

## ПРОЦЕСС ИОНООБРАЗОВАНИЯ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

О. К. Камынина, Н. И. Кидин\*, В. А. Кудряшов, А. С. Рогачёв,  
Л. М. Умаров

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка  
kuz@ism.ac.ru

\*Институт проблем механики РАН, 117526 Москва

Проведено экспериментальное изучение механизма реакций и кинетики процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на примере системы  $Ti_5Si_3$ . С использованием зонда Ленгмюра и метода оптической спектрометрии исследованы состав и степень ионизации газовой фазы, образующейся в процессе горения вследствие дегазации примесей. Показано, что распространение волны горения сопровождается процессами ионизации выделяющихся газов, определены концентрации ионов, электронные температуры. Сопоставлением полученных данных с результатами спектроскопических исследований установлен вид ионов.

Ключевые слова: волна горения, газовая фаза, ионизация, концентрация ионов, электронная температура.

В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) зона реакции и конденсированный продукт интенсивно излучают свет в широкой спектральной области [1, 2]. На фоне непрерывного теплового излучения конденсированных частиц и промежуточных реагентов наблюдается также линейчатое излучение газопаровой фазы. В волне горения обнаруживаются как нейтральные, так и ионизированные частицы практически всех реагентов. В настоящей работе использовались два дополняющих друг друга метода: концентрации заряженных частиц определяли зондом Ленгмюра [3, 4], а атомарный состав электрически активных частиц в газопаровой фазе — спектральным методом [5].

Зондовые характеристики измеряли при прохождении волны горения по образцам  $Ti_5Si_3$ , идентичным используемым при анализе излучательных спектров. Образцы (цилиндры диаметром 8 мм и высотой 15 мм), прессованные из порошковых смесей, помещали в измерительный канал специальной реакционной ячейки, изготовленной из керамического материала на основе нитрида бора. Относительная плотность прессования образцов 0,45. Методика измерения описана в работах [6, 7]. Экспериментальная установка, схема которой представлена на рис. 1, позволяет проводить электростатическое зондирование волны горения в

контролируемой среде (вакуум, инертный или реакционный газ). Установка представляет собой герметичную реакционную камеру из нержавеющей стали объемом 2,3 л, снабженную иллюминаторами для наблюдения за процессом и электрическими вводами для иницирования горения и регистрации электрических сигналов с зондов. Зазор между стенками канала и поверхностью образца составляет 1 мм,

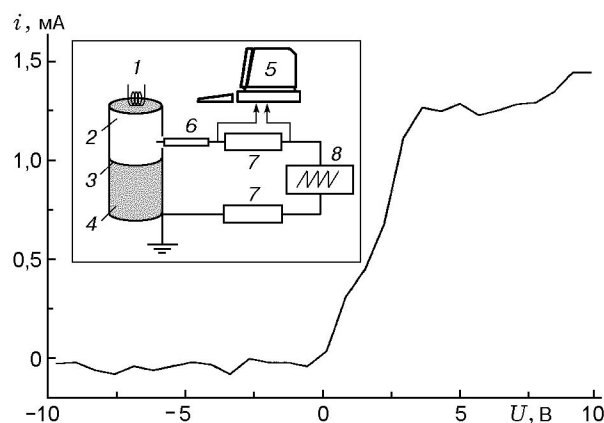


Рис. 1. Вольт-амперная характеристика и схема экспериментальной установки для зондовых измерений:

1 — поджиг, 2 — продукты горения, 3 — волна горения, 4 — исходная смесь, 5 — компьютер с Data acquisition system DT-2821, 6 — электростатический зонд, 7 — сопротивления, 8 — генератор пилообразного сигнала

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 00-15-97370 и 01-03-32077).

ось образца совпадает с осью канала. Такая конструкция позволяет избегать деформирования образца, поддерживает расстояние между образцом и зондом постоянным в течение всего опыта и дает возможность проводить измерения именно в газовой фазе в момент прохождения волны. Метод электрического зонда ранее использовался для изучения различных электрических явлений, возникающих при СВЧ [8, 9]. Зонд, представляющий собой вольфрамовую проволочку диаметром 0,2 мм, вводится в ячейку через боковую стенку (на 1 мм внутрь образца, не касаясь его). Образцы сжигали в вакууме ( $10^{-2}$  атм). Изменения во времени электрического сигнала зонда в момент прохождения фронта волны горения регистрировались интерфейсной платой DT-2821. При этом на зонд подавалось переменное пилообразное напряжение частотой  $25 \div 35$  Гц и амплитудой от  $-10$  до  $+10$  В. Скорость горения образца 30 мм/с, т. е. при частоте регистрации 30 Гц за время снятия вольт-амперной характеристики фронт успевал переместиться на расстояние порядка 1 мм. Это позволяло непрерывно регистрировать напряжение и соответствующий ему поток заряженных частиц в момент прохождения фронта волны горения. На рис. 1 представлена вольт-амперная характеристика, полученная за время, равное периоду колебаний генератора пилообразного сигнала (0,03 с).

Сняв вольт-амперную характеристику и построив график  $\ln(i/i_0)$  в зависимости от напряжения, в предположении максвелловской функции распределения электронов по энергии можно определить электронную температуру  $T_e$  [3, 10]:

$$kT_e/e = -(d(\ln(i_e/i_0))/dU)^{-1}.$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона.

