

СРОЧНОЕ СООБЩЕНИЕ

УДК 541.126; 541.128; 541.13

ГЕНЕРАЦИЯ И ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЗАРЯДА
ПРИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕМСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ
СИНТЕЗЕ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Co-S

Ю. М. Максимов, А. И. Кирдяшкин, В. С. Корогодов*, В. Л. Поляков*

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск

На основе экспериментальных исследований показано, что распространение волны горения в порошковой смеси Co-S сопровождается комплексом физических явлений, включающих акустический шум, генерацию постоянной, импульсной и переменной электродвижущей силы в частотном диапазоне более 1 МГц, сверхравновесную эмиссию носителей электрического заряда. Получена вольт-амперная характеристика тока эмиссии в волне горения, имеющая участок отрицательного сопротивления. Процесс горения протекает в условиях взаимного влияния наблюдаемых физических явлений.

Сравнительно недавно обнаружено наличие электродвижущей силы (ЭДС), возникающей между различными участками порошковой смеси в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. В условиях металлотермической реакции наблюдается пульсация электрического сигнала с частотой до 200 Гц [2]. По мнению авторов [1], эти явления связаны с химической ионизацией вещества в процессе горения [3], а также с флуктуациями термоЭДС. Природа наблюдаемых эффектов до конца не ясна, что обусловлено ограниченностью сведений о совокупности электрофизических явлений, сопровождающих распространение волны горения. Несомненно, что исследования в этом направлении позволят расширить знание о механизме гетерогенных высокотемпературных реакций, а также сформулировать новые подходы к управлению СВС.

В данной работе рассмотрены электрофизические явления СВС на примере горения системы Co-S , исследованной ранее [4].

Исходная смесь порошков изготавливалась из кобальта ПК-1 с добавлением 30 % (по массе) коллоидной серы. Схема эксперимента представлена на рис. 1. Смесь запрессовывалась до относительной плотности 0,5 в кварцевую трубку с внутренним диаметром 12 мм, толщиной стенки 1,5 мм, длиной 100 мм. Иницирование реакции СВС между кобальтом и серой осуществлялось с помощью нагретой

электроспирали. Синтез проводился в воздушной среде. Согласно [4] для данной смеси максимальная температура разогрева образца в волне горения составляет 1100 К. Образец после синтеза сохранял исходную форму и имел пористую структуру.

В ходе эксперимента измерялись ЭДС и параметры акустического шума и проводились исследования эмиссионных и ионизационных процессов в реакционной системе. Для измерения ЭДС использовались два металлических кольца-датчика, размещенные на внешней поверхности кварцевой трубки на расстоянии 2 ÷ 3 мм друг от друга. В процессе горения электрически заряженные слои образца поляризуют кольца-датчики и между ними возникает разность потенциалов, пропорциональная ЭДС в реакционной смеси. В отличие от зондового метода, примененного в [1, 2], используемый поляризационный способ измерений исключает наличие контактной разности потенциалов между датчиком и материалом смеси. Регистрация акустического шума осуществлялась с использованием вольфрамового стержня-волновода, впрысванного в реакционную смесь, на конце которого закреплялся пьезодатчик. Акустические колебания от образца через стержень-волновод передавались к пьезодатчику, который вырабатывал сигнал, пропорциональный амплитуде колебаний.

При изучении эмиссионных и ионизационных процессов в образце формировался цилин-

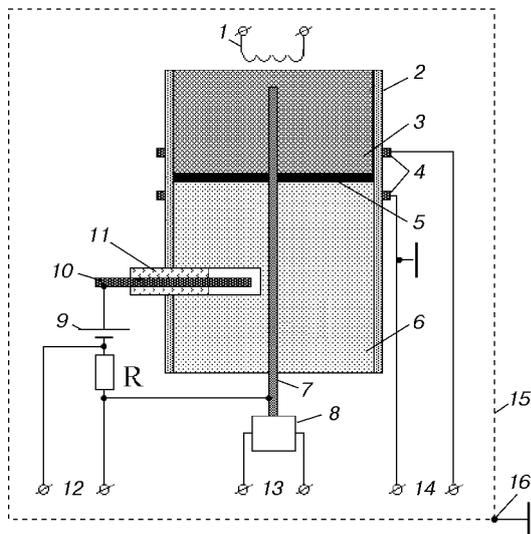


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — инициирующая электроспираль, 2 — кварцевая трубка, 3 — продукт реакции, 4 — кольца-датчики, 5 — волна горения, 6 — исходная реакционная смесь, 7 — вольфрамовый стержень-волновод, 8 — пьезодатчик, 9 — источник постоянного тока, 10 — вольфрамовый электрод, 11 — керамический изолятор, 12–14 — соответственно контакты измерения сигналов электрического тока, акустических колебаний и ЭДС в процессе горения, 15 — экранировка, 16 — заземление

дрический канал диаметром 4 мм, по оси которого через керамический изолятор вводился вольфрамовый электрод диаметром 0,8 мм. К электроду, используемому в качестве анода, и к образцу через стержень, используемый в качестве катода, прикладывалась разность потенциалов от источника постоянного тока. При наличии носителей заряда в газовом промежутке между электродом и поверхностью канала образца в измерительной цепи появляется электрический ток, фиксируемый по разности потенциалов на опорном сопротивлении R .

