

Акустическая диагностика процессов «твердофазного горения» смесей органических кристаллов

Е.Г. Климчук^{1,*} А.Л. Парахонский²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН),
Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка

²Институт физики твердого тела РАН (ИФТТ РАН),
Россия, 142432, Московская область, г. Черноголовка

(Статья поступила 17.11.2014; Подписана в печать 15.12.2014)

С помощью разработанных экспериментальной установки и методики измерений обнаружено и зарегистрировано излучение акустических волн (акустическая эмиссия) в процессе «твердофазного горения» смесей органических кристаллов. Предложен спектрально–корреляционный анализ зарегистрированных акустических сигналов как новый эффективный способ исследования особенностей горения, обусловленных движением реакционной среды. С его помощью *in-situ* диагностированы и идентифицированы процессы, сопровождающие горение, детализировано их пространственно–временное распределение в реагирующем образце. Обнаружены очаговые зародыши реакции в исходной смеси и термическое растрескивание органических кристаллов. Изучена динамика образования пузырьков и пористой структуры продукта во фронте реакции и во время его остывания. Установлен момент смены режима химической реакции. Показана корреляция между структурой получающихся твердых продуктов горения и закономерностями акустической эмиссии, что обуславливает принципиальную возможность акустической сертификации продуктов.

PACS: 43.40.Le; 07.64.+z; 43.58.-e; 43.58.+z; 82.33.Pt; 81.20.Ka; 82.33.Vx; 89.75.Fb УДК: 534.6; 534.8; 534-18; 544.45; 544.2; 544.431.8

Ключевые слова: акустическая эмиссия, механизм твердофазного горения, органический самораспространяющийся высокотемпературный синтез, структура продуктов горения, нелинейные динамические системы, самоорганизация.

ВВЕДЕНИЕ

К «твердофазному горению» относятся процессы экзотермического взаимодействия твердых тел (кристаллов, порошков, пленок и др.), протекающие без существенного образования газо- и жидкофазных конечных продуктов. Повышенное внимание к ним обусловлено как фундаментальным интересом к неравновесным процессам, так и преимуществами технологий на их основе, такими как интенсивность, энерго- и ресурсосбережение, а в случае органических систем — отсутствие растворителей.

Одним из таких процессов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1]. Его сущность заключается в организации стационарной волны химической экзотермической реакции в перемешанной стехиометрической смеси дисперсных реагентов посредством локального инициирования импульсом тепла. Органический самораспространяющийся высокотемпературный синтез (ОСВС) — это аналог метода СВС (рис. 1а), применяемый в целях получения практически значимых органических веществ и материалов [2, 3]. Так, например, с его помощью можно получать соли пиперазина, в частности — малонат, проявляющие противопаразитарную активность [4]. Поэтому, изучение, регулирование и контроль динамики ОСВС, а также структуры получаемых продуктов

является важной научной и производственной задачей.

Для этих целей применяют разнообразные методики (например, регистрация термо-, видео- и электроннограмм), которые либо принципиально не годятся для регистрации нижеперечисленных процессов движения реакционной среды, либо становятся чрезвычайно трудоемкими. Это образование и исчезновение трещин, пор, пузырьков и пены (рис. 1б–1ж), а также эмиссия газа через сквозные поры [2, 5–6].

Изучение этих процессов актуально, например, при получении с помощью ОСВС твердофазных лекарственных форм, для которых существенна связь «структура-свойства» [7], при получении полых изделий (рис. 1е), а также предотвращения образования дефектов органических СВС-материалов.

Как известно, движение среды, происходящее, например, при ОСВС как непосредственно в волне реакции, так и в исходной смеси, и формирующемся продукте может сопровождаться излучением (эмиссией) акустических волн. Акустические сигналы несут информацию о названных процессах, а, следовательно, о структуре, составе и свойствах начальных, промежуточных и конечных продуктов. Ранее, излучение акустических волн наблюдалось при горении газов [8], аэрозвесей [9], твердофазных систем СВС [10] и впервые — ОСВС [11].

