

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ ТРЁХСЛОЙНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr+CuO+LiF)–(LiF)– (Zr+BaCrO₄+LiF)

В.Ю. Баринов^{1*}, С.Г. Вадченко¹, В.В. Просянюк², И.С. Суворов², С.В. Гильберт²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

² АО ФНПЦ «Научно-исследовательский институт прикладной химии», г. Сергиев Посад, Россия
*barinov@ism.ac.ru

Одной из актуальных задач современной науки является прямое преобразование химической энергии энергетических конденсированных систем (ЭКС) в электрическую [1–4]. Это определяет необходимость проведения экспериментальных и теоретических исследований процессов, протекающих при горении ЭКС. В данной работе проведено исследование закономерностей горения трехслойных ЭКС типа (Zr+CuO+LiF)–LiF–(Zr+BaCrO₄+LiF), применяемых в качестве электрохимических систем в пиротехнических источниках тока (ПИТ). В [2] приведены электрические характеристики батарей высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ), выполненных из разнородных ЭКС.

ПИТ являются устройствами прямого преобразования химической энергии ЭКС в электрическую и представляют собой высокотемпературные резервные источники электрического тока одноразового действия, предназначенные для работы в режиме ожидания. Они получили широкое применение для автономного задействования и питания бортовой аппаратуры, приборов и устройств, исполнительных механизмов и систем управления (реле, микроэлектродвигатели, и т.д.). Цель настоящей работы — экспериментальное исследование закономерностей горения тонких трёхслойных композиций (Zr + CuO + LiF) – (LiF) – (Zr + BaCrO₄ + LiF).

В данных ЭКС цирконий обеспечивает высокотемпературное горение тонких гетерогенных систем при интенсивном отводе тепла из зоны горения. Оксид меди CuO – активный катодный окислитель, который применяют в тепловых источниках тока. Хромат бария BaCrO₄ – тонкодисперсный малогазовый окислитель. Фторид лития (LiF) – материал, применяемый в пиротехнических источниках тока в качестве электролита.

ВГЭ представлял собой сборку из трёх разнородных лент шириной ~ 10 мм и длиной ~ 45 мм, контактирующих между собой без зазора. Между лентами размещали ленту из фторида лития, который использовали в качестве электролита. Батарею из трёх ВГЭ размещали на основании из керамики BN. Поджиг осуществляли с помощью

тонкой ленты из состава Ti+2В.

В ходе горения регистрировали возникающий электрический сигнал. Для этого использовали стальные электроды, расположенные на нижнем и верхнем торцах сборки. Возникающий в ходе горения электрический сигнал через АЦП записывали в память компьютера. Для понимания того, на каких стадиях процесса горения возникает электрический потенциал, а также для измерения скорости горения, применяли фотодиоды, которые размещали на верхнем торце образца, на расстоянии 10 мм друг от друга. Для этого на краях электрода были просверлены отверстия, через которые световое излучение от горящего образца через коллиматоры попадало на фотодиоды. Коллиматоры представляли собой никелевые капилляры с внутренним диаметром 0,4 мм и длиной 40 мм. Электроды под действием груза сжимали ленту давлением 6,5 кПа. Для измерения температуры горения вместо фотодиодов использовали термодпары ВР5/ВР20 толщиной 100 мкм. Установка также позволяет регистрировать спектры излучения в видимой области в процессе горения с помощью компактного спектрометра. Процесс горения записывали с помощью высокоскоростной видеокамеры MIRO M 310 со скоростью 5000 кадров/сек.

В результате проведённых экспериментальных исследований, установлено, что при горении ВГЭ (Zr+CuO+LiF)/(LiF)/(Zr+BaCrO₄+LiF) происходит генерирование электрического сигнала (рис. 1). Скорость горения образца, измеренная с помощью фотодиодов, составляет ~ 26 мм/с.

