УДК 536.1:542.8

ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЕ ПРИ ГОРЕНИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ Zr-CuO-LiF И Zr-BaCrO₄-LiF

Баринов В.Ю., Машкинов Л.Б.

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова» Российской академии наук, Черногловка, e-mail: barinov@ism.ac.ru

Исследование механизма безгазового горения сложных многослойных композиций с легкоплавким инертным компонентом, представляющих собой электрохимические системы, является новой и актуальной задачей, как для создания новых резервных источников тока, так и для получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композитов различного назначения. В данной работе проведено измерение удельного тепловыделения при горении энергетических конденсированных систем (ЭКС) типа Zr-CuO-LiF и Zr-BaCrO₄-LiF. Эксперименты проводились на быстродействующем калориметре сжигания БКС-3. Особенностью БКС-3 является возможность ускорить процесс измерения удельной энергии сгорания за счет предварительного подогрева калориметрической бомбы в печи блока управления. В результате проведенных экспериментов установлено, что удельное тепловыделение при горении катодной ЭКС Zr-CuO-LiF составляет 2654,849 Дж/г, а анодной – 4208,771 Дж/г. Удельное тепловыделение при горении высокотемпературного гальванического элемента, составленного из анодной и катодной композиций, составляет 3518,720 Дж/г. С помощью компьютерной программы «THERMO-ISMAN» проведен термодинамический анализ, рассчитаны адиабатическая температура горения, состав равновесного продукта взаимодействия в энергетических конденсированных системах и соотношение объемов исходных и конечных продуктов. Полученные экспериментальные результаты могут найти применение в технологии производства пиротехнических источников тока, а также в создании новых, перспективных композиций ЭКС.

Ключевые слова: горение, энергетические конденсированные системы (ЭКС), пиротехнический источник тока (ПИТ), удельное тепловыделение, калориметр сжигания

HEAT RELEASE IN COMBUSTION OF HETEROGENEOUS ENERGETIC CONDENSED SYSTEMS Zr-CuO-LiF AND Zr-BaCrO₄-LiF

Barinov V.Yu., Mashkinov L.B.

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences,
Chernogolovka, e-mail: barinov@ism.ac.ru

Studying of mechanism of gasless combustion complex multi-layered compositions with low-melting inert component, being an electrochemical system, is a new and urgent task, as for creating a new backup power sources, and for obtaining by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) composites for various purposes. Obtained results can find application in the technology of production of pyrotechnic power sources, as well as in the creation of new, promising compositions. In this work, specific heat during combustion of energetic condensed systems (ECS) of the type Zr-CuO-LiF and Zr-BaCrO₄-LiF was measured. The experiments were conducted on a fast combustion calorimeter BCS-3. Feature of the BCS-3 is the ability to speed up the process of measurement of the specific energy of combustion by pre-heating the calorimeter bomb in an oven control unit. As a result of experiments it was determined that the specific heat release during the combustion of the cathode ECS Zr-CuO-LiF is 2654,849 J/g and the anode 4208,771 J/g. Specific heat in combustion high-temperature galvanic cell composed of anode and cathode compositions is 3518,720 J/g. Using the computer program «THERMO-ISMAN» a thermodynamic analysis was held, adiabatic temperature of combustion and the composition of the equilibrium product of the interaction energy in condensed systems and the volume ratio between the initial and final products were calculated. Obtained results can find application in the technology of production of pyrotechnic power sources, as well as in the creation of new, promising compositions ECS.

Keywords: combustion, energetic condensed systems (ECS), pyrotechnic current source, specific heat release, combustion calorimeter

Прямое преобразование химической энергии, выделяющейся при горении гетерогенных конденсированных систем, в электрическую является одной из актуальных задач современной науки. Это определяет необходимость проведения экспериментальных и теоретических исследований процессов, протекающих при горении.

В работе [1] было показано, что при горении ряда гетерогенных конденсированных систем происходит генерация электрического сигнала. В процессе прохождения фронта горения осуществлялась регистра-

ция разности потенциалов между двумя металлическими электродами, погруженными в порошковую смесь. Было обнаружено, что в зависимости от состава системы возникает электрический сигнал трех типов: положительный, отрицательный и биполярный. Возникновение электрического сигнала в процессе горения получило название «ЭДС горения». Авторы считают, что горение в изученных системах происходит по механизму окислительно-восстановительных реакций с участием различных ионов, как исходных реагентов, так и про-

межучасточных продуктов. Имеющие место при этом ионизационные процессы приводят к появлению электростатических полей в горящих системах с конденсированными продуктами реакции. Изучено поведение фронтально горящих гетерогенных систем, содержащих хром, молибден и вольфрам, применяемых для самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сложных оксидных материалов. Обнаружено, что максимальные значения электродвижущей силы, возникающей между фронтом волны горения и продуктами синтеза, могут достигать 2 В и определяются в основном химическим составом исходной шихты.

