

**ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ СМЕСЕЙ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ  
С АЛЮМИНИЕМ**

*Е. В. Черненко, Л. Ф. Афанасьева, В. А. Лебедева, В. И. Розенбанд  
(Черноголовка)*

Воспламеняемость смесевых систем  $Me_xO_y + Al$  изучалась с целью выяснения процессов, приводящих к воспламенению и горению этих систем. В таких системах возможно параллельное протекание окислительных, окислительно-восстановительных и металлотермических реакций.

С практической точки зрения важность этих работ заключается в том, что смеси порошков  $Me_xO_y + Al$  используются как шихты для восстановления металлов [1]. В случае воспламенения шихт их тушение связано со значительными трудностями из-за большой экзотермичности протекающих реакций и наличия собственного окислителя и горючего. Выдвигается задача предупреждения возможности воспламенения составов на подготовительных стадиях технологического процесса: смешение, сушка, хранение, транспортировка и т. д.

Для исследований были взяты следующие материалы  $Al$  АСД-1;  $NiO$  ТУ-6-09-4125-75;  $TiO_2$  ТУ-6-09-2166-77;  $WO_3$  ТУ-6-09-397-75;  $MoO_3$  ТУ-6-09-4471-77;  $V_2O_5$  ТУ-6-09-4093-78;  $FeO$  ТУ-6-09-1404-76;  $Cr_2O_3$  ТУ-6-09-4272-76;  $Al_2O_3$  ТУ-6-09-426-75;  $Li_2O_2$  ТУ-6-02-770-79;  $CrO_3$  ГОСТ 3776-78;  $B_2O_3$  ГОСТ 10068-75;  $BaO_2$  ГОСТ 6054-75;  $Nb_2O_5$  РЭТУ 48-0583-199-80;  $Ta_2O_5$  марки  $TaO$  ТУ 48-4-408-78.

Эксперименты по воспламенению порошковых материалов проводились на установке, описанной в [2]. Образец порошка насыпной плотности помещали в капсулу, выполненную из латунной сетки (размер ячеек 71 мкм), и вводили в металлический блок, нагретый в муфельной печи. Внутренний диаметр капсулы и длина составляли 6 и 20 мм. Через блок продували нагретый до температуры печи газ (воздух или аргон) со скоростью 8,7 см/с. Температуры образца и блока измеряли хромель-алюмелевыми термопарами. Критическая температура воспламенения  $T_{кр}$  (температура внутри блока в месте расположения образца, ниже которой воспламенения не наблюдалось) определялась с точностью  $\pm 5^\circ C$  с доверительным уровнем отклонения результатов от среднеарифметического 95 %.

Для более детального изучения процессов, протекающих в смеси и в отдельных ее компонентах при повышении температуры проводились исследования методом дифференциального термического анализа (ДТА). Использовалась установка, описанная в [3]. Капсулы с исследуемым веществом и эталоном помещали в печь, которая нагревалась с линейной скоростью  $10^\circ C/мин$ . В качестве эталона выбран порошок  $Al_2O_3$ .

На рис. 1 приведены термограммы отдельных компонентов ( $\Delta T$  — разница между температурами порошка и эталона). Термограммы для  $NiO$ ,  $TiO_2$ ,  $WO_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$  здесь не приводятся, так как это прямые линии (без максимумов и минимумов) вплоть до  $T_{max}$ , достижимых на установке ДТА.

На термограммах, соответствующих порошку  $Al$ , отчетливо проявляется эндотермический эффект, если  $T \approx 660^\circ C$ , происходит плавление  $Al$ . Нагрев на воздухе до  $T \approx 895^\circ C$  приводит к резкому возрастанию

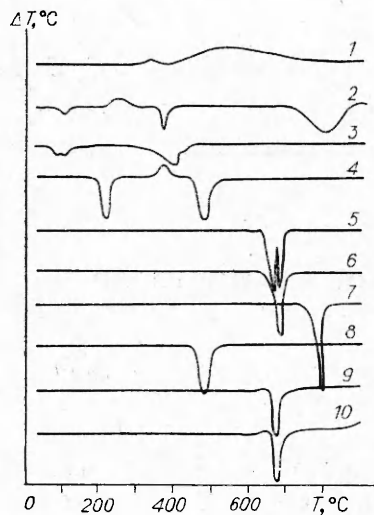


Рис. 1. Кривые ДТА.

1 — FeO; 2 — BaO<sub>2</sub>; 3 — Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4 — CrO<sub>3</sub>; 5, 6 — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7 — MoO<sub>3</sub>; 8 — V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 9, 10 — Al. 1—4, 6—8, 10 — исследования на воздухе; 5; 9 — в аргоне.

температуры образца по сравнению с температурой эталона, что является результатом реакции окисления алюминия кислородом воздуха. Отметим, что заметное окисление Al на воздухе начинается еще до плавления (см. рис. 1, 10).  $T_{кр}$  алюминия  $\approx 875^\circ\text{C}$ , т. е. на  $20^\circ\text{C}$  ниже, чем температура начала резкого экзотермического эффекта, что связано с разными условиями экспериментов.

