

## ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ЭДС В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Проскудин

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

Предложен способ регистрации величины электродвижущей силы (ЭДС) в волне горения электропроводящих конденсированных систем, основанный на использовании электродов, изготовленных из твердых продуктов сгорания изучаемой конденсированной системы. Измерены значения ЭДС в волне горения систем  $3Zr + 2WO_3$  и  $Ti + C + 20\% TiC$ , составившие  $70 \div 80$  и  $24 \div 27$  мВ соответственно (причем полярность ЭДС у этих систем разная). Показано, что ЭДС в волне горения системы  $Al + Ni$  близка к нулю (не превышает  $1 \div 2$  мВ).

Электрические аспекты горения уже давно привлекают внимание исследователей [1–3]. Одно из интересных направлений исследований в этой области — изучение электрических явлений, связанных с горением конденсированных систем, и, в частности, такого явления, как возникновение разности электрических потенциалов между фронтом горения и конденсированными продуктами реакции, получившего название электродвижущей силы (ЭДС) горения [4–8]. Причем интерес вызывают как ЭДС, наблюдающаяся в течение длительного времени после сгорания конденсированной системы [4, 5], так и ЭДС, локализуемая в волне горения [7, 8]. Изучение последней затруднено тем, что при использовании удобного контактного способа регистрации неизбежно появление в горячих зонах контакта электродов с горячей конденсированной системой больших паразитных термоЭДС ( $e_v$ ), существенно снижающих точность измерений [2, 3, 9]. Именно это обстоятельство заставило авторов работы [7] использовать бесконтактный способ регистрации ЭДС в волне горения. Вместе с тем есть хороший путь повышения точности контактных измерений электрических параметров горения. Он заключается в том, чтобы при таких измерениях применять электроды, изготовленные из того же материала, из которого в момент измерения состоит исследуемый объект в горячих зонах его контакта с электродами. Имеется в виду, что электроды следует изготавливать из твердых продуктов сгорания (шлаков) изучаемой конденсированной системы.

И действительно, если электроды выполнены из шлака изучаемой конденсированной системы (рис. 1, а), то после зажигания образца

воспламенителем образующийся позади фронта горения образец шлак по вещественному составу будет сходен с материалом опорного электрода  $Z$  и это не позволит появиться заметной паразитной термоЭДС в горячей зоне контакта этого электрода с горящим образцом. При этом в другой зоне контакта пока еще разнородных материалов измерительного электрода и еще не сгоревшей части образца температура сохраняется близкой к окружающей, что также не позволяет возникнуть заметной паразитной термоЭДС в этой еще холодной зоне. Следовательно, если изучаемая конденсированная система электропроводна, то регистрируемая разность потенциалов  $U$  с высокой точностью будет соответствовать ЭДС горения  $e_c$  в течение всего времени горения образца  $\tau_c$  (рис. 2, а).

В момент прихода волны горения в зону контакта с измерительным электродом горение прекращается, т. е. волна горения исчезает, а вместе с ней исчезает и обусловленная ею ЭДС, что должно приводить к ступенчатому изменению разности потенциалов  $U$ . А поскольку после сгорания образца обеспечивается очень близкий вещественный состав сгоревшего образца и измерительного электрода, исключаяющий появление заметной паразитной термоЭДС в этой уже горячей зоне контакта, величина такого ступенчатого изменения параметра  $U$  будет, по существу, значением ЭДС в волне горения  $e_w$ , т. е. одной из составляющих ЭДС горения.

Другая составляющая величины ЭДС горения  $e_p$ , обусловленная протеканием электрохимических процессов за фронтом горения [8], будет проявляться в виде разности потенциалов, сохраняющейся в течение некоторого вре-

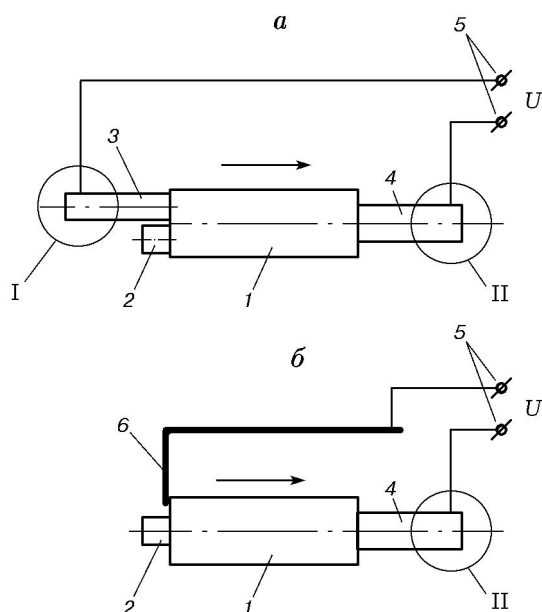


Рис. 1. Схемы измерения ЭДС горения электропроводных конденсированных систем с помощью электродов, изготовленных из шлака изучаемой системы:

а — опорный и измерительный электроды изготовлены из шлака; б — из шлака изготовлен только один, измерительный, электрод, 1 — образец, 2 — воспламенитель, 3, б — опорные электроды, 4 — измерительный электрод, 5 — клеммы для регистрации разности потенциалов  $U$ ; I, II — зоны контакта электродов с подводящими проводами; стрелкой показано направление движения фронта горения по образцу

мени после сгорания образца.

Таким образом, использование опорного и измерительного электродов, выполненных из продуктов сгорания изучаемой конденсированной системы, дает возможность достаточно точно измерить как ЭДС горения  $e_c$ , так и ее составляющие  $e_w$  и  $e_p$ .

Разумеется, при этом необходимо обеспечить для зон I и II контакта электродов с подводящими проводами (см. рис. 1, а) температуру окружающей среды, при которой находятся и все остальные контакты разнородных материалов измерительной части экспериментальной установки в течение всего времени измерения ЭДС горения. Это может быть достигнуто либо использованием достаточно длинных электродов из шлака, либо принудительным охлаждением зон I и II до температуры окружающей среды. И то и другое существенно усложняет конструкцию экспериментальной установки. Поэтому если необходимо оценить

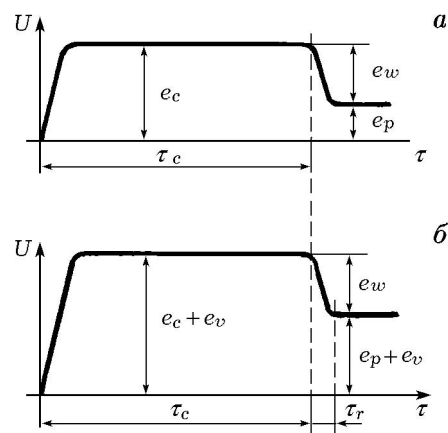


Рис. 2. Схема изменения разности потенциалов в горячей конденсированной системе при использовании электродов, изготовленных из шлака этой же системы:

а — опорный и измерительный электроды изготовлены из шлака; б — из шлака изготовлен только один, измерительный, электрод

лишь ЭДС в волне горения, то гораздо проще воспользоваться схемой, в которой только один измерительный электрод изготовлен из шлака изучаемой конденсированной системы (рис. 1, б). Дело в том, что хотя постоянное присутствие паразитной термоЭДС  $e_v$ , возникающей в зоне контакта металлического опорного электрода б со сгоревшей частью образца, неизбежно приведет к недопустимо сильному искажению параметров  $e_c$  и  $e_p$ , сама величина ступенчатого изменения параметра  $U$ , обусловленная исчезновением волны горения, в первом приближении будет достаточно точно соответствовать уровню параметра  $e_w$  (рис. 2, б). Последнее обеспечивается тем, что в зоне контакта измерительного электрода из шлака со сгоревшим образцом невозможно возникновение заметной дополнительной паразитной термоЭДС, которая могла бы существенно изменить постоянно присутствующую величину  $e_v$ , а также тем, что интервал времени  $\tau_r$ , в течение которого проводится измерение  $e_w$ , весьма мал, что позволяет пренебречь слабым изменением величины  $e_v$ , происходящим за это время в результате остывания зоны контакта сгоревшего образца и металлического опорного электрода. Малый интервал времени  $\tau_r$  позволяет также обойтись достаточно коротким измерительным электродом из шлака, не опасаясь нагрева зоны II его контакта с подводящим проводом (см. рис. 1, б) за этот период времени.