На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать предположение о том, что в процессе горения трёхслойная ЭКС (Zr+CuO+LiF)–(LiF)–(Zr+BaCrO₄+LiF) представляет собой ВГЭ – источник напряжения (ЭДС), имеющий малое внутреннее сопротивление (порядка 0,1 Ом). В процессе горения измеренная температура достигает ~ 1200–1500°С, т.е. отдельные компоненты и продукты сгорания системы находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление. В то же время внутреннее сопротивление АЦП составляет ~ 100 кОм.

Макрокинетический механизм процесса может быть представлен следующим образом. Образец представляет собой полоски «пиротехнической асбестовой бумаги», сложенных вместе и зажатых между двумя металлическими пластинами, служащими электрическими контактами. Поскольку асбест и окислители являются диэлектриками, до сгорания сборка имеет электрическое сопротивление 1–5 МОм.

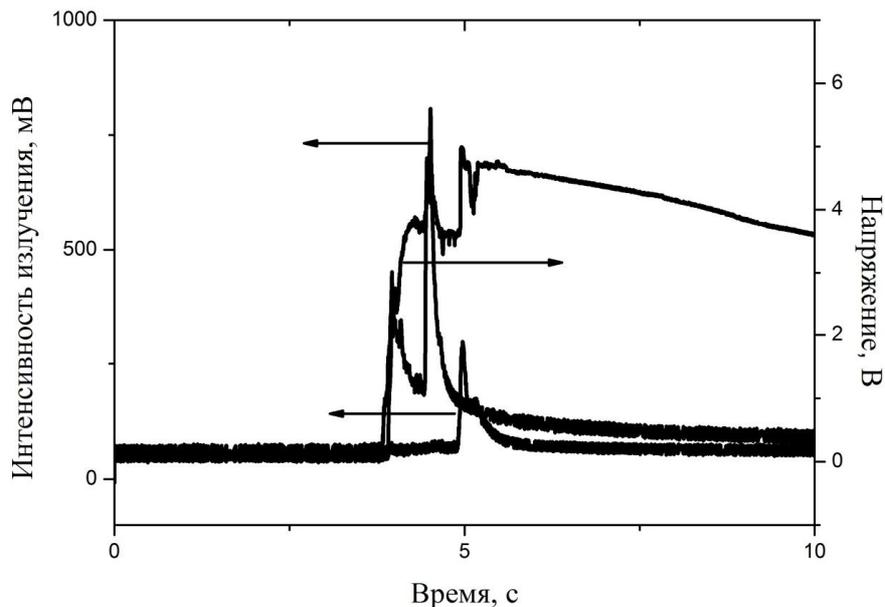


Рис. 1. Зависимость величины сигналов от фотодиодов и электрического сигнала системы в процессе горения от времени.

При воспламенении и по мере продвижения фронта горения появляется электропроводная зона, в которой протекают электрохимические процессы (генерируется электрический ток). На этой стадии происходит уменьшение сопротивления как за счет плавления электролита – фтористого лития, легкоплавких продуктов сгорания (одновалентного оксида меди), так и за счет увеличения площади проводящей поверхности. Когда фронт горения доходит до конца образца, его сопротивление достигает минимального значения. В это время он работает в режиме источника тока. Далее, за счет большой теплоотдачи в достаточно массивные электроды (толщина ВГЭ сравнима с суммарной толщиной электродов), образец остывает, электролитный расплав кристаллизуется, прекращаются диффузия носителей заряда и генерирование тока. Таким образом, на активной стадии работы источника тока имеются два процесса, и строго разделить режимы генерации напряжения и тока можно только условно, один превалирует на стадии горения, другой – на стадии остывания. При наличии расплавленного электролита и активных электродных материалов в продуктах сгорания (металлического циркония в аноде и оксида меди в катоде) протекают электрохимические процессы – генерирование электрического тока до кристаллизации электролита при остывании. На основе батареи из трех ВГЭ создан макет пиротехнического источника тока (рис. 2).



