

К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ПРОДУКТАМИ

В. К. Смоляков, А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
victor@dsm.tsc.ru

Предложено объяснение эффекта возникновения электродвижущей силы при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами. На основе развитых физических представлений, оценок и анализа экспериментальных данных сформулирован конвективный механизм возникновения участков разной зарядовой плотности, связанный с переносом зарядов фильтрующимся в порах газом.

Ключевые слова: горение, электронная эмиссия, фильтрация, электродвижущая сила.

ВВЕДЕНИЕ

Обнаруженный в [1] эффект существования разницы потенциалов между электродами, помещенными в горящий образец, стимулировал развитие исследований электрических явлений, сопровождающих процесс горения в гетерогенных системах. Кроме контактного способа измерения, при котором регистрирующие электроды касаются конденсированной фазы, использовались также бесконтактные методы, когда один [2, 3] или оба [3] измерительных зонда отделены от образца газовым промежутком. Вне зависимости от методики измерения горение сопровождается возникновением разницы потенциалов между зондами.

Интерес к изучению электрических явлений при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами вызван фундаментальными и технологическими проблемами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Различным аспектам электрических эффектов при горении гетерогенных систем посвящены работы [1–6]. Возникновение в горящем образце участков разной зарядовой плотности может явиться основой для диагностики процессов синтеза и управления им. Вместе с тем на этом пути существуют серьезные трудности, связанные с отсутствием теоретических представлений о природе электрических явлений во фронте горения гетерогенных систем. В настоящей работе в развитие ра-

боты [7] продолжено исследование электрических явлений, обусловленных переносом заряженных частиц газом, фильтрующимся в порах горящего образца. Известными аналогами такого процесса являются электрокапиллярные эффекты [8].

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Исходный образец представляет собой пористую заготовку, спрессованную из порошковых реагентов. Относительная пористость обычно составляет $0,2 \div 0,7$. В порах исходного образца содержится инертный или реагирующий газ. Дополнительное количество газа в порах при малогазовом горении образуется в результате дегазации летучих примесей, практически всегда содержащихся на порошковых реагентах. Повышение давления газа в волне горения вызывает фильтрационный поток из образца. В случае фильтрационного горения, когда газ поглощается в реакции образования конденсированного продукта, поток летучего реагента направлен внутрь образца. В процессе горения, наряду с химическим, происходит структурное превращение, изменяющее пористость продуктов (количественно и качественно). Основными факторами, определяющими макроструктурные превращения, являются [9] силовое действие фильтрующегося в порах газа, твердо- и жидкофазное спекание, объемные изменения конденсированной фазы в результате химического превращения. Если исходная смесь имеет зернистое строение, то продукт — капиллярно-пористый. Особенно

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32027).

№ п/п	Система	$\Delta\varphi$, мВ		Δt	u , мм/с	Тип сигнала	L , мм
		-	+				
1	Ta-C	70	0	8,0	2,50	II	20
2	Mo-B	0	580	2,0	6,0	I	12
3	Ti-C-20 % TiC	33	4	0,3	5,0	III	1,5
4	Ti-2Si	0	350	13	6,0	I	78
5	Ni-Al	0	560	0,6	10,0	I	6

заметна такая перестройка структуры, когда взаимодействие проходит с участием жидкой фазы. Трансформация структуры сопровождается изменением фильтрационного сопротивления и электропроводности образца.

При твердофазном горении проницаемость продуктов обычно выше, чем у исходной смеси [10]. Если в волне горения присутствует большое количество расплава и продукт образуется в результате его кристаллизации, сгоревшая часть может быть практически непроницаемой. Случай, когда проницаемости исходных веществ и продуктов сравнимы, является промежуточным.

Изменение электропроводности при химическом и структурном превращении сводится к следующему. В рамках представления о тепловой гомогенности порошковой смеси во фронте горения в каждой точке среды находится статистически представительное число частиц с одинаковой температурой [11]. Поэтому исходная порошковая смесь в макроскопическом масштабе (в масштабе волны горения и большем) практически неэлектропроводна, что обусловлено большим контактным сопротивлением зернистой среды [12]. К этому следует добавить отсутствие во многих случаях связности проводящей фазы, что имеет место в смесях с неметаллическим компонентом. Трансформация структуры зернистого типа в капиллярнопористую уменьшает контактное сопротивление. Поэтому электропроводность сгоревшей части определяется свойствами продукта, который может быть проводником или диэлектриком.

