

# О КОНВЕКТИВНОМ МЕХАНИЗМЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ ПРИ ГОРЕНИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ПРОДУКТАМИ

СМОЛЯКОВ В.К., КИРДЯШКИН А.И., МАКСИМОВ Ю.М.

*Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, Россия*

e-mail: Victor@dsm.tsc.ru

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Возникновение электрического потенциала между фронтом горения и продуктами [1] является одним из интересных эффектов, сопровождающих распространение волны горения в гетерогенных системах с конденсированными продуктами. Известно два возможных объяснения этого явления. Первое [2] основано на химической ионизации исходных веществ и промежуточных продуктов, которые образуют слоевую структуру, перемещающуюся вместе с фронтом горения как заряженный участок. Второе объяснение возникновения потенциала [3] для случая жидкофазного механизма горения связано с увлечением электронов ионами при термодиффузии. Как отмечено в [3] оба объяснения могут дополнять друг друга.

В настоящем сообщении рассматривается еще одна возможная причина возникновения электрических потенциалов, связанная с переносом зарядов фильтрующимся в порах газом. Известными аналогами такого процесса являются электрокапиллярные эффекты [4].

Электрокапиллярными называют эффекты, обусловленные существованием на границе раздела фаз двойного электрического слоя, вызванного стремлением гетерогенной системы уменьшить поверхностную энергию. Двойной электрический слой образуется заряженными частицами (электронами, ионами, полярными молекулами) и имеет размытое (диффузное) строение. Потенциал слоя экспоненциально уменьшается с расстоянием от межфазной границы. Относительное перемещение фаз в случае, когда плоскость скольжения проходит по слою, приводит к его разрыву. Потенциал на плоскости скольжения -  $\zeta$  - потенциал - характеризует природу контактирующих фаз и зависит от относительной скорости их движения, вязкости и др. параметров течения [4]. С ростом температуры межфазной поверхности характеристики и структура двойного электрического слоя определяются в основном эмиссией заряженных частиц [5].

## 2. ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЯВЛЕНИЯ

Переходя к описанию возникновения электрического потенциала при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами, будем исходить из следующих положений. Реагирующая смесь представляет собой зернистую среду, в порах которой фильтруются газы и расплавы (в случае образования жидкой фазы) или только газы (в случае твердофазного взаимодействия). Перенос газа в порах обусловлен повышением давления вследствие нагрева в волне горения, испарением летучих примесей или поглощением реагирующего газа в зоне химической реакции. Движение жидкости (легкоплавкого реагента или продукта) в пористой среде, образованной частицами более тугоплавких компонентов, связано с силовым действием фильтрующегося в порах газ, капиллярным и термокапиллярным давлением. Фильтрация жидких и газовых фаз сопровождается переносом заряженных частиц, образовавшихся, главным образом, в результате термоэлектронной эмиссии в высокотемпературных участках волны горения.

В рамках представления о тепловой гомогенности порошковой смеси во фронте горения в каждой точке среды находится статистически представительное число частиц. Поэтому исходная порошковая смесь в макроскопическом масштабе (в масштабе волны горения) практически не электропроводна, что обусловлено большим контактным сопротивлением зернистой среды [6]. К этому следует добавить отсутствие во многих случаях связности проводящей фазы, что имеет место в смесях с неметаллическим компонентом. В процессе горения вместе с перестройкой структуры происходит изменение проводимости среды. В большинстве случаев, особенно при наличии значительного количества расплава во фронте, структура зернистого типа трансформируется в капиллярно-пористую, электропроводность которой определяется свойствами продукта. Таким образом, в масштабе волны горения (и большем) исходную смесь можно считать диэлектриком, а конечный продукт в зависимости от свойств продукта проводником или диэлектриком.

В таблице приведены некоторые экспериментальные сведения о горении двухкомпонентных систем в атмосфере инертного газа, взятые из таблицы работы [1]. Выбор реагирующих систем вызван стремлением

упростить кинетическую схему взаимодействия, исключив участие газообразных реагентов. Подобный выбор не лишает общности дальнейший анализ, так как выбранные системы содержат все три типа фиксируемых электрических сигналов  $\Delta\phi$  [1]: с одним пиком (положительным или отрицательным) и двумя пиками разного знака. В таблице эти случаи отмечены соответственно цифрами I, II, III. К этому следует добавить, что часть систем (Ta+C, Mo+B) реагирует без появления жидкой фазы, остальные – с участием расплавов.

