

(1720 см⁻¹), метиленовых групп (2920, 2850, 1460, 820, 730, 680, 370 см⁻¹), бензольного кольца (1660, 1600, 1500 см⁻¹) и колебаний адсорбированной воды (3400 см⁻¹). В спектре пленок TiO₂, модифицированных ПФДТА (10⁻³ моль/л), исчезает ПП карбонильной группы кислоты и появляются две новые полосы, характеризующие антисимметричные (1600 см⁻¹) и симметричные (1440 см⁻¹) колебания группы COO⁻. Валентные колебания бензольного кольца и СН₂-групп в спектре адсорбированной кислоты не проявляются, но появляется ПП при 600 см⁻¹, которая может быть отнесена к колебанию группы Ti—O [8]. Полученные данные свидетельствуют об образовании поверхностного комплекса ПФДТА с TiO₂.

Таким образом, взаимодействие органических кислот с поверхностью TiO₂, происходящее, по-видимому, по карбоксильным группам по ионообменному механизму [15], приводит к образованию поверхностных комплексов. Наличие поверхностных комплексов оказывает существенное влияние на фотографические, электро- и фотоэлектрохимические свойства диоксида титана [1—3], изменение которых может быть обусловлено формированием в запрещенной зоне полупроводника новых поверхностных состояний.

Список литературы

1. Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Лук Т. Л. и др. // Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1984. Т. 29. № 1. С. 23.
2. Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Лук Т. Л. // Там же. № 4. С. 277.
3. Василевская Е. И., Кунцевич Н. И., Свиридов В. В., Лук Т. Л. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1984. № 3. С. 41.
4. Лук Т. Л., Браницкий Г., А. Соколов В. Г. / А. с. 996983 СССР // БИ. 1983. № 6.
5. Киселев А. В., Лыгин В. И. // Успехи химии. 1962. Т. 31. № 3. С. 351.
6. Шевченко Л. Л. // Там же. 1963. Т. 32. № 4. С. 457.
7. Кукушкин Ю. Н. Лиганды координационных соединений. Л., 1981.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963.
9. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений. Л., 1964.
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971.
11. Лукачина В. В. // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 7. С. 1707.
12. Deason G. B. // Austral. J. Chem. 1967. V. 20. № 3. P. 459.
13. Stephenson T. A., Bannister E., Wilkinson G. // Journ. Chem. Soc. 1964. P. 2538.
14. Sawyer D. R., Raulsen P. J. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1958. V. 80. № 7. P. 1597.
15. Новое в технологии получения двуокиси титана. Челябинск, 1976. С. 66.

УДК 541.126+681.518.3+681.3

В. В. ГОРДЕЙКО, В. В. БОГДАНОВА,
К. К. КОВАЛЕНКО, В. Г. ГУСЛЕВ

СТЕНД ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОФИЛЕЙ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

При построении моделей горения конденсированных систем необходимо знание кинетических параметров, характеризующих процесс термического разложения в волне горения конденсированной фазы [1]. Эти параметры можно определить из температурных профилей в волне горения смесевых систем. Однако традиционные методы измерения температурных профилей в волне горения с регистрацией сигнала на самопишущем потенциометре или светолучевом осциллографе не могут обеспечить требуемую точность и информативность эксперимента. В связи с этим для измерения температурных профилей в волне горения была создана система, обеспечивающая автоматизированный сбор, накопление и обработку информации.

Для получения температурных профилей использовалась термодинамическая методика, аналогичная описанной [2, 3]. Для нахождения зависимости скорости горения смесевых систем от давления опыта проводились в приборе постоянного давления. Скорость горения вещества определялась с помощью тензодатчика.

