

## ЭДС ТВЕРДОПЛАМЕННОГО ГОРЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ В НАСЫПНОМ И ПРЕССОВАННОМ ВИДЕ

В. Ф. Проскудин

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

На примере конденсированных систем  $3Zr + 2WO_3$  и  $Al + Ni$  показано, что величина ЭДС твердопламенного горения, измеряемая зондовым методом, в насыпных системах значительно больше, чем в тех же системах, находящихся в прессованном виде. Дано объяснение этого явления, основанное на различии электропроводности в различных зонах волны горения насыпных и прессованных конденсированных систем.

Ключевые слова: твердопламенное горение, электродвижущая сила горения, конденсированные системы, электропроводность в волне горения.

Электрические явления при горении уже давно привлекают внимание исследователей [1–4]. Изучению электродвижущей силы (ЭДС) горения применительно к конденсированным системам посвящено много публикаций, в которых выработано общее представление о природе возникновения источников ЭДС горения в конденсированных системах [5–13], а также показано, что ЭДС горения можно использовать в качестве инструмента для исследования самого горения [14–16]. Однако надо признать, что механизм формирования ЭДС горения конденсированных систем в деталях пока не совсем понятен. В частности, не ясно, какой механизм лежит в основе влияния начальной плотности конденсированной системы на формирование ЭДС твердопламенного горения.

При изучении ЭДС горения, возникающей в насыпных системах, зарегистрированы достаточно большие значения, достигающие для отдельных систем  $\approx 900$  мВ [5–7, 10]. В то же время в работах [11, 12], в которых изучались прессованные системы, зарегистрированные величины ЭДС оказались примерно на порядок ниже — менее 100 мВ. Следует напомнить, что в работе [9] при измерении ЭДС в волне горения прессованной системы  $Co + S$  постоянная составляющая ЭДС достигает 5 В, а величина переменной и импульсной ЭДС превышает 110 В. Результаты исследования [9] представляются нам аномальными, и их альтернативная интерпретация будет представлена ниже. Интересно отметить также, что при горении смеси тетразола и моногидрата тетразолята натрия в прессованном виде амплитуда ЭДС горения составляет  $\approx 900$  мВ [17].

Особенный интерес представляет сравнение результатов, полученных для системы  $Al + Ni$  в работах [5, 6, 10–12]. ЭДС горения этой системы в насыпном виде характеризуется значениями  $560 \div 570$  мВ [5, 6, 10], а для той же системы в прессованном виде — не более нескольких милливольт [11, 12]. Несмотря на то, что эти данные получены разными авторами для различных смесей порошков  $Al$  и  $Ni$  и с использованием разных измерительных электродов (что может влиять на полученные результаты [18]), основной причиной различия ЭДС горения, по-видимому, является различие начальных плотностей горящей системы.

Для проверки этого предположения проведены эксперименты по оценке ЭДС горения на установке (рис. 1), позволяющей проводить опыты с конденсированными системами в насыпном виде при использовании тех же измерительных электродов и смесей порошков ( $3Zr + 2WO_3$  и  $Al + Ni$ ), что и в работах [11, 12], где эти смеси исследованы в прессованном виде\*.

Изучаемую конденсированную систему, находящуюся в насыпном виде, помещали в кварцевый тигель, имеющий в донной части отверстие, в которое устанавливался измерительный электрод, а в верхней части — крышку со стальным опорным электродом диаметром 4 мм. Расстояние между опорным и измерительным электродами 5 мм. Измерительный электрод диаметром 8 мм изготавливался либо из стали, либо из продуктов горения изучаемой

\*Здесь и далее по тексту имеется в виду, что относительная плотность систем  $3Zr + 2WO_3$  и  $Al + Ni$  в насыпном виде составляет 0.19 и 0.24, а в прессованном виде — 0.70 и 0.65 соответственно.

