

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОДВИЖУЩУЮ СИЛУ ГОРЕНИЯ

Ю. Г. Морозов, М. В. Кузнецов

Институт структурной макрокинетики РАН и проблем материаловедения, 142432 Черноголовка

Обнаружено влияние магнитного поля на электрический отклик системы при ее горении в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. На примере синтеза феррита лития показано, что магнитное поле в зависимости от напряженности и направления его приложения вызывает различные формы отклика. При этом наибольший эффект наблюдается в области постпроцессов. Рассмотрены возможные причины ионизации реакционной смеси, а также роль морфологических и электрохимических факторов в процессе фронтального горения смеси в магнитном поле.

Недавно [1] было обнаружено возникновение разности электрических потенциалов между фронтом волны горения и конденсированными продуктами реакции в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) неорганических материалов. Выдвинуто предположение, что разность электрических потенциалов, получившая название электродвижущей силы (ЭДС) горения [2], возникает за счет химической ионизации исходных веществ и промежуточных продуктов во фронте реакции горения и имеет электрохимическую природу. Для понимания этого явления представлялось важным исследовать характерный отклик горячей системы на различные типы внешних воздействий. В частности, установлено, что постоянное электрическое поле, приложенное вдоль распространения фронта волны горения в СВС-системе, приводит к изменениям в параметрах горения, которые однозначно связаны с величиной и знаком ЭДС горения невозмущенного процесса [2, 3]. Однако исследование поведения ЭДС горения в зависимости от величины и направления приложенного электрического поля на данном этапе встречает некоторые затруднения, поскольку требует одновременного использования сильных электрических полей и чувствительных датчиков. В этом смысле применение постоянного магнитного поля имеет определенные преимущества, так как не надо учитывать возможные эффекты экранировки и можно бесконтактным образом изменять условия распространения волны горения. Следует подчеркнуть, что магнитное поле доступной напряженности эффективно воздействует на параме-

тры горения только в конденсированных системах, содержащих ферромагнитные составляющие [4]. Поэтому в настоящей работе изучается влияние магнитного поля на электродвижущую силу горения на примере процесса СВС феррита (феррата) лития [5].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Синтез феррита проходил в режиме горения по схеме  $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Fe} + 0,5\text{Fe}_2\text{O}_3 \Rightarrow 2\text{LiFeO}_2$  в условиях и из материалов, описанных ранее в [5]. На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки для исследования электрических откликов при СВС в магнитном поле. Кварцевую лодочку (размерами 25 × 40 × 14 мм), содержащую образец исходной шихты насыпной плотности, размещали в теплоизолирующем кожухе из шамотного кирпича между полюсами постоянного магнита. Изменение индукции поля, приложенного к образцу, проводилось последовательным перемещением лодочки в направлении от центра магнита с помощью подъемного устройства. Ориентацию продольной оси лодочки относительно полюсов магнита меняли путем соответствующей перестановки и фиксации кожуха на платформе подъемного устройства. Калибровка распределения поля в зазоре магнита, выполненная с помощью датчика Холла вибрационного магнитометра M4500 EG&G PARC, показала, что максимальное значение индукции магнитного поля по оси полюсов достигает 0,27 Тл, а ее градиент не превышает 4 Тл/м. В качестве датчиков регистрации ЭДС горения использовали опорный и регистрирующий электроды, изготовленные из вольфрамовой проволо-

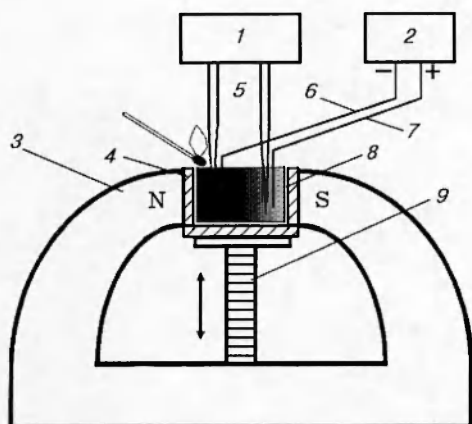


Рис. 1. Схема установки для исследования электрических откликов при СВС-процессе в магнитном поле:

1, 2 — временные регистраторы; 3 — постоянный магнит; 4 — теплоизолирующий кожух; 5 — хромель-алюмелевая термопара; 6, 7 — опорный и регистрирующий электроды; 8 — кварцевая лодочка с образцом исходной шихты; 9 — подъемное устройство

