

А. В. Долматов, П. Ю. Гуляев

**ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ХРОНО-ТОПОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
НЕУСТОЙЧИВОСТИ МИКРОГЕТЕРОГЕННОГО РЕЖИМА ГОРЕНИЯ
В ПРОЦЕССАХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ**

Работа поддержана РФФИ в исследовательских проектах № 18-08-01475, 18-41-220004, а также грантом № 13-01-20/28 «Ведущая научная школа Югорского государственного университета».

В работе представлены возможности метода хроно-топографического анализа для изучения дискретного характера распространения процесса СВС на масштабах очага горения и реакционной ячейки. С использованием подхода хроно-топографического анализа проведены тепловизионные исследования микрогетерогенного режима горения в системе Ni-Al. Выявлены закономерности динамики отдельных очагов в волне СВС. С помощью хронографических карт процесса СВС показано, что в волне горения присутствует два типа очагов, отличающихся характером динамики распространения. На масштабе реакционных ячеек в эксперименте исследована связь динамики горения с моментами образования новых очагов реакции. По результатам работы сделан вывод о том, что рост дефицита теплоты в микрогетерогенных режимах горения ведет к увеличению дисперсности образующегося продукта.

Ключевые слова: СВС, фронт, волна, скорость, изображение, тепловизионная съемка, реакция, горение.

A. V. Dolmatov, P. Yu. Gulayev

**PRECISION MEASUREMENT OF THE VELOCITY OF PROPAGATION SHS WAVE
BY THE METHOD OF CHRONO-TOPOGRAPHICAL ANALYSIS**

The paper presents the capabilities of the chrono-topographical analysis method for studying the discrete nature of the propagation of the SHS process on the scale of the combustion source and the reaction cell. Using the approach of chrono-topographic analysis, thermal imaging studies of the microheterogeneous combustion mode in the Ni-Al system were carried out. The regularities of the dynamics of individual foci in the SHS wave are revealed. Using chronographic maps of the SHS process, it is shown that there are two types of foci in the combustion wave, which differ in the nature of the propagation dynamics. On the scale of the reaction cells in the experiment, the relationship of the combustion dynamics with the moments of the formation of new reaction sites was studied. According to the results, it was concluded that an increase in the heat deficit in microheterogeneous combustion regimes leads to an increase in the dispersion of the resulting product. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research in research projects No. 18-08-01475, 18-08-01152, as well as grant No. 13-01-20 / 28 "Leading Scientific School of Yugra State University".

Keywords: SHS process, front, wave, speed, image, thermal imaging, reaction, burning.

Введение

Пространственная структура волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в микрогетерогенных режимах, близких к неустойчивому горению, характеризуется наличием областей с существенной депрессией реакции, которые способствуют расслоению и даже грануляции продуктов синтеза [1]. Использование данного явления для производства порошков с заданной дисперсностью обуславливает актуальность исследования закономерностей микрогетерогенного режима горения.

Историческое развитие методов анализа экспериментальных данных о процессе СВС связано с изучением макрокинетики этого феномена [2]. Исследования дискретности распространения волны горения позволили объяснить возникновение слоистых структур в продуктах синтеза [1–3]. Однако для изучения термодинамики микрогетерогенных процессов требуется регистрация СВС с высоким разрешением, когда неоднородность фронта волны горения становится сравнима с характерным размером области наблюдения [4]. В этом случае возникает неопределенность выбора направления измерительного сечения в изображениях тепловизионной съемки, что требует разработки новых подходов анализа зарегистрированных данных. Авторами статьи ранее предложен оригинальный способ хроно-топографического представления результатов тепловизионных исследований для совместного анализа микрогетерогенных процессов и макрокинетики явления [5].

Цель настоящей работы заключалась в обнаружении закономерностей термодинамики очагов реакции в волне СВС с помощью хроно-топографического анализа (ХТА) тепловизионных данных высокого разрешения.

Метод хроно-топографического анализа

Современные модели микрогетерогенного режима горения безгазовых систем связывают в уравнении состояния два фактора – глубину химического превращения реакционных ячеек и их температуру [6]. Следовательно, заданный уровень температуры может служить критерием для определения ячеек с одинаковой глубиной реагирования на стадии воспламенения. Причем соответствующие реакционным ячейкам элементы тепловизионного изображения, уровень сигнала которых в первый раз достиг установленного значения, должны составлять фронт волны СВС с соответствующей глубиной реагирования. Определив координаты элементов фронта во всех кадрах тепловизионной съемки, можно построить хронографическую карту, которая отражает пространственно-временное распределение реакционных ячеек с одинаковой глубиной химического превращения во фронте волны горения.