По данным ДТА и экспериментам по воспламеняемости с использованием приведенных в литературе данных в диапазоне температур до  $1100^\circ\text{C}$  можно выделить две основные группы окислов:

I. Химически стабильные, при нагревании они не претерпевают никаких химических превращений;

II. Химически нестабильные.

Первую группу окислов можно разделить на 1) физически стабильные — не претерпевающие в процессе нагрева ни плавления, ни испарения, ни возгонки; 2) физически нестабильные. Вторая группа разделяется на 3) окислы, разлагающиеся при нагревании с выделением кислорода, и 4) окислы, доокисляющиеся при нагревании в атмосфере воздуха до более высоких окислов.

Рассмотрим все используемые в работе окислы по подгруппам.

1. К физически стабильным окислам можно отнести NiO, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. ДТА не выявил в них никаких экзотермических или эндотермических процессов. Из [4] известно, что температуры их плавления  $T_{пл} > 1100^\circ\text{C}$ , а давление их паров  $p_{пар}$  незначительно. Например, для самого легкоплавкого Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $T_{пл} = 1783^\circ\text{C}$ ) при  $1380^\circ\text{C}$   $p_{пар} = 11,47 \cdot 10^{-4} \text{ Н/м}^2$  [4].

2. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> — физически нестабильные окислы. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> плавится при  $T = 450^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, 8) [4]. По данным [4, 5],  $T_{пл}$  MoO<sub>3</sub> составляет  $795$  и  $801^\circ\text{C}$ . Исследования методом ДТА образцов MoO<sub>3</sub> показали, что эндотермический эффект наблюдается уже при  $T \approx 750^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, 7). Его начало, вероятно, связано не с плавлением окисла, а с увеличением скорости сублимации и образования полимерных газообразных молекул: Mo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Mo<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Mo<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Mo<sub>5</sub>O<sub>15</sub>. Термодинамические расчеты показали, что в присутствии аргона следы полимерных молекул появляются при  $T = 700^\circ\text{C}$ . Из [6] известно, что MoO<sub>3</sub> начинает испаряться в районе  $500^\circ\text{C}$ , а уже при  $600^\circ\text{C}$  сублимация становится заметной. ДТА WO<sub>3</sub> не выявил в нем ни экзотермических, ни эндотермических процессов. Однако замечено, что при  $T = 800^\circ\text{C}$  заметно уменьшается масса образца и нарастает WO<sub>3</sub> на более холодных частях экспериментальной установки. WO<sub>3</sub> испаряется без разложения [4] и в газовой фазе существует в виде полимерных молекул [7], причем, давление насыщенных паров WO<sub>3</sub> в области исследуемых в данной работе температур значительно:  $T = 660^\circ\text{C}$ ,  $p_{пар} = 2,57 \text{ Н/м}^2$ ;  $T = 1080^\circ\text{C}$ ,  $p_{пар} = 5480 \text{ Н/м}^2$  [4].

3. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, BaO<sub>2</sub> разлагаются при нагревании с выделением кислорода. Возгонка V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с частичным разложением на VO<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> [4] в атмосфере воздуха и аргона происходит, если  $T = 610^\circ\text{C}$  (см. рис. 1, 5, 6). В атмосфере аргона возгонка и разложение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> идут с большей скоростью. И уже на стадии снижения эндотермического эффекта возгонки и разложения достигается температура плавления V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $T_{пл} = 670^\circ\text{C}$  [4]). В исследованиях V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на воздухе наблюдается нало-

жепие двух эндотермических эффектов (сублимация и разложение с плавлением). Разложение  $\text{CrO}_3$  начинается при плавлении и идет в несколько стадий. Образцы  $\text{CrO}_3$ , выдержанные в нагретом до  $200^\circ\text{C}$  металлическом блоке 5 мин, после достижения температуры  $200^\circ\text{C}$  остаются красноватого цвета, но растворяются в воде не полностью. Количество нерастворившегося материала с увеличением температуры выдержки образцов возрастает. При  $T = 340^\circ\text{C}$  начинает проявляться экзотермический эффект (см. рис. 1, 4), а при  $T = 440^\circ\text{C}$  — эндотермический, что связано с дальнейшим разложением материала. Образцы  $\text{CrO}_3$ , выдержанные в металлическом блоке с температурой  $T_{\text{бл}} = 350^\circ\text{C}$ , приобретают черную окраску и не растворяются в воде, а с  $T_{\text{бл}} = 500^\circ\text{C}$ , приобретают темно-зеленую окраску, характерную для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Термограмма для  $\text{Li}_2\text{O}_2$  представлена на рис. 1, 3. Эндотермический эффект в районе  $T = 100^\circ\text{C}$  можно объяснить уходом из порошка воды. Второй эндотермический эффект — разложение  $\text{Li}_2\text{O}_2$ . Начало разложения на данной установке ДТА приходится на  $T = 280^\circ\text{C}$ , а полное — на  $T = 440^\circ\text{C}$ . По литературным данным,  $\text{Li}_2\text{O}_2$  разлагается с выделением кислорода ( $T = 160^\circ\text{C}$ ) и полностью разлагается при  $T = 315\text{—}342^\circ\text{C}$  [4].