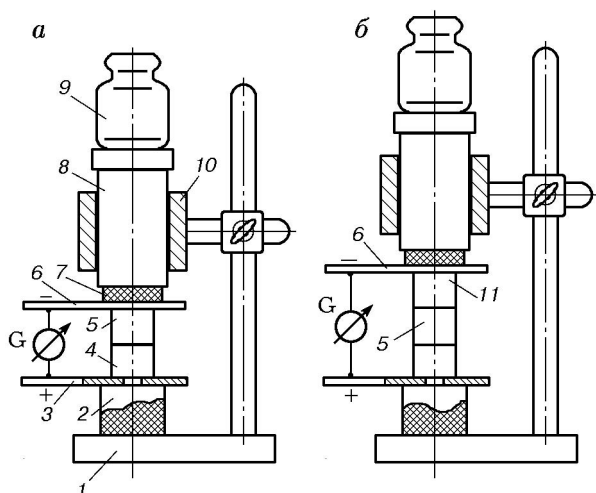


Рис. 3. Схемы экспериментальных установок:

*a* — без вставки из шлака, *б* — со вставкой из шлака, 1 — штатив, 2 — электровоспламенитель, 3 — опорный электрод (сталь), 4 — поджигающая таблетка из смеси  $3Zr+2WO_3$ , 5 — образец из исследуемой конденсированной системы, 6 — измерительный электрод (сталь), 7 — электроизоляционная прокладка (картон), 8 — шток, 9 — груз (гиря), 10 — направляющая втулка, 11 — вставка из шлака исследуемой конденсированной системы, G — гальванометр осциллографа Н-117; (+, -) — полярность электрического сигнала  $U$ , отвечающая положительному направлению отклонения луча гальванометра G (см. осциллограммы на рис. 4–6)

Изложенные теоретические предпосылки возможности оценки величины  $e_w$  с использованием измерительного электрода, изготовленного из шлака исследуемой конденсированной системы, были подтверждены нами в результате экспериментов, описываемых ниже.

Лабораторная сборка для сжигания образцов включала в себя установленные на штативе электровоспламенитель с пластмассовым корпусом; опорный электрод в виде полоски, вырезанной из стальной фольги толщиной 0,25 мм с отверстием диаметром 5 мм для передачи горения от электровоспламенителя к находящейся над ним поджигающей таблетке; образец; стальной измерительный электрод, вырезанный из той же фольги; электроизоляционную прокладку и шток с расположенным на нем грузом (гирей) (рис. 3, *a*). Втулка, жестко закрепленная на стойке штатива, обеспечивала свободное перемещение штока в вертикальном направлении. Эта лабораторная сборка служила для сжигания образца с целью получения детали-вставки из его продуктов сгорания (шлака), форма которой близка к фор-

ме образца. Одновременно с этим такая сборка позволяла регистрировать меняющийся во времени параметр  $U$  (разность потенциалов между стальными электродами), необходимый для оценки времени горения поджигающей таблетки и образца. Чтобы обеспечить измерение еще и величины ЭДС в волне горения образца, в лабораторную сборку вводили вставку из шлака изучаемой конденсированной системы, полученную путем предварительного сжигания такого же образца (см. выше); вставку располагали между образцом и электродом (рис. 3, *б*). По существу, она являлась измерительным электродом лабораторной сборки.

Разность потенциалов между опорным и измерительным электродами регистрировали с помощью гальванометра светолучевого осциллографа типа Н-117 с собственной частотой колебаний 300 Гц и внутренним сопротивлением 110 Ом.

Диаметр поджигающей таблетки и образца составлял 8 мм, их высота 7 мм. Суммарная масса штока и груза (гири) равнялась  $\approx 1$  кг.

Поджигающую таблетку изготавливали из смеси  $3Zr + 2WO_3$ , а образцы — из смесей  $Ti + C + 20\% TiC$  или  $Al + Ni$ . Соотношение компонентов в этих смесях соответствовало значению стехиометрических коэффициентов для приведенных здесь реакционных смесей. Относительная плотность прессования смеси  $3Zr + 2WO_3$  составляла 0,70, смеси  $Ti + C + 20\% TiC$  — 0,67, смеси  $Al+Ni$  — 0,65.