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации акустических сигналов была создана экспериментальная установка, включающая ру-

*E-mail: eklim777@mail.ru

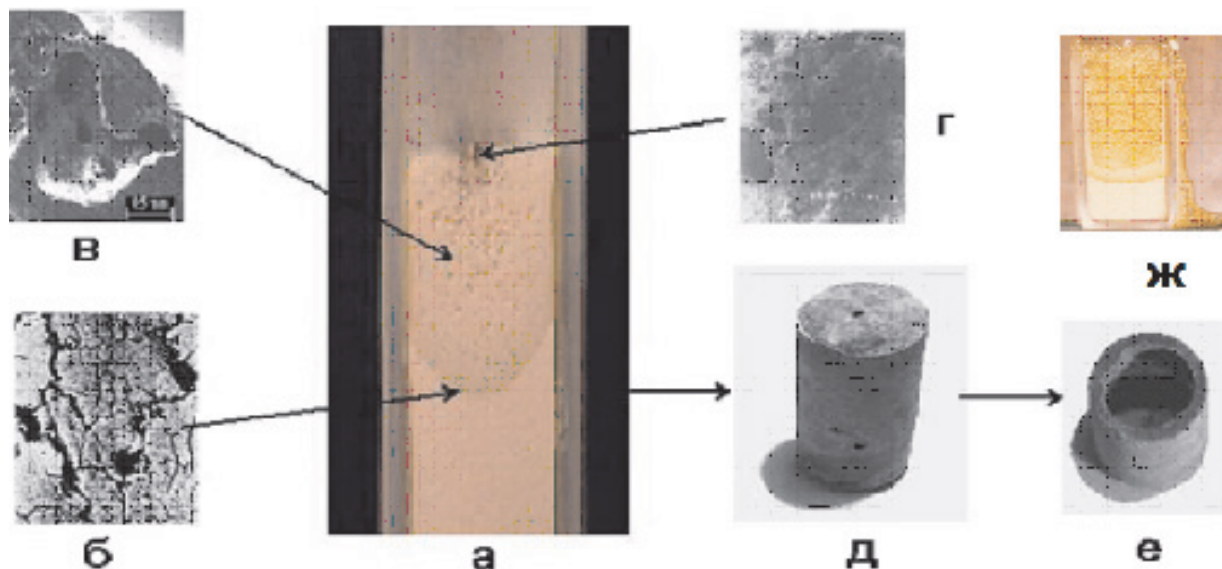


Рис. 1: Процессы движения реакционной среды при ОСВС: а) процесс ОСВС (образец 2x5 см); б) трещинообразование (x600); в) пузырькообразование; г) порообразование (x100); д) образование полого продукта [5]; е) порый продукт в разрезе; ж) образование пены

тинную реакционную ячейку для проведения ОСВС — цилиндрический стеклянный стакан ($\varnothing 22 \times 60$ мм) и систему теплового инициирования при 150°C [6]; многослойную изолирующую камеру ($35 \times 35 \times 35$ см), собранную из материалов, поглощающих звук на разных частотах; концентратор звуковых волн, выполненный в форме параболоида ($\varnothing 10 \times 20$ см) из бумажно-клеявого композита повышающий чувствительность измерений в $\sim 2\text{--}3$ раза; акустические детекторы; регистратор сигналов и компьютерный спектроанализатор. Спектральный и спектрально-корреляционный анализы сигналов, построение фазовых траекторий проводили с помощью специализированных компьютерных программ, в том числе — в среде Matlab. Для увеличения отношения «сигнал-шум» были разработаны и исследованы специальные «шумящие» химические системы ОСВС из класса реакций оксигалогенирования [6] и галогенирования [1].

