

Академик А. В. НИКОЛАЕВ, Ф. Я. ГИМЕЛЬШЕЙН, В. С. БЕЛКИН

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССОВ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ.
ЭЛЕКТРОННЫЙ ПОТОК И МНОГОСТАДИЙНОСТЬ**

Процессы быстрого течения окислительно-восстановительных реакций слабо изучены из-за ограниченных возможностей обычно используемых методов. В частности, широко применяемые методики термического анализа позволяют установить лишь начальное развитие этих процессов. Другие методы ориентированы, главным образом, на определение стационарных параметров (в частности, скорости и температуры горения) и установление характера влияния различных внешних факторов. Тем самым вне поля зрения остается переходная область и собственно высокотемпературное окисление.

В работах (¹, ²) описана автоматизированная система термического анализа, которая благодаря использованию вычислительной машины в ходе эксперимента позволяет точно регистрировать весьма кратковременные (до нескольких миллисекунд) тепловые процессы. Практическое использование этой системы позволило выявить некоторые новые стороны быстрого окисления различных смесей. Феноменологическое описание полученных при этом результатов приводится ниже. В дальнейшем будет дана более полная их интерпретация.

Интенсивный нетепловой процесс. В ходе измерения температурного профиля процессов воспламенения и горения смесей магния с окислителем было обнаружено весьма значительное влияние электронного потока, возникающего при окислительно-восстановительном взаимодействии. Вследствие этого на используемый в качестве датчика вольфрам-рениевой термопары регистрировался сигнал, намного превосходящий максимально возможное значение ее термо-э.д.с.

Можно полагать, что явление это связано с процессами понижения пламени и термоэмиссии датчика. Однако в рамках только этих процессов трудно объяснить столь высокий уровень сигнала, а также тот факт, что тепловое воздействие на запрессованную термопару наблюдается сразу же с началом горения образца. Т. е. очень большой сигнал снимается с холодной термопары, когда ее еще не достиг фронт пламени, и продолжается до полного сгорания состава (поджиг цилиндрического образца производился с одного из его торцов, а термопара запрессовывалась с противоположной стороны).

Несколько менее значителен наводимый на термопару сигнал при горении небольших навесок порошкообразной смеси того же состава. В этом случае побочное воздействие на термодатчик упреждает его тепловой разогрев, и на фронте процесса наблюдается резкий выброс (рис. 1, а). Как видно, на температурную кривую накладывается сигнал, который достигает десятков тысяч градусов. Эти высокие температуры вычислены ЭВМ по градуировочной кривой путем ее экстраполяции в область, далеко отстоящую от рабочего диапазона термопары, и потому не соответствуют истинной температуре процесса.

Аналогичная картина наблюдается при горении ряда других смесей на основе таких металлов, как Al, Zn и Be.

Очевидно, что в условиях такого сильного электрического воздействия исключается возможность измерения температуры контактным датчиком. Как показали многочисленные опыты, измерительные или конструктив-

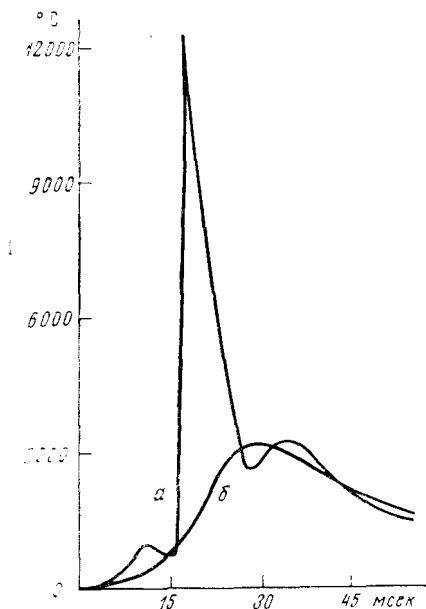


Рис. 1

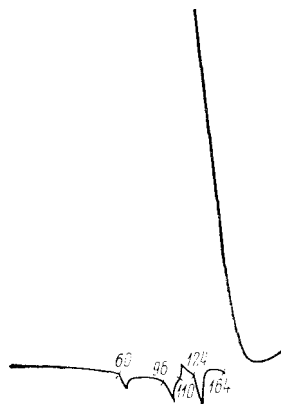


Рис. 2

ные решения не позволяют устранить это воздействие. Единственный путь его исключения — это электрическая изоляция датчика от вещества и пламени, что лучше всего обеспечивает специальное покрытие термопары. Это покрытие должно удовлетво-

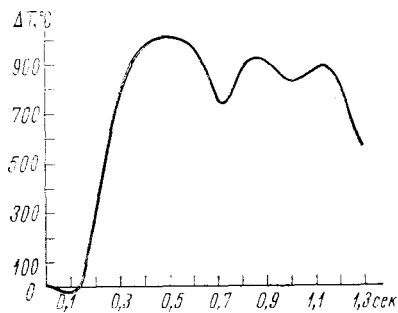


Рис. 3

рять ряду довольно жестких требований. Главные из этих требований: прочность, однородность и малая толщина слоя, а также большое электрическое сопротивление и высокая температура плавления. Наиболее подходящим оказалось комбинированное покрытие из нитрида бора и борида циркония. Температурная кривая, полученная при нанесении на термопару такого покрытия (толщина слоя составляла 2—3 мкм), приведена на рис. 1 (кривая б).

Стадийность высокотемпературного разложения. На

рис. 2 приведена кривая д.т.а., полученная на обычном пирометре при нагреве смеси декаборана $B_{10}H_{14}$ с нитратом аммония NH_4NO_3 . Из термограммы видно, что процесс завершает большой экзотермический эффект при $164^\circ C$, который фиксируется только на своем спаде, т. е. вследствие своей инерции пирометр регистрирует лишь кривую охлаждения термопары. Кривая д.т.а. этого же процесса, полученная с помощью ЭВМ на автоматизированной установке, показана на рис. 3. Здесь приведен только небольшой участок вблизи острого экзотермического пика, соответствующего полному разложению смеси. Как видно из термограммы рис. 3, после небольшого эндотермического плавания декаборана происходит весьма быстрое развитие

процесса, при котором дифференциальная температура возрастает от нуля до 1040°. Затем следуют два эндотермических превращения, которые под влиянием сильного экзоэффекта проявляются в виде спада регистрируемой кривой. Весь процесс быстрого разложения смеси длится около 1 сек.

Подобная многостадийность наблюдалась также в ходе протекания других процессов высокотемпературного окисления декаборана и алюминия.

Можно заключить, что исследование влияния электронного потока, возникающего при быстрых окислительно-восстановительных реакциях, а также изучение отдельных стадий их протекания будет способствовать более полному выявлению механизма этого процесса.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
2 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Николаев, Ф. Я. Гимельштейн, В. М. Зислин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, т. 12, 5, 108 (1972). ² А. В. Николаев, Ф. Я. Гимельштейн, В. М. Зислин, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, т. 9, 4, 9 (1974).