

дезактиваторами молекулярных колебаний [5]. Возможно также, что объяснение этого расхождения в условиях значительного колебательного возбуждения молекул требует рассмотрения более детальной схемы колебательной релаксации в активной среде CO₂-лазера, учитывающей появление дополнительных каналов обмена энергий.

Поступила в редакцию
25/IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Дорошенко, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков. ФГВ, 1981, 17, 2.
2. А. С. Бирюков, Ю. А. Волков и др. Квантовая электроника, 1976, 3, 1748.
3. Р. И. Солоухин, Ю. А. Якоби. ПМТФ, 1974, 3.
4. M. Levis, L. Bernstein. Aeronaut. Res. Coun. Current. Papers, N 1294, London, 1974.
5. M. I. Buchwald, G. J. Wolga. J. Chem. Phys., 1975, 62, 2828.

ИНИЦИИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ СВС ИМПУЛЬСНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЛАЗЕРА

И. И. Короткевич, Г. В. Хильченко, Г. П. Полунина, Л. М. Видавский
(Москва)

Использование лазера для инициирования протекающих в конденсированной фазе реакций позволяет наблюдать особенности механизма инициирования, связанные с воздействием мощных потоков энергии [1, 2]. Подробно исследованные в ряде работ (см., например, [3—5]) реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) являются удобными объектами, поскольку в них сочетаются разнообразные факторы, существенные для изучения процесса инициирования. Помимо теплот реакций и теплофизических характеристик компонентов, на ход процесса могут влиять такие обстоятельства, как плавление компонентов и наличие у продуктов реакций узких или достаточно широких областей гомогенности.

Таблица 1

Характеристики изучавшихся реакций

Номер реакции	Состав		Теплота реакции [6], ккал/моль (Дж/г)	Температура плавления [6], К			T _{ад} , К [7]
	исходной смеси	продуктов реакции		металла	неметалла	продукта	
1	Ti+2B	TiB ₂	77,35(4655)	1941	2000*	3123	3190
2	Zr+2B	ZrB ₂	78,4(2908)	2128	2000*	3323	3310
3	Ti+C	TiC	50,0(3494)	1941	—	3054	3210
4	Zr+C	ZrC	49,4(2004)	2128	—	3190	3400
5	Ti+2Si	TiSi ₂	32,0(1284)	1941	1688	1773	1800**
6	Zr+2Si	ZrSi ₂	36,0(1021)	2128	1688	1793	2100**
7	Mo+2Si	MoSi ₂	28,4(782)	2893	1688	2293	1950**

* Значение определено экспериментально для образца аморфного бора.
** Рассчитано из данных [8] по методике [7].

В настоящей работе изучались критические условия инициирования лазерным импульсом излучения реакций СВС, перечисленных в табл. 1. Наиболее экзотермичны реакции 1, 2, наименее — реакции 5—7; их продукты (бориды и силициды соответственно) — это фазы с узкими областями гомогенности. Реакции 3, 4 имеют промежуточные значения теплот. Они образуют карбиды состава MeC_x ($Me—Ti, Zr$), где значение x может изменяться от 0,6 до 1,0 в зависимости от состава исходной смеси; в табл. 1 приведены характеристики для $x=1,0$. Сравнение температур плавления компонентов с адиабатической температурой горения указывает на возможность протекания с участием жидкой фазы реакций 1, 2, 5, 6 вследствие плавления обоих компонентов. В реакциях 3, 4, 7 может плавиться только одно из исходных веществ.

Методика эксперимента

Использовались образцы, приготовленные из порошков металлов с размерами частиц 100—180 мкм и приблизительно на порядок более дисперсных порошков неметаллов (бора аморфного, сажи ацетиленовой и кремния). Тщательно гомогенизированные смеси, отвечающие исходным составам, прессовались в таблетки-мишени толщиной 1,5—3,0 мм, основанием которых был круг (радиус 10 мм) или квадрат (сторона 10 мм). Для каждого состава относительная плотность образцов была постоянной (отклонение от среднего не превышало $\pm 0,03—0,05$). Этим исключалось влияние плотности на условия инициирования. Мишени помещались в реактор, заполненный аргоном, и подвергались воздействию светового импульса оптического квантового генератора; длина волны излучения составляла 1,06 мкм, коэффициент отражения всех образцов — 10—20%, т. е. расхождение в его значениях не могло существенно повлиять на долю поглощенной энергии.

