

## ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Проскудин

РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, Proskudin@dep19.vniief.ru

Предложен и экспериментально опробован способ непрерывного измерения ЭДС горения электропроводных конденсированных систем в течение всего времени горения образца с использованием электродов, выполненных из твердых продуктов горения (шлака) изучаемой конденсированной системы.

Ключевые слова: конденсированные системы, твердопламенное горение, ЭДС горения, ее составляющие, непрерывное измерение, осциллографирование.

Простой и доступный способ регистрации ЭДС горения конденсированных систем заключается в измерении разности потенциалов между двумя редокс-электродами, помещенными в изучаемую конденсированную систему, как это было сделано, например, для порошкообразных конденсированных систем в работах [1, 2]. Но такой способ имеет существенный недостаток: при горении конденсированной системы в измерительной цепи могут возникать заметные паразитные термоЭДС, обусловленные наличием горячих точек контакта разнородных материалов (в частности, материала редокс-электрода и материала горячих продуктов горения изучаемой конденсированной системы), образующих в этом случае паразитные полустественные термопары [3].

Для того чтобы избежать возникновения в измерительной цепи паразитных полустественных термопар, можно в качестве материала электродов использовать твердые продукты горения (шлак) изучаемой конденсированной системы (этот способ подробно изложен в [4]). При этом схема усовершенствованной (по сравнению с использованной в работах [1, 2]) измерительной ячейки для порошкообразных непрессованных электропроводных конденсированных систем могла бы выглядеть, например, так, как показано на рис. 1. Она отличается тем, что изучаемая конденсированная система в виде шихты в насыпном виде помещается только в среднюю часть кварцевой лодочки, а по краям лодочки размещают в насыпном (или в спекшемся) виде твердые продукты горения (шлак) этой же системы. Внутри твердых продуктов горения (шлака) изучаемой системы расположены металлические опорный и измерительный электроды, так что фактически

рабочими частями этих электродов является шлак изучаемой системы.

Спираль для зажигания шихты погружена в нее так, чтобы расстояние  $l_1$  до границы шихты со шлаком, в котором находится опорный электрод, было существенно меньше расстояния  $l_2$  до границы шихты со шлаком, в котором находится измерительный электрод. Для предотвращения горения шихты по открытой поверхности сверху желательно разместить слой кварцевого песка. Это дополнительно обеспечивает и некоторое выравнивание условий теплоотвода в боковых направлениях от горячей конденсированной системы.

Регистрацию ЭДС горения прессованных электропроводных конденсированных систем можно осуществить по аналогичной схеме, отличающейся от предыдущей лишь тем, что и образец, спрессованный из шихты, и продукты

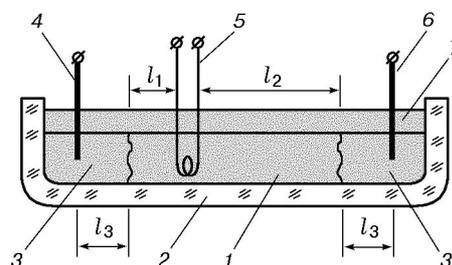


Рис. 1. Схема измерения ЭДС горения электропроводной порошкообразной конденсированной системы в насыпном состоянии:

1 — шихта; 2 — кварцевая лодочка; 3 — шлак; 4 — опорный электрод; 5 — поджигающая спираль; 6 — измерительный электрод; 7 — слой кварцевого песка;  $l_1$ ,  $l_2$  — расстояния от поджигающей спирали до границ «шихта — шлак»;  $l_3$  — расстояние от электрода до границы «шихта — шлак»

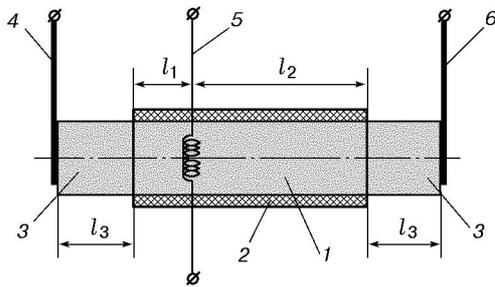


Рис. 2. Схема измерения ЭДС горения электропроводной порошкообразной конденсированной системы в прессованном состоянии:

1 — образец из шихты; 2 — электроизоляционная оболочка; 3 — шлак; 4 — опорный электрод; 5 — поджигающая спираль; 6 — измерительный электрод;  $l_1, l_2, l_3$  — те же, что на рис. 1

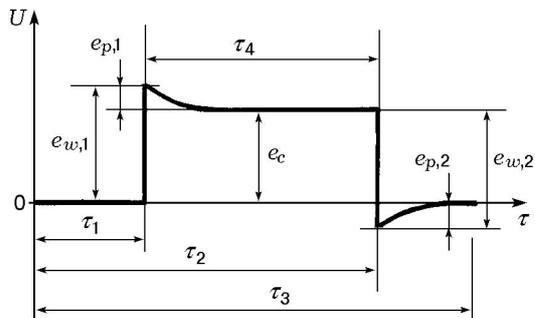


Рис. 3. Ожидаемый вид осциллограммы напряжения  $U$  при горении конденсированной системы в измерительных ячейках, показанных на рис. 1 и рис. 2:

принято, что полярность ЭДС  $e_w$  и  $e_p$  взаимно противоположная

горения (шлак) образуют достаточно прочные детали, позволяющие механически зажимать их между опорным и измерительным электродами (рис. 2).

Для предотвращения горения образца по поверхности желательнее предусмотреть электроизоляционное покрытие этой поверхности, выполненное, например, из фильтровальной бумаги. Поджигающую спираль, размещаемую внутри образца, необходимо устанавливать со смещением в сторону, где расположен опорный электрод (должно выполняться условие  $l_1 \ll l_2$ ).

Предполагаемый вид осциллограммы электрического напряжения  $U$  между клеммами опорного и измерительного электродов показан на рис. 3. После воспламенения шихты спиралью в ней возникают две волны горения (одна распространяется влево, другая — вправо), которые создают два источника

ЭДС горения  $e_c$  (каждый источник, в свою очередь, состоит из двух компонентов, один из которых локализуется в зоне волны горения (генерирует ЭДС  $e_w$ ), другой — в зоне догорания шихты и остывания шлака (генерирует ЭДС  $e_p$ ); полярности ЭДС  $e_w$  и  $e_p$  (для разных конденсированных систем) можно предполагать как одинаковыми, так и взаимно противоположными). Два созданных источника ЭДС горения примерно равны по амплитуде и направлены навстречу друг другу. Поэтому в течение времени  $\tau_1$ , пока волна горения, распространяющаяся влево, не достигнет границы расположенного слева шлака и не прекратит своего существования, напряжение должно быть близко к нулю. Волна горения, распространяющаяся влево, после достижения границы продуктов горения прекращает свое существование, вместе с ней исчезает и генерируемая в ней составляющая ЭДС горения  $e_{w,1}$ .

Исчезновение ЭДС  $e_{w,1}$  в момент времени  $\tau_1$  вызывает на осциллограмме скачок напряжения как раз на величину  $e_{w,1}$ , так как в зоне контакта холодного шлака, находящегося вблизи опорного электрода, и горячего шлака, образовавшегося в момент измерения ЭДС, не может возникнуть заметная паразитная термоЭДС, поскольку эти продукты горения изучаемой конденсированной системы по составу должны быть идентичными.

После момента времени  $\tau_1$  в горячей системе продолжает движение только волна горения, распространяющаяся вправо, и в течение последующих моментов времени, вплоть до достижения этой волной границы шлака, расположенного справа (т. е. до момента времени  $\tau_2$ ), на осциллограмме непрерывно фиксируется переменная величина ЭДС горения изучаемой системы  $e_c$ , генерируемая в этой волне и в образующейся за ней зоне догорания шихты и остывания шлаков. Изменение величины  $e_c$  во времени в процессе горения системы может быть вызвано как всё увеличивающимся размером зоны догорания шихты и остывания шлаков (и связанным с этим изменением величины  $e_p$ ), так и различными (в том числе и локальными [5]) флуктуациями физико-химических и теплофизических параметров горячей системы, приводящих к изменению величины  $e_w$ .