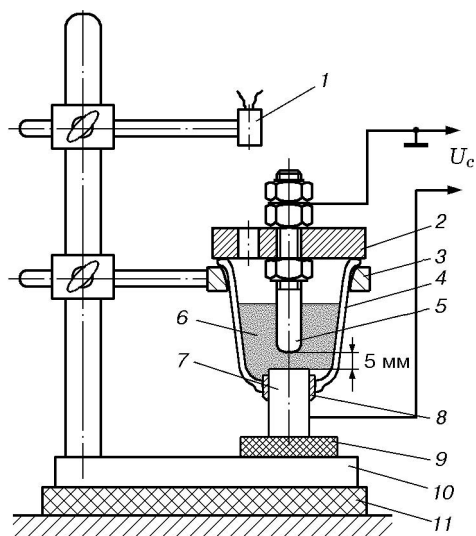


Рис. 1. Схема установки:

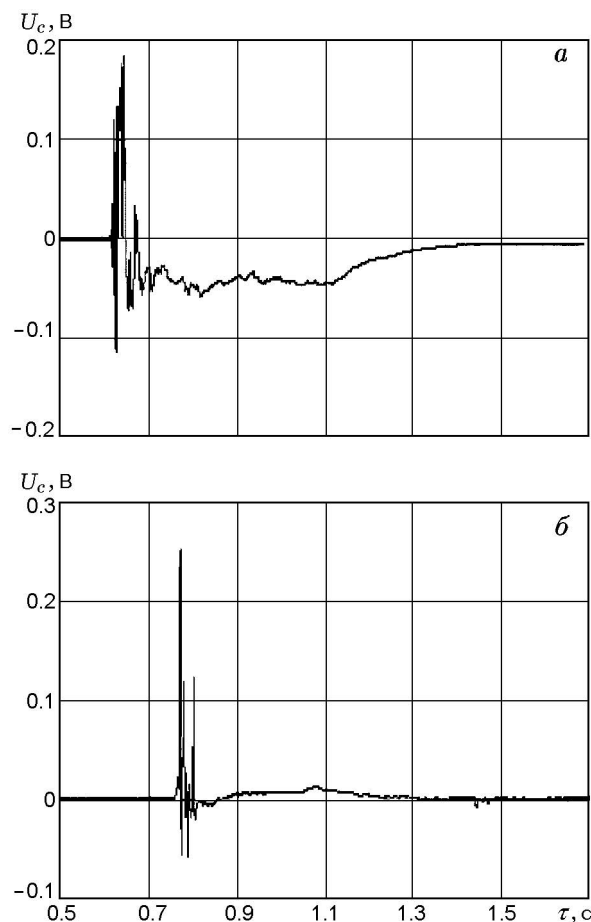
1 — электровоспламенитель, 2 — стальная крышка с отверстием, 3 — ложемент, 4 — кварцевый тигель с отверстием в донной части, 5 — стальной опорный электрод, 6 — изучаемая конденсированная система в насыпном виде, 7 — измерительный электрод (изготовлен либо из продуктов горения изучаемой конденсированной системы, либо из стали), 8 — изолянта, 9 — изолирующая подставка, 10 — лабораторный штатив, 11 — изолирующая подставка

конденсированной системы, как это описано в [11]. Систему зажигали форсом пламени электровоспламенителя через отверстие в крышке. Разность потенциалов  $U_c$  между опорным и измерительным электродами при горении системы регистрировали с помощью осциллографа Tektronix TDS420A.

Измеренные значения ЭДС горения системы  $3Zr + 2WO_3$  в насыпном виде достигали  $150 \div 300$  мВ (рис. 2), что существенно выше значений, получаемых при горении этой же системы в прессованном виде ( $70 \div 80$  мВ [11]).