№	Система	$\Delta\phi$ , мВ		$\Delta t$ , с	u, мм/с	тип	L, мм
		"-"	"+"				
1	Ta+C	70	0	8,0	2,50	II	20
2	Mo+B	0	580	2,0	6,0	I	12
3	Ti+C+20%TiC	33	4	0,3	5,0	III	1,5
4	Ti+2Si	0	350	13	6,0	I	78
5	Ni+Al	0	560	0,6	10,0	I	6

Анализ результатов показывает, что масштаб существования пика разницы потенциалов  $L$ , вычисленный как произведение  $\Delta t \times u$  ( $\Delta t$  - время существования первого пика,  $u$  - скорость горения), превышает ширину фронта  $X_* \approx a/u$  ( $a$  – коэффициент температуропроводности), типичные значения которой составляют  $\sim 10^{-3}$  м. О том, что электрические явления при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами проявляются на масштабах, больших волны горения, свидетельствуют также результаты одновременного измерения плотности ионных токов и температуры [7].

Отмеченные факты обосновывают важное предположение, о том, что перенос заряженных частиц связан с течением газа в порах. Эффективность такого капиллярного переноса зависит как от параметров фильтрации, так и от концентрации носителей заряда в газовой фазе. Скорость и направления течения нагревающегося во фронте газа зависят от его давления и проницаемости среды. Соответственно и движение заряженных частиц будет определяться этими же факторами. Длина переноса зарядов соответствует масштабу релаксации давления газа. В обычных условиях эксперименты проводят на небронированных образцах, высота которых превышает диаметр, и масштаб газообмена зависит от радиуса горящего образца. Поэтому расстояние, на которое переносятся заряды и на котором возникает разность потенциалов, коррелирует с радиусом образца.

Подытожим развитые представления. В соответствии с изложенным возникновение электрических потенциалов при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами обусловлено переносом заряженных частиц фильтрующимся газом. В общем случае заряженные частицы представляют собой электроны, имевшиеся в двойном электрическом слое и образовавшиеся при термоэлектронной эмиссии и ионизации газа, и ионы, образовавшиеся в результате ионизации газа и десорбции летучих веществ, практически всегда имеющихся на поверхности порошков.

### 3. ОЦЕНКИ

Для получения оценок и выяснения качественных зависимостей основных характеристик явления от определяющих параметров сделаем следующие допущения. Структура исходной смеси представляет собой сложную систему взаимосвязанных пор и частиц компонентов. В процессе горения происходят химические и структурные превращения. Это обстоятельство затрудняет определение параметров и строения двойного электрического слоя (распределение заряженных частиц в поровом пространстве) и фильтрационных характеристик среды. Поэтому для выяснения основных черт явления будем считать, что в движение увлекаются все находящиеся в газе заряженные частицы. Так как количество заряженных частиц сильно (экспоненциально) зависит от температуры, то можно полагать, что их источник находится в зоне максимальных температур. В силу меньшей работы выхода электронов по сравнению с потенциалом ионизации, заряженные частицы являются, главным образом, эмитированными с нагретых поверхностей реагентов и продуктов электронами.

Таким образом, будем полагать, что разность потенциалов определена переносом электронов из зоны химического превращения, где давление максимально, в зону, где давление газа равно внешнему. Масштаб переноса (длина фильтрации  $\ell$ ) для проницаемого небронированного с боковой поверхности образца в первом приближении можно считать равной его радиусу  $R$ . Направление и интенсивность переноса, как уже

отмечалось, определяются проницаемостью пористой среды, поэтому тип электрического сигнала связан с направлением фильтрации газа.

В рамках развиваемых представлений проницаемость среды является необходимым условием возникновения разницы потенциалов. Вторым важным условием является незначительная электропроводность конденсированной фазы. В случае высокой электропроводности пористого скелета в области низких температур взаимодействие электронов газа с поверхностью приведет к быстрому уменьшению переноса заряда фильтрующимся газом вследствие интенсивного обратного тока по конденсированной фазе.

