлению акустических сигналов. Вследствие изменения объема продуктов реакции и термических напряжений в образце возникают волны упругости, которые и порождают акустические сигналы. Не следует исключать возникновение акустических колебаний при фазовых превращениях в волне горения (плавление реагентов, кристаллизация продуктов реакции) [14].

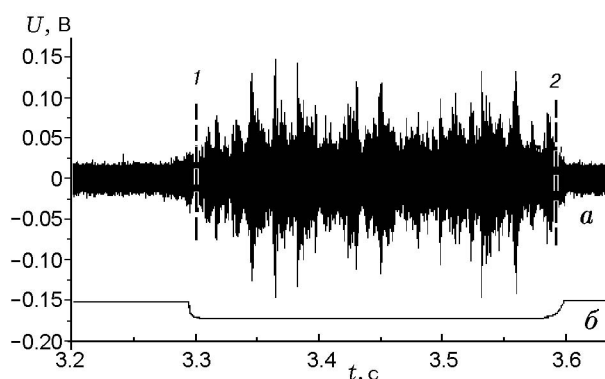


Рис. 9. Акустический сигнал (а) и сигнал термоЭДС между электродами на торцах образца (б) при горении порошковой смеси Ni + 31.5% Al:

1 — момент инициирования волны СВС, 2 — завершение СВС

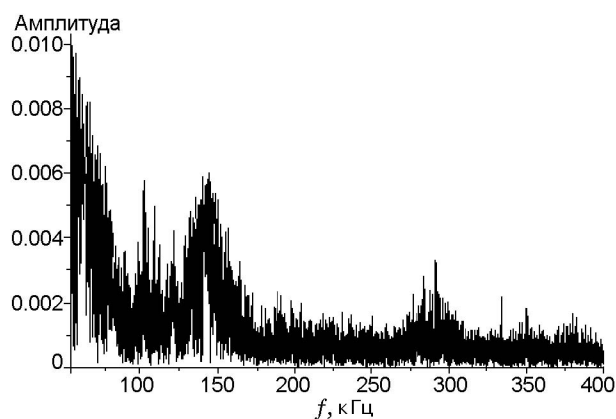


Рис. 10. Спектр акустического сигнала при горении порошковой смеси Ni + 31.5% Al

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженные явления указывают на существенно неравновесные условия протекания процессов СВС. Ионизация газовой фазы с аномально высокой (до 10^{17} см^{-3}) концентрацией электронов и ионов, спонтанное возникновение постоянной (до 5 В) и импульсной (до 110 В) ЭДС, генерация электрических акустических колебаний (до 100 МГц) и электромагнитных излучений в широком диапазоне частот, эмиссия «горячих» электронов — все это указывает на то, что процесс СВС можно рассматривать как автономный источник излучения. Дальнейшие исследования в этой области позволят выявить связь наблюдаемых явлений с природой реакционных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. Г., Кузнецов Н. В., Нерсесян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 1996. — № 6. — С. 780–785.
2. Морозов Ю. Г., Кузнецов Н. В. О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. — 2000. — № 11. — С. 98–104.
3. Kudryashov V. A., Mukasyan A. S., Filimonov I. A. Chemionization waves in heterogeneous combustion // J. Mater. Synthesis and Processing. — 1996. — V. 4, N 5. — P. 353–358.
4. 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.
5. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Неравновесные электрические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 2001. — Т. 381, № 1. — С. 66–68.
6. Камынина О. К., Кидин Н. И., Кудряшов В. А., Рогачев А. С., Умаров Л. М. Процесс ионообразования в волне горения // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 4. — С. 77–79.
7. Кирдяшкин А. И., Поляков В. Л., Максимов Ю. М., Корогодов В. С. Особенности электрических явлений в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 61–67.
8. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации. — М.: Наука, 1969.
9. Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А. Исследования горения смесей гафния и бора методами оптической пирометрии // Физика горения и взрыва. — 1980. — Т. 16, № 4. — С. 18–23.
10. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьянов Н. В. Экспериментальные исследования газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 55–64.
11. Саламатов В. Г., Цыба Г. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М. Телевизионная система определения динамических тепловых полей в процессах СВС // Измерит. техника. — 2002. — № 9. — С. 41.
12. Sosnin E. A., Kiryashkin A. I., Salamatov V. G., Gabbasov R. M., Maksimov Yu. M., Tarasenko V. F. SHS as a new source of intense UV-radiation: spectroscopic study in a 200–400 nm wavelength range // 9th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. — 2008. — P. 88–92.
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. Смирнов А. Н. Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах // Рос. хим. журн. — 2001. — № 1. — С. 25–34.

Поступила в редакцию 25/X 2008 г.