

РЕГИСТРАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ФЛУКТУАЦИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Проскудин

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607190 Саров

Предложен способ регистрации флуктуаций физико-химических параметров в волне горения конденсированных систем, позволяющий экспериментально оценивать частоту этих флуктуаций. На примере пиротехнической смеси $Zr + WO_3$ с помощью этого способа экспериментально показано, что в волне горения возникают флуктуации физико-химических параметров двух видов: с частотой ≈ 200 и ≈ 20 Гц, отвечающие двум значениям характерных размеров неоднородностей системы порядка 0,1 и 1 мм соответственно.

При послыном горении любой реальной гетерогенной системы в перемещающейся в ней волне химической реакции неизбежно возникают локальные колебания (флуктуации) значений физико-химических параметров, в том числе температуры и вещественного состава. Это обусловлено как изначальной неоднородностью, внутренне присущей системе вследствие известных причин (конечные размеры частиц компонентов, неидеальность перемешивания, разноплотность прессовки), так и появлением неоднородностей уже в волне горения (из-за нестабильности таких процессов, как растекание плавящихся частичек компонентов системы [1], из-за перемещения внутренних фрагментов горячей системы [2], например, под действием примесных газов [3], вследствие растрескивания прессовки из-за больших градиентов температур и фазовых превращений [4] и т. д.). Поэтому если в послыно горячей системе мысленно выделить трубку диаметром порядка характерного размера неоднородностей, расположенную вдоль направления движения фронта горения, то при движении волны химической реакции внутри трубки физико-химические параметры среды в зоне фронта горения будут изменяться в пульсирующем режиме. Причем частота ω пульсаций, связанных с характерным размером неоднородностей Δ , должна соответствовать выражению

$$\omega = v/\Delta, \quad (1)$$

где v — линейная скорость распространения волны горения.

Получение информации о реальных флуктуациях физико-химических параметров в

волне горения важно как в научном аспекте, поскольку дает возможность глубже понимать процессы, протекающие при горении, в частности процессы возникновения и развития различных неустойчивостей фронта горения, которым традиционно уделяется большое внимание [5–7], так и в прикладном аспекте, позволяя, например, судить о качестве перемешивания компонентов гетерогенных смесей (например, пиротехнических составов) в рамках контроля технологического процесса их приготовления. В связи с этим большую актуальность приобретает проблема экспериментальной оценки характеристик флуктуаций физико-химических параметров в волне горения при ее прохождении по системе.

Основой экспериментальной оценки частоты флуктуаций физико-химических параметров в волне горения неэлектропроводных конденсированных систем может быть метод, описанный в работе [8] и использованный для регистрации автоколебательного режима горения. В изучаемой системе располагают металлическую проволочку, ориентированную вдоль направления движения волны химической реакции. В результате в течение всего времени горения системы в ней существует так называемая полустественная термопара, у которой роль горячего спая играет фронт горения, а роль двух электродов — электропроводный шлак, постоянно образующийся за фронтом горения, и та часть проволочки, которая находится перед фронтом горения в еще негоревшей части системы.

Величина термоЭДС, генерируемой такой полустественной термопарой, определяет-

ся температурой и вещественным составом во фронте горения, которые, в свою очередь, зависят от физико-химических параметров в зоне этого фронта (от теплоемкости и теплопроводности исходных веществ, промежуточных и конечных продуктов горения, от глубины протекания химических реакций, от их скоростей и т. д.). Кроме того, из-за электрохимических явлений в зоне фронта горения между шлаком и проволокой может возникать дополнительная разность потенциалов [9], которую для простоты изложения будем рассматривать как составляющую термоЭДС полустественной термопары и которая определяется тем же набором физико-химических параметров в волне горения, что и термоЭДС в «чистом» виде. Поэтому по результатам регистрации пульсаций термоЭДС такой полустественной термопары при горении системы в стационарном режиме можно судить о флуктуациях физико-химических параметров в волне горения. Но в случае перехода горения системы в автоколебательный режим этот вариант использования полустественной термопары уже не позволяет однозначно интерпретировать пульсации термоЭДС: характеризуют ли они горение системы в атоколебательном режиме или же наличие флуктуаций физико-химических параметров в волне химической реакции, либо же характеризуют суммарно оба этих процесса, протекающих одновременно. Таким образом, если нет уверенности в отсутствии автоколебаний при горении системы в конкретных условиях эксперимента, нельзя однозначно и уверенно определить частоту пульсаций термоЭДС, отвечающих исключительно только флуктуациям физико-химических параметров в волне горения.

