

ИЗМЕРЕНИЕ ЭДС ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

В. Ф. Проскудин

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

Предложен и экспериментально опробован способ непрерывного измерения ЭДС горения электропроводных конденсированных систем в течение всего времени горения образца с использованием электродов, выполненных из твердых продуктов горения (шлака) изучаемой конденсированной системы.

Ключевые слова: конденсированные системы, твердопламенное горение, ЭДС горения, ее составляющие, непрерывное измерение, осциллографирование.

Простой и доступный способ регистрации ЭДС горения конденсированных систем заключается в измерении разности потенциалов между двумя редокс-электродами, помещенными в изучаемую конденсированную систему, как это было сделано, например, для порошкообразных конденсированных систем в работах [1, 2]. Но такой способ имеет существенный недостаток: при горении конденсированной системы в измерительной цепи могут возникать заметные паразитные термоЭДС, обусловленные наличием горячих точек контакта разнородных материалов (в частности, материала редокс-электрода и материала горячих продуктов горения изучаемой конденсированной системы), образующих в этом случае паразитные полустественные термопары [3].

Для того чтобы избежать возникновения в измерительной цепи паразитных полустественных термопар, можно в качестве материала электродов использовать твердые продукты горения (шлак) изучаемой конденсированной системы (этот способ подробно изложен в [4]). При этом схема усовершенствованной (по сравнению с использованной в работах [1, 2]) измерительной ячейки для порошкообразных непрессованных электропроводных конденсированных систем могла бы выглядеть, например, так, как показано на рис. 1. Она отличается тем, что изучаемая конденсированная система в виде шихты в насыпном виде помещается только в среднюю часть кварцевой лодочки, а по краям лодочки размещают в насыпном (или в спекшемся) виде твердые продукты горения (шлак) этой же системы. Внутри твердых продуктов горения (шлака) изучаемой системы расположены металлические опорный и измерительный электроды, так что фактически

рабочими частями этих электродов является шлак изучаемой системы.

Спираль для зажигания шихты погружена в нее так, чтобы расстояние l_1 до границы шихты со шлаком, в котором находится опорный электрод, было существенно меньше расстояния l_2 до границы шихты со шлаком, в котором находится измерительный электрод. Для предотвращения горения шихты по открытой поверхности сверху желательно разместить слой кварцевого песка. Это дополнительно обеспечивает и некоторое выравнивание условий теплоотвода в боковых направлениях от горячей конденсированной системы.

Регистрацию ЭДС горения прессованных электропроводных конденсированных систем можно осуществить по аналогичной схеме, отличающейся от предыдущей лишь тем, что и образец, спрессованный из шихты, и продукты

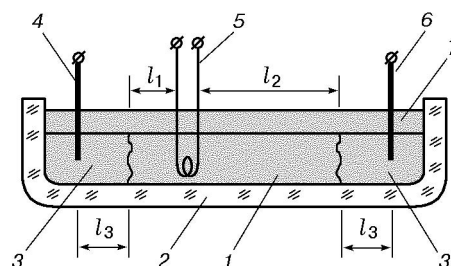


Рис. 1. Схема измерения ЭДС горения электропроводной порошкообразной конденсированной системы в насыпном состоянии:

1 — шихта; 2 — кварцевая лодочка; 3 — шлак; 4 — опорный электрод; 5 — поджигающая спираль; 6 — измерительный электрод; 7 — слой кварцевого песка; l_1 , l_2 — расстояния от поджигающей спирали до границ «шихта — шлак»; l_3 — расстояние от электрода до границы «шихта — шлак»

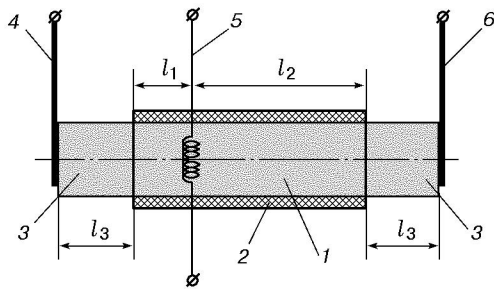


Рис. 2. Схема измерения ЭДС горения электропроводной порошкообразной конденсированной системы в прессованном состоянии:

1 — образец из шихты; 2 — электроизоляционная оболочка; 3 — шлак; 4 — опорный электрод; 5 — поджигающая спираль; 6 — измерительный электрод; l_1, l_2, l_3 — те же, что на рис. 1

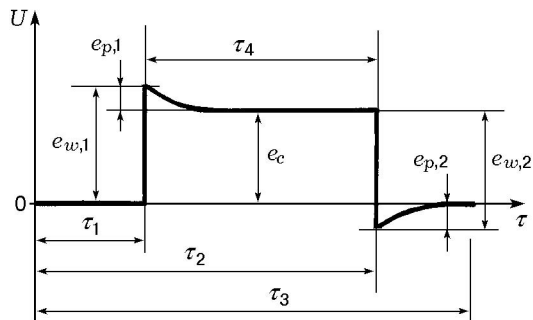


Рис. 3. Ожидаемый вид осциллограммы напряжения U при горении конденсированной системы в измерительных ячейках, показанных на рис. 1 и рис. 2:

принято, что полярность ЭДС e_w и e_p взаимно противоположная

горения (шлак) образуют достаточно прочные детали, позволяющие механически зажимать их между опорным и измерительным электродами (рис. 2).

Для предотвращения горения образца по поверхности желательнее предусмотреть электроизоляционное покрытие этой поверхности, выполненное, например, из фильтровальной бумаги. Поджигающую спираль, размещаемую внутри образца, необходимо устанавливать со смещением в сторону, где расположен опорный электрод (должно выполняться условие $l_1 \ll l_2$).

Предполагаемый вид осциллограммы электрического напряжения U между клеммами опорного и измерительного электродов показан на рис. 3. После воспламенения шихты спиралью в ней возникают две волны горения (одна распространяется влево, другая — вправо), которые создают два источника

ЭДС горения e_c (каждый источник, в свою очередь, состоит из двух компонентов, один из которых локализуется в зоне волны горения (генерирует ЭДС e_w), другой — в зоне догорания шихты и остывания шлака (генерирует ЭДС e_p); полярности ЭДС e_w и e_p (для разных конденсированных систем) можно предполагать как одинаковыми, так и взаимно противоположными). Два созданных источника ЭДС горения примерно равны по амплитуде и направлены навстречу друг другу. Поэтому в течение времени τ_1 , пока волна горения, распространяющаяся влево, не достигнет границы расположенного слева шлака и не прекратит своего существования, напряжение должно быть близко к нулю. Волна горения, распространяющаяся влево, после достижения границы продуктов горения прекращает свое существование, вместе с ней исчезает и генерируемая в ней составляющая ЭДС горения $e_{w,1}$.

Исчезновение ЭДС $e_{w,1}$ в момент времени τ_1 вызывает на осциллограмме скачок напряжения как раз на величину $e_{w,1}$, так как в зоне контакта холодного шлака, находящегося вблизи опорного электрода, и горячего шлака, образовавшегося в момент измерения ЭДС, не может возникнуть заметная паразитная термоЭДС, поскольку эти продукты горения изучаемой конденсированной системы по составу должны быть идентичными.

После момента времени τ_1 в горячей системе продолжает движение только волна горения, распространяющаяся вправо, и в течение последующих моментов времени, вплоть до достижения этой волной границы шлака, расположенного справа (т. е. до момента времени τ_2), на осциллограмме непрерывно фиксируется переменная величина ЭДС горения изучаемой системы e_c , генерируемая в этой волне и в образующейся за ней зоне догорания шихты и остывания шлаков. Изменение величины e_c во времени в процессе горения системы может быть вызвано как всё увеличивающимся размером зоны догорания шихты и остывания шлаков (и связанным с этим изменением величины e_p), так и различными (в том числе и локальными [5]) флуктуациями физико-химических и теплофизических параметров горячей системы, приводящих к изменению величины e_w .