На термограмме, соответствующей  $\text{BaO}_2$ , отчетливо проявляются три минимума (см. рис. 1, 2). Первый ( $T \approx 100^\circ\text{C}$ ), вероятно, соответствует уходу содержащейся в порошке влаги, второй ( $T \approx 380^\circ\text{C}$ ) можно объяснить плавлением  $\text{BaO}_2$ . Третий ( $T \approx 800^\circ\text{C}$ ) соответствует процессу активного разложения  $\text{BaO}_2$  [4, 8].

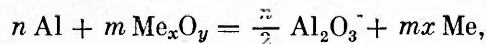
4. Окислы, доокисляющиеся при нагревании в атмосфере воздуха до более высших окислов, в настоящей работе представлены  $\text{FeO}$ . При исследовании методом ДТА начало первого экзотермического эффекта наблюдается в районе  $T \approx 310^\circ\text{C}$  и второго при  $T \approx 390^\circ\text{C}$ . С дальнейшим повышением температуры происходит доокисление образца, которое заканчивается, когда  $T \approx 810^\circ\text{C}$ . Экспериментальные данные многих авторов [4, 6] говорят о том, что  $\text{FeO}$  нестабильна до  $570^\circ\text{C}$  и на воздухе доокисляется до магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Изучение распада  $\text{FeO}$  показало появление заметного количества магнетита после длительного (10 дней) вакуумного отжига даже при  $T = 190^\circ\text{C}$  [9]. С повышением температуры магнетит, в свою очередь, доокисляется до гематита ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [4, 6]. Этим и объясняется наличие двух максимумов на термограмме.

Если смеси окисла металла с алюминием нагревать на воздухе, возможно протекание следующих химических реакций:

- а) окисление в кислороде воздуха Al или окисла;
- б) окисление Al внутренним кислородом, выделяющимся при разложении окисла;
- в) окислительно-восстановительные реакции, идущие: через жидкую фазу (плавление одного из компонентов смеси), через газовую фазу (газообразный окисел или Al) и по контактно-диффузионному механизму, т. е. окисел и Al взаимодействуют посредством встречной диффузии реагентов друг к другу через поверхность контакта. Как показано в [10], этот механизм маловероятен из-за несовершенства непосредственного контакта двух твердых тел для осуществления химического акта. Однако совершенные контакты все же существуют, как показано в [10]. Это может привести к образованию легкоплавких эвтектических составов, которые, в свою очередь, могут значительно улучшить контакт двух твердых тел. При этом возрастает скорость окислительно-восстановительной реакции, что может привести к воспламенению смеси;
- г) металлотермические реакции (взаимодействие Al с восстановленным из окисла металлом);
- д) окисление восстановленного из окисла металла.

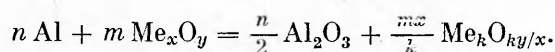
Содержания Al в смесях с окислами выбирались близкими к стехиометрическим химическим реакций:

восстановления металла из окисла



Смесь	Массовое соотношение	T <sub>кр</sub> , °C		Смесь	Массовое соотношение	T <sub>кр</sub> , °C	
		на воздухе	в аргоне			на воздухе	в аргоне
NiO + Al	50 : 50	890	925	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Al	80 : 20	960	>1100
	90 : 10	985	—		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Al	74 : 26	900
Ni + Al	50 : 50	750	610	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al	60 : 40	>1100	>1100
				MoO <sub>3</sub> + Al	73 : 27	690	715
TiO <sub>2</sub> + Al	50 : 50	885	>1100	WO <sub>3</sub> + Al	81 : 19	885	955
	75 : 25	925	—	CrO <sub>3</sub> + Al	65 : 35	950	800
	90 : 10	>1100	—	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Al	67 : 33	660	670
				Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Al	34 : 66	665	842
Ti + Al	50 : 50	660	695	BaO <sub>2</sub> + Al	65 : 35	755	755
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al	74 : 26	930	>1100	Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31 : 69	>1100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al	50 : 50	900	>1100	FeO + Al	80 : 20	710	790
	70 : 30	920	—		50 : 50	810	—
	90 : 10	990	—				

восстановления более низкого окисла, если его изобарпо-изотермический потенциал оказывался выше, чем у глинозема



Для выяснения более полной картины восстановления некоторые смеси готовили из компонентов в соотношениях, отличных от стехиометрических. Значения  $T_{кр}$  для исследуемых смесей приведены в таблице.

Рассмотрим наиболее вероятный механизм воспламенения смесей  $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{Al}$  для конкретных окислов.

**Физически стабильный окисел + Al.** На рис. 2 видно, что все точки зависимости  $T_{кр}(\text{Al})$  лежат вблизи кривой, соответствующей разбавлению Al глиноземом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), в данном случае инертным материалом. Из проведенных исследований можно сделать вывод, что все физически стабильные окислы металлов в смеси с алюминием до момента воспламенения почти инертны, т. е. зажигание смеси происходит в основном за счет реакции окисления Al кислородом воздуха. Небольшой разброс точек вблизи кривой (см. рис. 2) объясняется различием теплофизических параметров и возможным протеканием с малыми скоростями окислительно-восстановительных реакций. В процессе горения, когда в образце достигаются высокие температуры, возможно протекание с высокой скоростью окислительно-восстановительных и металлотермических реакций. Это и объясняет бурное воспламенение смеси NiO + Al. Воспламенение NiO + Al на воздухе при содержаниях NiO в смеси в количестве 19,7; 50 или 80,6 % приводит к взрыву образца.

