

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

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

Томский научный центр СО РАН, 634021 Томск, maks@fisman.tomsk.su

*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск

Представлены результаты экспериментального исследования электронно-ионной эмиссии и кинетических эффектов электрического поля в реакции горения металлических и гибридных гетерогенных систем. На основе результатов зондовых измерений установлено, что при горении происходит неравновесное возбуждение свободных электронов до энергии 150 эВ и периодическая автомодуляция эмиссионного тока. В системе Ni–Al обнаружено снижение температуры зажигания с 950 до 420 К под действием потока электронов и 2–3-кратное увеличение линейной скорости горения в электрическом поле частотой 16 КГц.

Ключевые слова: горение, зажигание, гетерогенные системы, эмиссия, электрическое поле.

ВВЕДЕНИЕ

Знание электрических аспектов горения необходимо как для глубокого понимания механизма процесса, так и для разработки эффективных методов регулирования скорости горения, диагностики реакции, прямого преобразования химической энергии. Успех практической реализации хемоионизационных эффектов газовых пламен достаточно широко освещен в литературе [1, 2]. Изучение электрических явлений самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) начато относительно недавно. Интерес к ним вызван особенностями реакции горения, к числу которых относятся протекание химических превращений преимущественно в конденсированных фазах и предельно высокая плотность тепловыделения (до 10^5 Вт/см³). Настоящая работа посвящена комплексному изучению природы ранее установленных [3–7] эффектов электронно-ионной эмиссии и изменения скорости процесса в электрическом поле.

Исследовали системы Ni–Al, Co–Al, Zr–Al, Mo–B, FeO–TiO₂–Al, приготовленные путем смешения в ступе промышленных порошков никеля ПНК1Л7, ПНЭ1, кобальта ПК1, циркония М41, алюминия АСД4, молибдена МПЧ, бора аморфного с массовым содержанием

основного вещества 98,8 %, оксидов титана и железа марок х.ч.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Исходная порошковая смесь насыпной плотности формировалась в виде слоя шириной 12 мм и толщиной $1 \div 2$ мм на молибденовой или корундовой подложке. Поверхность слоя выравнивалась с помощью шпателя и направляющих полозков, что обеспечивало заданную толщину слоя по всей длине образца с точностью $\pm 0,1$ мм.

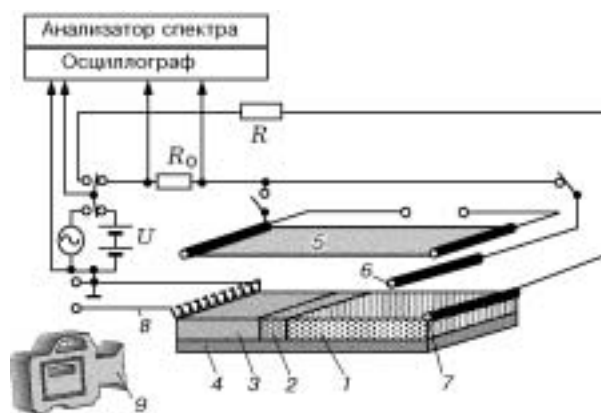


Рис. 1. Схема эксперимента:

1 — исходная порошковая смесь, 2 — реакционная волна, 3 — продукты реакции, 4 — подложка, 5 — плоский зонд-электрод, 6, 7 — цилиндрические зонды-электроды, 8 — электроспираль, 9 — видеочкамера, R_0 , R — соответственно опорное и балластное сопротивления

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 03-03-32981а) и фонда CRDF (грант TO-016-02).