ки диаметром 0,5 мм. Датчики подключали к временному регистратору [1]. Смесь поджигали спичкой вблизи опорного электрода. ЭДС горения измеряли вдоль направления распространения фронта волны горения, причем в стандартных условиях фронт распространялся в сторону электрода, подключенного к положительной клемме временного регистратора, от северного полюса магнита к южному ( $N_- \Rightarrow S_+$ ). Вблизи каждого электрода располагались спай хромель-алюмелевой термопары, изготовленной из проволоки диаметром 0,1 мм. Изменение температуры системы вблизи регистрирующего и опорного электродов либо разность температур в этих точках (методом дифференциальной термопары) определяли, используя второй временной регистратор, оборудованный коммутирующим устройством. Такой способ позволял также контролировать значения максимальной температуры и скорости горения процесса СВС [5].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Как показали исследования, зависимость ЭДС горения  $E$  от времени  $t$  в процессе синтеза в отсутствие приложенного магнитного поля имеет достаточно сложный вид (рис. 2, кривая 1) со значительными постпроцессами, отвечающими формированию конечных продуктов этой реакции [5]. На этом же рисунке показан сигнал термопары, расположенной в ме-

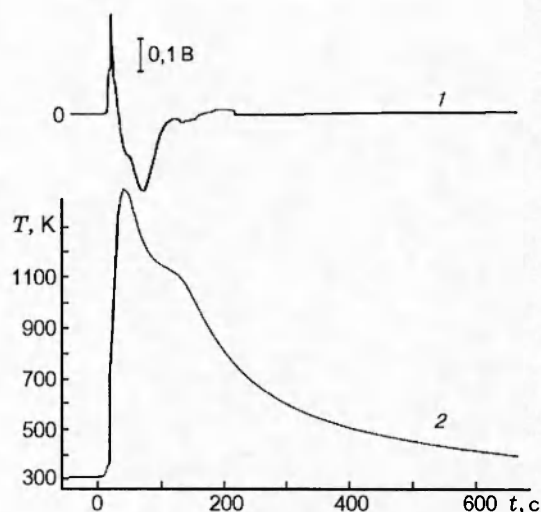


Рис. 2. ЭДС горения (кривая 1) и температура в месте расположения регистрирующего электрода (2) в невозмущенном СВС-процессе

сте нахождения регистрирующего электрода, который отражает хронологию локальной температуры процесса. Основные изменения ЭДС горения после прохождения фронта волны заканчиваются при  $T = 1150$  К в области немонотонных изменений локальной температуры. Из общих соображений следовало бы ожидать, что продольное магнитное поле будет эффективно влиять на форму отклика при более низких температурах, когда температура системы опустится ниже температуры Кюри конечного продукта (950 К) и продукт станет ферромагнитным. Действительно, как показывает рис. 3, в области догорания в присутствии магнитного поля наблюдаются существенные изменения ЭДС горения. Сравнение данных рис. 2 и 3 также показывает, что магнитное поле заметно влияет и на скорость изменения температуры в системе, в то время как максимальная температура горения изменяется слабо. Более точная картина изменения параметров горения получается при анализе откликов дифференциальной термопары для невозмущенного процесса и для горения в магнитном поле. Например, в магнитном поле с индукцией 0,27 Тл скорость горения возрастает примерно на 30 %.

На рис. 4 представлена зависимость ЭДС горения от времени для исходной системы в магнитных полях разной индукции, коллинеарных с вектором распространения фронта вол-

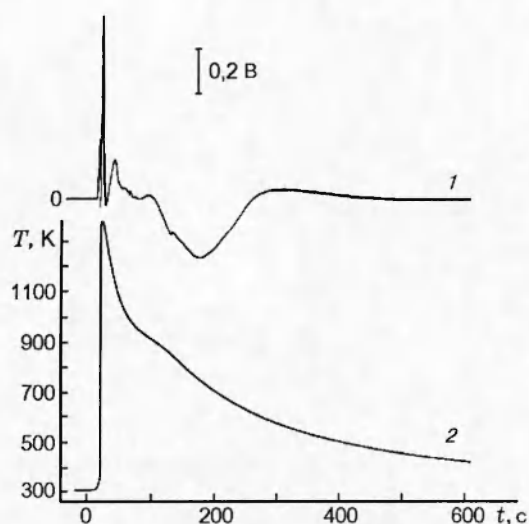


Рис. 3. ЭДС горения (1) и температура в месте расположения регистрирующего электрода (2) в ходе СВС-процесса в продольном магнитном поле с индукцией 0,23 Тл:

направление распространения фронта волны горения  $S_- \Rightarrow N_+$

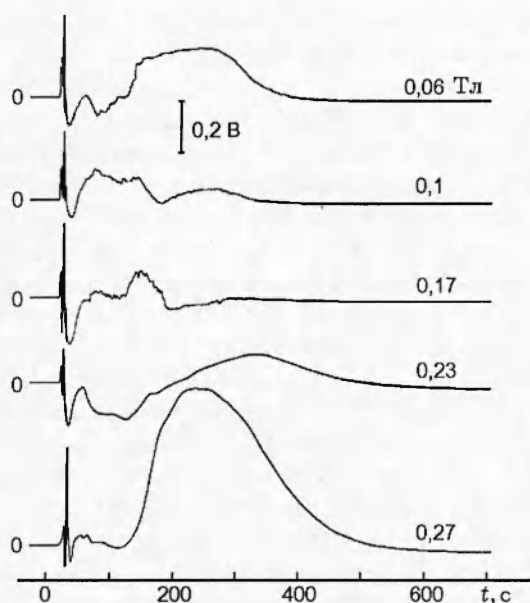


Рис. 4. Зависимость ЭДС горения от продольного магнитного поля ( $N_- \Rightarrow S_+$ ) при различных значениях индукции

ны горения. Видно, что наибольшее изменение сигнала наблюдается в сильных магнитных полях, причем величина сигнала в области пост-процессов может даже превосходить его значения во фронтальной области. Кроме того, имеет место анизотропия отклика при противопо-

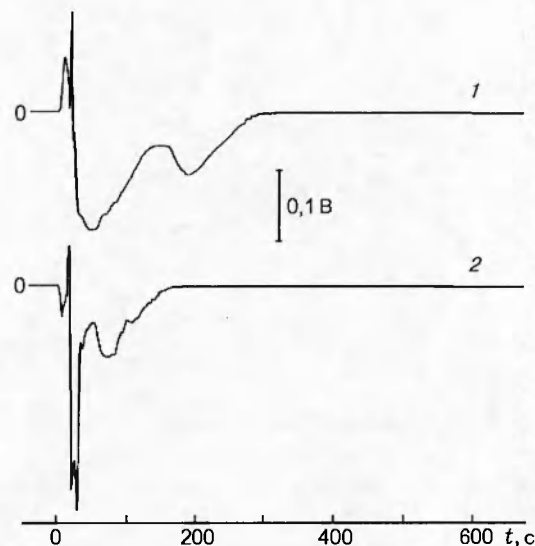


Рис. 5. Зависимость ЭДС горения от поперечного магнитного поля с индукцией 0,23 Тл:

1 —  $N_- \Rightarrow S_+$ , 2 —  $S_+ \Rightarrow N_-$

ложных ориентациях направления распространения фронта волны горения и вектора индукции магнитного поля (ср. кривую 1 на рис. 3 и четвертую сверху кривую на рис. 4). Рис. 5 иллюстрирует поведение ЭДС горения в системе при ортогональном расположении вектора индукции магнитного поля и вектора распространения фронта волны горения. В отличие от коллинеарного случая для проверки симметрии процесса изменялась только позиция локального инициирования реакции горения. Как видно на рис. 5, в этом случае наблюдается естественная инверсия отклика  $E$ , однако ее изменение во фронтальной области оказывается неэквивалентным. В то же время в области догорания инверсии не происходит, и ЭДС горения изменяется в зависимости от времени сходным образом.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Существенное увеличение скорости горения системы в магнитном поле, скорее всего, объясняется изменением степени агломерации исследуемой системы в магнитном поле [6], что отмечается даже при визуальном контроле размещения лодочки с исходной смесью между полюсами магнита. В магнитном поле частицы порошка железа вместе с разбавителем выстраиваются вдоль силовых линий этого поля, в результате чего шихта становится анизотропной

и условия распространения фронта пламени (за счет увеличения эффективной теплопроводности [4]) в направлении поля улучшаются.

В течение СВС-процесса температуры регистрирующего и опорного электродов выравниваются при  $t \geq 120$  с, хотя к этому моменту температура системы вблизи регистрирующего электрода в невозмущенном и возмущенном процессах различна и составляет 1100 и 800 К соответственно. Это подчеркивает тепловую однородность конечного продукта в обоих случаях. В то же время различие в поведении ЭДС горения показывает, что изменения масштаба гетерогенности и однородности распределения компонентов в процессе горения в магнитной системе [4] влияют только на тепло- и массоперенос. Поскольку магнитодиффузионный вклад для молекулярной диффузии незначителен [7], в этом случае изменение вида ЭДС горения связано с изменением условий переноса для носителей заряда.