Непосредственно измерялись следующие характеристики воздействия: энергия импульса E_n , его длительность τ и площадь светового пятна на мишени S . С учетом отражений в оптической системе рассчитывались падающая на мишень энергия, средняя плотность энергии в световом пятне $F=E/S$ и средняя плотность потока в импульсе $W=F/\tau$.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Генератор на стекле, активированном ионами неодима, работал в режиме свободной генерации импульсов. Энергия импульсов, которая варьировалась подбором светофильтров 6 и изменением уровня накачки, измерялась калориметром ИКТ-1М (погрешность измерений 9%). Максимальная энергия импульсов составляла 110 Дж. Распределение энергии по сечению пучка было близким к гауссову. Длительность импульса варьировалась от 2,0 до 5,2 мс изменением схемы питания импульсных ламп.

В блоке юстировки использовался газовый лазер типа ЛГ-56. Призмы 8, передвигаемые вдоль оптической оси, служили для юстировки оптических элементов либо для установки мишени (во время «выстрела» они убирались).

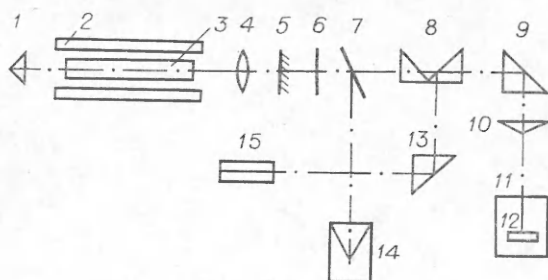


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — призма полного внутреннего отражения; 2 — импульсные лампы; 3 — активный стержень; 4 — линза внутри резонатора; 5 — полупрозрачное зеркало; 6 — светофильтры; 7 — светоделительная пластинка; 8, 13 — призмы блока юстировки; 9 — поворотная призма; 10 — фокусирующая линза; 11 — реактор; 12 — мишень; 14 — калориметр; 15 — юстировочный лазер.

Экспериментальные результаты

Критические и докритические явления. Иницирование реакции лазерным импульсом и последующее распространение ее по образцу происходило в том случае, когда значение падающей энергии достигало критической величины E_k . Значения E_k определялись в эксперименте варьированием E ; им соответствовали критические значения F_k и W_k .

В случае реакций 1, 2 зависимость критической плотности энергии (энергии иницирования) от площади в эксперименте не проявлялась (рис. 2). Небольшое изменение длительности импульса от $2,0 \cdot 10^{-3}$ до $5,2 \cdot 10^{-3}$ с также не повлияло на величину F_k ; при близких значениях S корреляция между F_k и W_k отсутствовала. Таким образом, эти реакции можно охарактеризовать средними значениями энергии иницирования в миллисекундном диапазоне длительности импульса, что отмечено на рис. 2 штрихпунктирной и сплошной линиями для реакций 1 и 2 соответственно. На примере реакции 2 показано, что значительное уменьшение τ (до $3 \cdot 10^{-3}$ с) приводило к снижению F_k в 2—3 раза. Этот факт соответствует тенденции уменьшения F_k с увеличением плотности потока (см., например, [10, 11]). Для других реакций наблюдалось уменьшение F_k с увеличением площади светового пятна на мишени (см. рис. 2).