В момент времени τ_2 , когда волна горения, распространяющаяся вправо, прекращает свое существование и вместе с ней исчеза-

ет ЭДС $e_{w,2}$, генерируемая в этой волне, на осциллограмме наблюдается скачок напряжения на величину исчезнувшей ЭДС $e_{w,2}$. Причем и в этот момент времени не может возникнуть паразитная термоЭДС, так как продукты, образовавшиеся после сгорания шихты, по своему составу должны быть идентичны шлаку, расположенному перед измерительным электродом. При этом предполагается, что расстояние l_3 от опорного электрода до границы шлака с шихтой достаточно велико и за время τ_2 зона контакта опорного электрода со шлаком не успевает заметно нагреться.

В общем случае сразу же после окончания горения шихты напряжение не должно быть равным нулю, так как за фронтом горения в продуктах еще некоторое время протекают различные электрохимические процессы [6, 7], обуславливающие в этих продуктах ЭДС e_p и после прекращения горения. Эта информация о величине e_p после сгорания шихты весьма полезна для понимания протекающих за фронтом горения процессов. Поэтому желательно, чтобы время регистрации ЭДС горения τ_3 было несколько больше времени τ_2 . Это можно обеспечить выбором достаточно больших расстояний l_3 от электрода (опорного или измерительного) до ближайшей границы шлака с шихтой с тем, чтобы в течение всего времени τ_3 оба металлических электрода (особенно в зоне контакта со шлаком) продолжали находиться при температуре окружающей среды (при комнатной температуре).

Таким образом, предлагаемые схемы измерения (см. рис. 1 и 2), позволяя непрерывно в течение времени τ_3 (см. рис. 3) регистрировать разность потенциалов U без негативного влияния каких-либо паразитных термоЭДС, могут обеспечить достаточно точную регистрацию в течение времени τ_4 величины ЭДС горения e_c и проведение оценки ее составляющих e_w и e_p на начальном и конечном участках интервала времени τ_4 для любых электропроводных конденсированных систем, дающих твердые продукты горения.

Экспериментальное опробование этого способа регистрации ЭДС горения проводилось на установке, показанной на рис. 4*.

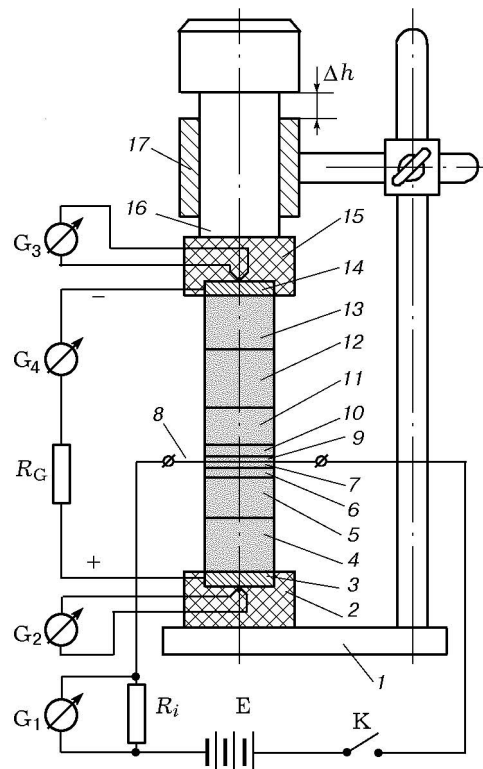


Рис. 4. Схема лабораторной установки:

1 — лабораторный штатив; 2 — корпус; 3, 14 — стальные пластинки; 4, 13 — детали из шлака изучаемой конденсированной системы; 5 — шихта; 6 — термитный состав; 7, 9 — воспламенительные составы; 8 — нихромовая проволока; 10 — термитный состав; 11 — шихта; 12 — образец из шихты изучаемой конденсированной системы; 15 — корпус; 16 — шток; 17 — втулка; G_1 , G_2 , G_3 , G_4 — гальванометры светолучевого осциллографа; R_G — гасящее сопротивление; R_i — шунтирующее сопротивление; E — источник тока; K — тумблер; Δh — величина свободного хода штока; полярность напряжения U отвечает положительному направлению отклонения луча гальванометра G_4 (см. осциллограммы на рис. 5–7)

На основании лабораторного штатива устанавливали нижний контактный блок, представляющий собой текстолитовый корпус с закрепленной в нем стальной (12X18H10T) пластинкой 3 толщиной 0,25 мм. В центре этой пластинки была приварена хромель-алюмелевая термопара, соединенная с гальванометром G_2 светолучевого осциллографа. На стальную пластинку помещали деталь 4 из шлака изучаемой конденсированной системы. На эту деталь сверху устанавливали трехслой-

*Эта установка воспроизводит схему измерения ЭДС горения конденсированных систем в прессованном состоянии (см. рис. 2). Опробование схемы измерения ЭДС горения конденсированных систем в насыпном состоянии в настоящей работе не проводилось.

ную таблетку, спрессованную из шихты изучаемой конденсированной системы, термитной смеси состава $3\text{Zr}+2\text{WO}_3$ [8] и воспламенительного пиротехнического состава на основе смеси порошков циркония и свинцового сурика (Pb_3O_4) [9]. На торце этой таблетки размещали нихромовую (Х20Н80) проволочку диаметром 70 мкм и длиной ≈ 15 мм (электрическое сопротивление проволочки $3,2 \div 3,5$ Ом) и устанавливали следующую трехслойную таблетку, спрессованную из таких же составных частей, как и нижняя таблетка. На нее помещали однослойную таблетку — образец из шихты изучаемой конденсированной системы и деталь 13 из шлака изучаемой конденсированной системы. На верхний торец этой детали помещали верхний контактный блок, состоящий из стальной (12Х18Н10Т) пластинки 14 толщиной 0,25 мм, закрепленной в текстолитовом корпусе. В центре стальной пластинки приварена хромель-алюмелевая термopара, соединенная с гальванометром G_3 светолучевого осциллографа. Детали, расположенные между нижним и верхним контактными блоками, прижимались друг к другу весом штока (массой 1 кг), который фиксировался в вертикальном положении втулкой, закрепленной на стойке штатива. Для того чтобы в процессе горения столбик из горящих таблеток в результате изгибающих деформаций из-за потери устойчивости не разрушался полностью, свободный ход Δh штока ограничивали величиной $5 \div 7$ мм.

В этой лабораторной установке стальная пластинка 3 совместно с деталью 4 выполняет роль опорного электрода, а стальная пластинка 14 с деталью 13 — роль измерительного электрода. Опорный и измерительный электроды соединены с гальванометром G_4 светолучевого осциллографа. В измерительную цепь включено дополнительно гасящее сопротивление $R_G \approx 500$ Ом. Для подачи напряжения на нихромовую проволочку использовали источник тока напряжением 30 В, которое подавалось включением тумблера. Начало подачи напряжения на нихромовую проволочку регистрировалось с помощью гальванометра G_1 светолучевого осциллографа, присоединенного к резистору R_i , номинальная величина которого $\approx 0,2$ Ом. Все гальванометры входили в состав светолучевого осциллографа Н-117 и имели частоту собственных колебаний 300 Гц, за исключением гальванометра G_1 , частота собственных колебаний которого 3,5 кГц.