2. АКУСТИЧЕСКАЯ ЭМИССИЯ ПРИ ГОРЕНИИ

Было обнаружено, что процесс ОСВС сопровождался акустической эмиссией в слышимом диапазоне $0,02\text{--}20$ кГц (рис. 2). На участке фонограммы, соответствующему устойчивому процессу ОСВС, видна смена режима горения, сопровождающаяся резким возрастанием амплитуды сигнала вследствие, вероятно, увеличения газовой эмиссии. Единичные всплески большой амплитуды соответствуют, вероятно, образованию сквозных пор (рис. 2а).

Было установлено, что в спектрах фонограмм обнаруживаются характеристические частоты (рис. 2б). Это обуславливало возможность исследования процессов,

связанных с движением реакционной среды и отражающих механизм горения и структуру полученных продуктов.

Поэтому важной задачей исследований являлось отнесение наблюдаемых полос излучения в спектрах к конкретным процессам. Примерная идентификация сигналов осуществлялась на основании известных данных об общих особенностях механизма ОСВС:

1. быстрое реагирование на $\sim 5\%$ при смешивании реагентов;
2. медленную квази-изотермическую реакцию до момента инициирования волны;
3. быструю реакцию во фронте волны, сопровождающуюся незначительным газовыделением;
4. остывание и формирование конечной микро- и макроструктуры продукта [6].

На основании соображений общезначимого характера выделялись интервалы сигналов акустической эмиссии — образование и исчезновение трещин ($6\text{--}20$ кГц), пузырьков и пор в реагирующей среде ($0,02\text{--}0,1$ кГц), прохождение примесных газов через поры ($0,1\text{--}6$ кГц) и другие процессы, обнаруженные в параллельных исследованиях другими методами (рис. 1).

3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Более точное отнесение сигналов проводилось при визуализации горения и их сравнении с частотами известных процессов. Для этого были зарегистрированы

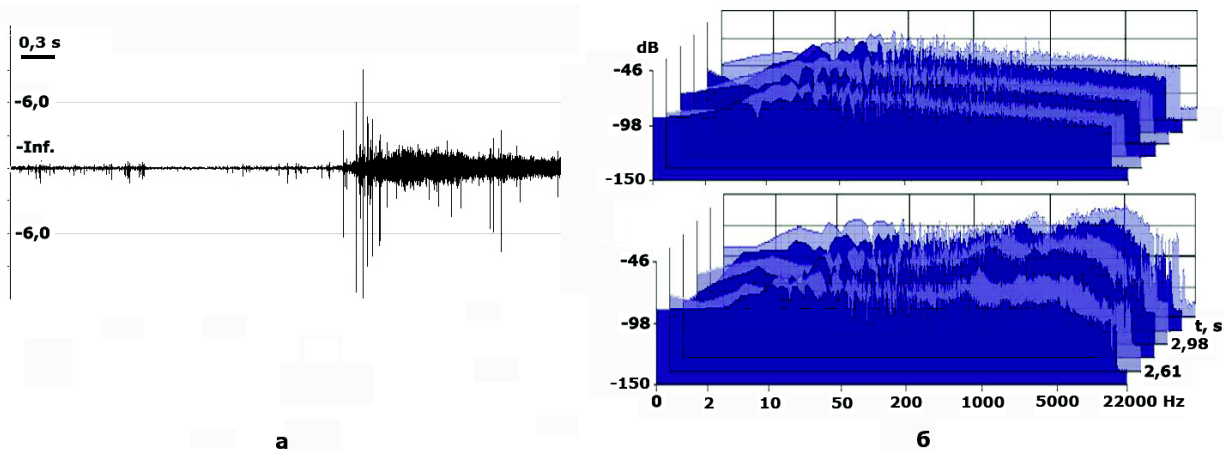


Рис. 2: Акустические характеристики процесса ОСВС: а) фонограмма установившегося процесса ОСВС (координаты: время–интенсивность); б) 3D–спектрограмма, вверху — фон, внизу — процесс ОСВС (координаты: частота (Hz) — интенсивность (dB) — время (t, шаг $\sim 0,5$ с))

спектры акустической эмиссии при хрупком разрушении кристаллов исходных реагентов, а также — образования и коалесценции пузырьков в пене (рис. 3). Видно, что некоторые частоты полос этих эталонных процессов наблюдаются в спектрах ОСВС. Причем, как и ожидалось, интенсивные полосы в спектрах хрупкого разрушения (рис. 3а) наблюдаются в высокочастотной области (18–20 кГц), в то время как в спектрах коалесценции (рис. 3б) — в средне- и низкочастотной (2–5 кГц). Точное отнесение полос требует постановки тонких модельных экспериментов.

4. АВТОКОРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Вследствие сильной неравновесности процессов ОСВС стало возможным рассмотреть сопутствующую им акустическую эмиссию с точки зрения нелинейных динамических систем и теории детерминированного хаоса [12]. Как известно, применение такого подхода позволяет выявить степень связи между элементами системы и прогнозировать ее динамику и свойства на основе неполных данных эксперимента.

Информативную ценность наблюдаемых акустических сигналов удалось повысить благодаря применению методов математической статистики, включающих вычисление автокорреляционных функций (АКФ) (рис. 4а), их быстрого Фурье-преобразования (БПФ) в спектр (рис. 4б) и расчет аттракторов различных стадий ОСВС в фазовом пространстве состояний системы (рис. 4в).

При этом в сигналах процесса ОСВС лучше разрешилась полоса эмиссии в области частот 4–4,5 кГц, первоначально наблюдающаяся в спектрах шихты и соответствующая реакции кристаллов в точке их контакта, характеризующейся периодической функцией с периодом $P = 230$ мкс, $f = 4,38$ кГц (рис. 4а). Можно также наблюдать изменение аку-

стического спектра вследствие смены режима горения, проявляющееся в появлении высокочастотных полос при 6–17 кГц (рис. 4б).

С помощью описанного в [13] метода для вышеназванных стадий ОСВС в фазовом пространстве были рассчитаны аттракторы (рис. 4в). Их изучение дополняет акустические исследования полезными формальными характеристиками, позволяющими более полно описать процесс горения.

Так, фазовый портрет фона камеры имеет ожидаемый бесструктурный набор траекторий (рис. 4в1). Мало отличается от него режим, отвечающий сигналу шихты (рис. 4в2). Эта начальная «твердофазная» стадия ОСВС характеризуется фазовой траекторией, близкой к предельному циклу, что соответствует периодической АКФ (рис. 4а). По мере формирования волны ОСВС область фазовых траекторий многократно увеличивается (рис. 4в3–4), что предположительно связано с растрескиванием кристаллов и увеличением мощности эмиссии, а также — фазовыми превращениями реагентов и продуктов. Изменение формы эволюционирующего аттрактора и ее спиральный характер отражает периодические структурно-динамические процессы в координационной сфере частиц смеси, а искажение и усложнение его структуры — появление пор, пузырьков и др. (рис. 1). Формирование и остывание конечного продукта реакции характеризуется возвратом к бесструктурному набору траекторий (рис. 4в5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты позволяют предложить измерения акустической эмиссии как эффективный инструмент физико-химического исследования процесса «твердофазного горения» в смесях органических кристаллов. С их помощью обнаружены важные дета-