Фильтрация газа зависит от проницаемости пористой среды. В смеси частиц нескольких размеров  $R_j$ , объемные доли которых  $V_j$  она определяется эффективным радиусом [8]

$$R_* = \frac{\sum V_j}{\sum V_j / R_j}.$$

Эту формулу можно использовать и для продуктов синтеза при твердофазном горении, когда они наследуют зернистый тип структуры. Отметим, что  $R_*$  для двухкомпонентных смесей близко к размеру мелкого реагента. В сгоревшем образце с капиллярно-пористой структурой фильтрационное сопротивление (величина, обратная проницаемости) характеризуется средним радиусом пор:

$$r_p \approx \frac{2m_k R_0}{3(1 - m_k)},$$

где  $R_0$  - размер характерного элемента конденсированной фазы;  $m_k$  - пористость продукта.

Поток заряженных частиц представляет собой ток, плотность которого представим в виде

$$j = env, \quad (1)$$

где  $e$ ,  $n$  - заряд и концентрация электронов;  $v$  - скорость фильтрации газа. Возникшая в результате переноса зарядов разность потенциалов в незамкнутом проводнике (инертный газ, содержащий заряженные частицы)  $\Delta\varphi$  вызовет противоположно направленный ток  $j_0$  - ток утечки. Величину  $j_0$  можно определить в виде

$$j_0 = \frac{\sigma \Delta\varphi}{\ell}, \quad (2)$$

где  $\sigma$  - удельная электропроводность. В стационарном режиме, когда эти токи равны, из (1), (2) следует формула для оценки разницы потенциалов

$$\Delta\varphi = \frac{env\ell}{\sigma}. \quad (3)$$

Для вычисления  $\Delta\varphi$  необходимо определить величины  $n$ ,  $v$ ,  $\sigma$ ,  $\ell$ .

Удельная электропроводность слабо ионизированного газа определяется в основном степенью его ионизации  $n/N$  и может быть оценена по формуле [9]:

$$\sigma = 2.82 \times 10^{-4} \frac{n[\text{см}^{-3}]}{v_m[\text{с}^{-1}]} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}, \quad (4)$$

где  $v_m$  - эффективная частота столкновений, зависящая от давления газа  $P$ . Для Ar  $v_m/P = 5.3 \times 10^9 \text{сек}^{-1} \text{торр}^{-1}$  [9].

Количество электронов в единице объема  $n$  в (3) является суммой электронов, испускаемых с поверхностей всех веществ. Ограничиваясь получением оценок, в качестве  $n$  примем равновесное количество электронов, эмитированных с поверхности вещества, имеющего наименьшую работу выхода электронов. Такое допущение, основанное на экспоненциальной зависимости количества электронов от работы выхода, занижает величину  $n$  и противоположно допущению о вовлечении в движение всех частиц; иначе говоря, эти упрощения частично компенсируют друг друга. Для оценки  $n$  используем формулу Фаулера [5]:

$$n = 2(1 - r_e) \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{eb}{kT}\right), \quad (5)$$

где  $h$  – постоянная Планка;  $m$  – масса электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $b$  – работа выхода;  $r_e$  – коэффициент отражения;  $T$  – температура.

Оценки скорости фильтрации газа через холодную  $V_0$  и горячую  $V_k$  части образца для случая частично газообразного продукта, массовая доля которого  $\mu$  (в качестве газообразного продукта можно рассматривать летучие примеси) определяются выражениями [10]:

$$|V_0| \approx \frac{\mu(1 - m_0)\rho_c uRT_0}{(1 - \mu)m_0PM}, \quad |V_k| \approx \frac{\mu(1 - m_0)\rho_c uRT_k}{(1 - \mu)m_kPM}. \quad (6)$$

В (6)  $m_0$  – пористость смеси;  $M$  – молекулярный вес газа;  $R$  – газовая постоянная;  $T_0, T_k$  – начальная и конечная температуры;  $\rho_c$  – плотность конденсированной фазы. Расчетные значения скоростей истечения газа могут достигать нескольких десятков метров в секунду [10], что соответствует экспериментально наблюдаемым величинам [11]. Для идеализированного случая отсутствия газообразных продуктов ( $\mu = 0$ ) скорости истечения через исходную смесь и продукты  $|V_0| \leq u, |V_k| \leq 10u$  [10].