Образец помещался в вакуумную камеру, где с целью удаления влаги подвергался сушке при давлении $p_0 = 1,8$ Па и температуре $400 \div 500$ К за счет излучения потока тепла от плоского электрода, нагреваемого электрическим током. После охлаждения образца до комнатной температуры в среде гелия при $p_0 = 1,8 \div 10^5$ Па электроспиралью инициировали реакцию СВС, протекающую в режиме волнового горения. Линейная скорость горения определялась путем видеосъемки процесса, а температура образца — с помощью термопары ВР5-ВР20 диаметром 0,1 мм. Параметры эмиссии находили по величине электрического тока в цепи, включающей электроспираль, образец, опорное сопротивление R_0 , источник внешнего напряжения (постоянного и переменного), зонды-электроды в виде молибденовой пластины шириной 15 мм, толщиной 0,1 мм и молибденового цилиндра диаметром 0,1 мм, размещенные на расстоянии $2,0 \div 2,5$ мм от поверхности образца (см. рис. 1). Внешнее напряжение считалось положительным при присоединении зонда к положительному полюсу источника. Направление тока от зонда к образцу также принималось положительным, а его значение определялось как $I = u/R_0$, где u — разность потенциалов на опорном сопротивлении R_0 . Измеряемые сигналы записывались и анализировались с помощью осциллографа С8-13, радиочастотного спектрометра С4-45. В качестве осциллографа использовался также компьютер, на который подавался сигнал через аналогово-цифровую плату ЛА2М3. Входное сопротивление приборов составляло не менее 1 МОм. Состав продуктов реакции определялся методом рентгенофазового анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эмиссионные явления

В процессе горения из образца в окружающее пространство эмитируется достаточно интенсивный поток заряженных частиц (электронов, ионов), о чем свидетельствует регистрация электрического тока в измерительной цепи зондов, размещенных над поверхностью образца. Эмиссионный эффект подтверждает наличие тока при $p_0 = 1,8$ Па, когда создаются условия, практически исключаящие объемную ионизацию газа между образцом и зондом в свя-

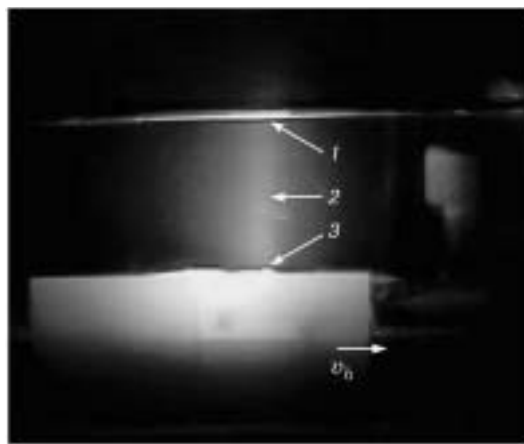


Рис. 2. Горение состава Ni + 31,5 % Al:

1 — плоский электрод; 2 — зона свечения газа под действием эмиссионного потока, 3 — фронт горения, $p_0 = 100$ Па, $U = 400$ В (постоянное)

зи с большой длиной свободного пробега молекулярных частиц [8]: $l = kT/\pi\sqrt{2}d^2p_0 \approx 1$ см, где d , t — соответственно диаметр молекул и температура газа, k — постоянная Больцмана. Прямое наблюдение эмиссии возможно при заполнении вакуумной камеры гелием до $p_0 = 100$ Па. Здесь после подачи постоянного напряжения 400 В между плоским зондом и образцом возбуждается свечение газа в виде столба, перемещающегося вместе с фронтом горения (рис. 2). Последнее — своеобразный вариант лампы тлеющего разряда, где роль катода, испускающего поток электронов, выполняет реакционная волна. Из рис. 2 видно, что основной эмиссионный поток формирует лишь часть образца, включающую в себя фронт горения. Для стационарного режима реакции эффективную длину эмиссионной зоны можно оценить соотношением $l_i = v_b \Delta t_i$, где v_b — линейная скорость горения, Δt_i — интервал времени между моментами завершения горения и прекращения тока в измерительной цепи плоского зонда. Например, для состава Ni + 31,5 % Al (по массе) насыпной плотности $v_b = 4$ мм/с, $\Delta t_i = 1,0$ с, $l_i = 4,0$ мм.

В зависимости от длины образца хронограммы силы тока в цепи плоского зонда при постоянном внешнем напряжении имеют один или несколько максимумов, отмечаемых на разных этапах распространения волны горения (рис. 3). Наблюдается волнообразная зависимость амплитуды тока цилиндрического зонда, перемещаемого параллельно поверхно-