К настоящему времени опубликован ряд работ (теоретических и экспериментальных), посвященных исследованию электрических явлений, возникающих в процессе горения различных ЭКС [2–4]. Опубликованные работы не дают однозначной трактовки механизма возникновения ЭДС в процессе распространения волны горения.

Возникновение электрического импульса при горении гетерогенных порошковых смесей легло в основу создания нового класса резервных источников тока – пиротехнического источника тока (ПИТ) [5–6]. ПИТ являются устройствами прямого преобразования химической энергии энергетических конденсированных систем 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.). ПИТ имеют долгий срок службы (20–25 лет), малые габаритные размеры и вес, не требуют никакого сервисного обслуживания в течение всего срока службы, прекрасно сохраняют работоспособность при температурах от -70 до $+70$ °С. В работе [6] приведены электрические характеристики батарей высокотемпературных гальванических элементов (ВГЭ), выполненных из разнородных гетерогенных систем. Батарея, состоящая из двух и более ВГЭ, является пиротехническим источником тока.

В работе [7] проведено исследование закономерностей горения трехслойных ЭКС типа $(\text{Zr} + \text{CuO} + \text{LiF}) - \text{LiF} - (\text{Zr} + \text{BaCrO}_4 + \text{LiF})$, применяемых в качестве электрохимических систем в пиротехнических источниках тока (ПИТ). Проведенные эксперименты показали, что нарастание амплитуды до максимального значения происходит за время 0,2 с, а её

максимальное значение составляет $\sim 1,5$ В, длительность сигнала на полуширине при этом составляет $\sim 1,1$ с. После достижения максимального значения величина сигнала экспоненциально уменьшается практически до нуля.

Наличие металлов, обладающих электронной проводимостью в продуктах горения анода и катода, контактирующих непосредственно, а также оксида одновалентной меди, обладающего полупроводниковыми свойствами, обуславливают уменьшение электрического сопротивления продуктов сгорания ЭКС, а также импульсный характер электрического сигнала – быстрый ($\sim 0,2$ с) подъем напряжения до максимального значения и практически экспоненциальное падение напряжения до минимального значения.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что при горении двухслойных ЭКС протекают электрохимические реакции, приводящие к генерированию импульсных электрических сигналов.

Материалы и методы исследования

Исходные образцы представляли собой полоски «пиротехнической асбестовой бумаги», полученные вакуумным осаждением водных взвесей соответствующих составов с асбестом. 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 BaCrO_4 – тонкодисперсный малогазовый окислитель. Фторид лития LiF – материал, применяемый в резервных источниках тока в качестве электролита. Площадь удельной поверхности измельченного тонкодисперсного порошка оксида меди составляет $2400 \text{ см}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 4 мкм, фторида лития – $2300 \text{ см}^2/\text{г}$ и 11 мкм, циркония – $2000 \text{ см}^2/\text{г}$ и 4 мкм, бария хромовокислого – $6000 \text{ см}^2/\text{г}$ при среднем размере частиц 2 мкм. В качестве минерального связующего вещества в электродах из ЭКС применяли хризотилловый асбест (волоконный гидросиликат магния) с теоретической формулой $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с толщиной волокон 0,01–0,1 мм и длиной $\sim 0,2$ –4 мм. Применение асбеста в данных ЭКС обеспечивает минимальный объем газообразных продуктов горения и технологическую возможность получения плоских пластин толщиной $\sim 0,5$ мм, которые формовали вакуумным осаждением водной взвеси компонентов на фильтровальную бумагу. При этом происходит образование структуры, подобной бумаге или тонкому шиферу. Из полученных пластин для проведения экспериментальных исследований вырезали образцы необходимой формы в виде дисков диаметром 10 мм.

Эксперименты по измерению удельного теплосгорания ЭКС Zr-CuO-LiF и $\text{Zr-BaCrO}_4\text{-LiF}$ проводили на быстродействующем калориметре сжигания БКС-3. Калориметр БКС-3 предназначен для измерения энергии сгорания твердого топлива по ГОСТ 147-95, жидкого топлива по ГОСТ 21261-91 и газообразного топлива по ГОСТ 10061-78, а также теплоты окисления и горения при различных физико-химических процессах.