В момент времени  $\tau_2$ , когда волна горения, распространяющаяся вправо, прекращает свое существование и вместе с ней исчеза-



ную таблетку, спрессованную из шихты изучаемой конденсированной системы, термитной смеси состава  $3Zr+2WO_3$  [8] и воспламенительного пиротехнического состава на основе смеси порошков циркония и свинцового сурика ( $Pb_3O_4$ ) [9]. На торце этой таблетки размещали нихромовую (Х20Н80) проволочку диаметром 70 мкм и длиной  $\approx 15$  мм (электрическое сопротивление проволочки  $3,2 \div 3,5$  Ом) и устанавливали следующую трехслойную таблетку, спрессованную из таких же составных частей, как и нижняя таблетка. На нее помещали однослойную таблетку — образец из шихты изучаемой конденсированной системы и деталь 13 из шлака изучаемой конденсированной системы. На верхний торец этой детали помещали верхний контактный блок, состоящий из стальной (12Х18Н10Т) пластинки 14 толщиной 0,25 мм, закрепленной в текстолитовом корпусе. В центре стальной пластинки приварена хромель-алюмелевая термopара, соединенная с гальванометром  $G_3$  светолучевого осциллографа. Детали, расположенные между нижним и верхним контактными блоками, прижимались друг к другу весом штока (массой 1 кг), который фиксировался в вертикальном положении втулкой, закрепленной на стойке штатива. Для того чтобы в процессе горения столбик из горящих таблеток в результате изгибающих деформаций из-за потери устойчивости не разрушался полностью, свободный ход  $\Delta h$  штока ограничивали величиной  $5 \div 7$  мм.

В этой лабораторной установке стальная пластинка 3 совместно с деталью 4 выполняет роль опорного электрода, а стальная пластинка 14 с деталью 13 — роль измерительного электрода. Опорный и измерительный электроды соединены с гальванометром  $G_4$  светолучевого осциллографа. В измерительную цепь включено дополнительно гасящее сопротивление  $R_G \approx 500$  Ом. Для подачи напряжения на нихромовую проволочку использовали источник тока напряжением 30 В, которое подавалось включением тумблера. Начало подачи напряжения на нихромовую проволочку регистрировалось с помощью гальванометра  $G_1$  светолучевого осциллографа, присоединенного к резистору  $R_i$ , номинальная величина которого  $\approx 0,2$  Ом. Все гальванометры входили в состав светолучевого осциллографа Н-117 и имели частоту собственных колебаний 300 Гц, за исключением гальванометра  $G_1$ , частота собственных колебаний которого 3,5 кГц.

Таблетки изготавливали следующим образом. В матрицу прессформы с внутренним диаметром 8 мм помещали трубочку, склеенную из одного слоя бумажного обеззолённого фильтра «белая лента» с наружным диаметром 8 мм и высотой 12 мм. В эту бумажную трубочку засыпали сначала 50 мг воспламенительного пиротехнического состава на основе смеси порошков циркония и свинцового сурика, затем 100 мг смеси состава  $3Zr+2WO_3$  и, наконец, навеску шихты изучаемой конденсированной системы с тем, чтобы после прессования получить трехслойную таблетку высотой 7 мм, в которой шихта изучаемой конденсированной системы имела бы заданную относительную плотность. Таким образом получали таблетки, помещаемые снизу и сверху от нихромовой проволочки в лабораторной установке (см. рис. 4).