Наименьшая критическая плотность энергии наблюдалась для реакций 1, 2. Воздействие импульсом с параметрами, немного меньшими критических значений, приводило к появлению на мишени оплавленной зоны, площадь которой была меньше,

чем общая площадь светового пятна. Воздействие таким импульсом на инертные мишени (В, Ti, Zr) вызывало оплавление только на мишени из бора. Поэтому можно считать, что в центральной части светового пятна, где плотность потока максимальна, плавление аморфного бора предшествовало иницированию реакции. Химический и фазовый состав оплавленного вещества не установлен из-за малого его количества (≈ 1 мГ).

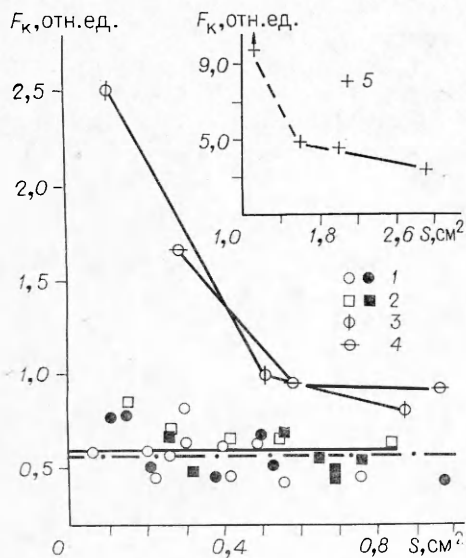


Рис. 2. Зависимость критической (относительной) плотности энергии зажигания от площади воздействия.

1 — реакция 1; 2 — реакция 2 (светлые точки $\tau = (2,0 \div 2,5) \cdot 10^{-3}$ с, темные — $\tau = (3,0 \div 5,2) \cdot 10^{-3}$ с); 3 — реакция 3, $x=0,6$; 4 — реакция 3, $x=0,9$ при $\tau = (2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-3}$ с; 5 — реакция 7 при $\tau = (2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-3}$ с, в точке, показанной стрелкой, критическая энергия не достигнута.

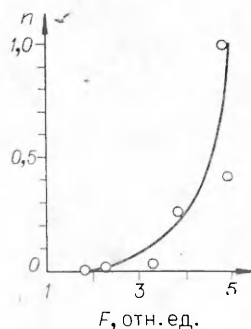


Рис. 3. Зависимость степени превращения n от плотности энергии F .

¹ В данном случае критические характеристики определяют условия иницирования реакций безгазового горения, т. е. связаны с протеканием ее по всей конденсированной фазе. Поэтому в некоторой степени химическое превращение может происходить и в докритических условиях. Этим критические характеристики отличаются от пороговых, которые в лазерно-химических реакциях связываются с минимальными превращениями, наблюдаемыми в газовой системе (см., например, [9]).

Для реакций 3, 4 критическая плотность энергии более высокая (см. рис. 2), а докритические явления проявлялись более отчетливо. Изменения на поверхности мишени возникали не только в непосредственной близости критической энергии, но и при $E \approx (0,5-0,7) E_k$; образовывалась оплавленная зона, глубже которой располагался спеченный слой материала. Методом рентгенофазового анализа образцов показано, что застывший расплав и спеченный слой являлись продуктом реакции. Таким образом, в облучаемой зоне в докритических условиях могла достигаться температура, близкая к температуре плавления карбида, т. е. распространению реакции предшествовало плавление на поверхности. Помимо того, в слоях мишени, прилежавших к расплаву, протекала реакция за счет его термического воздействия. Наблюдалось увеличение степени ее протекания на серии мишеней, каждая из которых облучалась одним импульсом с энергией, последовательно возрастающей в серии. Например, в случае реакции 3 при $x = 0,6$ с увеличением энергии от 2,4 до 3,0 Дж росла глубина спеченного слоя и перед зажиганием смеси достигала 500 мкм.

Предварительное сопоставление экспериментальных данных показало, что для этих реакций F_k есть нелинейная функция состава шихты. На кривой $F_k = F_k(x)$ возможен минимум, однако требуется дальнейшее уточнение.