Типичный вид экспериментальной зависимости сигнала калориметра при горении высокотемпературного гальванического элемента, сложенного из двух лент состава $(Zr + CuO + LiF)-(Zr + BaCrO_4 + LiF)$

Принцип работы калориметра основан на измерении количества энергии, выделяющейся в калориметрической бомбе, помещенной в измерительную ячейку БКС, путем интегрирования теплового потока, идущего от измерительной ячейки к массивному блоку (пассивному термостату). Особенностью БКС-3 является возможность ускорить процесс измерения удельной энергии сгорания за счет предварительного подогрева калориметрической бомбы в печи блока управления.

Навеска исследуемого вещества помещают в бомбу и заправляют кислородом. Предварительно бомбу необходимо подогреть в печи до температуры до 31 °С, т.е. на 2–3 °С выше рабочей температуры калориметра. Далее бомбу размещают в измерительной ячейке калориметра, после чего начинается процесс измерения. При этом после спада теплового потока от нагретой в печи калориметрической бомбы до заданного уровня, при котором спад принимает регулярный характер, автоматически поджигается вещество посредством подачи тока в спираль поджига, находящуюся в контакте с веществом внутри бомбы. Одновременно начинается интегрирование сигнала, пропорционального тепловому потоку от сгорания вещества. Сигнал сначала возрастает до своей максимальной величины, затем спадает до ранее упомянутого заданного уровня. При этом интегрирование заканчивается и на мониторе отображается численное значение измеренной теплоты.

Удельная энергия сгорания топлива определяется по формуле

$$Q_{уд} = Q_{изм} / m,$$

где $Q_{уд}$ – удельная энергия сгорания, Дж/г;
 $Q_{изм}$ – измеренное количество энергии сгорания, Дж;
 m – масса образца топлива, г.

Для каждого состава проводилась серия измерений, состоящая из 10 экспериментов. На рисунке представлен типичный вид экспериментальной зави-

симости сигнала при горении высокотемпературного гальванического элемента, сложенного из двух лент состава $(Zr + CuO + LiF)-(Zr + BaCrO_4 + LiF)$. Пунктирной горизонтальной линией на рисунке отмечен момент поджига исследуемого состава.

Термодинамический анализ проводится в предположении отсутствия теплотерь (адиабатический режим) и формирования равновесного конечного продукта. Расчет адиабатической температуры горения основан на равенстве энтальпий исходных реагентов при начальной температуре (T_0) и конечных продуктов при температуре горения ($T_{ад}$). Термодинамический анализ является универсальным, так как не зависит от механизма химического взаимодействия. Расчеты проводили с помощью компьютерной программы ThermoISMAN. Данная программа позволяет рассчитывать адиабатическую температуру горения и равновесный фазовый состав конечного продукта.

Температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар BP5-20 диаметром 200 мкм.

Результаты исследования и их обсуждение

Проведенный термодинамический анализ показал, что основными продуктами горения ВГЭ являются одновалентный оксид меди и оксид циркония, что согласуется с данными РФА. Рассчитанная адиабатическая температура составляет 1490 К, что несколько выше измеренной экспериментально (1380 К) вследствие теплотерь. Таким образом, отдельные компоненты и продукты сгорания системы, в том числе и электролит LiF (температура плавления составляет $\approx 850^\circ\text{C}$), находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление ВГЭ.

Результаты измерения удельного тепловыделения
при горении ВГЭ (Zr-CuO-LiF) + (Zr-BaCrO₄-LiF)

№	Zr-CuO-LiF			Zr-BaCrO ₄ -LiF			(Zr-CuO-LiF) + (Zr-BaCrO ₄ -LiF)		
	м, г	Q _{изм} , Дж	Q _{уд} , Дж/г	м, г	Q _{изм} , Дж	Q _{уд} , Дж/г	м, г	Q _{изм} , Дж	Q _{уд} , Дж/г
1	0,1364	345,359	2531,957	0,2867	1119,786	3905,776	0,3022	1183,533	3916,39
2	0,2871	790,988	2755,096	0,2823	1056,757	3743,383	0,3077	1017,630	3307,215
3	0,2910	778,980	2676,907	0,2733	974,788	3566,733	0,3054	1069,654	3502,469
4	0,4172	984,543	2359,883	0,2845	1143,061	4017,789	0,2929	956,697	3266,292
5	0,2682	736,562	2746,316	0,2638	1146,006	4344,223	0,2997	1035,876	3456,376
6	0,3057	726,628	2376,932	0,2638	1094,505	4148,995	0,2932	1059,062	3612,08
7	0,3066	900,421	2936,794	0,3225	1544,632	4789,557	0,2976	1067,251	3586,193
8	0,3096	769,978	2487,009	0,2739	1216,610	4441,804	0,2939	1066,710	3629,5
9	0,3024	807,703	2670,976	0,2972	1432,698	4820,653	0,2964	985,155	3323,735
10	0,3008	904,392	3006,622	0,2753	4308,821	4308,798	0,2976	1067,477	3586,952
Q _{ср} = 2654,849 Дж/г			Q _{ср} = 4208,771 Дж/г			Q _{ср} = 3518,720 Дж/г			