Аналогичные опыты проведены с системой  $Al + Ni$ . Для этой системы в прессованном виде ЭДС горения не превышает  $1 \div 2$  мВ [12], в случае же, когда система находится в насыпном виде, ЭДС достигает значений  $50 \div 800$  мВ, а форма сигнала  $U_c$  отличается нестабильностью, т. е. наряду с обычно регистрируемым видом осциллограмм (рис. 3), аналогичным полученным в работе [5], наблюдаются также осциллограммы и других видов.

Таким образом, на примере горения конденсированных систем  $3Zr + 2WO_3$  и  $Al + Ni$  подтверждено, что ЭДС горения в насыпных

Рис. 2. Характерный вид сигнала ЭДС горения системы  $3Zr + 2WO_3$  в насыпном виде:

*a* — измерительный электрод из стали, *b* — измерительный электрод из продуктов горения системы  $3Zr + 2WO_3$

системах заметно выше и значительно нестабильнее, чем в случае прессованных систем. Причина такого поведения ЭДС может заключаться в изменении структуры волны горения по параметру электропроводности при переходе конденсированной системы от насыпного состояния к прессованному. Можно утверждать, что в волне горения конденсированной системы на микроуровне возникает множество локальных ЭДС различной природы и различной полярности (различные механизмы возникновения ЭДС рассмотрены, например, в работах [5, 6, 8–10, 13, 19]). А регистрируемая ЭДС твердопламенного горения — это фактически результирующая локальных ЭДС, возникающих в волне горения в окрестности измерительного электрода.

Возможно, что все или почти все перечис-

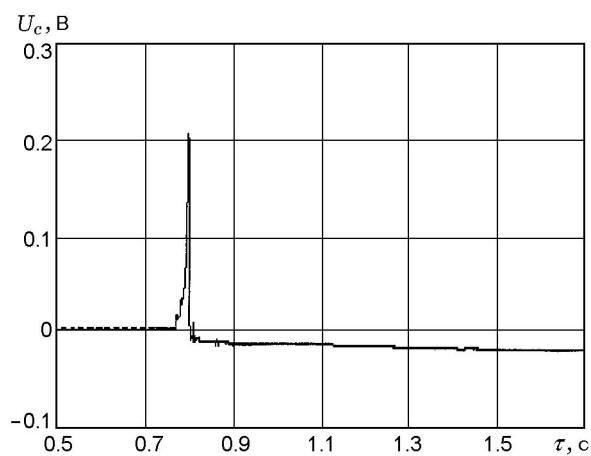


Рис. 3. Один из видов сигнала ЭДС горения системы Al + Ni в насыпном виде (измерительный электрод — из продуктов горения системы Al + Ni)

ленные в работах [5, 6, 8–10, 13, 19] локальные источники возникновения электрического напряжения могут присутствовать в волне горения конденсированных систем и вносить определенный вклад в формирование ЭДС. Но значимость вклада каждого из этих источников будет различной — от определяющей для одних составляющих ЭДС горения до пренебрежимо малой для других, в зависимости, в частности, и от того, является ли пористая среда, в которой возникают локальные ЭДС, электропроводной. Это связано с тем, что отдельные виды локальных ЭДС могут возникать только при наличии электропроводной среды, в то время как напряжение от ЭДС других локальных источников разного типа может быть сведено практически к нулю коротким замыканием через такую среду. Структуру волны твердопламенного горения с точки зрения расположения в ней неэлектропроводной и электропроводной зон можно экспериментально оценить с помощью двойного проволочного зонда. Последний позволяет оценить температуру  $T_e$  переднего фронта электропроводной зоны волны горения, т. е. температуру в волне горения при переходе системы из неэлектропроводного состояния в электропроводное [20]. Сравнивая значение  $T_e$  с величиной  $T_f$ , соответствующей началу химической реакции в волне горения и составляющей обычно  $\approx 1\,000 \div 1\,300$  К [21], можно оценить относительный размер (длину) зоны волны горения, в которой реакция протекает в условиях практического отсутствия элект-