Аналогично прессовали образец из шихты изучаемой конденсированной системы, засыпая в бумажную трубочку, находящуюся в матрице прессформы, определенную навеску только одной шихты с тем, чтобы получить однослойную таблетку высотой 7 мм и диаметром 8 мм с заданной относительной плотностью.

Установка работает следующим образом. При замыкании тумблера на нихромовую проволочку подается напряжение от источника тока и проволочка перегорает, обеспечивая отсутствие электрической связи горячей системы с источником тока и зажигая при этом оба воспламенительных состава. В этот момент гальванометр  $G_1$  регистрирует начало горения воспламенительного состава. Образующийся от его сгорания форс пламени воспламеняет термитную смесь  $3Zr+2WO_3$  по всей торцевой поверхности, создавая тем самым условия возникновения плоской волны горения в образце из шихты изучаемой конденсированной системы. В течение всего времени горения изучаемой конденсированной системы генерируемые в ней ЭДС регистрируются гальванометром  $G_4$  с точностью  $\pm 1$  мВ. При этом гальванометры  $G_2$  и  $G_3$  регистрируют с точностью  $\pm 10$  °С температуру в зоне контакта стальных пластинок с деталями из шлака.

В работе изучали следующие конденсированные системы:  $Ti+C+20\% TiC$ ,  $Al+Ni$  и  $3Zr+2WO_3$ . Соотношение компонентов в этих смесях соответствовало значению стехиометрических коэффициентов. Шихту для первой системы готовили перемешиванием в шаровой мельнице, а для двух других — в смесителе ти-

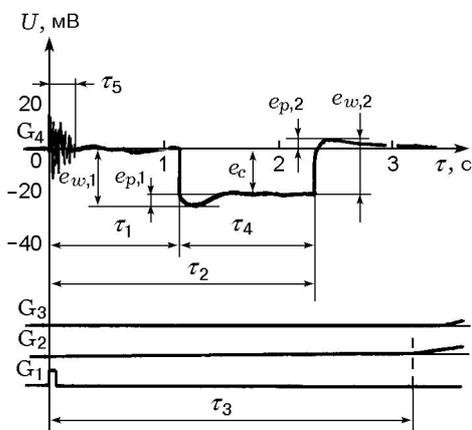


Рис. 5. Осциллограмма разности потенциалов  $U$ , полученная при горении системы  $Ti+C+20\% TiC$

па «пьяная бочка». Прессование шихты проводили до относительной плотности 0,67 для системы  $Ti+C+20\% TiC$ , 0,65 для системы  $Al+Ni$  и 0,70 для системы  $3Zr+2WO_3$ . Для изготовления шихты системы  $3Zr+2WO_3$  применяли вольфрамовый ангидрид по ТУ48-19-35-79 (сорт А), полученный из паравольфрамата аммония, что обеспечивало приемлемое сопротивление получаемых образцов ( $\approx 20$  Ом). Если же использовать вольфрамовый ангидрид по ТУ48-19-34-80, получаемый из вольфрамовой кислоты, то прессованные образцы из шихты системы  $3Zr+2WO_3$  будут обладать слишком большим электрическим сопротивлением (десятки килоом), что неприемлемо для испытаний в рамках рассматриваемого здесь метода.

Эксперименты проводили на воздухе.

Для получения деталей из шлака в первых экспериментах на лабораторной установке (см. рис. 4) использовали детали 4 и 13, изготовленные из стали марки 12X18H10T. В результате помимо деталей из шлаков получали еще и предварительную информацию о характерном виде осциллограмм изменения напряжения в ходе горения конкретной системы. Окончательные опыты проводили с деталями 4 и 13 из шлака соответствующей изучаемой конденсированной системы. Типичные осциллограммы приведены на рис. 5–7.