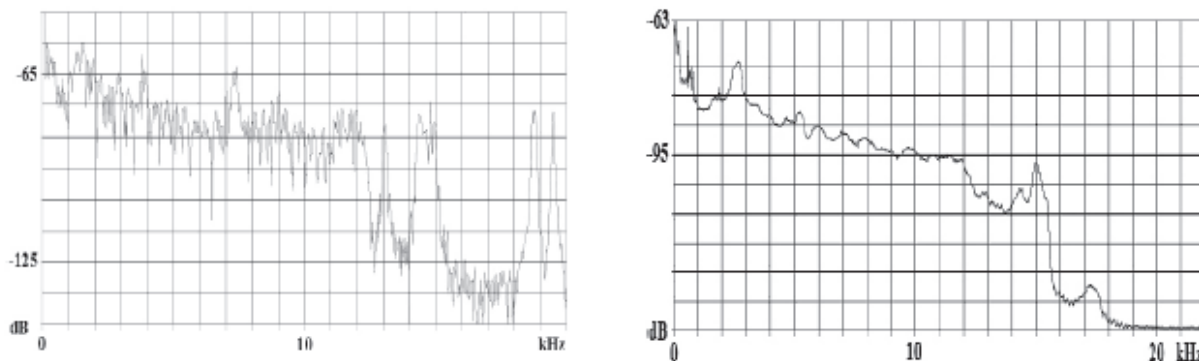


Рис. 3: Акустические спектры эталонных процессов: а) спектр хрупкого разрушения исходного реагента (слева); б) спектр коалесценции пузырьков (справа) по (рис. 1ж)

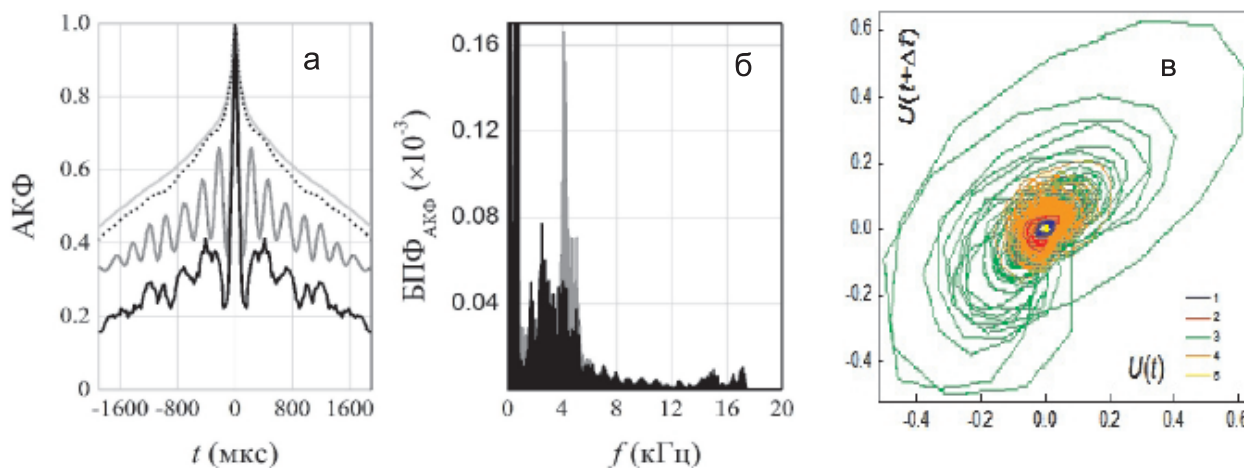


Рис. 4: Акустические характеристики процесса ОСВС согласно автокорреляционному анализу: а) эволюция АКФ (слева) в процессе ОСВС (сверху-вниз): фон, сигнал шихты, начало горения, середина горения; б) Фурье-спектрограмма АКФ (в середине) начала (светлая кривая) и середины горения (темная кривая) — смена режима горения; в) динамика фазовых траекторий (справа) согласно стадиям процесса ОСВС (пронумерованы и выделены цветом)

ли механизма, обусловленные движением реакционной среды, такие как очаговые зародыши реакции в исходной смеси, термическое растрескивание органических кристаллов, динамика образования пузырьков и пористой структуры продукта во время реакции и во время его остывания, момент смены режима химической реакции.

Разработанный спектрально-корреляционный анализ акустических сигналов позволяет ввести количественные и полуквантитативные характеристики горения,

связанные со структурой конденсированных продуктов, что обуславливает принципиальную возможность их акустической сертификации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН No 9 «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов» (2014 г.) и No 26 «Горение и взрыв» (2013–2014 гг.).

- [1] Мержанов А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения. Известия АН. Сер. химич. №1. С. 9. (1997).
 [2] Klimchuk E.G. Macromolecular symposia. **160**. P. 107. (2000).