Хронографическая карта на рисунке 1 получена по тепловизионной съемке высокого разрешения: 5.8 мкм и 1 мс (рис. 2). Ее анализ позволяет выявить следующие свойства.

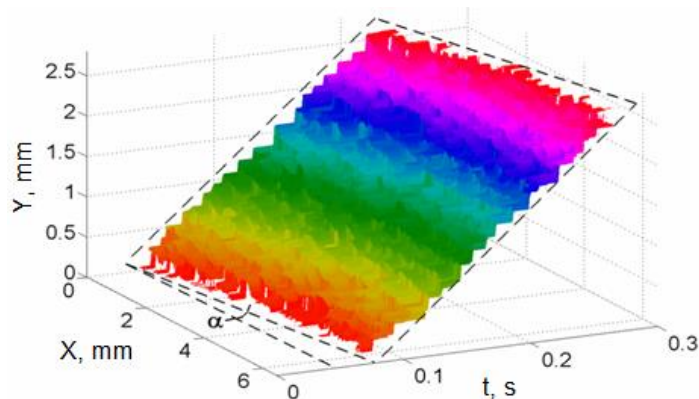


Рисунок 1 – Интегральная хронографическая карта процесса СВС

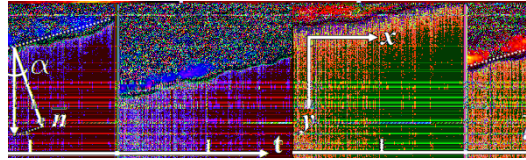


Рисунок 2 – Система координат тепловизионной съемки процесса СВС

Экспериментальные данные о положении фронта волны СВС $Y=f(X,t)$ хорошо аппроксимируются плоскостью. По отношению к процессу СВС это означает постоянство величины математического ожидания скорости фронта как по разным моментам времени, так и по различным точкам пространства. Из этого факта следует, что процесс СВС в волновом режиме можно считать не только стационарным, но и эргодичным. Таким образом, при определении статистических характеристик процесса СВС данные различных сечений хронографической карты можно объединить в общую выборку. Для современных скоростных камер это позволяет на 3–4 порядка увеличить объем выборки и на 1–2 порядка сократить доверительный интервал оцениваемых параметров макрокинетики процесса.

С учетом эргодичности процесса можно утверждать, что угол между направлением столбцов фотоматрицы \vec{l} и нормалью к фронту волны горения \vec{n} (рис. 2) равен углу α , показанному на рисунке 1. Если при регистрации процесса СВС камера сориентирована неправильно, то фронт горения появится в одном из углов тепловизионного изображения раньше, чем в другом. При постоянной скорости распространения фронта величина временной задержки будет линейным образом зависеть от расстояния между сечениями по оси X , и направление нормали к фронту волны горения можно определить по средней временной задержке возникновения очагов в разных сечениях изображений тепловизионной съемки даже в случае больших увеличений оптической системы. Хронографические карты процесса СВС позволяют определять направление нормали к фронту волны горения, совмещая два способа: анализ пространственных данных тепловизионных изображений; контроль времени задержки появления фронта реакции в разных нормальных сечениях.

Дифференциальная форма хронографической карты (рис. 3) позволяет идентифицировать в волне реакции отдельные очаги, изучать их термодинамику и взаимодействие. Совместный анализ данных тепловизионной съемки и дифференциальной хронографической карты позволяет построить топографическую карту процесса СВС, которая отображает области, где происходило развитие отдельных очагов горения за все время регистрации процесса (рис. 4). Топографическая карта позволяет оценить, как депрессия горения в процессе СВС способствует структуризации конечного продукта, и определить характерные размеры областей образца с высокой глубиной реагирования исходных компонент. Методика измерения статистических параметров процесса СВС с помощью хронографической и топографической карт представлена в работах [7, 11, 16].