Протекание окислительно-восстановительных реакций в смесях окисел + Al для некоторых физически стабильных окислов в предвоспламенительный период подтверждается и термографическими исследованиями. В области температур, больших  $T_{пл}$  Al при термографических исследованиях TiO<sub>2</sub> + Al и NiO + Al в атмосфере Ar наблюдаются экзотермические эффекты, которые можно объяснить только экзотермическими окислительно-восстановительными реакциями (рис. 3).

Эксперименты в Ar показали, что смесь 50 % NiO + Al воспламеняется со взрывом при  $T_{вл} = 925^\circ\text{C}$ . Окислительно-восстановительная реакция NiO с Al, приводящая к воспламенению смеси, вероятно, начинается через образование низкоплавких эвтектических составов в местах контактов двух материалов. При появлении в смеси восстановленного металла возможна и металлотермическая реакция. Так, зажигание 50 % Ni + Al (Ni ПНЭ-1, ГОСТ 9722-79) наблюдалось уже при  $T = 610^\circ\text{C}$ . Интересно, что та же смесь в атмосфере воздуха загорается, если темпера-

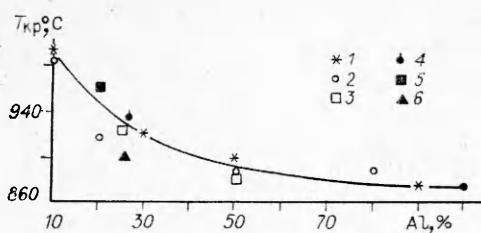


Рис. 2. Зависимость критической температуры воспламенения в атмосфере воздуха от содержания алюминия в смесях:

1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ; 2 —  $\text{NiO} + \text{Al}$ ; 3 —  $\text{TiO}_2 + \text{Al}$ ; 4 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ;  
5 —  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ ; 6 —  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ .

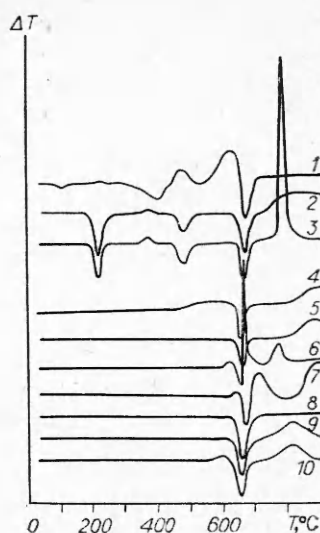


Рис. 3. Кривые ДТА для образцов:

1 — 34%  $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Al}$ ; 2, 3 — 65%  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ; 4, 5 — 80%  $\text{FeO} + \text{Al}$ ;  
6 — 67%  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$ ; 7 — 73%  $\text{MoO}_3 + \text{Al}$ ; 8 — 50%  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$ ;  
9 — 50%  $\text{TiO}_2 + \text{Al}$ ; 10 — 50%  $\text{NiO} + \text{Al}$ . 1, 2, 4 — исследования на воздухе; 3, 5 — 10 — в аргоне.

тура достигает  $750^\circ\text{C}$ . Для используемого порошка никеля  $T_{\text{кр}} = 570^\circ\text{C}$ . Такая разница значений  $T_{\text{кр}}$  смеси  $\text{Ni} + \text{Al}$  на воздухе и в аргоне объясняется следующим образом. При разбавлении  $\text{Ni}$  алюминием окисление никеля на воздухе при температурах, близких к температуре загорания чистого порошка  $\text{Ni}$ , не приводит к зажиганию вследствие теплового разбавления ( $\text{Al}$  в данном случае играет роль инертного разбавителя), но способствует нарастанию на частицах  $\text{Ni}$  защитной окисной пленки, что, в свою очередь, ведет к увеличению температуры воспламенения никеля. Окисная пленка на частицах порошка  $\text{Ni}$  препятствует и протеканию металлотермической реакции  $\text{Ni}$  с  $\text{Al}$ .

Смеси  $\text{TiO}_2$  с  $\text{Al}$  горят мягко, без разбрасывания образцов. В атмосфере воздуха в составе с содержанием  $\text{TiO}_2$  50 и 75%  $T_{\text{кр}} = 885$  и  $925^\circ\text{C}$  соответственно. Мягкий характер воспламенения говорит о том, что окислительно-восстановительная реакция, наблюдаемая в системе (см. рис. 3), не достигает значительных скоростей в процессе выгорания  $\text{Al}$ . Исследования составов  $\text{TiO}_2$  с  $\text{Al}$  в атмосфере  $\text{Ar}$  показали, что они не горят вплоть до максимально допустимых температур  $T_{\text{бл}} = 1100^\circ\text{C}$ . Но поскольку в системе все-таки происходят окислительно-восстановительные реакции, возможны и металлотермические реакции. Для 50%  $\text{Ti} + \text{Al}$  получено, что на воздухе  $T_{\text{кр}} = 660^\circ\text{C}$ , а в атмосфере  $\text{Ar}$   $T_{\text{кр}} = 695^\circ\text{C}$ . Заметим, что в случае воспламенения  $\text{Ti} + \text{Al}$  на воздухе инициатором воспламенения, вероятно, была не металлотермическая, а реакция окисления  $\text{Ti}$  кислородом воздуха. В опытах использовался порошок титана марки ПТС ТУ 14-1-3086-80, для которого  $T_{\text{кр}} = 445^\circ\text{C}$ .