Как уже упоминалось выше, причиной возникновения ЭДС может быть химическая ионизация исходных веществ и промежуточных продуктов во фронте реакции горения [2]. Подобная ионизация за счет неизбежного градиента концентрации заряженных частиц создает во фронте слоевую структуру, состоящую из непрерывного ряда возможных соединений реагентов. Такие слои можно рассматривать с точки зрения электрохимии как неравновесный концентрационный элемент [8]. Этот элемент, перемещаясь вместе с фронтом горения в виде волны зарядовой плотности, создает локальные электрические токи. Магнитное поле, действуя на токи, изменяет направление движения волны зарядовой плотности. Вследствие существенной гетерогенности реакционной среды это может вызвать соответствующее изменение параметров волны горения. Однако, как ясно из оценки [9], даже в случае горения газов для эффективного воздействия требуются довольно сильные магнитные поля и высокая подвижность носителей заряда [3]. Для конденсированных сред низкая подвижность ионов промежуточных продуктов реакции, по-видимому, компенсируется их более высокой, чем в газе, локальной плотностью. Поэтому эффект магнитного поля, в принципе, можно обнаружить, хотя при этом существуют значительные трудности, связанные, например, с торможением ионов силами вязкости расплава [10].

Главный вопрос изучения состоит в исследовании природы заряженных частиц, возника-

ющих в предельно критических условиях фронта волны горения. Очевидно, что в различных зонах волны горения они могут быть разными в соответствии с характером фазовых превращений в продуктах окислительно-восстановительных реакций. Исходя из того, что в области догорания возможно частичное доокисление феррита лития до ортоферрита лития [5], и учитывая вид кривой ЭДС горения [1], следует предположить, что основным переносчиком заряда в волне зарядовой плотности будут анионы кислорода в процессе синтеза и кислородные позиции в кристаллической решетке феррита лития при остывании системы. Более высокая подвижность этих ионов обуславливает эффективность воздействия магнитного поля. Направления движения анионов в полях разной полярности (с учетом знака заряда) будут неодинаковыми, что может вызвать наблюдаемую картину анизотропии ЭДС горения. В то же время в силу того, что ток, взаимодействующий с магнитным полем при движении зарядов разного знака в противоположные стороны, имеет определенное направление, в зоне прогрева и зоне интенсивной химической реакции анизотропия отклика оказывается не столь существенной.

В заключение отметим, что в задачу настоящего исследования не входило изучение влияния магнитного поля на глубину превращения (степень ферритизации), кристаллическую структуру и магнитные свойства конечного продукта, как в случае синтеза гексаферрита стронция [6]. Тем не менее образцы феррита лития, полученные в магнитном поле, также проявляли ярко выраженную анизотропию спонтанной намагниченности при заметном текстурировании. Подробные результаты исследований конечных продуктов, включающие расширение круга изучаемых ферритов и применение более сильных магнитных полей, будут предметом дальнейших публикаций.

## ВЫВОДЫ

Магнитное поле оказывает заметное влияние на электродвижущую силу горения при СВС ферромагнитных материалов. В поле меняются параметры горения и условия распространения волны зарядовой плотности, сопровождающей процесс горения. Имеется существенная анизотропия в распространении этой волны для продольного и поперечного направлений приложения поля. Эффективность воздействия магнитного поля определяется пере-

группировкой частиц исходной шихты и природой химически ионизированных частиц, возникающих в процессе горения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-02-17104).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсисян 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. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Мержанов А. Г. Нетепловое воздействие электрического поля на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 1997. Т. 352, № 6. С. 771-773.
4. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 6. С. 65-72.
5. Кузнецов М. В., Морозов Ю. Г., Нерсисян М. Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез ферритов на основе щелочных металлов // Неорган. материалы. 1997. Т. 33, № 10. С. 1249-1251.
6. Komarov A. V., Morozov Yu. G., Avakyan P. B., Nersesyan M. D. Influence of a DC magnetic field on structuring and parameters of self-propagating high-temperature synthesis of strontium hexaferrite // Intern. J. of SHS. 1994. V. 3, N 3. P. 207-212.
7. Блум Э. Я., Михайлов Ю. А., Озолс Р. Я. Тепло- и массообмен в магнитном поле. Рига: Зинатне, 1980.
8. Киреев В. А. Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1969.
9. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения. М.: Энергия, 1976.
10. Мержанов А. Г., Шульман З. П., Хусид Б. М. и др. Топохимические превращения в волне экзотермической реакции органических веществ. Минск, 1990. (Препр. / АН БССР. ИТМО; № 26).

*Поступила в редакцию 28/XI 1997 г.,  
в окончательном варианте — 27/V 1998 г.*