

ГОРЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ (Zr(80)-CuO(20))-(ZrO₂-LiF-CaF₂-MgF₂)-(Zr(15)-CuO(85))

В.Ю. Баринов^{1*}, С.Г. Вадченко¹, О.А. Голосова¹, Ковалев Д.Ю.,¹ В.В. Просянюк², И.С. Суворов², С.В. Гильберт²

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

² АО «ФНПЦ «НИИ прикладной химии», Сергиев Посад, Россия

*barinov@ism.ac.ru

Прямое преобразование химической энергии энергетических конденсированных систем (ЭКС) в электрическую в режиме горения реализовано в пиротехнических источниках тока (ПИТ) [1, 2]. Их высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ) являются тонкими (~ 1 мм) многослойными зарядами из разнородных ЭКС, которые при сгорании выполняют функции электродов и электролита.

ВГЭ представлял собой сборку из трёх разнородных лент шириной ~ 10 мм и длиной ~ 50 мм, контактирующих между собой без зазора. Лента Zr(80)-CuO(20) является анодом, лента Zr(15)-CuO(85) является катодом, ZrO₂-LiF-CaF₂-MgF₂ – электролитом. Ленты формовали путем вакуумного осаждения соответствующих составов на фильтровальную бумагу с добавлением волокон хризотилового асбеста в качестве минерального связующего. ВГЭ размещали на основании из керамики ВН. В ходе горения регистрировали возникающий электрический сигнал. Для этого использовали стальные электроды, расположенные на нижнем и верхнем торцах сборки. Электроды под действием груза сжимали ленты давлением 6,5 кПа. 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. Температуру горения измеряли с помощью термопар ВР5/20 диаметром 200 мкм.

В результате проведённых экспериментальных исследований, установлено, что при горении ВГЭ происходит генерирование электрического сигнала (рис. 1). Установлено, что электрический сигнал амплитудой 1,6 В длительностью 20 с появляется при воспламенении ВГЭ и продолжается до полного остывания образца. На основании полученных экспериментальных результатов можно сделать предположение о том, что в процессе горения ВГЭ представляет собой источник напряжения (ЭДС),

имеющий малое внутреннее сопротивление (порядка 0,1 Ом). В процессе горения измеренные значения температуры достигают ~ 1100–1300 °С, т.е. отдельные компоненты и продукты сгорания системы находятся в расплавленном состоянии, что минимизирует внутреннее сопротивление.

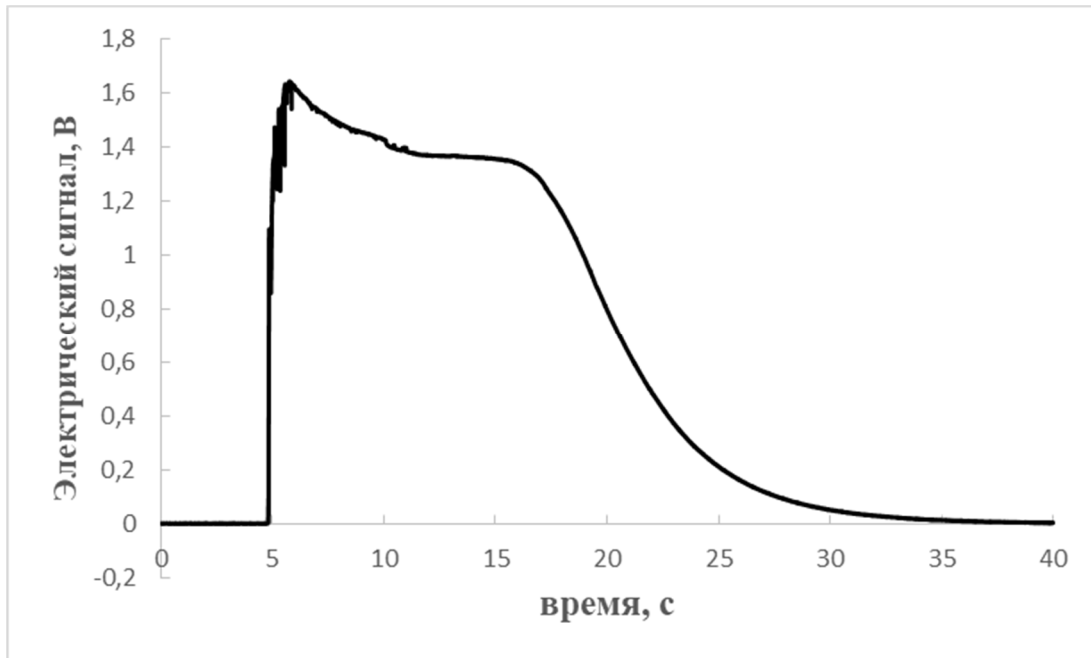
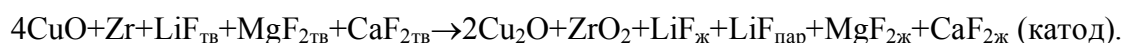


Рисунок 1. Типичный вид зависимости электрического сигнала, возникающего при горении ВГЭ.