Таблетки изготавливали следующим образом. В матрицу прессформы с внутренним диаметром 8 мм помещали трубочку, склеенную из одного слоя бумажного обеззолённого фильтра «белая лента» с наружным диаметром 8 мм и высотой 12 мм. В эту бумажную трубочку засыпали сначала 50 мг воспламенительного пиротехнического состава на основе смеси порошков циркония и свинцового сурика, затем 100 мг смеси состава $3\text{Zr}+2\text{WO}_3$ и, наконец, навеску шихты изучаемой конденсированной системы с тем, чтобы после прессования получить трехслойную таблетку высотой 7 мм, в которой шихта изучаемой конденсированной системы имела бы заданную относительную плотность. Таким образом получали таблетки, помещаемые снизу и сверху от нихромовой проволочки в лабораторной установке (см. рис. 4).

Аналогично прессовали образец из шихты изучаемой конденсированной системы, засыпая в бумажную трубочку, находящуюся в матрице прессформы, определенную навеску только одной шихты с тем, чтобы получить однослойную таблетку высотой 7 мм и диаметром 8 мм с заданной относительной плотностью.

Установка работает следующим образом. При замыкании тумблера на нихромовую проволочку подается напряжение от источника тока и проволочка перегорает, обеспечивая отсутствие электрической связи горячей системы с источником тока и зажигая при этом оба воспламенительных состава. В этот момент гальванометр G_1 регистрирует начало горения воспламенительного состава. Образующийся от его сгорания форс пламени воспламеняет термитную смесь $3\text{Zr}+2\text{WO}_3$ по всей торцевой поверхности, создавая тем самым условия возникновения плоской волны горения в образце из шихты изучаемой конденсированной системы. В течение всего времени горения изучаемой конденсированной системы генерируемые в ней ЭДС регистрируются гальванометром G_4 с точностью ± 1 мВ. При этом гальванометры G_2 и G_3 регистрируют с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$ температуру в зоне контакта стальных пластинок с деталями из шлака.

В работе изучали следующие конденсированные системы: $\text{Ti}+\text{C}+20\% \text{TiC}$, $\text{Al}+\text{Ni}$ и $3\text{Zr}+2\text{WO}_3$. Соотношение компонентов в этих смесях соответствовало значению стехиометрических коэффициентов. Шихту для первой системы готовили перемешиванием в шаровой мельнице, а для двух других — в смесителе ти-

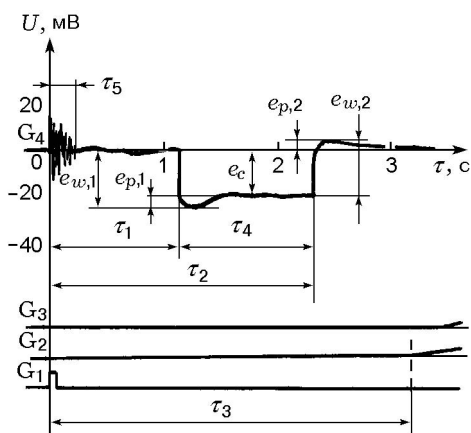


Рис. 5. Осциллограмма разности потенциалов U , полученная при горении системы $Ti+C+20\% TiC$

па «пьяная бочка». Прессование шихты проводили до относительной плотности 0,67 для системы $Ti+C+20\% TiC$, 0,65 для системы $Al+Ni$ и 0,70 для системы $3Zr+2WO_3$. Для изготовления шихты системы $3Zr+2WO_3$ применяли вольфрамовый ангидрид по ТУ48-19-35-79 (сорт А), полученный из паравольфрамата аммония, что обеспечивало приемлемое сопротивление получаемых образцов (≈ 20 Ом). Если же использовать вольфрамовый ангидрид по ТУ48-19-34-80, получаемый из вольфрамовой кислоты, то прессованные образцы из шихты системы $3Zr+2WO_3$ будут обладать слишком большим электрическим сопротивлением (десятки килоом), что неприемлемо для испытаний в рамках рассматриваемого здесь метода.

Эксперименты проводили на воздухе.

Для получения деталей из шлака в первых экспериментах на лабораторной установке (см. рис. 4) использовали детали 4 и 13, изготовленные из стали марки 12X18H10T. В результате помимо деталей из шлаков получали еще и предварительную информацию о характерном виде осциллограмм изменения напряжения в ходе горения конкретной системы. Окончательные опыты проводили с деталями 4 и 13 из шлака соответствующей изучаемой конденсированной системы. Типичные осциллограммы приведены на рис. 5–7.