Как показали измерения, в процессе СВС временная зависимость величины сигнала ЭДС имеет три качественно различных типа. В верхней части образца со стороны инициирования реакции формируется однополярный положительный сигнал (рис. 2,а), в средней части — биполярный сигнал (рис. 2,б), в нижней — однополярный отрицательный (рис. 2,в). Это свидетельствует о перераспределении плотности зарядов в электрически поляризованных слоях образца по мере распространения СВС.

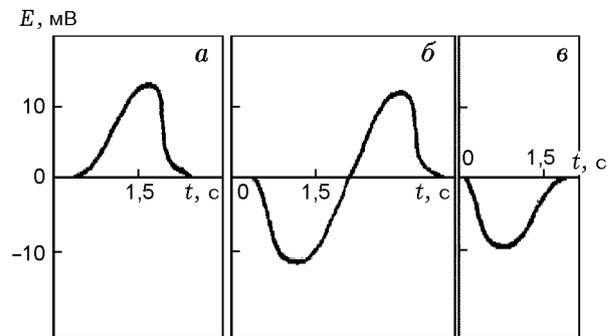


Рис. 2. Типичная осциллограмма сигнала ЭДС в верхнем (а), среднем (б) и нижнем (в) участках образца в процессе распространения волны горения

Сигнал с пьезодатчика фиксирует наличие акустического шума в процессе распространения волны горения (рис. 3,а). В спектре шума выделяются частоты на уровне нескольких герц, 200 Гц, 6 кГц и более высокие, не отмеченные на рисунках. При медленной скорости записи сигнала на осциллограмме фиксируются острые пики (рис. 3,б), которые, по-видимому, вызваны периодическим отпуском механических напряжений в продуктах реакции или другими импульсными процессами.

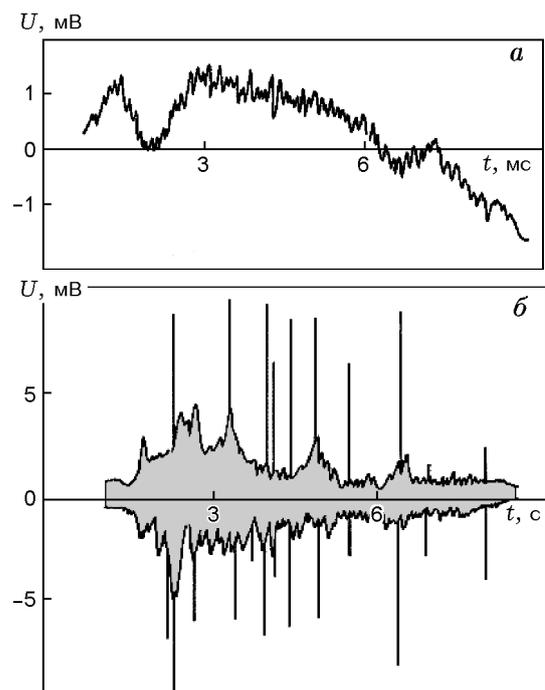


Рис. 3. Типичные осциллограммы акустического сигнала в процессе горения

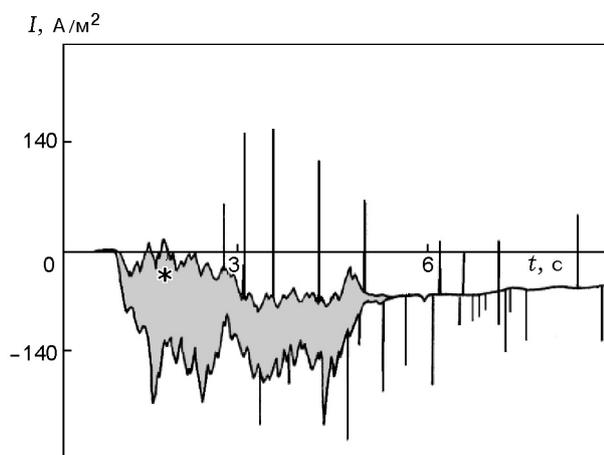


Рис. 4. Типичная осциллограмма плотности электрического тока между образцом и электродом при прохождении волны горения мимо электрода: внешнее напряжение $U = -108$ В; плотность тока I приведена относительно площади канала в образце $0,6$ см²; звездочкой обозначена область генерации СВЧ-сигнала