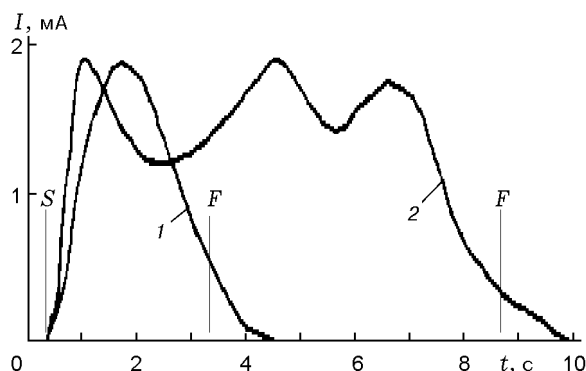


Рис. 3. Хронограммы электрического тока в измерительной цепи при горении порошковой смеси Ni + 31,5 % Al, $U = 12$ В (постоянное):

1 — длина образца 12 мм, 2 — длина образца 32 мм; S, F — моменты начала и окончания горения

сти образца, от его линейной координаты. Полученные данные свидетельствуют о периодических в пространстве и времени распределениях интенсивности эмиссии реакционной волны, что, вероятно, является отражением нестационарных электрохимических процессов.

Анализ состава и энергетических характеристик эмиссионного потока возможен с применением известной методики плазменных измерений, основанной на построении вольт-амперной характеристики (ВАХ) электрического зонда [9]. С учетом нестационарного состояния плазменного слоя над образцом во время горения определение ВАХ проводилось в статическом и динамическом режимах, где соответственно использовались внешние источники постоянного и переменного (50 Гц) напряжения. Для этого строилась зависимость $I(U^*)$, где $U^* = U - IR_0$. В статическом режиме U — разность потенциалов на внешнем источнике постоянного напряжения, I — максимальное значение тока в цепи плоского и цилиндрического зондов. В динамическом режиме U , I — мгновенные значения разности потенциалов на переменном источнике и тока в цепи цилиндрического зонда, которые последовательно измеряются с интервалом $4 \cdot 10^{-6}$ с.

Характер полученных ВАХ (рис. 4, 5) объясняется взаимодействием потока заряженных частиц с электрическим полем между образцом и зондами. С повышением электрического потенциала зонд отталкивает положительные ионы, формируя преимущественно ток отрицательных частиц. С понижением потенциала зонда электрическое поле тормозит отри-

цательные частицы и образуется ток положительных ионов.

Зоны насыщения тока хорошо проявляются в ВАХ плоского зонда. В случае $p_0 = 1,8$ Па, исключающем размножение заряженных частиц в плазменном слое, величина тока плоского зонда вблизи насыщения должна удовлетворять соотношению [10]

$$I \approx 5,4 \cdot 10^{-8} S_i U^{*3/2} / M^{1/2} h^{1/2},$$

где $S_i \approx 0,5$ см² — площадь эмиссионной зоны образца, $h \approx 0,25$ см — расстояние между образцом и зондом, M — молекулярная масса ионов (ориентировочно $1 \div 50$ г/моль) или электронов ($5,4 \cdot 10^{-4}$ г/моль). Соотношение записано на основе известного закона «трех вторых» для плоского вакуумного диода и отражает ограничение тока объемным зарядом слоя. В системе Ni–Al экспериментальное значение $I = 2 \cdot 10^{-3}$ А при $U = 10$ В соответствует по порядку величины теоретическому значению лишь для частиц с массой, равной массе электрона. Последнее подтверждает наличие свободных электронов в эмиссионном потоке.

В отсутствие насыщения дифференциальные параметры ВАХ главным образом зависят от электронного потока, который в сравнении с ионным наиболее чувствителен к изменению U^* . Последнее связано с тем, что масса электронов незначительна по сравнению с массой ионов. В случае $U^* + U_p \leq 0$ электрическое поле выполняет роль своеобразного фильтра, пропускающего от образца к зонду только те электроны, которые обладают энергией $E_e > eU^* + eU_p$, где U_p — потенциал зонда относительно невозмущенной плазмы вблизи эмитирующей поверхности. Величина U_p отражает поляризацию плазменного слоя над образцом, вызванную присутствием зонда. На основе теории электропереноса в плазме [9] при низком давлении возможна оценка функции распределения электронов по энергиям $f(E_e)$ с использованием уравнения

$$d^2 I / dU^{*2} = \text{const } f(E_e),$$

где $E_e = eU^* + eU_p$.