В таблице приведены некоторые экспериментальные результаты, взятые из работы [1]. Выбор реагирующих систем не лишает общности дальнейший анализ, так как выбранные системы содержат все три типа фиксируемых электрических сигналов $\Delta\varphi$ [1]: с одним пиком (положительным или отрицательным) и дву-

мя пиками разного знака. В таблице эти случаи обозначены соответственно цифрами I, II, III. Следует отметить также, что часть систем (Ta-C, Mo-B) реагирует без появления жидкой фазы, остальные — с образованием расплавов. Последняя колонка в таблице добавлена нами. Она показывает, что масштаб существования пика разности потенциалов $L = \Delta t \cdot u$ (Δt — время существования первого или единственного пика, u — скорость горения) превышает ширину фронта $x_* \approx a/u$ (a — коэффициент температуропроводности), типичные значения которой $x_* \approx 10^{-3}$ м. О том, что электрические явления при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами проявляются на расстояниях, больших волны горения, свидетельствуют также результаты одновременного измерения плотности ионных токов и температуры [2].

Отмеченные факты обосновывают важное предположение, о том, что перенос заряженных частиц связан с течением газа в порах. Эффективность такого переноса зависит от параметров фильтрации, концентрации носителей заряда в газовой фазе и электропроводности конденсированной фазы. Скорость и направление течения нагревающегося во фронте газа зависят от его давления и проницаемости среды. Соответственно и движение заряженных частиц будет определяться этими же факторами.

В общем случае заряженные частицы представляют собой электроны, образовавшиеся в результате термоэлектронной эмиссии, и ионы, образовавшиеся в результате ионизации газа и конденсированных веществ. Так как количество заряженных частиц сильно (экспоненциально) зависит от температуры, то их источник находится в зоне максимальных температур. В силу меньшей работы выхода электронов по сравнению с потенциалом ионизации будем полагать, что заряженные частицы яв-

ляются электронами, эмитированными с нагретых поверхностей реагентов и продуктов.

ОЦЕНКА РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

Поток заряженных частиц, фильтрующихся в порах вместе с газом, представляет собой ток, плотность которого

$$j = env, \quad (1)$$

где e , n — заряд и концентрация электронов; v — скорость фильтрации газа. Возникающая в результате переноса зарядов разность потенциалов $\Delta\varphi$ в незамкнутом проводнике (газ, содержащий заряженные частицы) вызывает противоположно направленный ток по газовой фазе — ток утечки j_0 . Его можно представить в виде

$$j_0 = \frac{\sigma \Delta\varphi}{l_f}, \quad (2)$$

где σ — удельная электропроводность; l_f — масштаб длины переноса заряда (длина фильтрации). В стационарном режиме, когда эти токи равны, из (1), (2) следует формула для оценки разности потенциалов:

$$\Delta\varphi = \frac{envl_f}{\sigma}. \quad (3)$$

Удельная электропроводность слабоионизованного газа определяется в основном степенью его ионизации n/N и может быть оценена по формуле [13]

$$\sigma = 2,82 \cdot 10^{-4} \frac{n}{\nu_m} [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}], \quad (4)$$

где ν_m [с⁻¹] — эффективная частота столкновений, зависящая от давления газа p ; n измеряется в см⁻³. Для аргона $\nu_m/p = 5,3 \cdot 10^9$ с⁻¹ · Торр⁻¹ [13].

Количество вовлекаемых в движение заряженных частиц, создающее ток, зависит от структуры пористой среды, наличия в ней непроточных зон, интенсивности течения и вязкости газа. Ограничиваясь получением максимальной оценки, будем полагать, что в движении участвуют все находящиеся в газе заряженные частицы. В качестве концентрации частиц в газе (n) возьмем равновесное количество электронов, эмитированных с поверхности вещества, имеющего наименьшую работу выхода электронов. Величину n можно вычислить по формуле Фаулера [14]:

$$n = 2(1 - r_e) \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{eb}{kT}\right), \quad (5)$$

где h — постоянная Планка; m — масса электрона; k — постоянная Больцмана; b — работа выхода; r_e — коэффициент отражения; T — температура.