Степень превращения в докритических условиях. Для инициирования реакции 7 (наименее экзотермичной) необходимы самые высокие значения F_k (см. рис. 2). Удалось полуколичественно охарактеризовать докритическую стадию, измеряя на закаленных образцах массу расплавленного (m_1) и массу спеченного (m_2) продукта. Прослеживалось увеличение степени превращения по мере подхода F к значению F_k . На рис. 3 приведена зависимость степени превращения $n = (m_1 + m_2)/m$ (m — масса мишени) от величины относительной плотности энергии. Полное превращение происходило при $F > 4,8$, и это значение следовало бы считать равным F_k . Однако значительное превращение ($n = 0,4$) происходило и при меньших значениях плотности энергии: реакция выходила за пределы зоны воздействия, но затем затухала, не распространяясь по всей мишени. Такое явление наблюдалось в достаточно широком интервале $F \leq F_k$; с другой стороны, были (хотя и редко) случаи затухания реакции при $F \geq F_k$. Это увеличивало неопределенность измеряемой величины F_k для реакции 7.

Предельная плотность потока. В случае реакции 7 не наблюдалось зажигания исходной смеси, если площадь воздействия была меньше некоторого минимального значения S_{min} (см. рис. 2). Усиление воздействия на мишень при $S < S_{min}$ (увеличение E_n , равносильное при постоянстве τ увеличению W) приводило только к интенсивному испарению и разрушению поверхности. Поэтому можно считать, что существует такое значение $W = W^0$, которое ограничивает условия зажигания сверху. Плотность потока, превосходящая предельное значение $W^0 \sim 10^5$ Вт/см², оказывает на реакционно-способную мишень только разрушающее действие².

Геометрия критического очага. Возможность измерять на закаленных образцах массу расплавленного мате-

Т а б л и ц а 2

m_1 , мг	S , см ²	$V = (m_1/\rho) \cdot 10^3$, см ³	$h = (V/S) \cdot 10^3$, см	Q , Дж
44,1	0,28	7,07	25,2	34,5
40,6	0,29	6,51	22,4	31,8
34,1	0,31	5,47	17,6	26,7
7,3	0,60	1,17	1,95	5,7

Примечание. Q — тепловыделение реакции 7 в объеме V .

² Дан порядок величины W^0 , поскольку она может зависеть от конкретной пространственной формы импульса.

риала позволила оценить некоторые геометрические характеристики расплавленного критического очага реакции 7. В табл. 2 приведены значения m , соответствующие четырем значениям площади расплавленного пятна в критических условиях (изменение площади достигалось варьированием расстояния между мишенью и фокусирующей линзой). Объем V и глубина h оплавленного слоя вычислены с использованием плотности плавленного дисилицида молибдена с $\rho = 6,24 \text{ г/см}^3$ [12]. Видно, что уменьшение площади в 2 раза было компенсировано увеличением объема в 6 раз и ростом глубины в 10—12 раз.

Обсуждение результатов

Для инициирования реакций СВС мощным импульсным излучением характерны следующие обстоятельства.

1. Факт зажигания исходной смеси ассоциирован с появлением жидкой фазы в первичном очаге³, причем она образуется прежде, чем происходит зажигание. Это просматривается на закаленных образцах, полученных в докритических условиях воздействия.

2. Уровень критического воздействия на мишень определяется в первую очередь теплотой реакции. Из сопоставления в ряду реакций 1—7 следует, что с уменьшением теплоты реакции происходит увеличение количества жидкой фазы в первичном очаге и массы вещества в прогреваемой зоне, возрастание критической плотности энергии F_k (причем зависимость F_k от площади светового пятна становится более явной), уменьшение степени превращения при критическом воздействии, другими словами, понятие «критические условия зажигания» приобретает некоторую неопределенность.

3. Существует максимальное значение плотности потока W^0 , которое ограничивает зажигание «сверху». Это обстоятельство наиболее четко проявилось на примере реакции 7.