Выбор исходных смесей для приготовления образцов был продиктован требованием их высокой электропроводности, позволяющей в описанной лабораторной сборке легко регистрировать ЭДС горения контактным способом. Требование высокой электропроводности для исходной смеси, из которой изготавливается поджигающая таблетка, не обязательно; необходимо лишь, чтобы шлаки этой таблетки были электропроводными. Тем не менее таблетка из исходной смеси  $3Zr + 2WO_3$  с указанными выше размерами при относительной плотности 0,7 обладает достаточной для наших измерений электропроводностью: ее электрическое сопротивление составляет  $\approx 20$  Ом. Шлаки всех трех использованных нами смесей высокоэлектропроводны.

Торцы поджигающей таблетки и образца были открытыми, в то время как их боковые цилиндрические поверхности были покрыты слоем бумажного обеззоленного филь-

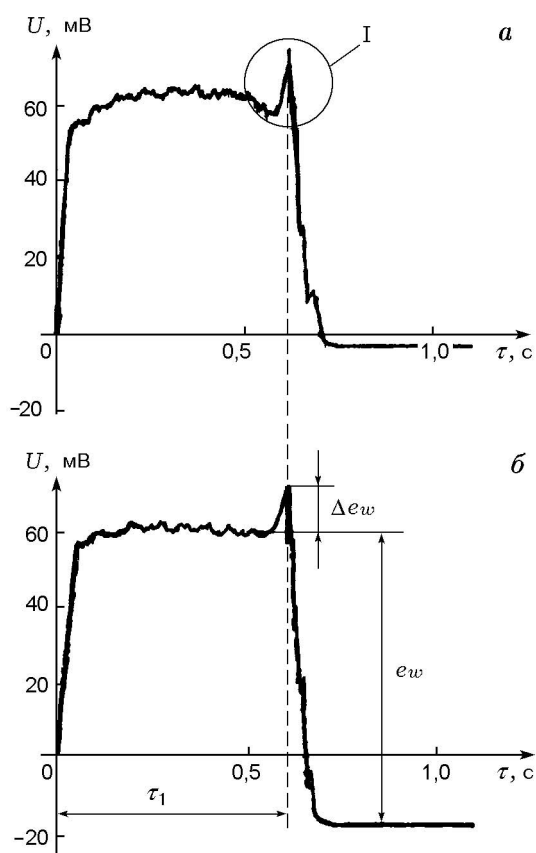


Рис. 4. Осциллограммы изменения разности потенциалов при горении системы  $3Zr + 2WO_3$ : а — без вставки из шлака; б — со вставкой из шлака

тра марки «белая лента». Такой цилиндрический бандаж из бумаги предназначен как для предотвращения возможного быстрого горения по цилиндрической поверхности таблетки и образца, так и для сохранения их целостности (обеспечения большей механической прочности) после прессования.

Из бумажного фильтра вырезали полоску шириной 12 и длиной 29 мм и склеивали из нее трубочку диаметром 8 мм с использованием клея ПВА. Эту трубочку вставляли в матрицу пресс-формы, засыпали в нее смесь заданной массы и нагружали пуансоном до достижения требуемой высоты таблетки или образца, равной 7 мм. В результате такого прессования получали готовую для проведения испытаний достаточно прочную деталь (таблетку или образец) с бумажным бандажом, плотно прилегающим к цилиндрической поверхности таблетки или образца.

Эксперименты проводили на воздухе.

В первой серии опытов образец не устанавливали, а проводили испытание только поджигающей таблетки, что вполне осуществимо, поскольку электропроводность таблетки в исходном состоянии достаточно высока. В результате сжигания в устройстве, аналогичном показанному на рис. 3, а, для дальнейших испытаний получали деталь-вставку из шлака смеси  $3Zr + 2WO_3$  с размерами, близкими к размерам исходной таблетки, а также осциллограмму изменения параметра  $U$  во времени, отражающую относительные изменения (относительно неизвестной величины паразитной термоЭДС) уровней ЭДС горения и ее составляющих при горении поджигающей таблетки (рис. 4, а).

С использованием вставки из шлака получали такие же осциллограммы изменения во времени разности потенциалов  $U$ , но позволявшие по величине ступенчатого изменения  $U$  в момент окончания горения таблетки оценивать уже абсолютное значение ЭДС в волне горения  $e_w$  системы  $3Zr + 2WO_3$  (рис. 4, б). Для этой системы ЭДС оказалась на уровне  $70 \div 80$  мВ. Причем участок образца, находящийся позади фронта горения, имел знак электрического заряда «плюс», а впереди фронта горения — знак «минус».