Используя приведенные соотношения, запишем (3) в виде

$$\Delta\varphi = C v l_f p, \quad (6)$$

где $C = 0,676 \cdot 10^{-1}$ с · Па⁻¹ · В · м⁻² — константа.

В рамках сделанных допущений выражение (6) не содержит концентрации заряженных частиц, несмотря на то, что n входит в формулу для плотности тока. Причина этого — линейная зависимость проводимости от концентрации (4) и принятое допущение о вовлечении в движение всех электронов. В действительности часть заряженных частиц остается неподвижной — там, где газ покоится, т. е. в застойных зонах и прилегающих к конденсированной фазе слоях. Поэтому количество заряженных частиц в (1) должно быть умножено на коэффициент, меньший единицы. Аналогом подобного коэффициента в теории электрокапиллярных явлений выступает ζ -потенциал [8]. Кроме этого в реальных условиях всегда имеется некоторая проводимость конденсированной фазы, также уменьшающая разность потенциалов. Поэтому разность потенциалов, вычисленную по формуле (6), можно считать верхней оценкой.

Максимальная длина переноса зарядов l_f соответствует масштабу релаксации давления, который для небронированных образцов в первом приближении равен радиусу образца H . Наряду с величиной l_f выделим следующие масштабы: расстояние между токосъемными зондами l_e и характерную длину нагретой волны горения и неостывшей части образца l_t .

Рассмотрим горящий образец как источник электричества в случае различной проницаемости исходных веществ и продуктов.

СВОЙСТВА ГОРЯЩЕГО ОБРАЗЦА — ИСТОЧНИКА ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ

Для определенности будем считать, что во всех случаях волна горения движется справа налево со скоростью u .

Проницаема только исходная смесь. На рис. 1 схематично представлено распределение температуры и давления в различные моменты

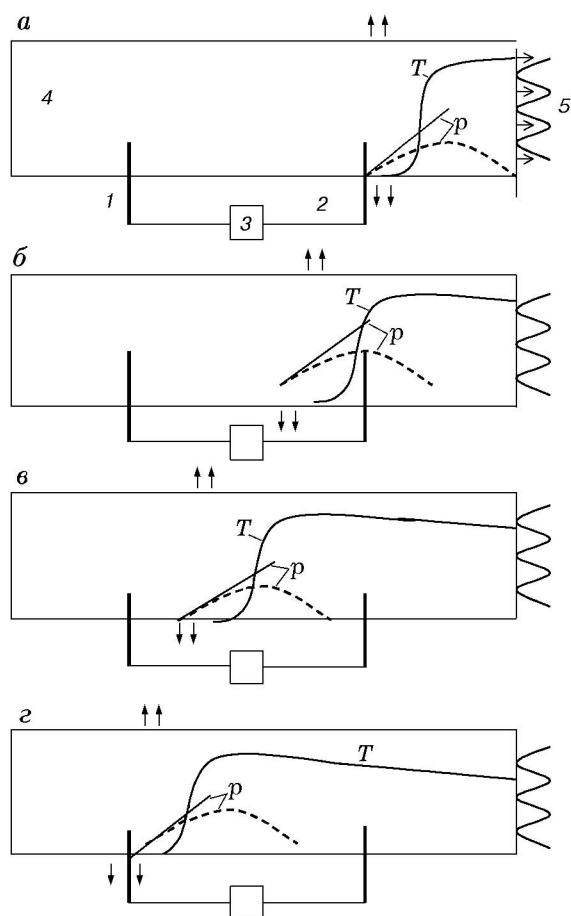


Рис. 1. Распределения температуры и давления в образце в различные моменты времени в случае непроницаемых продуктов:

1, 2 — зонды, 3 — регистрирующий прибор, 4 — образец, 5 — поджигающее устройство; стрелками условно показано истечение газа; штриховые линии — распределение давления для проницаемых смеси и продуктов

времени. Электрический сигнал, определяемый как разность потенциалов между зондами 1 и 2: $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, качественно изображен на рис. 2. Началу фиксирования сигнала отвечает время попадания электрических зарядов, фильтрующихся в порах, на электрод 2 (рис. 1, а). В этот момент разность потенциалов между электродами 1 и 2 определяется потоком заряженных частиц. Окончание сигнала, связанного с фильтрацией, совпадает с моментом прохождения волной горения электрода 2 (рис. 1, б). Когда расстояние от фронта горения до электрода 1 (l_t) превышает длину фильтрации, но меньше длины остывания образца ($l_t > l_\sigma > l_f$), регистрирующий прибор фиксирует термоЭДС