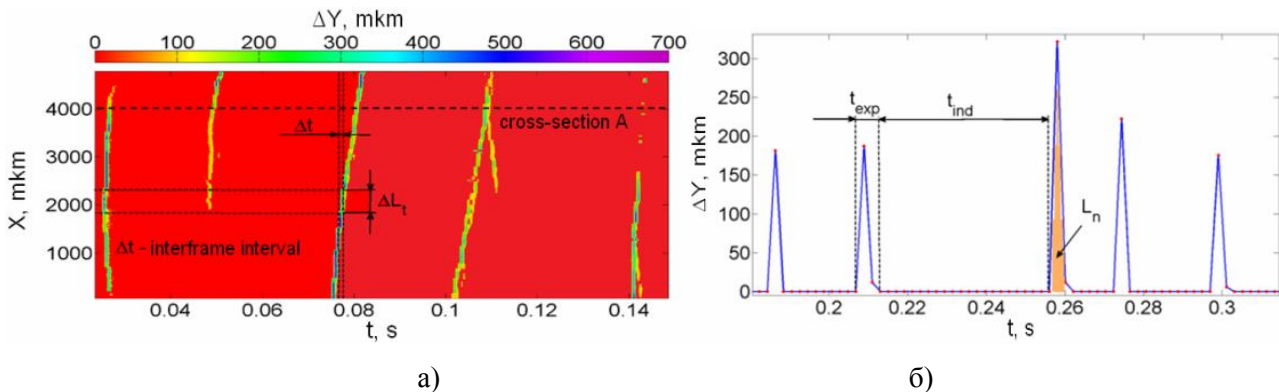


Рисунок 3 – Дифференциальная форма (а) и поперечное сечение А (б) хронографической карты процесса СВС (V_t – скорость распространения очага вдоль фронта волны СВС; t_{exp} – время существования отдельного очага; t_{ind} – время индукции в измерительном сечении нового очага; L_n – размер очага в направлении нормали к фронту горения)

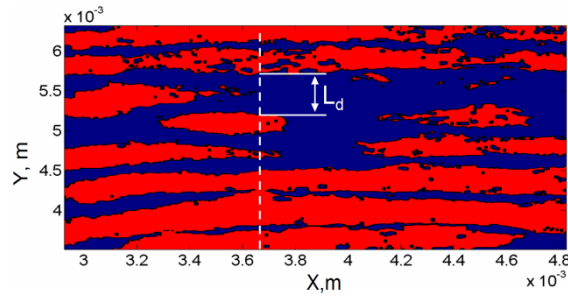


Рисунок 4 – Топографическая карта процесса СВС (L_d – размер области депрессии горения между очагами)

Экспериментальная оценка погрешности измерения скорости распространения волны СВС методом ХТА для тепловизионных данных высокого разрешения при размерности датчика 1 МП составила 0.05 %. При использовании датчиков большей размерности или подхода следящего тепловизионного контроля можно достичь уровня погрешности $5 \cdot 10^{-4}$ %.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Для изучения закономерностей микрогетерогенного режима горения на базе системы Ni-Al выполнено экспериментальное исследование эволюции отдельных очагов в волне СВС. Для управления тепловым эффектом реакции в шихте варьировалась массовая доля Ni от стехиометрии Ni_3Al до $NiAl$ с шагом 0.5 %. Плотность шихты при комнатной температуре была подобрана так, чтобы горение с образованием Ni_3Al являлось критическим [7]. Контроль высокотемпературного синтеза осуществлялся оригинальной тепловизионной системой с пространственным и временным разрешением 5.8 мкм и 1 мс соответственно [11].

Развитие очагов горения в волне СВС

На температурных изображениях рисунка 5 представлено развитие очага горения вдоль фронта волны СВС – ось X, в то время как сам фронт реакции синтеза Ni_3Al перемещался в направлении оси Y. Размер области наблюдения по X составлял 7.3 мм, а по Y – 1.87 мм.