В связи с неоднозначностью интерпретации экспериментальных результатов возникает необходимость поиска иного варианта использования полустественных термопар, позволяющего устойчиво регистрировать только флуктуации физико-химических параметров в системах независимо от того, в каком режиме протекает горение — в стационарном или автоколебательном. Суть такого варианта заключается в следующем. В изучаемой системе располагают две параллельные проволоочки одинакового диаметра, выполненные из одного и того же материала. Проволочки присоединяют к измерительному прибору, фиксирующему разность потенциалов между ними в непрерывном

режиме в течение всего времени горения системы. Горение организуют так, чтобы его фронт двигался вдоль проволочек в ту сторону, где проволочки присоединяются к измерительному прибору. В процессе горения системы каждая из двух проволочек совместно с постоянно формирующимися за фронтом горения твердыми продуктами реакции (шлаками) образует полустественную термопару. При этом возникает замкнутая электрическая цепь (измерительный прибор — проволочка — шлак — проволочка — измерительный прибор), содержащая две полустественные термопары, включенные навстречу друг другу.

Если бы флуктуации физико-химических параметров во фронте горения системы отсутствовали, то термоЭДС, возникающие при стационарном горении в обеих совершенно одинаковых полустественных термопарах, были бы одинаковыми и присоединенный к проволочкам измерительный прибор показывал бы отсутствие электрического сигнала, так как эти термоЭДС были бы взаимно компенсированы. В случае автоколебательного режима горения, когда пульсации движения фронта горения сопровождаются пульсациями температуры, возникающими синхронно (одновременно) во всех точках поверхности фронта горения [10–12], применение метода регистрации двумя одинаковыми проволочками при отсутствии флуктуаций физико-химических параметров в волне химической реакции также исключает появление электрического сигнала между проволочками или, по крайней мере, делает его амплитуду существенно меньше амплитуды колебаний термоЭДС полустественных термопар, так как периодические синхронные измерения температуры во фронте горения будут вызывать в обеих полустественных термопарах одинаковые синхронно изменяющиеся термоЭДС, компенсирующие друг друга на протяжении всего времени горения системы.

И только наличие в волне химической реакции флуктуаций физико-химических параметров, приводящих к возникновению несинхронных пульсаций термоЭДС в полустественных термопарах, будет служить условием появления пульсирующего электрического сигнала в виде пульсирующей разности потенциалов между проволочками с амплитудой, близкой к амплитуде колебаний термоЭДС полустественных термопар, поскольку из-за хаотических флуктуаций соответствующие им пуль-

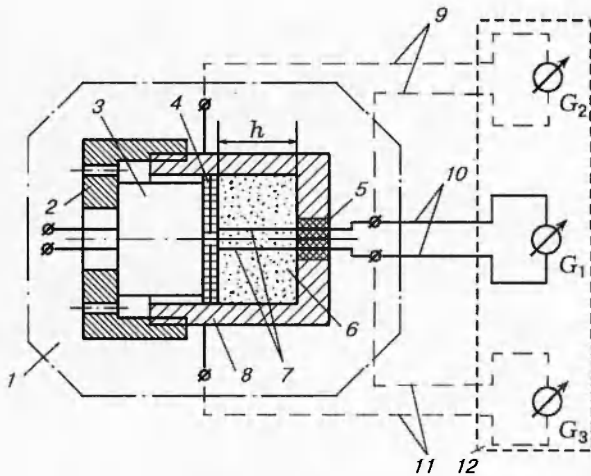


Рис. 1. Схема установки:

1 — лабораторная сборка; 2 — гайка; 3 — вставка; 4 — сетка; 5 — колодка; 6 — образец; 7 — проволочки; 8 — корпус; 9, 11 — дополнительные измерительные каналы; 10 — основной измерительный канал; 12 — измерительный прибор (шлейфовый осциллограф Н-117; G_1 , G_2 , G_3 — гальванометры шлейфового осциллографа)

сации термоЭДС не будут совпадать ни по времени, ни по амплитуде.

Таким образом, по результатам регистрации пульсаций разности потенциалов между двумя параллельными проволочками, расположенными в системе вдоль направления движения фронта горения, можно будет однозначно судить о наличии флуктуаций физико-химических параметров в волне горения с оценкой по соотношению (1) характерных размеров неоднородностей в системе, как присутствующих изначально, так и возникающих в волне химической реакции. Но зарегистрировать параметры автоколебательного режима горения (если таковой будет возникать) будет практически невозможно.

Очевидно, что для повышения универсальности и информативности метода, использующего полуестественные термопары, желательно применение в совмещенном виде описанных выше вариантов регистрации флуктуаций и автоколебаний в волне горения. При этом вариант регистрации с помощью двух одинаковых проволочек следует рассматривать как основной, а вариант, представленный в работе [8], как дополнительный и призванный дать добавочную информацию, на основании которой можно судить о наличии или отсутствии

автоколебаний при горении исследуемой системы.