Рис. 2. Фотография макета пиротехнического источника тока, состоящего из трех ВГЭ.

Проведено измерение нагрузочных (разрядных) характеристик ПИТ. Типичный вид экспериментальной зависимости электрического импульса от времени при горении батареи из трех ВГЭ на нагрузочных сопротивлениях 5 и 800 Ом представлен на рисунке 3. Максимальное напряжение 4,5 В достигается при величине нагрузочного сопротивления 1000 Ом. Ширина полуимпульса при этом составляет ~10,5 с. С уменьшением величины нагрузочного сопротивления до 5 Ом уменьшается амплитуда электрического сигнала до 2,2 В, а ширина полуимпульса при этом составляет 4,5 с.

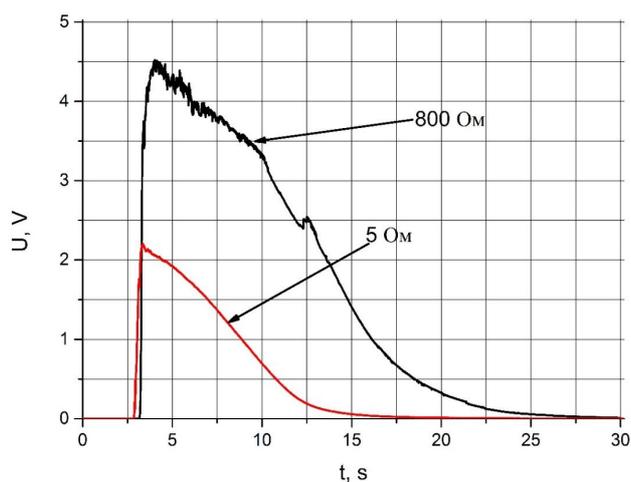


Рис. 3. Типичный вид экспериментальной зависимости электрического импульса от времени при горении батареи из трех ВГЭ при различной величине нагрузочного сопротивления (5 и 800 Ом).

Следует отметить, что исследование и разработка подобных резервных источников тока направлена не на получение дешёвой электроэнергии, а для автономного питания бортовой аппаратуры объектов, стоимость которых находится вне экономических расчётов.

Выводы

1. Создана экспериментальная установка для изучения электрических явлений, возникающих в процессе горения многослойных энергетических конденсированных систем.

2. Установлено, что, в процессе горения батареи из трёх ВГЭ (трёхслойных зарядов) $(Zr+CuO+LiF)/LiF/(Zr+BaCrO_4+LiF)$ возникает электрический сигнал амплитудой 4,5 В.

3. Проведено измерение скорости горения многослойного образца. Установлено, что среднее время сгорания образца составляет 1 с, а скорость горения при этом составляет 26 мм/с.

4. На основе батареи из трех ВГЭ создан макет пиротехнического источника тока, проведено измерение его нагрузочных (разрядных) характеристик

Литература

1. Ю.Г. Морозов, М.В. Кузнецов, М.Д. Нерсесян, А.Г. Мержанов. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *ДАН*, 1996, т. 351, № 6, стр. 780–782.
2. В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Г.И. Сигейкин, А.В. Куликов. Пиротехнические источники тока — новый класс устройств резервной электроэнергетики. *Российский химический журнал*, 2006, т. L, № 5, стр. 113–119.
3. Н.М. Варёных, В.Н. Емельянов, В.В. Просянюк, И.С. Суворов Пиротехнический источник электрического тока. Патент РФ №2320053, МПК H01M 4/66; H01M 6/36. Опубликовано 20.03.2008. Бюлл. № 8.
4. Wonjoon Choi, Seunghyun Hong, Joel T. Abrahamson, Jae-Hee Han, Changsik Song, Nitish Nair, Seunghyun Baik, Michael S. Strano. Chemically driven carbon-nanotube-guided thermopower waves. *Nature Materials*, 2010, vol. 9, pp. 423–429.