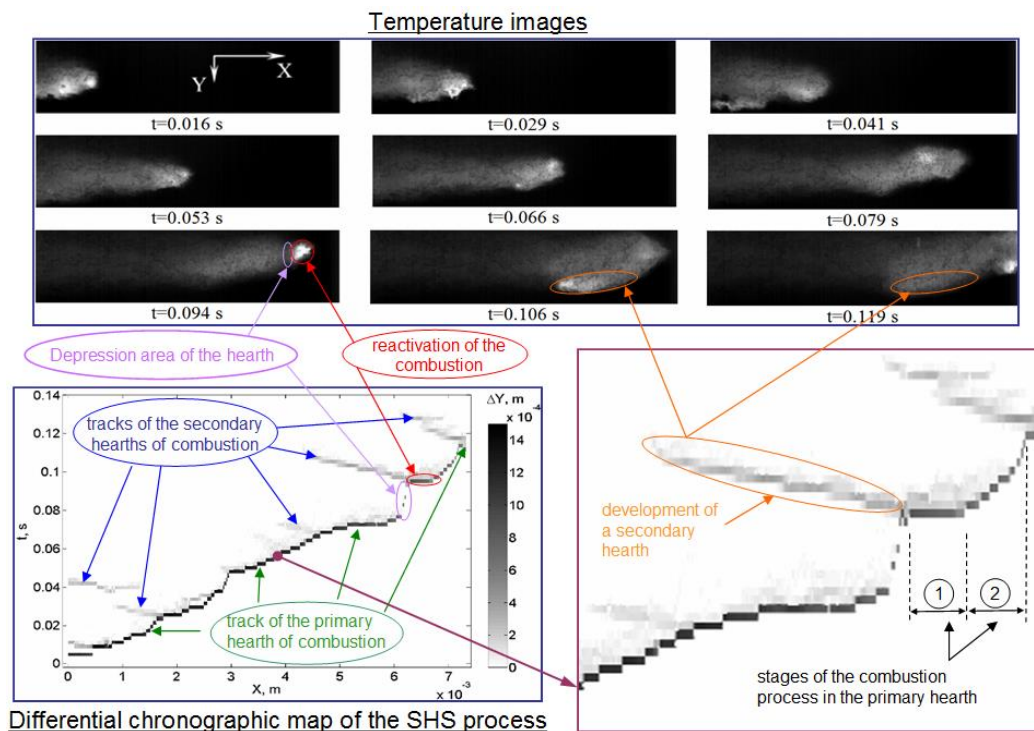


Рисунок 5 – Развитие очагов горения вдоль фронта волны СВС Ni_3Al

По дифференциальной хронографической карте на рисунке 5 отчетливо видно, что развитие очагов вдоль фронта волны подобно распространению самого фронта реакции – имеется стадия быстрого смещения границы очага в направлении оси X с резким повышением температуры в нем (стадия вспышки) и стадия депрессии реакции, сопровождающаяся понижением температуры. В качестве примера на рисунке 5 подчеркнута одна из областей быстрого смещения границы очага вдоль фронта волны СВС и одна из областей депрессии реакции горения в очаге.

Хронографическая карта процесса СВС также показывает, что переход от стадии депрессии реакции к стадии вспышки сопровождается появлением вторичного очага, который распространяется вдоль фронта волны СВС, но в обратном направлении по отношению к первичному очагу. Пример возникновения и развития вторичного очага, отраженный на хронографической карте, связан с кадрами микротепловизионной съемки, которые были зарегистрированы в моменты времени: 0.094, 0.106 и 0.119 секунды (рис. 5).

В целом на основе анализа дифференциальной хронографической карты процесса СВС можно сделать несколько выводов. Во-первых, скорость распространения границы очагов вдоль фронта волны СВС конечна и ее можно измерить по тепловизионной съемке высокого разрешения при условии малого теплового эффекта реакции, близкого к критическому. С ростом теплового эффекта скорость распространения очагов вдоль фронта увеличивается, но выявить движение границы очага становится очень сложно. Увеличение временного разрешения тепловизионной камеры ведет к снижению уровня сигнала датчика вплоть до его потери на фоне шума [8]. При малом временном разрешении граница смещается так быстро, что зарегистрировать фазы этого движения у отдельного очага не удастся. Уменьшение пространственного разрешения тепловизионной системы способствует росту уровня сигнала датчика, но приводит к «потере» очага из-за дискретности фотоматрицы. Во-вторых, во фронте волны СВС присутствуют как минимум два типа очагов, имеющих разную динамику распространения. В развитии первичных очагов можно отметить две стадии: когерентное горение (область вспышки) и торможение распространения реакции (рис. 5). На стадии торможения зависимость координаты границы первичного очага X_{bp} от времени подобна логарифмическому закону. Координата границы вторичных очагов X_{bs} , вплоть до момента прекращения горения, линейным образом зависит от времени. В-третьих, вспышки, наблюдаемые на тепловизионной съемке волны СВС, скорее всего не являются отдельными очагами горения, а представляют собой лишь стадию развития первичного очага, который подобно фронту волны СВС также имеет дискретный характер распространения. Собственно, развивающиеся первичные очаги и формируют фронт волны горения. В-четвертых, вторичные очаги, распространяясь в обратном направлении по отношению к первичным, выжигают области, которые становятся препятствием для развития первичного очага. Этот барьер может ограничить ареал распространения первичного очага и повлечь дробление фронта волны горения на отдельные сектора. Данная гипотеза подтверждается топографической картой процесса СВС (рис. 4). Таким образом, каждый слой образующихся продуктов может формироваться несколькими первичными очагами одновременно.