Для нахождения качественных характеристик энергетического спектра электронов определялась интерполирующая функция ВАХ, которая дважды дифференцировалась, а полученные значения нормировались относительно

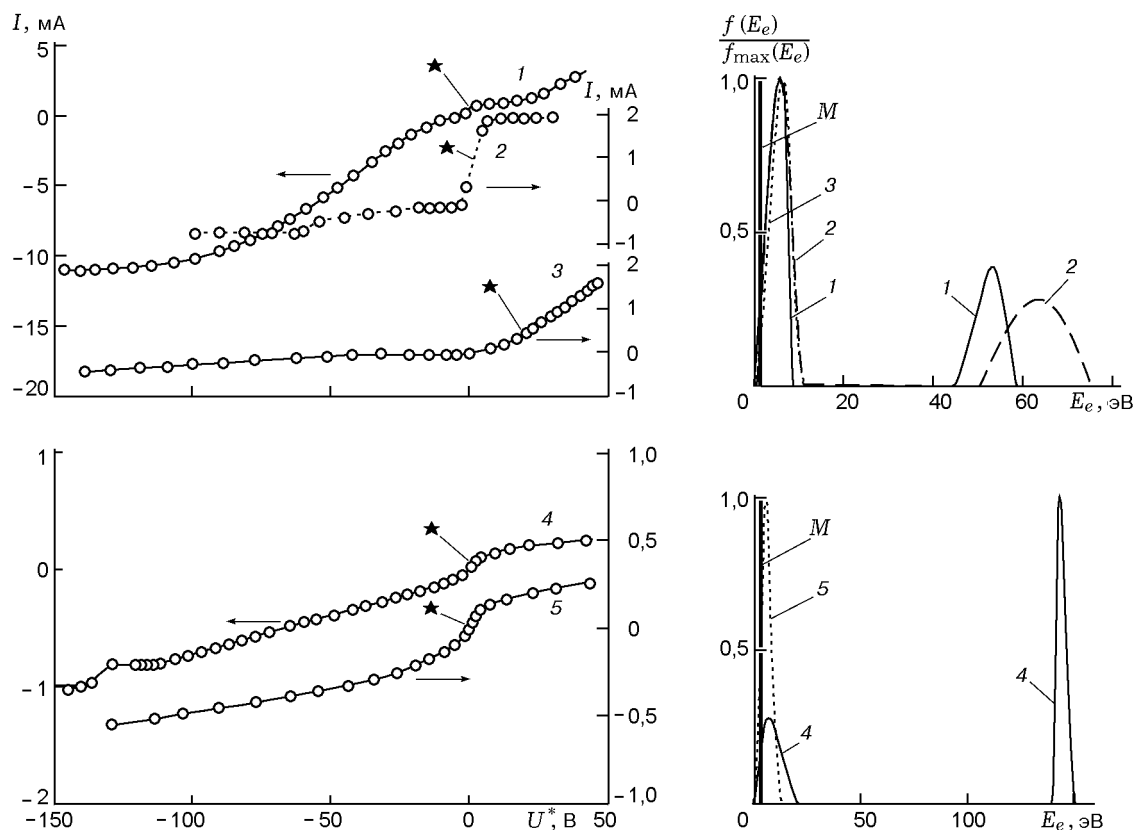


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока и соответствующие распределения электронов по энергиям:

1–3 — Ni + 31,5 % Al, 4, 5 — Mo + 10,2 % B; 2 — статический режим построения, $p_0 = 1,8$ Па; 1, 3–5 — динамический режим построения, $p_0 = 100$ Па; 1, 4 и 3, 5 — соответствуют моментам 1,0 и 3,0 с от начала регистрации тока; * — точки нулевого потенциала зонда относительно невозмущенной плазмы; M — расчетная полоса энергии электронов в равновесных условиях

наибольшего значения дифференциала. В соответствии с [9] $U_p = -U^*$ в точке первого перегиба ВАХ при $U^* > 0$.