4. Судя по закаленным образцам, получавшимся в докритических и критических условиях, последовательность процессов перед зажиганием имеет сходный характер для всех реакций. Эту последовательность удобно представить в виде трех стадий: 1) нагрев в зоне воздействия, 2) плавление компонентов и нарастание глубины жидкого слоя, 3) охлаждение расплава, сопровождаемое подогревом мишени вглубь.

Первая и вторая стадии протекают во время действия импульса. Условно их разграничивает момент, когда в первичном очаге достигается температура плавления одного из компонентов реакции. До этого момента сказывается невысокая скорость твердофазной реакции в сочетании с малой продолжительностью нагрева и небольшой глубиной прогретого слоя. Поэтому на первой стадии степень превращения и, следовательно, вклад реакции в тепловой баланс практически нулевые несмотря на высокую температуру в конце стадии.

На следующей стадии в связи с участием жидкой фазы скорость диффузии и химического превращения возрастает настолько, что продвижение фронта плавления практически совпадает с продвижением фронта реакции в расплаве. Это подтверждается тем, что для всех реакций расплав, получавшийся в различных условиях воздействия, являлся продуктом и не содержал исходных компонентов. За счет высокой скорости реакции вклад химического источника в общий тепловой баланс делается существенным, хотя в конце первой и начале второй стадий сохраняется сходство пространственной и температурной характеристик очага.

³ Под первичным очагом подразумевается центральная часть светового пятна на поверхности, где плотность светового потока достаточно велика для достижения температуры плавления.

Таким образом, в течение импульса за счет энергии внешнего химического (в расплаве) источников на поверхности мишени формируется очаг. На третьей стадии он играет роль накаливаемого тела, контактирующего с «холодной» мишенью, поскольку глубина прогретого к концу импульса слоя недостаточна для зажигания.

В случае наименее экзотермичной реакции наблюдалась наибольшая докритическая степень превращения, т. е. требовалось запasti в очаге достаточно большое количество энергии. Главным ее источником мог быть только внешний импульс, который способен создать запас либо значительным повышением температуры расплава, либо увеличением его глубины. Обе возможности ограничены: первая — развитием интенсивного испарения (и разрушением поверхности мишени) с увеличением плотности потока; вторая — длительностью импульса. Поэтому для подобных реакций должно существовать предельное значение W^* , превышение которого не приводит к зажиганию — это наблюдалось в эксперименте. Понятно, что увеличение длительности импульса должно благоприятствовать зажиганию, а уменьшение — затруднять его.

При иницировании наиболее экзотермичных реакций 1 и 2 определяющий вклад в тепловом балансе принадлежит внутреннему источнику (отсюда — малая глубина прогретого слоя, ничтожная докритическая степень превращения). Уменьшение роли внешнего источника должно значительно повысить предельную плотность потока. Это подтверждено экспериментально: реакция 2 иницировалась при $W \approx 10^8$ Вт/см².

Изложенная схема включает основное представление тепловой теории зажигания [10, 13] — к моменту зажигания должен сформироваться достаточно глубокий прогретый слой вещества. Особенность схемы связана с тем, что в критических условиях воздействия подготовка слоя не успевает завершиться в течение импульса, который длится тысячные доли секунды. Требуется образование буферного источника тепла для аккумуляции световой энергии и поддержания теплового потока после окончания импульса. В опытах наблюдались некоторые качественные характеристики этого буферного источника: геометрические, температурные и временные.

Имеется немного публикаций, в которых иницирование подобных реакций осуществлялось световым импульсом лазера. Количественное сравнение затруднено вследствие невоспроизводимых условий воздействия, свойств препаратов и др. В работе [14] использовался лазер на стекле с неодимом, длительность импульса составляла $0,6 \cdot 10^{-3}$ с. Для интерпретации условий зажигания применена упрощенная модель: зажигание происходило в поверхностном слое, если за время действия импульса в нем достигалось такое значение температуры, что мощность химического источника превосходила потери. Образование расплавленного очага не учитывалось. Рассчитанные и экспериментальные величины F_k были близки только для реакции 1, а в случае реакций 2 и 3 наблюдалось расхождение на 1—2 порядка и более. Это косвенно подтверждает то значение, которое имеет буферный тепловой источник при зажигании мощным импульсным излучением. Пренебречь его ролью возможно только в случае реакции 1, что качественно согласуется с выводами настоящей работы.