При прохождении волны горения мимо электрода (см. рис. 1) регистрируется появление электрического тока (рис. 4), что свидетельствует о возникновении носителей заряда в газовом промежутке между электродом и образцом, которыми могут быть свободные электроны, положительные и отрицательные ионы серы и др. Помимо постоянной составляющей ток содержит переменную низкочастотную (до 10 Гц), сверхвысокочастотную (более 1 МГц, на рисунке имеется только огибающая сигнала) и импульсную компоненты. Зависимость постоянной составляющей от величины приложенного постоянного напряжения (вольт-амперная характеристика) представлена на рис. 5 (кривая 1). Обращает на себя внимание несимметричность ветвей кривой при разных направлениях тока, а также наличие участка с отрицательным наклоном, не характерного для тока в газах. Кривая не проходит через нулевую точку координат, что показывает наличие дополнительной постоянной составляющей ЭДС в волне горения, значение которой, согласно измерениям, ≈ 5 В. Присутствие переменных и импульсной компонент тока указывает на генерацию реакционной системой переменной и импульсной ЭДС. Отмечается наличие импульсной компоненты, направленной противоположно внешнему напряжению (см. рис. 5, кривая 2) и зависящей от его величины. Как показали из-

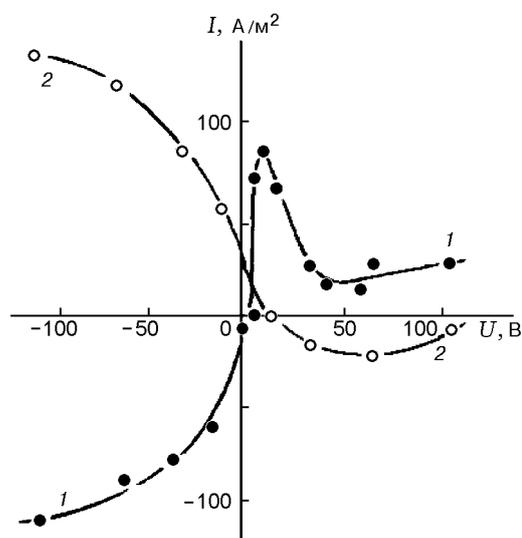


Рис. 5. Зависимость максимальной величины плотности тока между образцом и электродом от внешнего напряжения:

плотность тока приведена относительно площади канала в образце $0,6$ см²; 1 — постоянная составляющая тока, 2 — импульсная составляющая тока

мерения, величина импульсной ЭДС превышает 110 В.

Следует отметить необычно высокое значение измеренного тока (даже в отсутствие внешнего напряжения), что свидетельствует о достаточно большой плотности носителей заряда. Оценки, проведенные с использованием известных формул Саха и Ричардсона — Дешмана, показывают, что равновесные процессы термоионизации и термоэмиссии в системе Co–S при температуре горения (1100 К) дают пренебрежимо малый вклад в величину измеряемого тока. Источником носителей зарядов в настоящих экспериментах является, по видимому, граница раздела конденсированной и газовой фаз, испускающая в газ сверхравновесный поток электронов и ионов в условиях интенсивных химических превращений вещества в волне горения.

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что перенос заряда при горении системы Co–S происходит как по конденсированным фазам, так и по поровым промежуткам. К числу движущих сил самопроизвольной электрической поляризации системы относится термоЭДС в конденсированных фазах и эмиссионная ЭДС, которая определяется количеством и энергией заряжен-

ных частиц, испускаемых поверхностью пор. Механизм переноса заряда осложняется наличием колебательно-импульсных составляющих ЭДС и механическими колебаниями в системе, которые способны вызвать дополнительную передачу электрической энергии за счет электромагнитных и акустических волн.

Анализируя причину электрофизических колебаний в системе, следует отметить, что наиболее вероятным источником низкочастотных колебаний являются сцинтиллирующие миниочаги химической реакции во фронте горения [5], вызывающие стохастические деформационные «толчки» и локальные возмущения ЭДС в реакционной системе. К генерации высокочастотных колебаний могут приводить явления неустойчивости эмиссионных процессов, акустический эффект фазовых превращений [6] и возбуждение интенсивного фононного спектра вещества в волне горения.

Детальный механизм генерации и переноса заряда, по-видимому, сложнее и требует дальнейших исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32465), а также в рамках программы Министерства общего и профессионального образования РФ.

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. 35, № 6. С. 780–782.
2. 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.
3. Kudryashov V. A., Mukasyan A. S., Filimonov I. A. Chemoionization waves in heterogeneous combustion process // J. Mater. Synth. Proces. 1996. V. 4, N 5. P. 353–358.
4. Кирдяшкин А. И., Казарбина Т. В., Максимов Ю. М. О горении металлов с серой // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 2. С. 26–32.
5. Рогачев А. С., Мукасян А. С., Варма А. Микроструктура самораспространяющихся волн экзотермических реакций в гетерогенных средах // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 6. С. 777–780.
6. Задумкин С. Н., Хоконов Х. Б., Шокаров Х. Б. Акустический эффект кристаллизации и плавления вещества // ЖЭТФ. 1975. Т. 68, вып. 4. С. 1315–1320.

Поступила в редакцию 16/V 2000 г.