Как видно из рис. 4, полученные распределения электронов по энергиям имеют многомодальный характер и не соответствуют максвелловскому типу, отражающему условия равновесной эмиссии [9]: $f(E_e)/f_{\max}(E_e) = k(2E_e/kT_e)^{1/2} \exp(-E_e/kT_e)$, где $f_{\max}(E_e)$ — максимальное значение $f(E_e)$, $T_e = T_b < 2000$ К — электронная температура, T_b — максимальная температура горения. Отличительной особенностью наблюдаемого эмиссионного потока является наличие заметной доли электронов с энергией до 75 эВ (Ni–Al), 150 эВ (Mo–B), что свидетельствует о явно нетепловом механизме их возбуждения. Последнее, вероятно, является следствием неравновесных процессов физико-химического преобразования вещества в волне горения. Заметим, что похожее воз-

буждение электронов до 100 эВ происходит при разрушении твердых тел, при фазовых переходах, хемосорбции и составляет существо явления экзоэлектронной эмиссии [10–12].

В динамическом режиме построения ВАХ высокоэнергетическая мода $f(E_e)$ проявляется лишь в течение 1 с от момента регистрации эмиссионного тока, возникающего при приближении реакционной волны к зонду. В случае расположения зонда у торца образца этот момент совпадает с завершением горения, после чего в течение 3 с эмиссионный ток уменьшается, а энергетический спектр электронов сужается в область низких значений E_e (см. рис. 4). Это согласуется с предположением о химической природе возбуждения «горячих» электронов в процессе реакции.

В положительной части ВАХ при $U^* + U_p > 0$, $p_0 \geq 100$ Па возможны эффекты дополнительной объемной ионизации и резонансно-

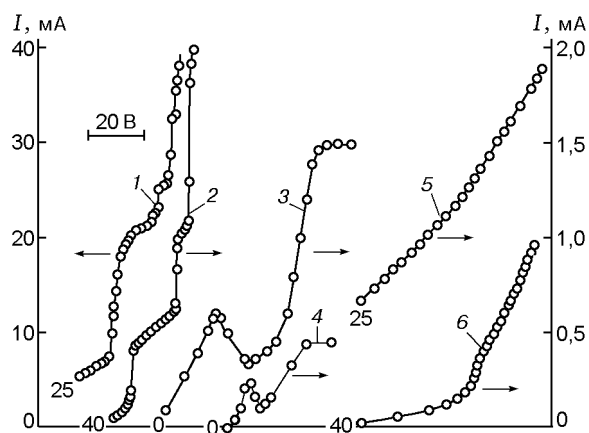


Рис. 5. Положительные части вольт-амперной характеристики эмиссионного тока:

1, 5 — $\text{TiO}_2 + 27,7\% \text{ FeO} + 24,4\% \text{ Al}$; 2, 6 — $\text{Zr} + 30,8\% \text{ Al}$; 3 — $\text{Co} + 31,4\% \text{ Al}$; 4 — $\text{Ni} + 31,5\% \text{ Al}$; 1, 2, 5, 6 — динамический режим построения, $p_0 = 100 \text{ Па}$; 1, 2 и 5, 6 соответствуют моментам 1,0 и 3,0 с от начала регистрации тока; цифры в начале кривых обозначают начало отсчета величины U^*

го возбуждения молекулярных частиц плазменного слоя потоком электронов, которые ускоряются электрическим полем. Первый эффект способствует повышению величины электрического тока за счет размножения носителей заряда, второй эффект приводит к ее снижению в результате потери энергии и скорости электронного потока в процессе резонансного возбуждения газа. Последним объясняется наличие участков отрицательного дифференциального сопротивления ВАХ ($dU^*/dI < 0$) в системах Ni–Al, Co–Al при $p_0 = 10^5 \text{ Па}$ (см. рис. 5, кривые 3, 4). В течение 1 с от момента регистрации тока положительные части ВАХ при $p_0 = 100 \text{ Па}$ характеризуются многочисленными изломами (см. рис. 5, кривые 1, 2), образовавшимися в результате совместного проявления эффектов взаимодействия потока электронов с газом. В течение 3 с после окончания горения изломы практически исчезают, что можно связать с прекращением химической подпитки энергии электронов.