Обращают на себя внимание две особенности, характерные для горения системы  $3Zr + 2WO_3$ : флуктуации ЭДС горения, внешне похожие на локальные флуктуации физико-химических параметров в волне горения, которые были обнаружены ранее при изучении этой же системы с использованием проволочных электродов [10], а также резкое возрастание значения  $U$  в конце горения таблетки на величину  $\Delta e_w \approx 5 \div 30$  мВ (участок I осциллограммы на рис. 4).

Первую особенность можно объяснить эффектом сложения всех одновременно возникающих в волне горения локальных флуктуаций физико-химических параметров, в результате которого характер изменения ЭДС в волне горения во времени приобретает вид таких же нерегулярных колебаний, как и колебания этих локальных флуктуаций.

Вторая особенность, возможно, связана с изменением структуры прессовки в поверхностном слое торцов таблетки. Не исключено также, что это эффект от побочных химических реакций между веществами, реагирующими в волне горения как между собой, так и с газообразными компонентами воздуха, который

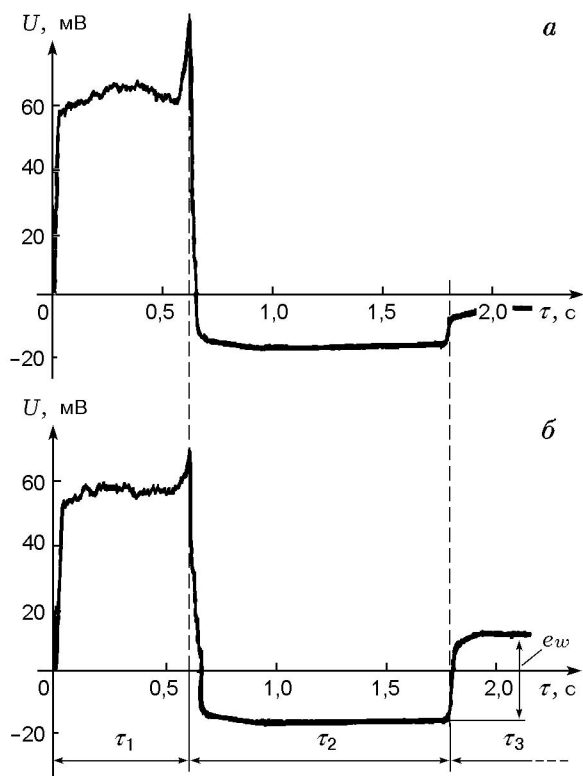


Рис. 5. Осциллограммы изменения разности потенциалов при горении системы  $Ti + C + 20\% TiC$ , инициируемой таблеткой из смеси  $3Zr + 2WO_3$

*a* — без вставки из шлака; *б* — со вставкой из шлака

неизбежно присутствует в зазорах, образованных неровностями на торце таблетки и поверхности стального электрода.

Во второй серии опытов испытывали образцы из смеси  $Ti + C + 20\% TiC$ , зажигаемые таблеткой из смеси  $3Zr + 2WO_3$ . При горении таких образцов в условиях лабораторных сборок, показанных на рис. 3, их высота увеличивалась на  $\approx 25\%$ . На полученных осциллограммах регистрации параметра  $U$  (рис. 5) хорошо видны участки, отвечающие времени горения таблетки из смеси  $3Zr + 2WO_3$  ( $\tau_1$ ), времени горения образца из смеси  $Ti + C + 20\% TiC$  ( $\tau_2$ ) и времени остывания шлаков ( $\tau_3$ ). Измеренные значения  $e_w$  для системы  $Ti + C + 20\% TiC$  лежат в интервале  $24 \div 27$  мВ, электрический заряд за фронтом горения отрицательный, а перед фронтом горения — положительный. Заметных флуктуаций ЭДС горения при горении образцов из смеси  $Ti + C + 20\% TiC$  не обнаружено.