При малом тепловом эффекте реакции в системе Ni-Al практически все вторичные очаги гаснут. С ростом величины теплового эффекта наблюдались случаи, когда вторичный очаг превращался в первичный, т. е. менялось на противоположное направление распространения первичных и вторичных очагов.

Динамика горения в реакционных ячейках

Методом ХТА изучалось влияние очагов горения, находящихся во фронте волны СВС, на термодинамику реакционных ячеек, входящих в ранее образовавшиеся очаги горения. Для этого в анализируемом сечении X_0 велось наблюдение за динамикой максимальной температуры отдельных очагов, идентифицированных на кадрах тепловизионной съемки (рис. 6). Типичные результаты этих исследований представлены на рисунке 7.

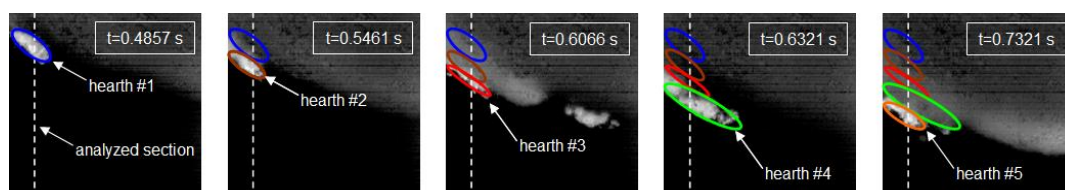


Рисунок 6 – Принцип анализа термодинамики реакционных ячеек по температурным изображениям

Установлено, что в режимах, близких к неустойчивому горению, термограммы реакционных ячеек имеют несколько характерных пиков. Причем возникновение каждого пика очень хорошо синхронизовано во времени с моментами появления новых очагов горения в сечении X_0 . На основе этих данных можно предположить, что рост слоя продуктов между частицами горючего и окислителя происходит не непрерывно в результате реакционной диффузии, а дискретно, т. е. процесс диффузии и перемешивания исходных компонент отделен от процесса горения, который испытывает стадии депрессии и вспышки.

После возникновения слоя продуктов горение в ячейке прекращается. В соответствии с теорией реакционной диффузии горение должно возобновиться через промежуток, за который горючее (и/или окислитель) преодолеют слой продуктов. Однако эксперимент показывает, что горение в ячейке возобновляется только с образованием нового очага в сечении X_0 .

Подобный сценарий вероятен [11], когда на процессы в реакционной ячейке велико влияние как внутреннего, так и внешнего теплоотвода. Тогда диффузионное перемешивание горючего и окислителя в реакционной ячейке не приводит к горению. Образование нового очага во фронте волны, как минимум, блокирует со стороны исходной смеси внешний теплоотвод ячейки, входящей в область ранее образованного очага, и создает в ней условия для возобновления реакции горения, которая может протекать в режиме теплового взрыва.