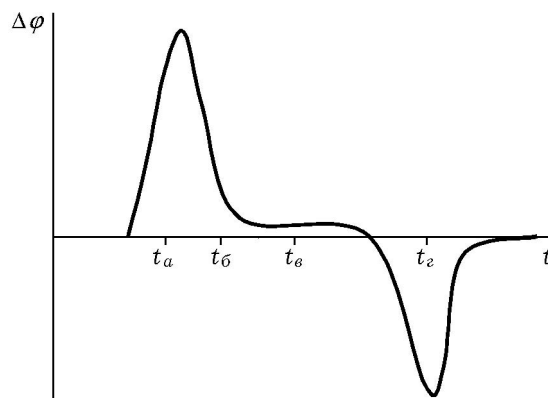


Рис. 2. Схематическое представление динамики электрического сигнала во времени:

индексы соответствуют положению фронта горения на рис. 1, а-г

(рис. 1, в). В момент достижения фильтрационным потоком электрода 1 (рис. 1, г) регистрируется второй пик сигнала, который заканчивается после прохождения фронтом электрода 1. На заключительном этапе сигнал соответствует термоЭДС. В рассматриваемом случае первый пик положительный, второй — отрицательный (см. рис. 2). Максимумы пиков отвечают максимальным потокам заряженных частиц, что имеет место в моменты, близкие к представленным на рис. 1, а, г.

Проницаемы только продукты. В этом случае для проводящих продуктов регистрируется, по-видимому, только термоЭДС (рис. 3). Конвективный перенос заряда фильтрующимся газом не реализуется из-за высокой проводимости конденсированной фазы и, как следствие, большого тока утечки по ней. Возникновение участков разной зарядовой плотности, вызванных течением газа, содержащего заряженные частицы, возможно только в случае непроницаемых продуктов (см. рис. 3).

Проницаемы исходная смесь и продукты. Этот случай наиболее общий и распространенный. Сигнал имеет два выраженных пика, обусловленных течением газа, и аналогичен сигналу в случае проницаемой смеси. Профили давления изображены на рис. 1 (штриховые линии).

В силу закона сохранения заряда отрицательная часть сигнала (и соответствующая ему площадь) должна быть равна положительной части (площади положительного пика). Причины возможного неравенства положи-

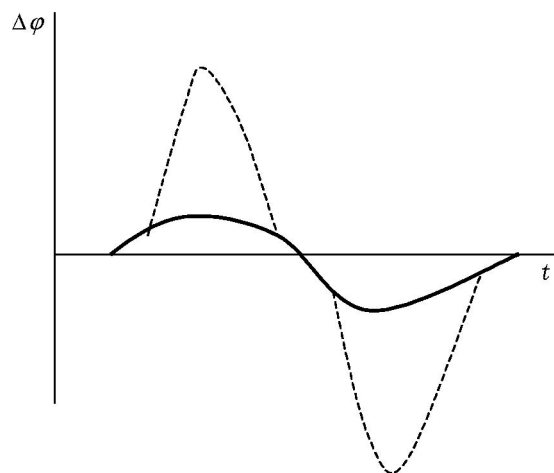


Рис. 3. Схематическое представление динамики электрического сигнала во времени в случае непроницаемой исходной смеси для проводящих (сплошная линия) и непроводящих (штриховая линия) продуктов

тельной и отрицательной частей сигнала обсуждаются ниже. Для того чтобы зарегистрировать максимальный электрический сигнал, необходимо $l_e \geq l_f$. Кроме того, для идентификации сигнала желательно, чтобы измерительная база была больше длины переноса заряда (длины фильтрации): $l_e > l_f$. Именно такой случай представлен на рис. 1.

Для разомкнутой цепи разность потенциалов равна электродвижущей силе источника тока ($\Delta\varphi = \varepsilon$). Полярность источника определяется направлением скорости течения газа: если газ фильтруется через исходную смесь к электроду 2 (см. рис. 1, а), то $\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 > 0$. Электрод 2, на который попадает поток электронов, будет иметь знак минус, а электрод 1 — плюс. При попадании электронов на электрод 1 (см. рис. 1, б) полярность меняется.

