

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ ТЕРМО-ЭДС В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В АМПУЛЕ СОХРАНЕНИЯ

Продемонстрированная в [1—3] возможность непрерывной диагностики образца внутри ампулы сохранения открыла перспективу получения прямой информации о процессах, происходящих в конденсированных веществах в интервале $\sim 10^{-6} - 10^3$ с в процессе и после спада динамического давления. Большой интерес представляют сведения о временах протекания реакций, инициируемых ударными волнами (УВ). В настоящем сообщении предложена методика регистрации экзотермических процессов в разгруженной ампуле, основанная на измерении термо-ЭДС в полупроводниках.

Схема постановки эксперимента показана на рис. 1. Образец вместе с полупроводниковым элементом размещали в плоской ампуле, аналогичной [2]. Толщина стенки ампулы со стороны входа УВ составляла 6 мм, диаметр внутреннего электрода — 20 мм. Если образец обладал металлической проводимостью, он находился в непосредственном контакте с полупроводниковым элементом. В противном случае между образцом и термоэлементом размещали дополнительный электрод, изготовленный из металлической фольги.

Вследствие неравномерного разогрева вещества внутри разгруженной ампулы в измерительной цепи должен возникнуть сигнал термо-ЭДС ΔE . Поскольку явление термо-ЭДС в металлах проявляется значительно слабее, чем в полупроводниках, величина ΔE определяется практически разно-

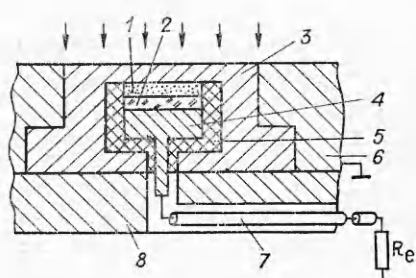
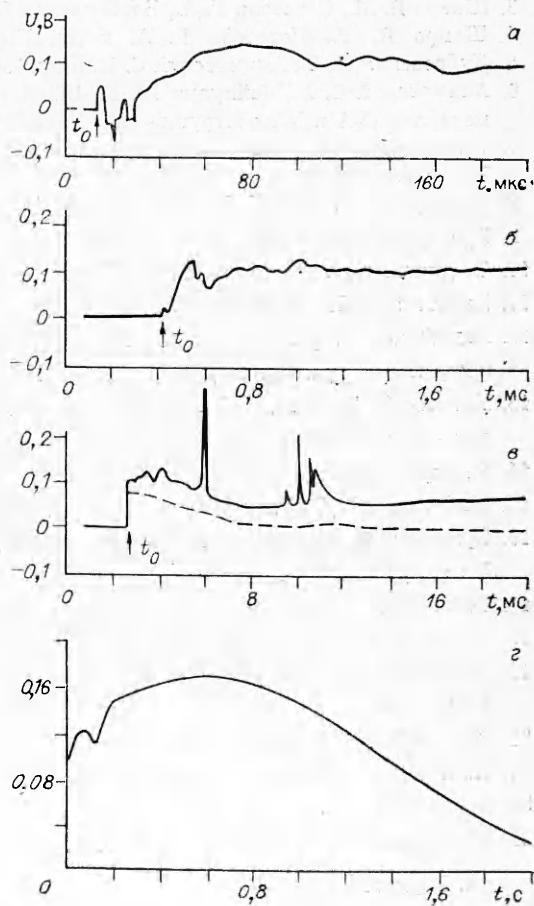


Рис. 1. Экспериментальное устройство.

1 — образец; 2 — термоэлемент; 3 — корпус ампулы; 4 — внутренний электрод; 5 — изолирующая оболочка; 6 — поддерживающее кольцо; 7 — электрический кабель; 8 — массивная подложка; R_e — входное сопротивление канала регистрации; стрелками обозначено направление ударно-волнового воздействия.

Рис. 2. Осциллограммы опыта (V — падение напряжения на R_e ; t_0 — момент входа УВ в образец).



стью остаточных температур на границах полупроводникового термоэле-

мента $\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} SdT$, где S — коэффициент термо-ЭДС полупроводнико-

вого вещества; T_1 — температура на границе термоэлемент — массивный внутренний электрод; T_2 — температура на границе образец — термоэлемент. В силу того что динамическая жесткость материала ампулы больше динамической жесткости размещенных в ней веществ, $T_2 > T_1$. Если в разгруженном образце начнется экзотермический процесс, его легко зафиксировать по увеличению ΔE на фоне сигнала, соответствующего остаточному распределению температуры без дополнительного тепловыделения. Электрический сигнал регистрировали двумя двухлучевыми осциллографами С1-74 и цифровым осциллографом С9-8 на развертках от десятков микросекунд до нескольких секунд. Ампулу нагружали близкой к одномерной УВ прямоугольного профиля длительностью 2—3 мкс.

Методика опробована на примере экзотермической реакции образования моносульфида олова из элементов $\text{Sn} + \text{S} \rightarrow \text{SnS}$. Согласно [4], температура разогрева продукта реакции при ее полном завершении в адиабатических условиях составляет $\approx 1400^\circ\text{C}$. Исследуемые образцы (плотность $\rho = 4,3 \text{ г/см}^3$, толщина $\delta = 1 \text{ мм}$) прессовали из стехиометрической смеси порошков олова и серы с размером частиц 5—20 мкм. Термоэлемент ($\rho = 4,5 \text{ г/см}^3$, $\delta = 1 \text{ мм}$) готовили также прессованием из продукта реакции SnS (полупроводниковое соединение с коэффициентом термо-ЭДС в нормальных условиях $+550 \text{ мкВ/град}$ [5]). Поскольку исходная смесь обладает металлической проводимостью, образец находился в непосредственном контакте с термоэлементом. Для предотвращения влияния на возбуждение химического процесса внутренней поверхности ампулы реагирующую смесь отделяли от ее стенки со стороны входа УВ тонкой ($\approx 0,1 \text{ мм}$) прослойкой из порошка олова.

