

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 536.46;541.141.6;535-31

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
В ПРОЦЕССАХ ГОРЕНИЯ С ОБРАЗОВАНИЕМ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИА. И. Кирдяшкин¹, В. Г. Саламатов¹, Ю. М. Максимов¹, Э. А. Соснин²,
В. Ф. Тарасенко², Р. М. Габбасов¹¹Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru²Институт сильноточной электроники СО РАН, 634021 Томск, badik@loi.hcei.tsc.ru

При горении гетерогенных систем с образованием конденсированных продуктов реакции зарегистрировано широкополосное излучение в дальней ультрафиолетовой (УФ) области спектра (до 200 нм). Показано, что УФ-излучение формируется при горении в различных газах (He, Ar, N₂) и имеет наибольшую интенсивность в гелии при давлении 25 кПа. Предполагается, что данное излучение обусловлено процессами хемоионизации газа, разделением зарядов в продуктах горения и последующими микропробоями.

Ключевые слова: гетерогенное горение, ультрафиолетовое излучение.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение эмиссионных явлений процесса горения важно для углубленного понимания механизма высокотемпературных быстропротекающих химических реакций. Характеристики электромагнитного излучения в процессах горения гетерогенных систем с конденсированными продуктами взаимодействия в настоящее время изучены недостаточно полно. Предварительные результаты работ в этом направлении освещены в [1–5].

В данной работе проведено исследование оптического излучения ультрафиолетового диапазона в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) на примере порошковых систем Ti—В, Zr—В.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Схема проведения экспериментов представлена на рис. 1. Смеси насыпной плотности в количестве 1.0 ÷ 1.5 г помещались в

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-00032).

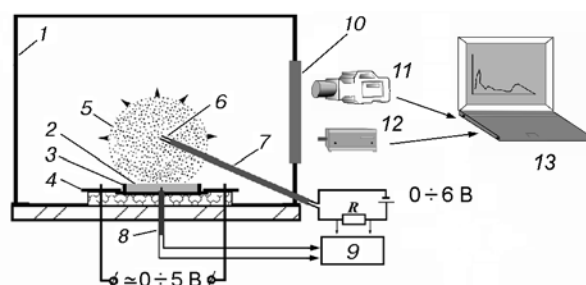
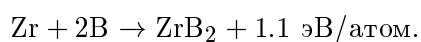
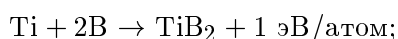


Рис. 1. Схема измерений:

1 — вакуумная камера, 2 — исходная смесь, 3 — кварцевая кювета, 4 — молибденовая фольга, 5 — облако взвеси, 6 — металлические электроды ($d = 0.2$ мм), 7 — керамический изолятор, 8 — термопара, 9 — осциллограф, 10 — оптическое кварцевое стекло, 11 — скоростная видеокамера, 12 — спектрометр, 13 — компьютер

кварцевую кювету диаметром 20 мм на поверхности молибденовой фольги. Иницирование СВС проводилось в среде He, Ar, N₂ при давлении 70 Па ÷ 100 кПа путем нагрева фольги электрическим током со скоростью 2 ÷ 4 К/с. При достижении критической температуры 900 ÷ 1 200 К смесь самовоспламенялась и

реакция протекала в режиме, близком к тепловому взрыву. Расчетная адиабатическая температура продуктов, достигаемая в ходе СВС (без учета предварительного подогрева), по данным [6] составляет 3 190 К для Ti—В и 3 310 К для Zr—В. Оптические измерения проводились в диапазоне длин волн $\lambda = 200 \div 1\,100$ нм. Схемы химических превращений реакционных систем таковы:



Для исследований готовились порошковые смеси в соответствующих стехиометрических соотношениях из Ti, Zr российских торговых марок ПТМ, ПЦРК и бора аморфного черного (чистота 98 %).

Процесс реагирования смесей наблюдали с использованием скоростной видеосъемки (видеокамера Motion Pro X-3). С помощью электродов, на которые подавалось постоянное напряжение от внешнего источника, осуществлялась регистрация тока через продукты реакции. В отсутствие внешнего источника напряжения на электродах регистрировались характеристики спонтанной электрической поляризации продуктов. Излучение продуктов реакции анализировалось через окно из оптического кварца с помощью спектрометров HR4000 (Ocean Optics B.V., $\lambda = 200 \div 300$ нм), EPP2000C-25 (StellarNet Inc., $\lambda = 250 \div 350$ нм) и «Спектр» (ИТМ, $\lambda = 300 \div 1\,100$ нм). Измерение спектров осуществлялось в динамическом режиме с разрешением во времени до 5 мс. Калибровка спектрометров проводилась по непрерывному спектру вольфрамовой лампы СИ 10-300у (видимый диапазон), в ближнем ультрафиолете — по спектру эксиламп ХеСl-ВD-Р ($\lambda = 307 \div 309$ нм) и ХеВг-CD-Р ($\lambda = 275 \div 285$ нм) (Институт сильноточной электроники СО РАН).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали исследования, за счет потока газовыделений (газификация летучих примесей, испарение компонентов) в ходе СВС формируется излучающее облако взвеси диаметром до 10 см. Оно состоит из капель конденсированного продукта размером $10 \div 200$ мкм и ионизированного газа. Образование капель происходит путем капиллярной коалесценции