Как следует из формулы (6), ЭДС, генерируемую горящим образцом, можно изменять, меняя давление газа, длину фильтрации (радиус образца), скорость истечения газа. Последний фактор сам является сложной функцией физико-химических параметров смеси, определяющих распространение фронта и трансформацию структуры. В отличие от традиционных химических источников ЭДС, горящий образец, как видно из рис. 2, производит переменную ЭДС.

Оценки скорости фильтрации газа через холодную (v_0) и горячую (v_k) части образца

для случая частично газообразного продукта, массовая доля которого μ (в качестве газообразного продукта можно рассматривать летучие примеси), определяются выражениями [9]

$$v_0 \approx -\frac{\mu(1-m_0)\rho_c u R T_0}{(1-\mu)m_0 p M}, \quad (7)$$

$$v_k \approx \frac{\mu(1-m_0)\rho_c u R T_{fin}}{(1-\mu)m_{fin} p M}.$$

Здесь m_0 — начальная пористость смеси, m_{fin} — конечная пористость; M — молекулярная масса газа; R — газовая постоянная; T_0, T_{fin} — начальная и конечная температуры; ρ_c — плотность конденсированной фазы. Формулы получены для условий $10^{-6} p R_*^2 > l_f > x_*$ и $10^{-5} p R_0^2 > l_f > x_*$ при истечении газа соответственно через исходную смесь и через продукты. Величина $R_* = \Sigma V_j / \Sigma (V_j / R_j)$ — эффективный радиус смеси нескольких компонентов [15], определяемый размерами частиц R_j , объемные доли которых V_j ; R_0 — характерный размер конденсированного компонента в продукте, который для капиллярно-пористой структуры можно оценить через радиус поры r_p по формуле [15]: $R_0 = 3r_p(1-m_{fin})/2m_{fin}$. Расчетные значения скоростей истечения газа могут достигать нескольких метров в секунду [9], что соответствует экспериментально наблюдаемым величинам [16]. Для идеализированного случая отсутствия газообразных продуктов ($\mu = 0$) $|v_0| \leq u$, $|v_k| \leq 10u$ [9].

Подставляя в (6) типичные значения величин ($v \approx 10^{-1}$ м/с, $p \approx 10^5$ Па, $H \approx 10^{-2}$ м), получим оценку максимальной ЭДС для этих параметров: $\varepsilon \approx 6,76$ В. Необходимо отметить, что при диаметре образца, большем критического [9], происходит расслоение образца. В этом случае газ вытекает в образующиеся трещины, что вызывает изменение ЭДС.

Использование соотношений (7) позволяет представить (6) в виде

$$\Delta\varphi \approx Cl_f \frac{\mu(1-m_0)\rho_c u R T_0}{(1-\mu)m_0 M}, \quad (8)$$

$$\Delta\varphi \approx -Cl_f \frac{\mu(1-m_0)\rho_c u R T_{fin}}{(1-\mu)m_{fin} M}$$

для истечения газа соответственно через смесь и через продукты. Из соотношений (8) следует связь ЭДС горящего образца со структурными

(m_0 , m_{fin}) и физико-химическими (μ , T_0 , T_{fin}) параметрами и скоростью горения.

Следует отметить, что формулы (6), (8) пригодны также для оценки разности потенциалов в случае ионизации веществ, в частности летучих сорбированных примесей. При этом образование положительных ионов приводит к смене полярности сигнала.

ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Из развитых представлений следует, что заряд переносится газом, вытекающим из фронта. Для фильтрационного горения с естественной фильтрацией чистого газового реагента из внешнего объема во фронт переноса зарядов нет. Разность потенциалов между электродами, помещенными в горящий образец, отражает в этом случае только термоЭДС.

Необходимо отметить, что анализ процесса и построение сигналов (см. рис. 1–3) проведены для идеального прибора, имеющего бесконечно большое внутреннее сопротивление. Реальные измерительные устройства, используемые в экспериментальной практике для регистрации разности потенциалов — вольтметры, имеют хоть и большое, но конечное сопротивление. Поэтому корректное измерение возможно только в случае, если внутреннее сопротивление прибора существенно больше сопротивления образца между зондами. Указанное обстоятельство может затруднить регистрацию сигнала при прохождении волной горения электрода 2 (см. рис. 1,а) в случае, когда сопротивление прибора сопоставимо с сопротивлением образца между электродами 1 и 2. В экспериментах должно быть выполнено условие $r_v \gg l_e r_*$, где r_v , r_* — сопротивление прибора и единицы длины образца.