тропроводности. Сравнивая затем величину  $T_e$  с температурой горения, можно оценить относительную длину зоны волны горения, где реакция проходит в условиях заметной электропроводности. Имея в результате сопоставления представление о структуре волны горения конкретной конденсированной системы с точки зрения расположения в ней внутренних электропроводной и неэлектропроводной зон, можно судить о том, где локальные ЭДС могут сопровождаться коротким замыканием, а где — не могут. Для системы  $3Zr + 2WO_3$  в прессованном состоянии  $T_e = 2\,000 \div 2\,400$  К при температуре горения  $\approx 3\,000$  К [20]. Априори принимая  $T_f = 1\,000 \div 1\,300$  К, получаем, что горение протекает в отсутствие электропроводности в диапазоне температур от  $\approx 1\,000$  до  $\approx 2\,000 \div 2\,400$  К, а при наличии электропроводности — в диапазоне от  $\approx 2\,000 \div 2\,400$  до  $\approx 3\,000$  К. Соответственно ЭДС в зоне волны горения, отвечающей первому диапазону температур, не подвержены внутреннему короткому замыканию, а те ЭДС, которые могли бы существовать в зоне волны горения второго диапазона температур, из-за короткого замыкания окружающей электропроводной средой могут быть сильно подавлены. С другой стороны, электропроводная среда способствует возникновению ЭДС по механизму, описанному в [5–8], где необходимы подвижные носители электрического заряда, и поэтому именно в зоне электропроводности могут возникать ЭДС, которые не могли возникнуть в неэлектропроводной зоне из-за ограничения подвижности носителей электрического заряда.

Возможность экспериментальной оценки  $T_e$  важна еще и по следующей причине. Оценив по значению  $T_e$  структуру волны горения с точки зрения соотношения в ней электропроводной и неэлектропроводной зон, можно в первом приближении предсказать степень эффективности влияния внешнего электрического воздействия (например, при пропускании через волну горения электрического тока от внешнего источника [21]) на процесс твердопламенного горения конденсированной системы как в прессованном, так и в насыпном виде. При этом не следует забывать, что и внутренние источники тока (локальные ЭДС в волне горения) также могут влиять на горение, выделяя, например, джоулево тепло в зонах короткого замыкания или оказывая нетепловое воздействие на протекающие реакции [13, 22].

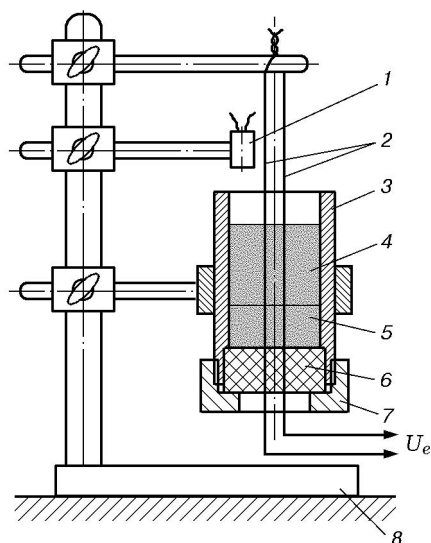
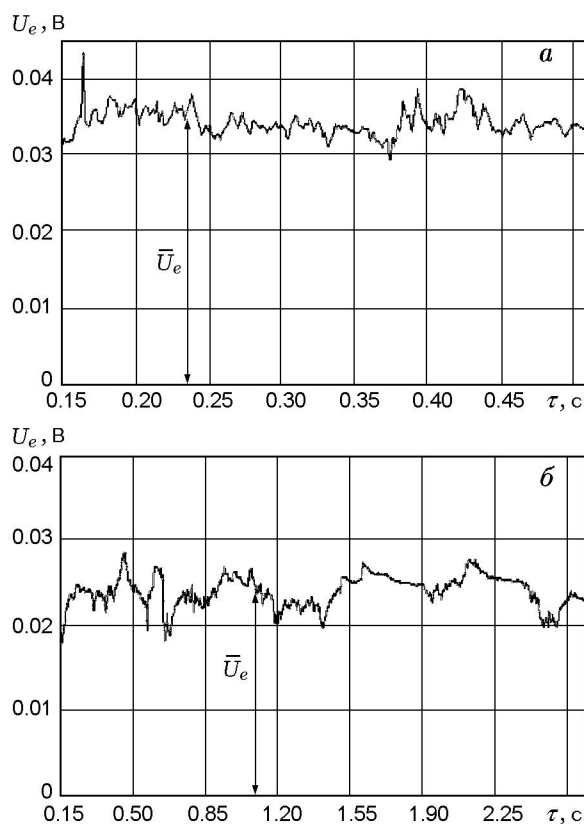