Установка для исследования включала в себя лабораторную сборку и измерительный прибор (рис. 1). Изучаемый пиротехнический состав запрессовывали в стакан пуансоном, имеющим два сквозных канала для пропускания сквозь них двух проволочек, предварительно введенных внутрь стакана с помощью электроизоляционной колодки. В результате прессовки формировался образец высотой $h = 16$ мм и диаметром 25 мм, содержащий внутри две параллельные проволочки, расположенные симметрично относительно продольной оси образца на расстоянии 4 мм друг от друга.

Образец зажигали форсом пламени электровоспламенителя, расположенного внутри вставки. Выход примесных газов, выделяющихся при горении образца, обеспечивался наличием стальной сетки и специального отверстия в гайке.

Пульсации разности потенциалов между проволочками, возникающие при горении образца, регистрировались основным измерительным каналом, содержащим гальванометр G_1 .

Лабораторная установка позволяет при необходимости одновременно регистрировать еще и пульсации термоЭДС полуестественной термопары «проволочка — шлак» с помощью дополнительного измерительного канала (он на рис. 1 показан штриховой линией), содержащего гальванометр G_2 и подключенного к корпусу лабораторной сборки и одной из проволочек, как это было сделано в работе [8]. Для компенсации возможного влияния электрических импульсов в дополнительном канале на показания гальванометра G_1 в установке предусмотрен второй дополнительный канал с гальванометром G_3 , симметричный первому с гальванометром G_2 .

В качестве исследуемого пиротехнического состава использовали стехиометрическую смесь порошков циркония (по ТУ 48-4-376-76) и вольфрамового ангидрида (по ТУ 48-19-35-79), которые смешивались в смесителе типа «пьяная бочка» [13]. Состав запрессовывали в стакан лабораторной сборки до относительной плотности 0,6. Получаемые образцы из смеси $Zr + WO_3$ имели среднюю скорость горения $v \approx 25$ мм/с. Материалом обеих проволочек, расположенных внутри образца, были либо ни-

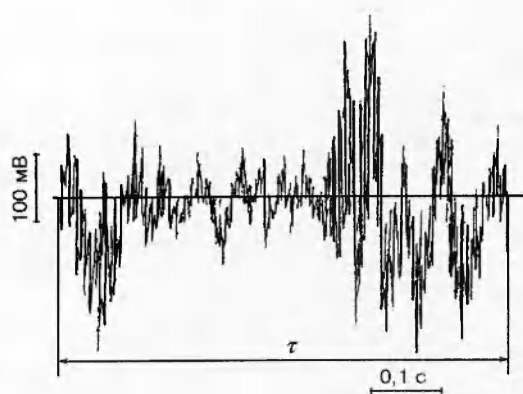


Рис. 2. Осциллограмма пульсаций электрического сигнала, регистрируемого только одним основным измерительным каналом при горении образца из смеси $Zr + WO_3$, содержащего две нихромовые проволочки диаметром 100 мкм (τ — время горения образца)

хром (Х20Н80), либо сплавы вольфрама с рением (ВР 5 или ВР 20). Диаметр проволочек 100 мкм. В качестве измерительного прибора служил шлейфовый осциллограф Н-117 с гальванометрами, имеющими собственную частоту колебаний 600 Гц.

В ходе экспериментов обнаружено, что при горении образцов из смеси $Zr + WO_3$ основной измерительный канал регистрирует одновременно два вида пульсаций электрического сигнала: с «высокой» ($\omega_1 \approx 200$ Гц) и «низкой» частотой ($\omega_2 \sim 20$ Гц) (рис. 2). Такой характер пульсаций, наблюдаемый при использовании как нихромовых проволочек, так и проволочек из вольфрамрениевых сплавов, подтверждается также показаниями дополнительных измерительных каналов (рис. 3).

Частоты и амплитуды пульсаций электрических сигналов в основном и дополнительных измерительных каналах при горении образцов из смеси $Zr + WO_3$ оказываются достаточно близкими. Это свидетельствует, во-первых, об отсутствии автоколебательного режима горения данных образцов (при наличии такого режима либо амплитуда пульсаций, регистрируемых дополнительными измерительными каналами, должна быть значительно больше амплитуды пульсаций, регистрируемых основным измерительным каналом, либо частоты пульсаций, регистрируемых основным и дополнительными каналами, должны существенно различаться), а во-вторых, о том, что и основ-