Первой изучали систему  $Ti+C+20\% TiC$ . Сразу же после перегорания проволоочки и воспламенения пиротехнического состава на основе порошков циркония и сурика между электродами лабораторной установки возникает пуль-

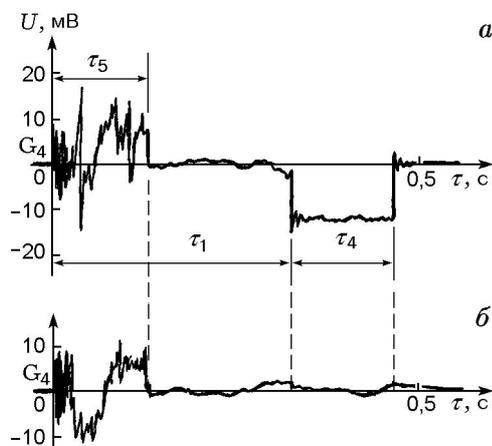


Рис. 6. Осциллограммы разности потенциалов  $U$ , полученные при горении системы  $Al+Ni$  при использовании стальных электродов (а) и электродов из шлака изучаемой системы (б)

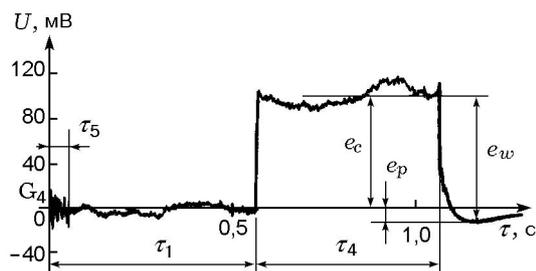


Рис. 7. Осциллограмма разности потенциалов  $U$ , полученная при горении системы  $3Zr+2WO_3$  при использовании электродов из шлака изучаемой системы

сирующая разность потенциалов, наблюдаемая в течение времени  $\tau_5$  (рис. 5). Она возникает как результирующая ЭДС горения в переходный период зажигания шихты воспламенительным и термитным составами. Затем наступает период горения шихты одновременно в двух противоположных направлениях. Результирующая ЭДС горения, включающая и ЭДС, возникающую в зоне расположения шлаков воспламенительного и термитного составов, в этот период (до окончания интервала времени  $\tau_1$ ) близка к нулю.

Дальнейшие изменения разности потенциалов  $U$  в процессе горения системы  $Ti+C+20\% TiC$  уже только в одном направлении достаточно хорошо согласуются с представлениями, изложенными выше (см. рис. 3). Как по-

казывают гальванометры  $G_2$  и  $G_3$ , в течение времени  $\tau_3$  заметного нагревания зоны контакта металлической пластинки с электродом из шлака не происходит. В установившемся режиме (на горизонтальном участке осциллограммы в интервале времени  $\tau_4$ ) значение ЭДС горения для данной системы составляет  $e_c \approx 20$  мВ. В волне горения значение ЭДС  $e_w \approx 24 \div 25$  мВ; в зоне догорания шихты и остывания шлака значение ЭДС  $e_p \approx 4 \div 5$  мВ. Полярность параметра  $e_w$  соответствует положительному заряду шихты перед фронтом горения и отрицательному заряду шлака за фронтом горения. Полярность параметра  $e_p$  обратная.

При изучении системы Al+Ni выяснилось, что ЭДС  $e_w$  в волне горения этой системы близка к нулю (рис. 6, б). Поэтому на рис. 6, а приведена осциллограмма разности потенциалов  $U$ , записанная при использовании в лабораторной установке деталей 4 и 13 (рис. 4) из стали марки 12X18H10T, а не из шлака, с тем, чтобы обозначить характерные времена  $\tau_1$  и  $\tau_4$  за счет возникновения паразитных термоЭДС. Следует отметить, что и в интервале времени  $\tau_4$ , когда в системе движется только одна волна горения, и в предыдущий период, когда одновременно в противоположных направлениях двигались две волны горения, на осциллограмме видны примерно одинаковые нерегулярные флуктуации параметра  $U$  с амплитудой около  $\pm 3$  мВ (см. рис. 6, б). Это говорит о том, что в системе Al+Ni за фронтом горения возникает ЭДС  $e_p$  переменной полярности. Возможно, это результирующая нескольких (например, двух) более значительных ЭДС, имеющих примерно равную амплитуду, но взаимно противоположную полярность.