- [3] Климчук Е.Г. Органический СВС В монографии: Мержанов А.Г. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса, (Черноголовка: изд. Территория, 2003).
 [4] Бейшекеев Ж. Химия и применение пиперазина. (Фрун-

- зе. Илим, 1982).
- [5] *Климчук Е.Г.* Роль конденсирующегося газа в формировании твердых продуктов органического СВС. Материалы 4-го Международного симпозиума «Горение и плазмохимия». Алматы. Республика Казахстан, 12-14.09.2007. С. 191.
- [6] *Климчук Е.Г., Аветисян Г.М., Минасян В.Т., Ходак А.А., Газарян К.Г., Мукасян А.С., Мержанов А.Г.* Известия АН. Сер. химич. № 12. С. 2271. (1999). (Rus) Russ.Chem.Bull. **48**, № 12. P. 2245 (2000). (Engl).
- [7] *Byrn S. R., Pfeiffer R. R., Stowell J.G.* Solid-State Chemistry of Drugs. 2nd ed. (West Lafayette. Indiana: SSCI. Inc. 1999).
- [8] *Higgins B.* J.Natural Philosophy, Chemistry and the Arts. **1**. P. 129. (1802).
- [9] *Песочин В.Р.* Известия РАН. Энергетика. № 1, С. 146. (2002).
- [10] *Максимов Ю.М., Курдюшкин А.И., Габбасов Р.М., Саламатов В.Г.* ФГВ. **46**, № 4. С. 121. (2009).
- [11] *Klimchuk E.G.* Acoustic effects in a wave of organic SHS, their diagnostics and interpretation". XII-th International Symposium on Self-Propagating High Temperature Synthesis (SHS-2013). South Padre Island. TX. USA. 21-24 October 2013. Book of abstracts. P. 37.
- [12] *Schuster H.G. and Just W.* Deterministic Chaos: an introduction. (Physik Verlag. Weinheim, 1984).
- [13] *Parakhonsky A.L., Lebedev M.V., Dremmin A.A., Kukushkin I.V.* Physica. **E44**. P. 1653. (2012).

Acoustic diagnostics of «solid-state combustion» processes in organic crystal mixes

E.G. Klimchuk^{1,a}, A.L. Parakhonsky²

¹*Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN)
Chernogolovka, Moscow Region, Ac. Osipyan str., 142432, Russia*

²*Institute of Solid State Physics RAS, Ac. Osipyan str., Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia
E-mail: ^aeklim777@mail.ru*

With the help of designed experimental device and measurement technique an emission of sound waves (acoustic emission) is discovered and registered during «solid-state combustion» in the mixes of organic crystals. The spectral-correlation analysis of the registered acoustic signals is offered as a new effective method of research of the combustion features caused by the moving of the reacting environment. The processes accompanying combustion are in-situ diagnosed and identified with its help; their space-time distribution in the reacting sample is detailed. The local reaction germs in a green mix and thermal cracking of organic crystals are found out. Dynamics of formation of bubbles and porous structure of products in the reaction front and during their cooling is studied. The moment of changing of chemical reaction mode is established. Correlation between the structure of synthesized condensed products of combustion and peculiarities of acoustic emission is shown. That fact causes principal possibility of acoustic certification of «solid-state combustion» products.

PACS: 43.40.Le; 07.64.+z; 43.58.-e; 43.58.+z; 82.33.Pt; 81.20.Ka; 82.33.Vx; 89.75.Fb

Keywords: acoustic emission, mechanism of solid-state combustion, organic self-propagating high-temperature synthesis, structure of combustion products, nonlinear dynamic systems, self-organizing.

Received 17.11.2014.

Сведения об авторах

1. Климчук Евгений Георгиевич — канд. хим. наук, старший научный сотрудник, тел.: (496) 52-48-718, e-mail: eklim777@mail.ru.
2. Парахонский Андрей Леонидович — канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник; тел.: (496) 52-28-231, e-mail: alpar@issp.ac.ru.