В работе [15] импульсное излучение рубинового лазера (длительность импульса $0,5 \cdot 10^{-3}$ с) использовалось для зажигания прессованного порошка титана в кислороде. Авторы отметили, что импульсы с высоким значением W , не зажигая мишени, приводили к образованию на ее поверхности расплавленного слоя либо кратера в результате испарения. Этот пример дополнительно подтверждает существование верхнего значения W^* , ограничивающего иницирование.

Поступила в редакцию
21/V 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Видавский, Г. В. Хильченко и др. Докл. АН СССР, 1974, 219, 5, 1157.
2. Г. В. Хильченко, И. И. Короткевич и др. Письма в ЖТФ, 1976, 2, 6, 263.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
4. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск: Наука, 1971.
5. И. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1974, 10, 2, 201.
6. Термические константы веществ. Справочник/Под ред. В. П. Глушко. Вып. IV, М.: Изд-во АН СССР, 1970; вып. V, 1971; вып. VII, 1974.
7. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1, 4.
8. В. П. Бондаренко. Порошковая металлургия, 1976, 12, 168, 49.
9. В. В. Горлевский, А. Н. Ораевский и др. Химия высоких энергий, 1976, 10, 5, 443.
10. А. Г. Мержанов, А. Э. Аверсон. Современное состояние теории зажигания. Препринт. М.: ИХФ АН СССР, 1970.
11. В. П. Стовбун, Т. И. Кедрова, В. В. Барзыкин, ФГВ, 1972, 8, 3, 349.
12. Г. В. Самсонов. Силициды и их использование в технике. Киев: Изд-во АН УССР, 1959.
13. А. Э. Аверсон, В. В. Барзыкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1968, 4, 1, 20.
14. P. V. Phang, A. P. Hardt. Comb. and Flame, 1974, 22, 3, 3, 323.
15. J. L. Deming, J. H. Weber, L. C. Tao. Comb. and Flame, 1970, 14, 3, 375.

О ГРАНИЦАХ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИИ ГОРЕНИЯ ФОРКАМЕРНЫМ ФАКЕЛОМ

Е. С. Семенов, О. Б. Рябиков

(Москва)

Форкамерные эффекты — это такие явления, как промотирование, т. е. улучшение горения рабочей смеси, а также расширение границ воспламенения и стабилизации горения под воздействием форкамерного факела. В работе приводятся результаты экспериментального исследования этих границ при горении смеси природного газа с воздухом в условиях потока с расходами рабочей смеси до $3 \cdot 10^3$ см³/с и смеси метана с воздухом до 370 см³/с. Влияние факела на другие характеристики здесь не исследовалось.

Форкамерное сжигание топлива в печах технологического и термического нагрева металла исследовалось в [1] в отношении стабилизации горения, влияния на структуру поверхности и угар металла, на характеристики технологического процесса нагрева. Влияние же форкамерного факела на стабилизацию и промотирование горения исследованы мало. Это и явилось причиной постановки таких исследований.

Цель данного исследования установить, насколько форкамерный способ расширяет границы стабильного горения, какие составы наиболее эффективны для стабилизации горения бедных и богатых рабочих смесей, как зависят границы от диаметра выпускного канала d_n , числа каналов, состава α_f и расхода смеси (воздуха Q_n). Роль активных частиц в процессе воспламенения и горения вытекает из основополагающей теории цепных химических реакций [2] и подтверждена в [3—5]. В данной работе приведены экспериментальные доказательства роли химико-кинетического фактора в целом без выделения отдельно роли активных частиц в форкамерной стабилизации горения.

Методика определения границ воспламенения и горения. При воздействии форкамерного факела реагировать начинает запредельная ос-