Для системы  $3Zr+2WO_3$  получена типичная осциллограмма (рис. 7). Но в этой системе весьма заметны флуктуации и дрейф параметра  $U$ , что можно объяснить недостаточным качеством перемешивания компонентов смеси в смесителе типа «пьяная бочка» по сравнению с перемешиванием в шаровой мельнице, в которой готовили смесь Ti+C+20 % TiC (в этой смеси флуктуаций и дрейфа параметра  $U$  практически не наблюдалось, см. рис. 5). Наличие больших флуктуаций и дрейфа параметра  $U$  при горении системы  $3Zr+2WO_3$  не позволяет выделить на начальном участке интервала времени  $\tau_4$  значения  $e_{w,1}$  и  $e_{p,1}$ . Тем не менее осредненные значения этих составляющих ЭДС горения можно оценить на

конечном участке интервала времени  $\tau_4$  (см. рис. 7). Можно также оценить и осредненное значение  $e_c$ . Для системы  $3Zr+2WO_3$  в данном исследовании  $e_c \approx 100$  мВ,  $e_w \approx 110$  мВ,  $e_p \approx 10$  мВ. Причем электрический заряд шихты перед фронтом горения был отрицательным, а заряд шлака за фронтом горения — положительным; полярность параметров  $e_w$  и  $e_p$  противоположная.

Следует отметить, что в работе [4] при использовании другой партии шихты системы  $3Zr+2WO_3$  было получено значение  $e_w = 70 \div 80$  мВ. Такое различие значений  $e_w$  для двух разных партий шихты системы  $3Zr+2WO_3$  можно объяснить в первом приближении различной скоростью горения. При скорости горения образца из смеси  $3Zr+2WO_3$ , равной  $\approx 11,7$  мм/с, наблюдалось значение  $e_w = 70 \div 80$  мВ, а при скорости горения, равной 14 мм/с, —  $e_w \approx 110$  мВ.

Вероятно, что чем выше скорость горения образца (а следовательно, и температура горения в образце смеси  $3Zr+2WO_3$ ), тем большая ЭДС генерируется в волне горения. И если это предположение в будущем подтвердится, то картину дрейфа параметра  $U$  на осциллограммах можно будет рассматривать как отражение качественной картины изменения температуры горения в процессе прохождения волны горения по образцу. Таким образом, возможно, что рассматриваемый способ регистрации ЭДС горения будет использоваться в методике контроля однородности или качества перемешивания шихты при ее приготовлении.

Автор выражает благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИ экспериментальной физики Е. Н. Беляеву, Л. А. Журавлевой, А. Г. Лещинской и В. Н. Тараканову за помощь в работе и П. Г. Бережку за ее поддержку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. of SHS. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
3. Леваков Е. В., Пелесков С. А., Сорokin В. П. Термоэлектрический метод регистрации автоколебательного режима горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 18–22.

4. **Проскудин В. Ф.** Оценка величины ЭДС в волне горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 56–61.
5. **Проскудин В. Ф.** Регистрация локальных флуктуаций физико-химических параметров в волне горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 6. С. 71–75.
6. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 11. С. 98–104.
7. **Морозов Ю. Г.** Электрические и магнитные явления в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 2001.
8. **А.с. № 377315.** Термитная смесь / Сорокин В. П., Воронов П. А., Леваков Е. В. Бюл. изобретений и товарных знаков. 1973. № 18.
9. **Лашков В. Н., Лобанов В. Н.** Взрывчатые составы первичного заряда детонаторов и воспламенителей // Современные методы проектирования и отработки ракетно-артиллерийского вооружения: Сб. докл. науч. конф. Волжского регионального центра Российской академии ракетно-артиллерийских наук. Саров: ВНИИЭФ, 2000. С. 391–394.

*Поступила в редакцию 8/X 2001 г.*

---