Следует отметить еще одно обстоятельство, затрудняющее регистрацию сигнала, вызванного конвективным переносом заряда. Если измерительные зонды находятся близко к торцам образца, то разгрузка давления из фронта горения может проходить через них и сигнал регистрироваться не будет. Такой случай иллюстрирует рис. 1,а, на котором горизонтальные стрелки условно показывают истечение газа через продукты. При этом поток зарядов к электроду 2 (см. рис. 1,а) будет существенно меньше, чем к электроду 1 (см. рис. 1,б). Показательны в этом отношении эксперименты [3], в которых на одной системе наблюдается три типа сигналов, что зависит от положения

измерительных зондов: если они расположены близко к торцам образца, наблюдается однополярный сигнал, если в середине — биполярный.

Для проверки основных положений конвективного механизма генерации ЭДС были выполнены специальные качественные опыты. Проведенные для системы Ni–Al измерения по методике [1] (схема регистрации сигнала и материал зондов) показали, что уменьшение интенсивности газопереноса путем вакуумирования реактора, в котором проходит синтез, снижает величину ЭДС. Если фиксируемая разность потенциалов при горении системы Ni–Al в воздухе составляет $\approx 500 \div 700$ мВ, то при горении в вакууме ($p \approx 1,8$ Па) — ≈ 10 мВ. При этом первый пик сигнала в 4 ÷ 5 раз больше второго. Измерение ЭДС с помощью зонда, расположенного на расстоянии 2 ÷ 3 мм от торца образца, на котором заканчивается горение, показало возникновение однополярного сигнала с амплитудой 700 ÷ 800 мВ в конце горения. Эти факты косвенно подтверждают предложенное объяснение происхождения ЭДС.

Итак, отметим главный результат проведенного исследования: показана возможность конвективного механизма генерации ЭДС при горении гетерогенной системы, образующей конденсированный продукт.

Вне настоящего рассмотрения остался ряд важных вопросов, требующих дальнейших экспериментальных исследований: влияние на ЭДС параметров образца (пористости, размеров частиц, диаметра) и состава смеси; принудительное спутное нагнетание газа, а также специальная организация каналов фильтрации, где возможна реализация максимального проявления эффекта. В этом отношении представляет интерес использование соосных к направлению горения каналов в экспериментах [3], в которых были зарегистрированы достаточно высокие значения $\Delta\varphi \approx 5$ В. При теоретическом изучении особого внимания требует анализ реальной кинетики превращения исходных веществ в продукты и структурных изменений среды, вызывающих изменение фильтрационных и электропроводных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. Г., Кузнецов В. М., Нерсесян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 1996. Т. 351, № 6. С. 780–782.

2. Kudriashov V. A., Mukasyan A. S., Filimonov I. A. Chemoionization waves in heteroheneous combustion process // J. Mater. Synth. Proces. 1996. V. 4, N 5. P. 353–358.
3. 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.
4. Морозов Ю. Г., Кузнецов В. М. О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 11. С. 98–104.
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. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 1997. V. 6, N 1. P. 1–13.
7. Смоляков В. К., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М. О конвективном механизме возникновения электродвижущей силы при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами // Вычислит. технологии. 2001. Т. 6, Ч. 2. Спец. вып. С. 358–362.
8. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Л.: Изд-во ЛГУ, 1973.
9. Смоляков В. К. О структурной механике вещества в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физ. мезомеханика. 1999. Т. 2, № 3. С. 59–74.
10. Штейнберг А. С., Щербаков В. А. Зондирование пористой структуры при безгазовом горении // Проблемы структурной макрокинетике. Черноголовка, 1990. С. 75–107.
11. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка, 1975. С. 227–244.
12. Райченко А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М.: Металлургия, 1987.
13. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
14. Поверхностные свойства твердых тел / Под ред. М. Грина. М.: Мир, 1972.
15. Гольдштик М. А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН СССР, 1984.
16. Левашов Е. А., Богатов Ю. В., Миловидов А. А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан — углерод // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 1. С. 88–93.

Поступила в редакцию 17/IX 2001 г.