Если радиус образца меньше критической длины фильтрации, отвечающей образованию трещины [10], то  $\ell \approx H$ . В противном случае разгрузка давления из волны горения происходит в трещины, а скорость истечения имеет пульсационный характер [10].

Таким образом, определены все необходимые величины, что позволяет проанализировать влияние различных факторов на возникновение электродвижущей силы. С учетом принятых соотношений формула (3) примет вид

$$\Delta\varphi = 0.83 \times 10^6 (\text{сек} \times \text{Па}^{-1} \times \text{м}^{-3}) e v H P, \quad (7)$$

где все величины выражены в системе СИ. Подставляя в (7)  $e = 1.44 \times 10^{-9} V \times \text{м}$  и типичные значения  $v \approx 1 \text{ м/сек}$ ,  $P \approx 10^5 \text{ Па}$ ,  $H \approx 10^{-2} \text{ м}$ , получим вполне разумное значение  $\Delta\varphi \approx 1.2 \text{ В}$ .

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В рамках сделанных допущений выражение (7) не содержит концентрации заряженных частиц, несмотря на то, что  $n$  входит в формулу для плотности тока. Причина этого – линейная зависимость проводимости от концентрации (4) и принятое допущение о вовлечении в движение всех электронов. В действительности, часть заряженных частиц остаются неподвижными там, где газ покоится, т. е. в застойных зонах и прилегающих к конденсированной фазе слоях. Поэтому количество заряженных частиц в (1) должно быть умножено на коэффициент, меньший единицы. Аналогом подобного коэффициента в теории электрокапиллярных явлений выступает  $\zeta$  – потенциал [4]. Кроме этого в реальных условиях всегда имеется некоторая проводимость конденсированной фазы, также уменьшающая разность потенциалов. Поэтому разность потенциалов, вычисленную по формуле (7) можно считать верхней оценкой.

Как следует из (7),  $\Delta\varphi$  линейно зависит от величины заряда, давления газа, длины фильтрации и скорости истечения газа из образца, что позволяет экспериментально проверить обоснованность предложенного объяснения возникновения разницы потенциалов. Свидетельством влияния фильтрационных и электропроводностных характеристик на реализацию различных типов электрических сигналов является анализ проницаемости и удельного сопротивления исходных смесей и продуктов систем, приведенных в таблице, а также специально проведенные качественные эксперименты по регулированию количества газа в порах путем предварительного вакуумирования смеси. Оказалось, что уменьшение вытекающего из образца газа в результате снижения его количества в порах, уменьшает величину электродвижущей силы, что соответствует (7).

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Морозов Ю.Г., Кузнецов В.М., Нерсисян М.Д., Мержанов А.Г. Электрохимические явления в

- процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. РАН. 1996. Т. 351, №6. С. 780-782.
- [2] Морозов Ю.Г., Кузнецов В.М. Влияние магнитного поля на электродвижущую силу горения // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, №1. С. 22-26.
- [3] Морозов Ю.Г., Кузнецов В.М. О происхождении электродвижущей силы горения // Химическая физика. 2000. Т. 19, №11. С. 98-104.
- [4] Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л.: Изд-во ЛГУ. 1973. 196 с.
- [5] Поверхностные свойства твердых тел / Под редакцией Грина М. М.: Мир. 1972. 432 с.
- [6] Райченко А.И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока. М.: Металлургия, 1987.
- [7] Kudriashov V.A., Mukasyan A.S., Filimonov I. A. Chemoionization waves in heteroheneous combustion process // J. Mater. Synth. Proces 1996. V. 4, No. 5. P. 353-358.
- [8] Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН СССР. 1984. 164 с.
- [9] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука. 1992. 536.
- [10] Смоляков В.К. О структурной механике вещества в волне самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физическая мезомеханика. 1999. Т. 2, №3. С. 59-74.
- [11] Левашев Е.А., Богатов Ю.В., Миловидов А.А. Макрокинетика и механизм СВС – процесса в системах на основе титан – углерод // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, №1. С. 88-93.