расплавленных частиц исходных компонентов с последующим развитием химической реакции внутри капель на стадии образования облака. Характерные времена протекания процесса: длительность разогрева капель до максимальной температуры — $t_c \approx 1 \div 10$ мс (данные скоростной микровидеосъемки), длительность ионизированного состояния облака — $t_i \approx 40 \div 60$ мс (сигнал тока между электродами), максимальное время оптического излучения — $t_o \approx 100 \div 150$ мс. Величины t_c , t_i отражают длительность химических превращений, а разница между ними определяется несинхронностью прохождения реакции в различных каплях облака взвеси. Значение t_o характеризует интегральную длительность процесса, включая реакцию и охлаждение продуктов.

Спектральный состав излучения представляет собой быстроменяющуюся суперпозицию сплошного и селективного спектров. Сплошной спектр в видимой и инфракрасной областях является типичным для теплового излучения. Он подобен излучению светоизмерительной лампы при соответствующей температуре вольфрамовой ленты. Обнаружено, что при протекании реакции в течение интервала времени, близкого к t_i , формируется интенсивный ультрафиолетовый спектр (рис. 2), имеющий нетепловую природу. Коротковолновая граница УФ-излучения (200 нм) соответствовала области чувствительности спектрометра. По яркости УФ-излучение СВС сопоставимо с излучением эксиламп и значительно превышает уровень аналогичного коротковолнового излучения газовых пламен (водородного, углеводородного). Отметим, что в пламенах УФ-излучение ранее регистрировалось только в области $235 \div 400$ нм [7]. Наблюдаемые селективные линии спектра отражают флюоресценцию частично ионизированных паров Ti, Zr. Высвечивание атомов с кратностью ионизации 2–3 свидетельствует о высокой энергетике их возбуждения (более 20 эВ).

Интенсивности коротковолновых спектров существенно зависят от состава и давления газовой среды, в которой протекает процесс СВС. Мощность излучения (в условных единицах)

определялась по формуле $P = \int_{200 \text{ нм}}^{400 \text{ нм}} I d\lambda$, где

I — интенсивность излучения. Наиболее интенсивным является излучение в среде He при

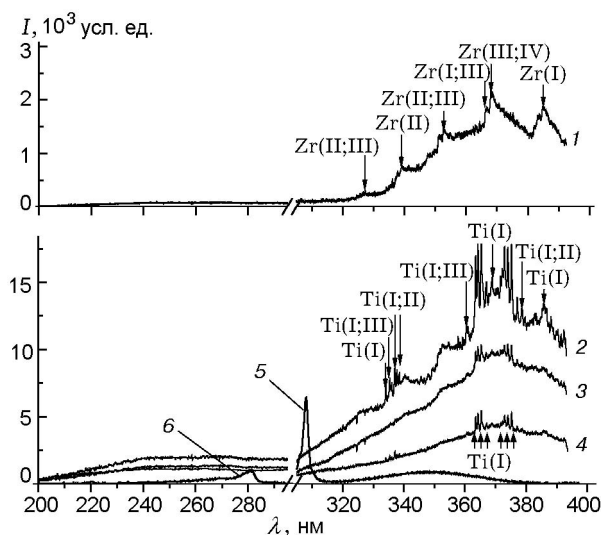


Рис. 2. Спектры ультрафиолетового излучения при горении систем Zr—B, Ti—B в различных газах при давлении 25 кПа и спектры эксиламп:

1 — Zr—B (Ar), 2 — Ti—B (He), 3 — Ti—B (Ar), 4 — Ti—B (N₂), 5 — эксилампа XeCl-BD-P, 6 — эксилампа XeBr-CD-P; спектры 1–4 соответствуют моменту максимальной интенсивности излучения в ходе теплового взрыва; Ti (I), Ti (II), Ti (III), Ti (IV) Zr (I), Zr (II), Zr (III) — линии излучения соответствующих атомов и ионов различной кратности ионизации согласно [8]