Зажигание смесей 74%  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}$  и 80%  $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  на воздухе происходило в мягком режиме, а в атмосфере  $\text{Ar}$  не наблюдалось вплоть до  $T_{\text{бл}} = 1100^\circ\text{C}$ .

Состав 74%  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  на воздухе загорается бурно с разбрасыванием образца. Значение  $T_{\text{кр}} = 900^\circ\text{C}$  лежит заметно ниже кривой на рис. 2. Это указывает на существенную роль окислительно-восстановительной реакции наряду с ведущей реакцией окисления  $\text{Al}$  кислородом воздуха. В атмосфере  $\text{Ar}$  74%  $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  воспламеняется при  $T = 980^\circ\text{C}$ .

Итак, можно сделать вывод, что инициирует возгорание смесей физически стабильных окислов с  $\text{Al}$  реакция окисления алюминия кислородом воздуха. Окислительно-восстановительные и металлотермические реакции либо оказывают слабое влияние на процесс, либо вообще начинают развиваться в послевоспламенительный период.

**Физически нестабильный окисел +  $\text{Al}$ .** Смесь 60%  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  не воспламенилась вплоть до  $T_{\text{бл}} = 1100^\circ\text{C}$ . Термодинамическая прочность  $\text{V}_2\text{O}_5$

на атом кислорода достаточно велика, при  $T = 1100^\circ\text{C}$  она меньше, чем у  $\text{TiO}_2$ , но выше, чем у  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Бор может быть восстановлен из  $\text{B}_2\text{O}_3$  алюминием, но, вероятно, кинетическая температура начала взаимодействия  $\text{B}_2\text{O}_3$  с  $\text{Al}$  очень велика. Зажигание же алюминия кислородом воздуха в смеси с 60 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  невозможно в силу того, что расплавленный  $\text{B}_2\text{O}_3$  изолирует частицы алюминия от внешнего кислорода.

Как показали термографические исследования, взаимодействие  $\text{MoO}_3$  с  $\text{Al}$  благодаря переходу значительного количества  $\text{MoO}_3$  в газовую фазу идет ниже  $T_{\text{пл}}$   $\text{Al}$  (см. рис. 3). Состав  $\text{MoO}_3 + \text{Al}$  воспламеняется при более высоких температурах, где достигаются высокие скорости химических реакций. Так, 73 %  $\text{MoO}_3 + \text{Al}$  загоралась с разбросом образцов при  $T = 690^\circ\text{C}$  на воздухе и при  $T = 715^\circ\text{C}$  в аргоне. В атмосфере воздуха наряду с активной инициирующей воспламенение окислительно-восстановительной реакцией заметное влияние оказывает реакция окисления алюминия внешним кислородом. Интересным оказался и тот факт, что при нагревании в инертном газе  $\text{MoO}_3 + \text{Al}$  наблюдаются два экзотермических эффекта (см. рис. 3). Второй из них можно объяснить увеличением скорости окислительно-восстановительной реакции благодаря появлению в системе жидкой фазы (плавление  $\text{MoO}_3$ ).

Горение  $\text{WO}_3 + \text{Al}$  на воздухе и в аргоне так же, как и  $\text{MoO}_3 + \text{Al}$ , приводит к разбрасыванию образца. Для смеси 81 %  $\text{WO}_3 + \text{Al}$  на воздухе  $T_{\text{кр}} = 885^\circ\text{C}$ , что значительно меньше температур загорания смесей физически стабильных окислов с алюминием (см. рис. 2), в аргоне  $T_{\text{кр}} = 955^\circ\text{C}$ . Полученные экспериментальные данные говорят о том, что на воспламенение  $\text{WO}_3 + \text{Al}$  на воздухе существенное влияние оказывают как окислительно-восстановительная, так и реакция окисления  $\text{Al}$  во внешнем кислороде.

Результаты исследований смесей физически нестабильных окислов с алюминием позволяют сделать следующие выводы:

— появление в системе жидкой фазы за счет плавления окисла может приводить к увеличению скорости окислительно-восстановительной реакции и способствовать воспламенению системы, но может и сильно препятствовать этому на воздухе, исключая влияние внешнего кислорода, если скорость химического взаимодействия алюминия с жидким окислом невелика;

— появление в системе газовой фазы за счет испарения или возгонки окисла может привести к тому, что инициирующей может стать окислительно-восстановительная реакция алюминия с газообразным окислом, при этом влияние окисления  $\text{Al}$  во внешнем кислороде на воспламеняемость будет незначительным.