Первой изучали систему $Ti+C+20\% TiC$. Сразу же после перегорания проволоочки и воспламенения пиротехнического состава на основе порошков циркония и сурика между электродами лабораторной установки возникает пуль-

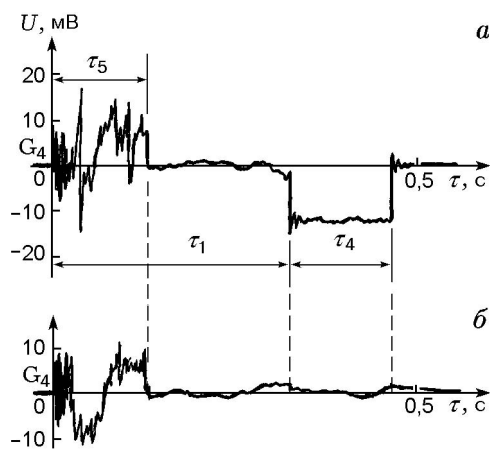


Рис. 6. Осциллограммы разности потенциалов U , полученные при горении системы $Al+Ni$ при использовании стальных электродов (а) и электродов из шлака изучаемой системы (б)

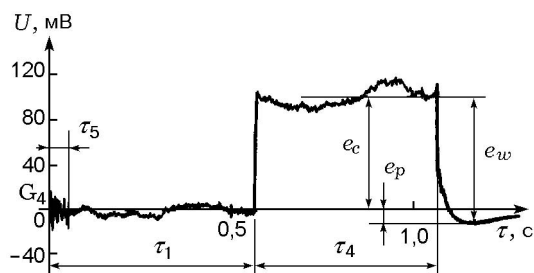


Рис. 7. Осциллограмма разности потенциалов U , полученная при горении системы $3Zr+2WO_3$ при использовании электродов из шлака изучаемой системы

сирующая разность потенциалов, наблюдаемая в течение времени τ_5 (рис. 5). Она возникает как результирующая ЭДС горения в переходный период зажигания шихты воспламенительным и термитным составами. Затем наступает период горения шихты одновременно в двух противоположных направлениях. Результирующая ЭДС горения, включающая и ЭДС, возникающую в зоне расположения шлаков воспламенительного и термитного составов, в этот период (до окончания интервала времени τ_1) близка к нулю.

Дальнейшие изменения разности потенциалов U в процессе горения системы $Ti+C+20\% TiC$ уже только в одном направлении достаточно хорошо согласуются с представлениями, изложенными выше (см. рис. 3). Как по-

казывают гальванометры G_2 и G_3 , в течение времени τ_3 заметного нагревания зоны контакта металлической пластинки с электродом из шлака не происходит. В установившемся режиме (на горизонтальном участке осциллограммы в интервале времени τ_4) значение ЭДС горения для данной системы составляет $e_c \approx 20$ мВ. В волне горения значение ЭДС $e_w \approx 24 \div 25$ мВ; в зоне догорания шихты и остывания шлака значение ЭДС $e_p \approx 4 \div 5$ мВ. Полярность параметра e_w соответствует положительному заряду шихты перед фронтом горения и отрицательному заряду шлака за фронтом горения. Полярность параметра e_p обратная.

При изучении системы Al+Ni выяснилось, что ЭДС e_w в волне горения этой системы близка к нулю (рис. 6, б). Поэтому на рис. 6, а приведена осциллограмма разности потенциалов U , записанная при использовании в лабораторной установке деталей 4 и 13 (рис. 4) из стали марки 12X18H10T, а не из шлака, с тем, чтобы обозначить характерные времена τ_1 и τ_4 за счет возникновения паразитных термоЭДС. Следует отметить, что и в интервале времени τ_4 , когда в системе движется только одна волна горения, и в предыдущий период, когда одновременно в противоположных направлениях двигались две волны горения, на осциллограмме видны примерно одинаковые нерегулярные флуктуации параметра U с амплитудой около ± 3 мВ (см. рис. 6, б). Это говорит о том, что в системе Al+Ni за фронтом горения возникает ЭДС e_p переменной полярности. Возможно, это результирующая нескольких (например, двух) более значительных ЭДС, имеющих примерно равную амплитуду, но взаимно противоположную полярность.