В третьей серии опытов испытывали сис-

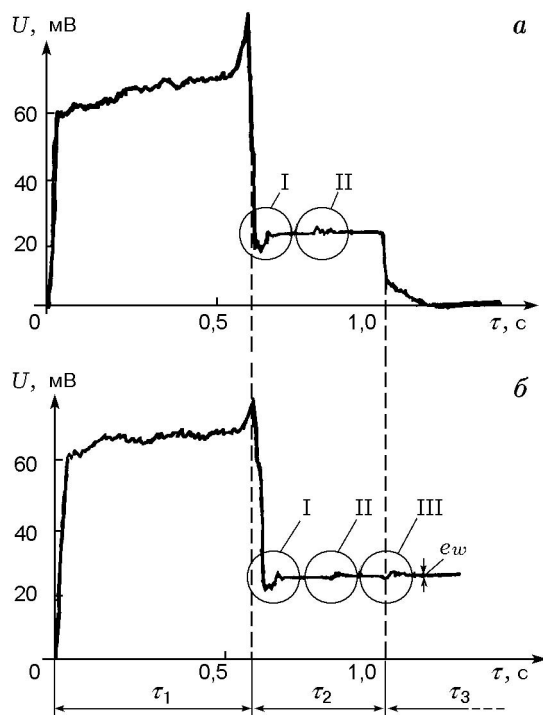


Рис. 6. Осциллограммы изменения разности потенциалов при горении системы  $Al + Ni$ , инициируемой таблеткой из смеси  $3Zr + 2WO_3$ :

*a* — без вставки из шлака, *б* — со вставкой из шлака; I — период зажигания первого образца, II — период передачи горения от первого образца ко второму, III — окончание горения второго образца

тему  $Al + Ni$ . При горении образцов наблюдалось их укорачивание (сжатие) на  $\approx 40\%$ , что приводило к сильному сокращению расстояния между зоной контакта горящего образца с поджигающей таблеткой и зоной контакта образца с измерительным электродом (до  $\approx 4$  мм). Чтобы увеличить это расстояние хотя бы до  $\approx 8$  мм, в последующих опытах вместо одного использовали два установленных друг над другом образца из смеси  $Al + Ni$  высотой  $\approx 7$  мм каждый. Полученные осциллограммы (рис. 6) показывают, что в течение времени горения  $\tau_2$  двух образцов из смеси  $Al + Ni$  заметных флуктуаций ЭДС горения не наблюдается; при этом значение  $e_w$ , по-видимому, близко к нулю, так как не обнаружено устойчиво регистрируемого изменения величины  $U$  после прекращения горения второго (последнего) образца в опытах с использованием вставки из шлака (см. рис. 6, б). Поскольку по нашим оценкам точность измерений на данной экспериментальной

установке составляет  $1 \div 2$  мВ, можно констатировать, что амплитуда ЭДС в волне горения системы Al + Ni если и не равна нулю, то, по крайней мере, не превышает этого порога точности измерений (т. е.  $1 \div 2$  мВ). Следует отметить небольшие возмущения электрического сигнала  $U$  как в период зажигания первого образца (участок I осциллограммы на рис. 6), так и при передаче горения от первого образца ко второму (участок II), а также в период окончания горения второго образца (участок III). Возможно, что это связано с теми же эффектами, о которых упоминалось в связи с резким ростом параметра  $U$  в конце горения таблетки из смеси  $3Zr + 2WO_3$ .

Полученные результаты показывают, что наряду с системами, в которых ЭДС в волне горения может достигать нескольких десятков милливольт (причем различной полярности), существуют еще и конденсированные системы, в волне горения которых значение ЭДС близко к нулю. Это является дополнительным подтверждением многообразия проявления формы, амплитуды и полярности ЭДС горения конденсированных систем, обнаруженного в работах [4, 7].

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / Пер. с англ. М.: Энергия, 1976.
2. Леваков Е. В., Пелесков С. А., Сорокин В. П. Новый метод регистрации автоколебательного режима горения // Горение конденсированных и гетерогенных систем: Материалы VI Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. Алма-Ата, 23–26 сентября 1980 г. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1980. С. 96–99.
3. Леваков Е. В., Пелесков С. А., Сорокин В. П. Термоэлектрический метод регистрации автоколебательного режима горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 18–22.
4. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсисян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 1996. Т. 351, № 6. С. 780–782.
5. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В. Влияние магнитного поля на электродвижущую силу горения // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 22–26.
6. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. SHS. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
7. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Генерация и перенос электрического заряда при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе на примере системы Co–S // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 130–133.
8. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В. О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 11. С. 98–104.
9. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В. О зондовых измерениях ионизации при распространении пламени // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36, № 2. С. 338–340.
10. 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.

*Поступила в редакцию 22/II 2001 г.*