**Окислы, разлагающиеся с выделением кислорода +  $\text{Al}$ .** Исследования составов  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  показали, что значение  $T_{\text{кр}}$  зависит от времени их хранения на воздухе с момента приготовления. При концентрациях  $\text{CrO}_3$  до 50 % зависимость  $T_{\text{кр}}$  от времени хранения не очень сильная. Так, для 20 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  и 50 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  через 20 мин хранения с момента приготовления смеси на воздухе  $T_{\text{кр}} = 885$  и  $990^\circ\text{C}$  соответственно и через 2 ч не изменилась. При больших концентрациях  $\text{CrO}_3$  картина меняется. Так, для системы 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  через 20 мин с момента приготовления  $T_{\text{кр}} = 800^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона и  $950^\circ\text{C}$  — на воздухе. Через 2 ч хранения на воздухе  $T_{\text{кр}} > 1100^\circ\text{C}$ , т. е. воспламенения не наблюдалось во всем рабочем диапазоне температур. Причем смесь не загоралась и сразу после приготовления, если предварительно  $\text{CrO}_3$  2 ч выдерживалась на воздухе при комнатной температуре.  $\text{CrO}_3$  очень гигроскопична и за время выдержки на воздухе можно визуально наблюдать изменения в ее окраске. Цвет частиц становится со временем все более красным. Это связано с образованием на поверхности частиц  $\text{CrO}_3$  хромовой кислоты. Если смесь 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  2 ч хранить на воздухе, то, вероятно, достаточно окажется хромовой кислоты, чтобы она окружила большую часть частиц  $\text{Al}$ . В процессе нагрева в металлическом блоке вода из системы уходит, а частицы  $\text{Al}$  закрываются плотным слоем  $\text{CrO}_3$  и продуктами



ее разложения. Кислорода, выделяющегося при разложении  $\text{CrO}_3$  в слоях, непосредственно примыкающих к частицам  $\text{Al}$ , недостаточно для воспламенения  $\text{Al}$ , а от остальной части  $\text{CrO}_3$  и от доступа внешнего кислорода частицы  $\text{Al}$  оказываются изолированными.

Для подтверждения данного объяснения проделан опыт. Образец из 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  выдерживался 2 ч на воздухе с момента приготовления. Затем его нагрели до  $500^\circ\text{C}$ , выдержали при этой температуре 5 мин, раздробили в ступке и измерили его критическую температуру. Оказалось,  $T_{\text{кр}} = 930^\circ\text{C}$ . На термограмме соответствующей свежей смеси 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  в атмосфере аргона (см. рис. 3) отчетливо проявляется экзотермический эффект при  $T = 800^\circ\text{C}$ , что совпадает с  $T_{\text{кр}}$ . Этот факт можно объяснить следующим образом. Разложение  $\text{CrO}_3$  в процессе нагрева смеси в предвоспламенительный период приводит к выделению большого количества газообразных окислов. В экспериментах замечено, что нагретая до  $350^\circ\text{C}$  смесь выделяет большое количество рыжего дыма. Эти окислы, вероятно, вступают в химическую реакцию с  $\text{Al}$  или даже с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом частично нарушаются защитные свойства окисной пленки на частицах  $\text{Al}$ . При  $T = 800^\circ\text{C}$  окисная пленка разрушается и жидкий  $\text{Al}$  растекается по поверхности  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Часть  $\text{Al}$  переходит в газовую фазу. Жидкий и газообразный алюминий вступают в окислительно-восстановительную реакцию с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что и приводит к воспламенению образца. Нагревание выдержанной несколько часов в атмосфере воздуха смеси 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  до  $T = 800^\circ\text{C}$ , вероятно, тоже влечет нарушение защитных свойств окисной пленки на  $\text{Al}$ , но в этом случае  $\text{Al}$  остается в замкнутом объеме. Реагируя с внутренними слоями оболочки из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , алюминий вновь создает на своей поверхности защитную пленку и не обязательно состоящую из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В случае нагревания  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  в больших объемах возможно воспламенение при очень низких температурах за счет реакции окисления  $\text{Al}$  кислородом, выделяющимся при разложении  $\text{CrO}_3$ . Химический анализ показал, что основная масса кислорода уходит из материала при низких температурах. Так, в материале, полученном 5-минутной выдержкой  $\text{CrO}_3$  при  $T = 350^\circ\text{C}$ , остается только ~34 % кислорода (содержание кислорода в  $\text{CrO}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  48 и 31,6 % соответственно). Воспламенению  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  при нагреве в больших объемах может способствовать и значительное выделение тепла при разложении  $\text{CrO}_3$  (см. рис. 1). Эта ситуация была смоделирована. Свежеприготовленную смесь 65 %  $\text{CrO}_3 + \text{Al}$  насыпали на асбоцементную подложку слоем 1 см и помещали в холодную печь, после чего включали нагрев. Благодаря теплоизолирующей подложке и малой теплопроводности порошка в слое создавался большой градиент температур. Когда температура в объеме печи достигла  $350^\circ\text{C}$ , порошок воспламенился со взрывом. При этом в предвоспламенительный период под слоем порошка (на поверхности подложки), как показали термопарные измерения,  $T = 170^\circ\text{C}$ , т. е. равнялась температуре начала активного разложения  $\text{CrO}_3$ .