В результате проведенных измерений установлено, что удельная теплота сгорания ЭКС Zr-CuO-LiF составляет 2,69 кДж/г, а для ЭКС Zr-BaCrO₄-LiF 4,31 кДж/г. Удельная теплота сгорания ВГЭ составила 3,52 кДж/г. Результаты измерений удельного тепловыделения при горении анодного, катодного состава и ВГЭ представлены в таблице. Установлено, что для катодного состава Zr-CuO-LiF величина удельного тепловыделения $Q_{ср}$ составляет 2654,85 Дж/г, для анодного состава Zr-BaCrO₄-LiF 4208,77 Дж/г, а для ВГЭ 3518,72 Дж/г. Полученный результат можно объяснить тем фактом, что содержание горючего (циркония) в анодной ЭКС выше, чем в катодной.

Необходимо отметить, что исследование механизма безгазового горения сложных многослойных композиций с легкоплавким инертным компонентом, представляющих собой электрохимические системы, является новой и актуальной задачей, как для создания новых резервных источников тока, так и для получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композитов различного назначения. Создание и разработка подобных источников тока направлена не на получение дешевой электроэнергии или дешевой замены существующих источников тока, а на питание бортовых систем объектов, стоимость которых находится вне экономических расчетов.

Полученные экспериментальные результаты могут найти применение в технологии производства пиротехнических источников тока, а также в создании новых, перспективных композиций ЭКС.

Заключение

С помощью калориметра сжигания БКС-3 проведено экспериментальное ис-

следование тепловыделения при горении энергетических конденсированных систем Zr-CuO-LiF и Zr-BaCrO₄-LiF. В результате проведенных экспериментов установлено, что удельное тепловыделение при горении катодной ЭКС Zr-CuO-LiF составляет 2654,849 Дж/г, а анодной – 4208,771 Дж/г. Удельное тепловыделение при горении высокотемпературного гальванического элемента, составленного из анодной и катодной композиций, составляет 3518,720 Дж/г. Проведен термодинамический анализ, рассчитаны адиабатическая температура и равновесный фазовый состав конечного продукта. Установлено, что температура горения ЭКС, измеренная с помощью термопар, ниже расчетной из-за теплопотерь.

Список литературы

1. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Нерсисян М.Д., Мержанов А.Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ДАН. – 1996. – Т. 351, № 6. – С. 780–782.
2. Филимонов И.А., Кидин Н.И. Высокотемпературный синтез горением: генерация внутренних и воздействие внешних электромагнитных полей // ФГВ. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 34–53.
3. Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Белоусова О.В. Генерация электрических потенциалов при гетерогенном горении в системах, содержащих химические элементы VI группы // Химическая физика. – 2009. – Т. 28, № 10. – С. 58–64.
4. Chemically driven carbon-nanotube-guided thermopower waves. Wonjoon Choi, Seunghyun Hong, Joel T. Abrahamson, Jae-Hee Han, Changsik Song, Nitish Nair, Seunghyun Baik, Michael S. Strano // Nature Materials. – 2010. – V. 9. – P. 423–429.
5. Просяннюк В.В., Суворов И.С., Сигейкин Г.И., Куликов А.В. Пиротехнические источники тока – новый класс устройств резервной электроэнергетики // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 1, № 5. – С. 113–119.
6. Варёных Н.М., Емельянов В.Н., Просяннюк В.В., Суворов И.С. Пиротехнический источник электрического тока // Патент РФ № 2320053, МПК H01M 4/66; H01M 6/36. Опубликовано 20.03.2008. – Бюлл. № 8.
7. Баринов В.Ю., Вадченко С.Г., Шукин А.С., Просяннюк В.В., Суворов И.С., Гильберт С.В. Экспериментальное исследование горения трёхслойных конденсированных систем (Zr + CuO + LiF) – (LiF) – (Zr + BaCrO₄ + LiF) // Успехи современной науки. – 2016. – Т. 11, № 6. – С. 7–12.