Спецификой сигнала эмиссионного тока при действии постоянного положительного напряжения является наличие в его составе высокочастотных периодических компонент в диапазоне выше 1 МГц, которые фиксируются осциллографическим и радиоспектрометрическим методами (рис. 6) в момент горения при $U = 300 \div 400 \text{ В}$. Отметим, что после сгорания образца ток газового разряда между продукта-

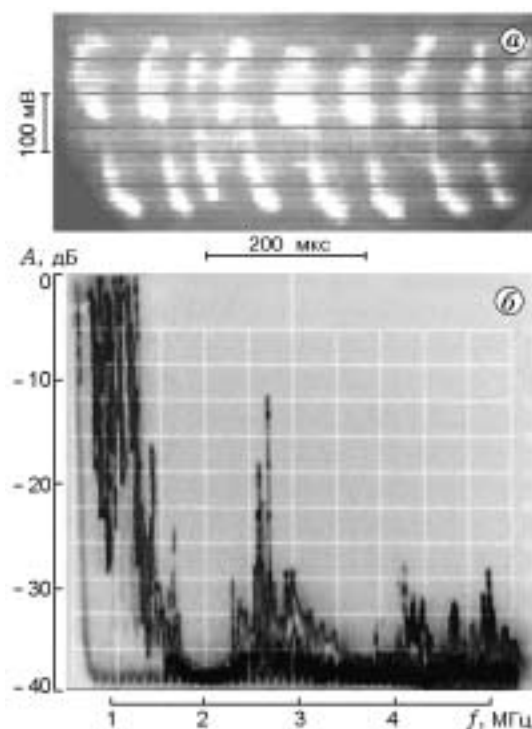


Рис. 6. Осциллограмма (а) и спектрограмма (б) высокочастотного периодического компонента сигнала эмиссионного тока:

Ni + 31,5 % Al, $p_0 = 100 \text{ Па}$

ми реакции и зондом содержит только хаотичные переменные составляющие. Можно предположить, что эффект упорядоченной автомодуляции тока в газе вызван периодическими колебаниями количества и энергии заряженных частиц, эмитируемых реакционной волной. Первичные колебания эмиссионного тока усиливаются внешним напряжением подобно принципу счетчика Гейгера.

Кинетические эффекты внешнего электрического поля

Возможности стимуляции СВЧ электрическим полем ранее анализировались в ряде работ (см., например, [7]), где изменения скорости и полноты протекания реакции наблюдались, как правило, на фоне мощной джоулевой диссипации энергии поля (10^3 Вт/см^3 и выше) и объяснялись ускорением процессов за счет температуры. Для выявления факторов прямого действия поля в настоящей работе проведены эксперименты в условиях минимальной энергетической подпитки реакционной смеси на примере системы Ni–Al.

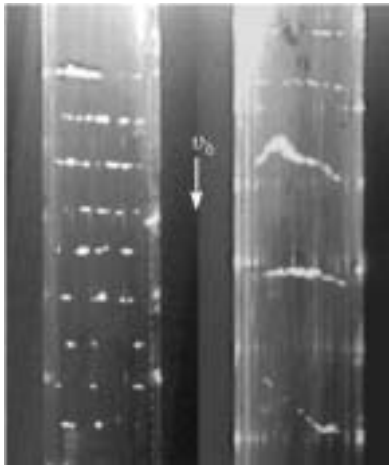


Рис. 7. Кинограммы волны горения образца Ni + 31,5 % Al:

$p_0 = 10^5$ Па; интервал съемки 0,4 с; слева — обычные условия, справа — продольное электрическое поле частотой 16 кГц

Изменение линейной скорости горения наблюдали в продольном поле относительно направления движения волны, которое создавали приложением постоянного и переменного напряжения к образцу (электроды 6, 7 на рис. 1). Действующее значение электрического тока в цепи стабилизировалось на уровне 8 мА за счет высокого балластного сопротивления R и предварительного пробоя образца повышенным напряжением. В силу высокой электропроводности продуктов реакции это позволяло поддерживать постоянными внутри смеси средние значения напряженности поля $E = \Delta\varphi/\Delta l = I\rho/S \approx 100$ В/см и удельной джоулевой мощности $W = I\Delta\varphi/\Delta l S = \rho(I/S)^2 \approx 2$ Вт/см³, где $\Delta\varphi$ — напряжение между электродами, S , Δl , ρ — площадь сечения, длина и удельное сопротивление несгоревшей части образца. Как показали эксперименты, включение постоянного поля увеличивает скорость горения на 5 ÷ 10 %. В поле частотой 1 кГц фиксируется резкое ускорение горения при подходе реакционной волны ко второму электроду. Повышение частоты до 16 кГц ведет к 2–3-кратному увеличению скорости процесса в течение всего его периода и сопровождается искривлением поверхности волны горения (рис. 7). Последний эффект напрямую не связан с электрическим подогревом смеси во время горения, так как предварительная электрообработка образца до инициирования реакции дает прирост скорости лишь на 5 ÷ 10 %. Воздействие поля частотой