Рис. 4. Схема установки:

1 — электровоспламенитель, 2 — вольфрам-рениевые проволочки, 3 — стальной корпус, 4 — изучаемая конденсированная система в насыпном виде, 5 — кварцевый песок, 6 — текстолитовая вставка, 7 — гайка, 8 — лабораторный штатив

Для оценки величины  $T_e$  в исследуемых конденсированных системах, находящихся в насыпном виде, использовалась установка, показанная на рис. 4. В стальном цилиндрическом корпусе с помощью гайки закрепляли текстолитовую вставку с двумя отверстиями, в которые продевали вольфрам-рениевые проволочки диаметром 100 мкм (одна — из сплава ВР5, другая — из сплава ВР20). Корпус и вольфрам-рениевые проволочки закрепляли на горизонтальных штангах штатива. В корпус засыпали кварцевый песок, предназначенный для теплозащиты текстолитовой вставки. Затем засыпали конденсированную систему и устанавливали электровоспламенитель. При движении волны горения сверху вниз вдоль вольфрам-рениевых проволочек регистрировали разность потенциалов  $U_e$  между проволочками. В экспериментах использовали те же конденсированные системы —  $3Zr + 2WO_3$  и  $Al + Ni$ . Из полученных осциллограмм (рис. 5) оценены средние значения сигнала  $\bar{U}_e$  и соответствующие им значения  $T_e$  по методике, изложенной в [20]. Для системы  $3Zr + 2WO_3$  в насыпном виде  $\bar{U}_e \approx 32$  мВ, что соответствует  $T_e \approx 2400$  К; для системы  $Al + Ni$  в насыпном виде  $\bar{U}_e \approx 25$  мВ,  $T_e \approx 2000$  К. Следует подчеркнуть, что из-за наличия флуктуаций физико-химических параметров в волне го-

Рис. 5. Типичные осциллограммы сигнала  $U_e$ , получаемые при горении систем  $3Zr + 2WO_3$  (а) и  $Al + Ni$  (б) в насыпном виде ( $\bar{U}_e$  — среднее значение)

рения [23, 24] значение  $T_e$  можно оценить по методике [20] весьма приблизительно.

Тем не менее полученные данные позволяют сделать следующие оценки. Для системы  $3Zr + 2WO_3$  переход от насыпного состояния к прессованному приводит к незначительному увеличению длины зоны электропроводности в волне горения (значение  $T_e$  снижается в среднем от  $\approx 2400$  до  $\approx 2200$  К). При этом ЭДС горения снижается весьма существенно (с  $150 \div 300$  мВ в насыпном виде до  $70 \div 80$  мВ — в прессованном). Для системы  $Al + Ni$  в насыпном виде значение  $T_e$  близко к адиабатической температуре горения 1910 К [21]. Это говорит о том, что реакция в волне горения этой системы практически полностью проходит в условиях отсутствия макроэлектропроводности (на уровне частиц  $Al$  и  $Ni$  и локальных зон контакта этих частиц при нарушении оксидной пленки электропроводность, безусловно, должна быть). Полученный результат позволяет ка-

чественно объяснить достаточно высокие значения ЭДС (до  $\approx 800$  мВ), регистрируемые в системе Al + Ni в насыпном виде, когда система в волне горения неэлектропроводна, и практическое отсутствие ЭДС горения (менее  $1 \div 2$  мВ) при нахождении этой системы в прессованном виде, когда ее электропроводность в исходном состоянии, в волне горения и в продуктах горения должна быть близка к электропроводности металлов при соответствующих температурах.