Исследования смеси 34 %  $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Al}$  показали, что в воздушной атмосфере  $T_{\text{кр}} = 665^\circ\text{C}$ , а в аргоне —  $84,2^\circ\text{C}$ . Следовательно, воспламенение на воздухе произошло не за счет окисления алюминия внутренним кислородом, выделяющимся при разложении  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , а за счет реакции окисления  $\text{Al}$  кислородом воздуха. Температура воспламенения смеси на воздухе значительно меньше  $T_{\text{кр}}$  порошка алюминия ( $875^\circ\text{C}$ ). Этот факт свидетельствует о том, что присутствие в смеси  $\text{Li}_2\text{O}_2$  и продуктов разложения перекиси лития нарушает защитные свойства окисной пленки на частицах  $\text{Al}$ . Для подтверждения такого вывода проведены эксперименты по воспламеняемости смеси 31 %  $\text{Li}_2\text{O}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ , откуда видно, что в системе протекают экзотермические реакции. Так, при  $T_{\text{бл}} = 600^\circ\text{C}$  перегрев образца над  $T_{\text{бл}}$  составил ~ $40^\circ\text{C}$ .

Для состава 65 %  $\text{BaO}_2 + \text{Al}$   $T_{\text{кр}} \approx 757^\circ\text{C}$  как на воздухе, так и в аргоне. Здесь, вероятно, загорание происходит за счет реакции окисления алюминия внутренним кислородом, выделяющимся при разложении

$\text{BaO}_2$ , хотя нельзя исключить образования сложных соединений типа  $\text{Ba}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ .

Для 67 %  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  на воздухе  $T_{\text{кр}} = 660^\circ\text{C}$ . В атмосфере  $\text{Ar}$  ( $T = 660^\circ\text{C}$ ) также наблюдается выделение тепла, однако перегревы образца над температурой окружающей среды составляли всего  $\sim 40^\circ\text{C}$ . Приведенные результаты свидетельствуют, что при  $T = 660^\circ\text{C}$ , когда в системе появляется жидкий алюминий, начинает идти либо окислительно-восстановительная реакция, чему может благоприятствовать переход при этих температурах значительного количества  $\text{V}_2\text{O}_5$  в газовую фазу, либо реакция окисления  $\text{Al}$  кислородом, выделяющимся при разложении  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Но в результате любой реакции нарушаются защитные свойства окисной пленки на алюминии. В этих условиях активно развивается окисление  $\text{Al}$  кислородом воздуха, смесь воспламеняется. В атмосфере инертного газа при нарушении окисной пленки  $\text{Al}$  вступает в непосредственный контакт с  $\text{V}_2\text{O}_5$  и начинает идти медленная окислительно-восстановительная реакция. Для бурного процесса воспламенения кислорода, выделяющегося при разложении  $\text{V}_2\text{O}_5$ , не хватает. На термограмме, полученной при исследовании смеси  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Al}$  в аргоне, виден экзотермический эффект, когда достигается  $T_{\text{пл}} \text{Al}$ . При более высокой температуре проявляется второй экзотермический эффект, который, вероятно, и объясняется увеличением скорости разложения  $\text{V}_2\text{O}_5$  с выделением кислорода, что ведет к развитию реакции окисления алюминия.

Из сказанного выше следует, что процесс воспламенения данных систем очень сложен и нельзя объяснить все наблюдавшиеся эффекты только влиянием выделяющегося при разложении окислов кислорода. Однако большая роль этого кислорода в процессе воспламенения неоспорима.

**Доокисляющийся окисел +  $\text{Al}$ .** В настоящей работе группу доокисляющихся окислов представляет  $\text{FeO}$ . Прежде всего надо отметить, что на воздухе порошок  $\text{FeO}$  хорошо воспламеняется без всяких добавок,  $T_{\text{кр}} = 430^\circ\text{C}$ . При этом наблюдаются перегревы поверхности образца над температурой окружающей среды  $\sim 200^\circ\text{C}$ . Разбавление  $\text{FeO}$  алюминием приводит к возрастанию  $T_{\text{кр}}$ . Так, у состава 80 %  $\text{FeO} + \text{Al}$   $T_{\text{кр}} = 710^\circ\text{C}$ , а у 50 %  $\text{FeO} + \text{Al}$   $T_{\text{кр}} = 820^\circ\text{C}$ . Воспламенение образца из  $\text{FeO} + \text{Al}$  сопровождается взрывом. На термограмме смеси 80 %  $\text{FeO} + \text{Al}$  в экспериментах на воздухе видно небольшое превышение температуры образца над температурой эталона начиная с  $T = 430^\circ\text{C}$ . Но в данном случае из-за большого теплоотвода доокисление  $\text{FeO}$  не может существенно поднять температуру образца и привести к его воспламенению. Второй экзотермический эффект отмечается на термограмме при  $T = 780^\circ\text{C}$  и в исследованиях в атмосфере инертного газа (см. рис. 3). Его можно объяснить только наличием в системе окислительно-восстановительных реакций. Значение  $T_{\text{кр}} = 790^\circ\text{C}$  для смеси 80 %  $\text{FeO} + \text{Al}$  в атмосфере аргона оказалось близким к температурам начала экзотермических эффектов, наблюдаемых при ДТА.