При сгорании ВГЭ цирконий превращается в диоксид циркония, оксид меди – в оксид одновалентной меди и чистый металл, асбест (водный силикат магния) – в силикаты магния, а эвтектика фторидов лития, магния и кальция плавится, причём фторид лития частично испаряется. В анодном элементе цирконий восстанавливает оксид меди до чистого металла, образуя диоксид циркония. В катодном элементе основными конденсированными продуктами являются оксид одновалентной меди и диоксид циркония. Они образуются при протекании следующих основных реакций:



Генерирование электрического тока происходит между продуктами сгорания электродов с участием расплавленного электролита. Закономерности протекания основных высокотемпературных электрохимических процессов в тонких ВГЭ можно выразить следующими сопряжёнными электродными реакциями:

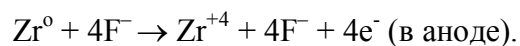
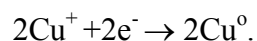
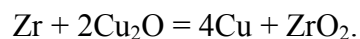


Схема основных катодных реакций:



Суммарная реакция:



Установлено, что в продуктах сгорания экспериментального образца ВГЭ отсутствует слой электролитного материала, т.к. фторидный расплав быстро впитывается в продукты сгорания катода и анода капиллярными силами (рис 2). Жидкие продукты сгорания катода, состоящие в основном из легкоплавкого оксида одновалентной меди, образуют капли и кристаллизуются при остывании в таком виде.

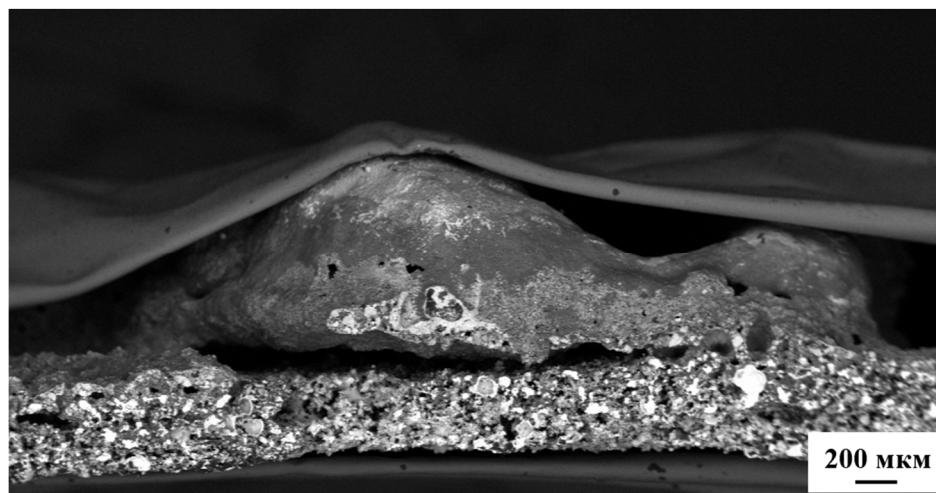
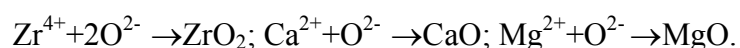


Рисунок 2. Поперечное сечение экспериментального образца ВГЭ. Растровая электронная микроскопия

При генерировании электрического тока в электролитный расплав непрерывно поступают с анода ионы циркония, а с катода – ионы кислорода. Возникают градиенты концентраций ионов, обеспечивающие их диффузию от электрода к электроду. Значительному увеличению ионов циркония в электролитном расплаве препятствует поступление в электролит отрицательных ионов кислорода из оксидного катода. При этом следует ожидать образования в расплаве тугоплавких оксидов циркония, кальция и магния по реакциям:



Появление этих соединений ограничивает возможности вытекания расплава, т.к. это равнозначно введению загустителей. С другой стороны, связывание ионов кальция и магния нарушает эвтектическое соотношение фторидных солей, ведёт к росту температуры плавления электролита и уменьшает время генерирования тока.

Литература

- [1] В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Г.И. Сигейкин, А.В. Куликов, Российский химический журнал, L (5), (2006) 113–119.
- [2] Н.М. Варёных, В.Н. Емельянов, В.В. Просянюк, И.С. Суворов, Пиротехнический источник электрического тока. Патент РФ № 2320053, Опубликовано 20.03.2008. Бюлл. № 8.