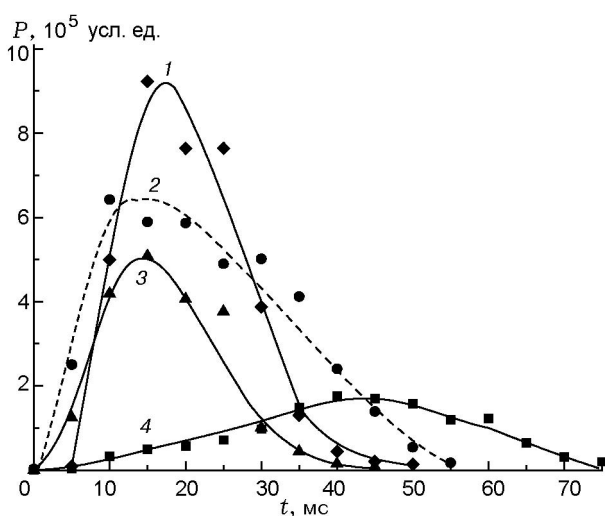


Рис. 3. Динамика мощности излучения в диапазоне длин волн 200 ÷ 400 нм при горении системы Ti—B в среде He при различных давлениях:

1 — 25 кПа, 2 — 50 кПа, 3 — 70 Па, 4 — 100 кПа

давлении 25 кПа (рис. 2, 3). Временные интервалы излучения сплошного спектра (40 ÷ 60 мс) и селективных линий (25 ÷ 30 мс) заметно различаются, что указывает на различные механизмы их возбуждения.

Можно предположить, что генерация сплошного спектра связана с рекомбинационными явлениями газовой плазмы, а селективных линий — с прямым возбуждением атомов (ионов) потоком электронов. Известно [3, 9], что процесс СВС сопровождается хемостимулированным потоком плазмы со свободной поверхности конденсированных фаз. Плазма характеризуется достаточно высокой концентрацией заряженных частиц (до $10^{21} \div 10^{23} \text{ м}^{-3}$) и наличием электронов с энергией до 150 эВ. Влияние состава и давления газовой среды на характеристики излучения в процессе СВС, по-видимому, аналогично роли буферных газов при возбуждении газовых сред электронным пучком (например, в плазме лазеров [10]). Это реализуется за счет аккумуляции энергии электронов молекулами газовой среды с последующей их передачей ионизированным парам металлов в облаке взвеси, уменьшения тушения возбужденных состояний электронами и других кинетических эффектов в плазме.

Механизм формирования интенсивного ультрафиолетового излучения в процессе СВС может быть также обусловлен разделением электрических зарядов в облаке взвеси. Последнее регистрировалось в виде резких бросков потенциала плазмы длительностью $10^{-5} \div 10^{-7}$ с при протекании теплового взрыва. По-видимому, в плазме СВС формируются области с избыточными положительными и отрицательными зарядами, между которыми происходят микроразряды, вызывающие рекомбинационное ультрафиолетовое излучение. Отметим, что рекомбинационное излучение наблюдалось в различных газах при разрядах длительностью в сотни наносекунд — единицы микросекунд [11].

ВЫВОДЫ

В работе измерены характеристики оптического излучения в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза при горении порошковых систем Ti—B и Zr—B. Показано, что мощное излучение регистрируется не только в видимой и ближней УФ-областях спектра, но и в дальней, вплоть

до 200 нм. Формирование УФ-излучения объясняется хемостимулированными эффектами ионизации газа, разделением электрических зарядов и последующими микроразрядами внутри реакционной зоны СВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корогодов В. С., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Трунов А. А., Габбасов Р. М. Сверхвысокочастотное излучение при горении железоалюминиевого термита // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 132–135.
2. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьяков Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 1997. — Т. 33, № 4. — С. 55–64.
3. Камынина О. К., Кидин Н. И., Кудряшов В. А., Рогачев А. С., Умаров Л. М. Процесс волнообразования в волне горения // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 4. — С. 77–79.
4. Kirdyashkin A. I., Salamatov V. G., Maksimov Yu. M., Sosnin E. A., Tarasenko V. F., Gabbasov R. M. 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: Abstr. Book. — Tomsk, 2008. — P. 88–92.
5. Кирдяшкин А. И., Саламатов В. Г., Максимов Ю. М., Sosnin Э. А., Tarasenko В. Ф., Габбасов Р. М. Рентгеновское излучение в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 127–129.
6. Мержанов А. Г., Мукасьян А. С. Твердопламенное горение. — М.: Торус пресс, 2007.
7. Гейдон А. Спектроскопия пламен / Пер. с англ. под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
8. Ralchenko Yu., Kramida A. E., Reader J., and NIST ASD Team (2008). NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), [Online].
9. 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.
10. Месяц Г. А., Осипов В. В., Tarasenko В. Ф. Импульсные газовые лазеры. — М.: Наука, 1991.
11. Baksht E. Kh., Boichenko A. M., Galakhov I. V., Zolotovskii V. I., Lomaev M. I., Osin V. A., Rybka D. V., Tarasenko V. F., Tkachev A. N., Yakovlenko S. I. Spectral characteristics of a high-current pulsed discharge in xenon // Laser Physics. — 2007. — V. 17, N 6. — P. 782–797.

Поступила в редакцию 6/VI 2009 г.