Зная тепловую скорость электронов из измерения температуры  $T_e$  по крутой части вольт-амперной характеристики и значение тока в точке излома этой характеристики, можно найти плотность зарядов в плазме по формуле [3, 4, 11]

$$n_e = i_e/e(kT_e/2\pi m)^{1/2},$$

где  $m$  — масса электрона.

На рис. 2 представлены рассчитанные по приведенным выше формулам значения электронной температуры и концентраций ионов

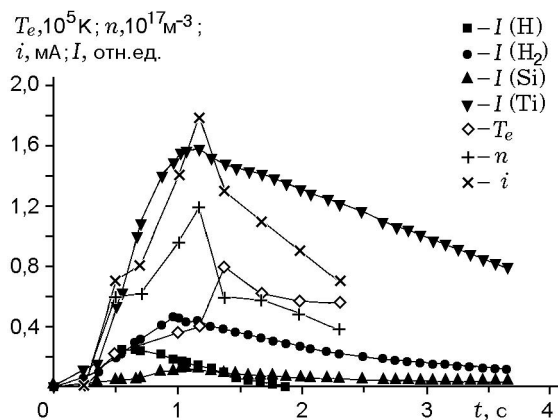


Рис. 2. Разностный спектр образца при прохождении волны горения и изменения во времени электронной температуры, концентраций ионов и зондового тока

совместно с результатами спектральных измерений. Экспериментальная установка, на которой проводились оптические измерения, соответствует описанной ранее в [1]. Результаты эксперимента показывают, что вблизи зоны реакции в волне горения образуются положительные и отрицательные носители заряда, концентрация положительных частиц приблизительно равна  $10^{19} \text{ м}^{-3}$ , электронов —  $10^{16} \text{ м}^{-3}$ . Оценки, проведенные с использованием уравнений Саха и Ричардсона — Дешмана, показывают, что экспериментальные значения на 2–3 порядка выше равновесной тепловой концентрации и на 1–2 порядка превышают ток термоэмиссии с поверхности титана при температуре горения. Для сравнения отметим, что расчет равновесного состава продуктов горения углеводородов при атмосферном давлении и адиабатической температуре ( $\approx 2000$  К) показал, что концентрация электронов порядка  $10^{14} \text{ м}^{-3}$ . Концентрация молекул, атомов и радикалов составляет  $10^{24} \text{ м}^{-3}$  [11]. Следовательно, при горении образуются и другие отрицательно заряженные частицы, что позволяет предположить химическую природу процесса, которую по сравнению с горением газовых углеводородных пламен можно было бы назвать хемоионизацией, однако это требует дальнейшего исследования. В целом результаты экспериментов показали, что при горении порошковых смесей типа титан — кремний в порах образца, т. е. в газовой фазе, образуется низкотемпературная плазма. Газы, растворенные

в частицах переходных металлов и адсорбированные на поверхности твердых реагентов, высвобождаются во фронте горения вследствие чрезвычайно быстрого нагрева, при этом они частично находятся в атомарном состоянии. Кроме этого в газовую фазу вследствие испарения переходит небольшая часть конденсированных реагентов. Сопоставление данных зондовых измерений со спектральными измерениями показывает, что основными носителями электрического заряда в газовой фазе наряду с электронами являются ионы  $Ti^+$ ,  $Si^+$ ,  $H^+$ . В связи с тем, что полученные данные указывают на большую долю ионов молекулярного и атомарного водорода, были проведены специальные эксперименты, в которых варьировалась влажность образцов. Результаты показали, что количество влаги в образце не влияет на концентрацию ионов.

Таким образом, объединение спектральных и зондовых методик позволило получить сравнительно полную картину состава и состояния газовой фазы в волне СВЧ. Данная информация имеет важное значение для понимания процесса порообразования в твердых продуктах горения, который зависит от давления газа в порах. Этот процесс определяющим образом влияет на расширение (или усадку) образцов при СВЧ, а также сказывается на свойствах синтезируемых материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Умаров Л. М., Кирьяков Н. В. Экспериментальное исследование газовой фазы, образующейся в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 4. С. 55–64.
2. Hansen G. P., Fredin L., Margrave J. L., Behres R. G. Characterization of Vapors Evolved During High-Temperature Syntheses. DARPA Report. 1986. P. 63–73.
3. Lawton J. and Weinberg Felix J. Electrical Aspects of Combustion. Oxford: Clarendon Press, 1969.
4. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1992.
5. Похил П. Ф., Мальцев В. М., Зайцев В. М. Методы исследования процессов горения и детонации. М.: Наука, 1969.
6. Kouzmina O. K. (now Kamynina), Kudryashov V. A., Filimonov I. A. To the nature of charged particles in the heterogeneous reactions of combustion // 27th Intern. Symp. on Combustion: Abst. of Work-in-Progress, Poster Presentations. Univ. of Colorado at Boulder, August 2–7, 1998. P. 278.
7. Kudryashov V. A., Mukasyan A. S., Filimonov I. A. Chemoionization waves in heterogeneous combustion processes // J. Mater. Synth. and Processing. 1996. V. 4, N 5. P. 353–358.
8. 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.
9. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. Черноголовка: Изд-во ИСМАН, 2000. С. 179–196.
10. Лебедев Ю. А., Бенилов М. С. Зондовые методы. Диагностика низкотемпературной плазмы. Новосибирск: Наука, 1994. С. 185–269.
11. Bradley D. The effects of electric fields on combustion processes // Advanced Combustion Methods / Ed. by Felix J. Weinberg. London: Academic Press, 1986. P. 331–394.

Поступила в редакцию 12/VII 2001 г.