Результаты оценки  $T_e$  для системы Al + Ni оказались довольно неожиданными, и в связи с этим возникает вопрос: почему система Al + Ni в насыпном виде становится электропроводной лишь после завершения реакции в волне горения? Если рассматривать эту систему как пористую среду, в которой в волне горения начиная с  $T_f \approx 1000 \div 1300$  К появляются «островки» продуктов горения и их количество увеличивается по мере роста температуры, то по теории протекания (перколяции) [25] макроэлектропроводность этой системы должна возникать заметно раньше того времени, когда прореагируют все компоненты системы, как это наблюдается, например, в системе  $3Zr + 2WO_3$ . Но в отличие от системы  $3Zr + 2WO_3$ , в которой реакция, скорее всего, протекает в твердой фазе, в системе Al + Ni оба компонента в волне горения частично находятся в жидкой фазе [21]. Последнее обстоятельство позволяет предложить гипотетическую модель горения системы Al + Ni в насыпном виде, объясняющую примерное равенство температуры  $T_e$  и температуры горения. Выделяющийся в волне горения примесный газ, выходя в сторону продуктов горения, должен приводить, по аналогии с данными [21, 26], к разрыхлению системы, находящейся в насыпном виде, и образованию квазикипящего слоя. Из-за начавшихся очаговых взаимодействий частиц Al и Ni, сопровождающихся их плавлением и слипанием, образуются разрозненные кластеры, не дающие в целом замкнутых электрических цепей из-за увеличения пористости системы в зоне разрыхленности выше критической\*. В этих разрозненных кластерах продолжается и, по видимому, завершается химическая реакция Al + Ni. Позади волны горения система, состоящая уже из продуктов горения, снова уплотняется (по аналогии с другими конденсирован-

ными системами [26]), образуя электрические замкнутые цепочки, что обеспечивает электропроводность системы при температуре, близкой к температуре горения.

Вернемся к результатам работы [9] и их интерпретации. Полученные авторами работы [9] аномально высокие значения ЭДС горения системы Co + S (более 110 В для импульсной ЭДС), возможно, обусловлены появлением электростатической разности потенциалов [27] между частицами кобальта и серы при отрыве их друг от друга из-за механических подвижек в волне горения, сопровождающихся разрыхлением [26] или растрескиванием [28] горячей системы (например, в зоне отверстия для зонда [9]). Действительно, при отрыве металлических частиц от неэлектропроводной поверхности между ними возникает разность потенциалов, которая может достигать нескольких киловольт [29]. Регистрируемая полярность такой разности потенциалов может хаотически меняться во времени на противоположную в зависимости от того, какого рода компонент (например, металл или диэлектрик) преобладает на поверхности очередного отколовшегося фрагмента (кластера), контактирующего в данный момент с измерительным электродом.

В связи с этим перечень локальных источников ЭДС в волне горения, представленный выше, можно дополнить еще и локальной ЭДС, возникающей в результате механического разрыва и трения между собой отдельных фрагментов системы с возникновением электростатической разности потенциалов, которая в отсутствие электропроводности может достигать значения, на много порядков превышающего величину других перечисленных выше ЭДС локальных источников.

Привлечение к описанию формирования ЭДС твердопламенного горения информации о перемещении вещества в волне горения [21, 26, 28], т. е. об изменении плотности (включая возникновение трещин, зазоров и квазикипящего слоя) и пористости системы в процессе горения и о связанном с этими явлениями изменении электропроводности системы, неизбежно приведет к усложнению описания, но позволит более глубоко понять исследуемые процессы и механизм возникновения ЭДС гетерогенного горения.