16 кГц заметно снижает концентрацию неравновесных фаз в конечном продукте реакции: Ni₂Al₃ (исходный массовый состав Ni + 31,5 % Al), NiAl, Ni₂Al₃ (исходный массовый состав Ni + 50 % Al).

Для исследования параметров инициирования горения слой порошковой смеси Ni + 31,5 % Al помещался на металлическую подложку, которая находилась под плоским электродом на расстоянии 5 ÷ 6 мм. При $p_0 = 1,8 \div 100$ Па после подачи постоянного напряжения 400 ÷ 600 В между слоем порошка и электродом формировался тлеющий разряд. В процессе разряда за счет диссипации электрической энергии мощностью $\approx 30 \div 50$ Вт температура смеси повышается от комнатной до 670 К. В случае положительного электрического потенциала подложки и смеси последняя самовоспламеняется при 420 К, а для обратного потенциала реакция не происходит во всем интервале роста температуры. «Холодное» зажигание смеси фиксируется также при использовании «химического» катода — волны горения другого образца, поддерживающего тлеющий разряд дополнительным эмиссионным потоком электронов. Эффект реализуется при $U = 300 \div 400$ В и расстоянии между образцами 5 ÷ 20 мм. При инициировании горения излучением плоского электрода, разогретого электрическим током, смесь воспламеняется при 950 К.

Полученные данные свидетельствуют об изменении кинетических параметров реакции в условиях контакта смеси порошка с плазмой тлеющего разряда. При положительном потенциале смеси периферийная часть образца подвергается бомбардировке потоком свободных электронов разрядной плазмы, ускоряемым внешним полем. Этот поток, по-видимому, стимулирует реакцию между частицами, например, за счет ускорения топочимических процессов, десорбции примесей и др. Подобный кинетический эффект следует ожидать и от плазмы, генерируемой в поровом пространстве смеси при горении. В рамках данной гипотезы нетепловое влияние переменного электрического поля на скорость горения объясняется энергетической подпиткой свободных электронов «химической» плазмы в процессе сложного, вероятно резонансного, взаимодействия поля и эмиссионных явлений волны СВЧ.

ВЫВОДЫ

1. На основе зондовых измерений установлено, что горение интерметаллидных и гибридных порошковых систем Ni–Al, Co–Al, Mo–W и других сопровождается электронно-ионной эмиссией из узкой зоны образца, примыкающей к реакционной волне.

2. Специфика эмиссионного эффекта заключается в наличии электронов с энергией до 150 эВ и периодической автомодуляции электрического тока в областях низких ($\approx 0,5$ Гц) и высоких (более 1 МГц) частот.

3. На примере системы Ni–Al обнаружены нетепловые механизмы активации гетерогенного взаимодействия, которые проявляются в виде снижения температуры зажигания с 950 до 420 К под действием потока электронов на поверхность образца и 2–3-кратного увеличения линейной скорости горения в продольном электрическом поле частотой 16 кГц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
2. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическом поле. М.: Metallurgia, 1968.
3. Камынина О. К., Кидин Н. И., Кудряшов В. А., Умаров Л. М. Formation of low temperature plasma during on SHS process // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 2001. V. 10, N 1. P. 55–62.
4. 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.
5. 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.
6. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Неравновесные электрофизические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. 2001. Т. 381, № 1. С. 66–68.
7. Munir Z. A. Electrically stimulated SHS // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synth. 1997. V. 6, N 2. P. 165–185.
8. Кухлинг Х. Справочник по физике. М.: Мир, 1985.
9. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
10. Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966.
11. Крылова В. И. О единстве механизма механохимических и механоэмиссионных явлений // Докл. VIII Всесоюз. симпоз. по механоэмиссии и механохимии твердых тел. Таллин, 1986. С. 202–208.
12. Болдырев В. В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983.

Поступила в редакцию 13/III 2003 г.