Исследования проводили при двух амплитудах УВ в стенке ампулы — 8 и 16 ГПа. При 8 ГПа реакция не инициировалась, при 16 ГПа завершалась практически полностью. Специальными экспериментами показано, что в интервале времени до нескольких секунд после сжатия ячейки выполнялось условие $R_e \gg R_x$ (R_e — входное сопротивление канала регистрации, R_x — сопротивление ячейки).

На рис. 2 приведена серия осциллограмм одного из опытов, когда в смеси протекал химический процесс. На рис. 2, *в* штриховой линией показана осциллограмма для случая отсутствия реакции. Примерно через 40 мкс с момента входа УВ в ячейку в обоих случаях формируется устойчивый положительный сигнал амплитудой $\approx 0,1 \text{ В}$. При отсутствии реакции этот сигнал довольно быстро ($\approx 6 \text{ мс}$) уменьшается до нуля. Когда реакция имеет место, сигнал после непродолжительного спада начинает возрастать, проходя через максимум спустя $\approx 0,6 \text{ с}$.

Учитывая знак (положительный), величину (десятые доли вольта) и характер изменения (дополнительный рост при протекании реакции) регистрируемых сигналов, можно заключить, что они определяются термо-ЭДС в полупроводниковом соединении SnS . В соответствии с полученными результатами следует сделать вывод, что реакция при 16 ГПа начинается через несколько миллисекунд после входа УВ в образец и завершается в пределах десятых долей секунды.

Отметим некоторые особенности осциллограмм: 1) в течение первых десятков микросекунд сигнал знакопеременный (это связано с явлением ударной поляризации и кратковременным локальным разогревом на границе термоэлемент — внутренний электрод, которые и ограничивают разрешающую способность метода во времени); 2) монотонный характер изменения ЭДС при протекании реакции иногда прерывается короткими всплесками импульсов положительной полярности. Причина этих

импульсов — возникновение отдельных очагов, в которых реакция протекает с повышенной скоростью по отношению к общей массе реагирующей смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Кошевой В. П. и др. ФГВ, 1968, 4, 1, 108.
2. Шубитидзе С. О., Набатов С. С., Якушев В. В. и др. Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация и ударные волны.— Черноголовка, 1986.
3. Набатов С. С., Дремин А. Н., Шубитидзе С. О. и др. ФГВ, 1986, 22, 6, 130.
4. Бацанов С. С. Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах.— Черноголовка, 1978.
5. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник.— М.: Наука, 1979.

п. Черноголовка

*Поступила в редакцию 25/IV 1987,
после доработки — 24/III 1988*

УДК 546 : 621.762

Р. А. КАРИМЯН, С. К. ДОЛУХАНИЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ $Ti + VN + N + H$.

СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ НИТРИДОВ И ГИДРИДНИТРИДОВ

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения системы $Ti + VN + N + H$ на основе Ti и V , выявление условий протекания реакций, которые возможны в этой сложной системе, и синтез сложных нитридов и гидридонитридов.

В [1] изучено горение титана в смеси азота и водорода и получены гидридонитриды титана с ГПУ-структурой. Показано также, что взаимодействие V с N или H , а также со смесью $N + H$ в режиме горения очень слабое. Причина этого кроется, по-видимому, в дисперсности V . Фактически порошков V заводской поставки не существует, а дробление друз электролитического V приводит к сильному окислению, вследствие чего ухудшается его реакционная способность. Для избежания этого явления решено предварительно гидрировать исходный V , так как гидриды ванадия легко дробятся. Таким образом получены мелкодисперсные гидриды ванадия дисперсностью < 50 мкм состава $VH_{0,5-0,7}$, которые в дальнейшем использовались в качестве исходного сырья при исследовании процессов горения системы $Ti + VN + N + H$.

В качестве исходных металлов использованы Ti марки ПТМ дисперсностью < 63 мкм и V марки ВЭЛ-2. Эксперименты проведены по следующей методике. Шихту состава $Ti_x(VN_y)_{1-x}$ ($0,1 \leq x \leq 0,9$, $0,5 \leq y \leq 0,7$) в виде таблеток с относительной плотностью $\Delta = 0,7 \div 0,8$ предварительно сжигали в атмосфере азота при различных давлениях p . Затем продукты горения в насыщенном виде сжигали в атмосфере водорода при $p_{H_2} = 10 \div 20$ атм. Температуры измеряли термоэлектрическим методом с использованием вольфрам-ренийевых и хромель-алюмелевых термопар диаметром 100 и 200 мкм соответственно потенциометром КСП-4. При горении таблеток термопара устанавливалась у нижнего торца таблетки на глубине 3—5 мм, а у образцов, насыпанных в кварцевый стакан, спай термопары помещался на максимально возможную глубину сверху образца.

В табл. 1 представлены данные, полученные при горении исследуемой системы при $p_{N_2} = 10$ атм. Анализ результатов показал, что про-