Для системы $3Zr+2WO_3$ получена типичная осциллограмма (рис. 7). Но в этой системе весьма заметны флуктуации и дрейф параметра U , что можно объяснить недостаточным качеством перемешивания компонентов смеси в смесителе типа «пьяная бочка» по сравнению с перемешиванием в шаровой мельнице, в которой готовили смесь Ti+C+20 % TiC (в этой смеси флуктуаций и дрейфа параметра U практически не наблюдалось, см. рис. 5). Наличие больших флуктуаций и дрейфа параметра U при горении системы $3Zr+2WO_3$ не позволяет выделить на начальном участке интервала времени τ_4 значения $e_{w,1}$ и $e_{p,1}$. Тем не менее осредненные значения этих составляющих ЭДС горения можно оценить на

конечном участке интервала времени τ_4 (см. рис. 7). Можно также оценить и осредненное значение e_c . Для системы $3Zr+2WO_3$ в данном исследовании $e_c \approx 100$ мВ, $e_w \approx 110$ мВ, $e_p \approx 10$ мВ. Причем электрический заряд шихты перед фронтом горения был отрицательным, а заряд шлака за фронтом горения — положительным; полярность параметров e_w и e_p противоположная.

Следует отметить, что в работе [4] при использовании другой партии шихты системы $3Zr+2WO_3$ было получено значение $e_w = 70 \div 80$ мВ. Такое различие значений e_w для двух разных партий шихты системы $3Zr+2WO_3$ можно объяснить в первом приближении различной скоростью горения. При скорости горения образца из смеси $3Zr+2WO_3$, равной $\approx 11,7$ мм/с, наблюдалось значение $e_w = 70 \div 80$ мВ, а при скорости горения, равной 14 мм/с, — $e_w \approx 110$ мВ.

Вероятно, что чем выше скорость горения образца (а следовательно, и температура горения в образце смеси $3Zr+2WO_3$), тем большая ЭДС генерируется в волне горения. И если это предположение в будущем подтвердится, то картину дрейфа параметра U на осциллограммах можно будет рассматривать как отражение качественной картины изменения температуры горения в процессе прохождения волны горения по образцу. Таким образом, возможно, что рассматриваемый способ регистрации ЭДС горения будет использоваться в методике контроля однородности или качества перемешивания шихты при ее приготовлении.

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

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. 351, № 6. С. 780–782.
2. 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.
3. Леваков Е. В., Пелесков С. А., Сорokin В. П. Термоэлектрический метод регистрации автоколебательного режима горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 3. С. 18–22.

4. **Проскудин В. Ф.** Оценка величины ЭДС в волне горения конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 2. С. 56–61.
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. **Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В.** О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. 2000. Т. 19, № 11. С. 98–104.
7. **Морозов Ю. Г.** Электрические и магнитные явления в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Черноголовка, 2001.
8. **А.с. № 377315.** Термитная смесь / Сорокин В. П., Воронов П. А., Леваков Е. В. Бюл. изобретений и товарных знаков. 1973. № 18.
9. **Лашков В. Н., Лобанов В. Н.** Взрывчатые составы первичного заряда детонаторов и воспламенителей // Современные методы проектирования и отработки ракетно-артиллерийского вооружения: Сб. докл. науч. конф. Волжского регионального центра Российской академии ракетно-артиллерийских наук. Саров: ВНИИЭФ, 2000. С. 391–394.

Поступила в редакцию 8/X 2001 г.