Автор выражает благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ Е. Н. Беляеву, В. Н. Тараканову, П. Е. Половинкину, А. Г. Лещинской

\*По теории перколяции [25] существует некоторая критическая пористость, превышение которой обеспечивает отсутствие замкнутых цепей.

за помощь в работе, а П. Г. Бережко — за поддержку и полезные обсуждения.

### 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. 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. **Петров Ю. С., Щеглов В. Д., Маслихов В. В.** Возникновение термохимической ЭДС в некоторых проводящих материалах // Физика горения и взрыва. 1982. Т. 18, № 6. С. 58–59.
5. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсесян М. Д., Мержанов А. Г.** Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1996. Т. 351, № 6. С. 780–782.
6. **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.
7. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** Влияние магнитного поля на электродвижущую силу горения // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 1. С. 22–26.
8. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 11. С. 98–104.
9. **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.
10. **Морозов Ю. Г.** Электрические и магнитные явления в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Ин-т структурной макрокинетики и проблем материаловедения. Черноголовка, 2001.
11. **Проскудин В. Ф.** Оценка величины ЭДС в волне горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 56–61.
12. **Проскудин В. Ф.** Измерение ЭДС горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 5. С. 90–96.
13. **Кирдяшкин А. И., Поляков В. Л., Максимов Ю. М., Корогодов В. С.** Особенности электрических явлений в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 41, № 2. С. 61–67.
14. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** Изучение механизма гетерогенного горения конденсированных систем методом динамической ионографии // Химическая физика процессов горения и взрыва: Материалы XII Симпоз. по горению и взрыву, Черноголовка, 11–15 сентября 2000 г. Ч. I. С. 114–115.
15. **Проскудин В. Ф.** Некоторые прикладные аспекты использования ЭДС горения // Тр. Всерос. конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов», Москва, 24–27 июня 2002 г. С. 308–312.
16. **Проскудин В. Ф., Беляев Е. Н., Тараканов В. Н. и др.** Использование ЭДС горения конденсированных систем для оценки параметров теплопередачи через преграду // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 87–94.
17. **Ivashkevich O. A., Krasitsky V. A., Lesnikov A. I., et al.** Liquid-flame combustion II: Some physical and chemical characteristics of the burning process // Combust. Flame. 1997. V. 110, N 1/2. P. 113–126.
18. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** О зондовых измерениях ионизации при распространении пламени // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36, № 2. С. 338–340.
19. **Камынина О. К., Кидин Н. И., Кудряшов В. А. и др.** Процесс ионообразования в волне горения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 77–79.
20. **Проскудин В. Ф.** Измерение температуры переднего фронта электропроводной зоны волны горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 84–87.
21. **Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000. С. 41–44, 69, 73–75, 180–181.
22. **Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Китлер В. Д. и др.** Электроимпульсная активация СВС-процесса в порошковых смесях // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 4. С. 133–136.
23. **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.
24. **Проскудин В. Ф.** О локальных флуктуациях физико-химических параметров при горении конденсированной системы // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 5. С. 81–85.
25. **Эфрос А. Л.** Протекания теория // Физическая энциклопедия. М.: Большая Рос. энцикл., 1994. Т. 4. С. 161–163.

- 
26. **Проскудин В. Ф., Голубев В. А., Бережко П. Г.** О деформациях внутри горящих образцов // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 4. С. 78–83.
27. **Лёб Л.** Статическая электризация: Пер. с англ. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963.
28. **Проскудин В. Ф.** О роли механических деформаций горящих образцов в эстафетном горении безгазовых систем // Докл. АН. 2002. Т. 387, № 2. С. 188–190.
29. **Попов Б. Г., Веревкин В. Н., Бондарь В. А., Горшков В. И.** Статическое электричество в химической промышленности. М.: Химия, 1977.

*Поступила в редакцию 11/V 2005 г.,  
в окончательном варианте — 9/XII 2005 г.*

---