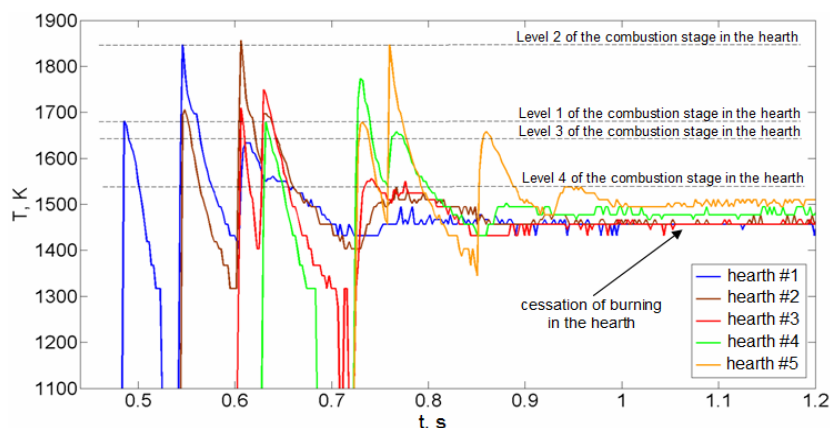


Рисунок 7 – Динамика максимальной температуры в анализируемом сечении очагов

В рассмотренном случае посредством изменения периметра образца можно попытаться управлять временем диффузионного смешивания горючего и окислителя в реакционной ячейке. Наличие в ней стадий погасания и взрыва должно приводить к расслоению продукта. Следовательно, изменяя время смешивания, можно контролировать дисперсность продукта.

Выводы

Дискретный характер процесса СВС проявляется не только при распространении фронта волны горения. В микрогетерогенном режиме горения он обнаруживается как при развитии очагов, формирующих фронт волны синтеза, так и на масштабе реакционных ячеек. Опираясь на знание о расслоении продуктов в волне высокотемпературного синтеза [9–12] и результаты настоящих экспериментальных исследований [15–16], можно сделать вывод, что рост дефицита теплоты в микрогетерогенных режимах горения приведет к увеличению дисперсности образующегося продукта.

Литература:

1. Амосов, А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов : учеб. пособие / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. – Москва : Машиностроение-1, 2007. – 471 с.
2. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. – Москва : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
3. Микроструктурные аспекты безгазового горения механически активированных смесей. I. Высокоскоростная микровидеосъемка состава Ni + Al / А. С. Рогачев [и др.] // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42, № 4. – С. 61–70.
4. Рогачев, А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – Москва : Физматлит, 2013. – 400 с.
5. Microstructural correlations between reaction medium and combustion wave propagation in heterogeneous systems / A. S. Mukasyan [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2004. – Vol. 59. – P. 5099–5105.
6. Виртуальная тепловизионная система с микросекундным периодом регистрации / А. В. Долматов [и др.] // Ползуновский альманах. – 2012. – № 2. – С. 31–36.
7. Microstructure and evolution of composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis / X.-J. Song, H.-Z. Cui, L.-L. Cao // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26, № 7. – P. 1878–1884.
8. Бороненко, М. П. Телевизионная измерительная система наносекундного разрешения / М. П. Бороненко, П. Ю. Гуляев // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2014. – № 1 (31). – С. 60–64.
9. Гуляев, П. Ю. Моделирование технологических процессов плазменного напыления покрытий наноразмерной толщины / П. Ю. Гуляев, И. П. Гуляев // Системы управления и информационные технологии. – 2009. – Т. 35, № 1.1. – С. 144–148.
10. Гуляев, П. Ю. Виновский критерий выбора параметров редукции температурного распределения частиц по их суммарному тепловому спектру / П. Ю. Гуляев, В. И. Иордан, И. П. Гуляев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9–3. – С. 69–76.
11. Долматов, А. В. Оптические измерения и анализ тепловой микроструктуры волны СВС в системе Ni-Al / А. В. Долматов, М. В. Пинчук, А. В. Сергейчев // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 2 (37). – С. 14–26.
12. Gulyaev, I. Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness / I. Gulyaev // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 101–107.
13. Милюкова, И. В. Фазообразование в волне горения СВС при разбавлении кварцем экваторной системы Ni-Al / И. В. Милюкова // Вестник Югорского государственного университета. – 2016. – № 2 (41). – С. 21–26.
14. Дискретность и эргодичность процесса СВС в хронографическом представлении микротепловизионных данных / А. В. Долматов // Тезисы докладов III международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике»: к 85-летию акад. А. Г. Мержанова. – Черноголовка, 2016. – С. 86–87.
15. Boronenko, M. High-speed visualization of combustion synthesis discrete reaction waves: coherent heat microstructures / M. Boronenko, P. Gulyaev, A. Dolmatov // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1115. – P. 042021. – DOI 10.1088/1742-6596/1115/4/042021.
16. Dolmatov, A. V. Chrono-topographic analysis of the fire focus dynamics in the SHS wave / A. V. Dolmatov, P. Yu. Gulyaev, I. V. Milyukova // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1115. – P. 042024. – DOI 10.1088/1742-6596/1115/4/042024.