Из изложенного можно сделать вывод, что воспламенение  $\text{FeO} + \text{Al}$  на воздухе инициирует реакция окисления  $\text{FeO}$  до высших окислов. За счет выделяющегося тепла образец нагревается до температуры, при которой возможно протекание окислительно-восстановительных реакций. С появлением в системе восстановленного железа и при наличии неизрасходованного  $\text{Al}$  должны протекать и металлотермические реакции [11]. Кроме того, на воздухе может идти и реакция окисления алюминия кислородом воздуха. Все это и определяет бурный характер развития воспламенения смеси  $\text{FeO} + \text{Al}$ .

Проведенный в работе анализ полученных экспериментальных результатов показал, что процесс воспламенения  $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{Al}$  в большой степени зависит от свойств окисла, используемого в конкретной смеси. Предложенная в работе классификация окислов по подгруппам (исходя из их химических и физических свойств) представляется оправданной. Она дает возможность на основе свойств окисла и их сравнения со свой-



ствами других окислов, входящих в данную подгруппу, предположить наиболее вероятный механизм воспламенения и оценить критическую температуру, если известна критическая температура алюминия или смеси алюминия с другим окислом в данных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Аллюминотермия.— М.: Металлургия, 1978.
2. Афанасьева Л. Ф., Черненко Е. В., Розенбанд В. И.— В кн.: Проблемы технологического горения/Под ред. А. Г. Мержанова. Т. II. Химия, технология, свойства и применение продуктов горения.— Черногоровка, 1981.
3. Грива В. А., Розенбанд В. И. ФГВ, 1978, 14, 2, 115.
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова.— М.: Металлургия, 1969.
5. Свойства неорганических соединений. Справочник.— Л.: Химия, 1983.
6. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бенара. Т. II.— М.: Металлургия, 1969.
7. Елютин В. П., Павлов Ю. А., Поляков В. П. и др. Взаимодействие окислов металлов с углеродом.— М.: Металлургия, 1967.
8. Химический энциклопедический словарь/Под ред. И. Л. Кнунянц.— М.: Сов. энциклопедия, 1983.
9. Halla G., Nowotny H. Die Naturwissenschaften, 1958.
10. Кожевников Г. П., Зайко В. П. Электротермия сплавов хрома.— М.: Наука, 1980.
11. Синельникова В. С., Подергин В. А., Речкин В. И. Аллюминиды.— Киев: Наук. думка, 1965.

Поступила в редакцию 20/III 1987,  
после доработки — 29/IX 1987

### ВОСПЛАМЕНЕНИЕ СМЕСЕЙ АЦЕТАЛЬДЕГИДА С КИСЛОРОДОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДНЫХ РАДИКАЛОВ

А. Г. Доруиц, А. М. Арустамян, А. Б. Налбандян

(Ереван)

Ранее в работах [1—4] обнаружено и изучено явление низкотемпературного (вплоть до 17 °С) воспламенения смесей ацетальдегида с кислородом, инициированное гетерогенным радикальным распадом пероксидных соединений, адсорбированных при низких температурах ( $T = -25$  °С) на всей поверхности реакционного сосуда. Возможность образования при распаде пероксидов радикалов типа  $RO_2$ , переходящих с поверхности в объем и ответственных за низкотемпературное воспламенение, показана в [5] прямой их регистрацией в газовой фазе [6, 7]. Определено, что температура воспламенения в сильной мере зависит от характера обработки поверхности реактора, отношения  $S/V$ , природы и концентрации пероксидных соединений: пероксиуксусная кислота, гидропероксид трет-бутила (ГПТБ) и пероксид трет-бутила (ПТБ).

В настоящей работе изучена возможность поджигания смеси  $CH_3CHO + O_2$  пероксидными радикалами, локализованными на нижней части реактора. Эксперименты проводили в вертикально установленном кварцевом реакторе ( $l = 49$  см,  $d = 2,8$  см), обработанном борной кислотой (рис. 1). Внутри реактора на расстояниях 15, 31 и 47 см от его нижнего конца, перпендикулярно к оси, помещали 3 хромель-копелевые термодары ( $\sim 60$  мкм), предварительно покрытые  $SiO_2$  [8]. Пероксидные соединения (1,2—6 Торр) вымораживались на внутренней поверхности нижнего конца реакционного сосуда из заранее составленных при комнатной температуре смесей  $CH_3CHO + 0,75 O_2$  ( $p_{общ} = 100$  Торр). Кончик реактора погружался в баню с  $T = -25$  °С на глубину не более 1,5 см. После вымораживания пероксида (давление паров  $CH_3CHO$  при этой температуре больше 100 Торр) охлажденный конец реакционного сосуда, находящегося при комнатной температуре, быстро помещали в масляную