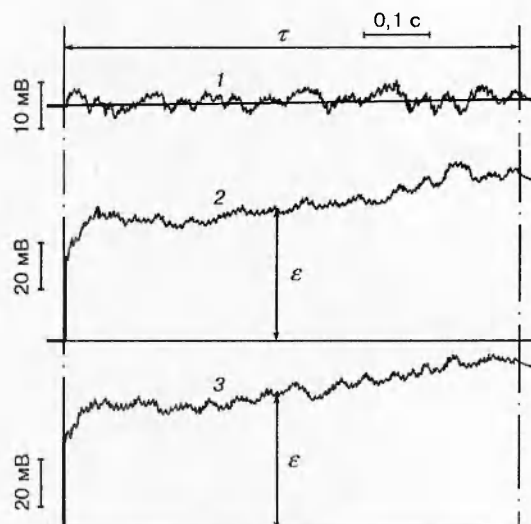


Рис. 3. Осциллограмма пульсаций электрических сигналов, регистрируемых одновременно основным (1) и дополнительными (2, 3) измерительными каналами при горении образца из смеси $Zr + WO_3$, содержащего две проволочки диаметром 100 мкм из вольфрамрениевого сплава ВР 5 (ϵ — величина термоЭДС полустежественной термпары)

ной, и дополнительные измерительные каналы регистрируют флуктуации физико-химических параметров в волне горения образца.

Естественно, что амплитуда пульсаций электрических импульсов зависит от материала проволочек, и в данном случае для нихромовых проволочек она значительно больше, чем для вольфрамрениевых (а для сплава ВР 5 примерно в два раза больше, чем для сплава ВР 20). Но есть одна особенность: для нихромовых проволочек амплитуда пульсаций с «высокой» частотой несколько больше, чем с «низкой», в то время как для проволочек из вольфрамрениевых сплавов картина обратная. Возможно, это объясняется тем, что нихромовые проволочки, расплавляясь в зоне фронта горения образца, становятся более чувствительными к флуктуациям, связанным с расплавлением частиц одного из компонентов смеси (циркония), чем проволочки из тугоплавких вольфрамрениевых сплавов.

Оценка по соотношению (1) показывает, что обнаруженные два вида флуктуаций, отличающиеся значениями характерных частот, имеют следующие характерные размеры неоднородностей: $\Delta_1 \approx 0,1$ мм и $\Delta_2 \sim 1$ мм. И если флуктуации с $\Delta_1 \approx 0,1$ мм можно по-

пытаться хотя бы по порядку величины объяснить наличием в системе определенного количества достаточно крупных частиц циркония (размером до 0,05 мм), то флуктуации с $\Delta_2 \approx 1$ мм обусловлены, по-видимому, особенностями горения системы, связанными с механизмом обеспечения в ней устойчивости фронта горения при наличии незатухающих колебаний малых возмущений температуры и скорости горения [5]. Не исключено, что при дальнейшем развитии расчетно-теоретической модели [5], которая описывает закономерности горения системы при наличии малых возмущений (флуктуаций), представленный в данной работе метод регистрации флуктуаций физико-химических параметров в волне горения может оказаться удобным инструментом для верификации и уточнения этой и других подобных моделей.

Описанный метод представлен автором в заявке на изобретение «Устройство для испытаний пиротехнического состава» № 98109263/02 от 08.05.98, имеющей приоритетную справку ВНИИГПЭ.

Автор выражает благодарность сотрудникам ВНИИ экспериментальной физики Е. Н. Беляеву, С. А. Другову, А. Г. Лещинской и В. В. Мокрушину за помощь в работе и П. Г. Бережку за поддержку работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Черноголовка, 1978. (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
2. Проскудин В. Ф., Голубев В. А., Бережко П. Г. О деформациях внутри горящих образцов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 4. С. 78–83.
3. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении переходных металлов с бором // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 3. С. 430–434.
4. Butakov A. A., Vaganov D. A., Leont'ev S. N. Study of crack appearances in porous media combustion // Combust. Sci. Technol. 1995. V. 106, N 1-3. P. 137–152.
5. Максимов Э. И., Шкадинский К. Г. Об устойчивости стационарного горения безгазовых составов // Физика горения и взрыва. 1971. Т. 7, № 3. С. 454–457.
6. Махвиладзе Г. М., Новожилов Б. В. Двумерная устойчивость горения конденсированных систем // Журн. прикл. механики и техн. физики. 1971. № 5. С. 51–59.
7. Алдушин А. П., Каспарян С. Г. О теплораспределительной неустойчивости фронта горения // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 1. С. 67–70.
8. Леваков В. Е., Пелесков С. А., Сорокин В. П. Термоэлектрический метод регистрации автоколебательного режима горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 18–22.
9. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсесян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 6. С. 780–782.
10. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208, № 4. С. 892–894.
11. Мержанов А. Г. Тепловые волны в химии. Черноголовка, 1978. (Препр. / АН СССР. ОИХФ).
12. Проскудин В. Ф., Голубев В. А., Бережко П. Г. и др. Регистрация автоколебательного режима горения датчиком осевого усилия // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 52–56.
13. А. с. 377315. Термитная смесь / Сорокин В. П., Воронов П. А., Леваков Е. В. // Бюл. изобретений и товарных знаков. 1973. № 18.

Поступила в редакцию 20/1 1999 г.