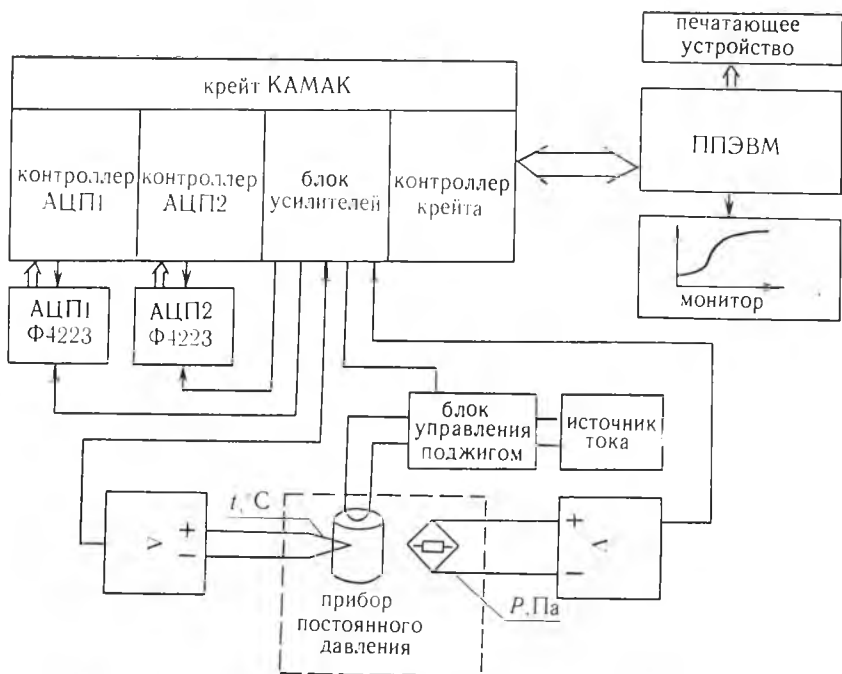


Рис. 1. Блок-схема комплекса для измерения температурного профиля в волне горения

Автоматизированный стенд для измерения температурного профиля в волне горения был создан на основе ППЭВМ «ЕС 1840», аппаратуры в стандарте КАМАК и серийно выпускаемых аналого-цифровых преобразователей (АЦП). Использование стандарта КАМАК обусловлено удобством конструктива и обширным применением его для автоматизации научных исследований [4].

Разработанная аппаратура представляет собой предусилители сигналов тензодатчика и термопары, блок управления поджигом, два контроллера АЦП и блок усилителей. Контроллеры АЦП и блок усилителей выполнены в стандарте КАМАК.

Система имеет два канала, один из которых предназначен для измерения температурного профиля в волне горения, другой используется для измерения скорости горения образца. Блок-схема системы приведена на рис. 1.

Блок усилителей нормирует входные аналоговые сигналы, формирует сигнал для блока управления поджигом, вычитает постоянную составляющую из сигнала тензодатчика. Блок управления поджигом обеспечивает подачу тока от мощного источника постоянного тока В5-21 в нить накала. Контроллеры АЦП выполнены по одной схеме и служат для управления работой 12-разрядных АЦП Ф-4223 в соответствии с требованиями [5]. Время преобразования АЦП — 5 мкс. Контроллеры позволяют задавать частоту выборок АЦП, считывать данные с АЦП, накапливать по 4096 значений АЦП в оперативной памяти контроллеров, устанавливать порог входного сигнала (т. е. момент начала регистрации сигнала). Указанные функции контроллеров АЦП и блока усилителей обеспечивают возможность исследования интересующих участков характеристик процесса горения с требуемой частотой дискретизации и с использованием всего динамического диапазона АЦП независимо от начального давления в приборе постоянного давления.

Полученные массивы значений АЦП переписываются в память ППЭВМ, после чего происходит вычисление параметров процесса, отображение полученных результатов на мониторе и печатающем устройстве в виде графиков. Результаты опытов сохраняются в файлах на магнитном диске.

Система для получения температурных профилей рассчитана на использование вольфрам-рениевых термопар ВР-5/20 в диапазоне температур от 10 до 1800 °С. Поэтому в программном обеспечении заложена градуировочная таблица для данного типа термопар в указанном интервале температур [6].

Калибровка системы осуществляется программно следующим образом: термопара помещается в термостат и ее термо-ЭДС контролируется точным поверенным вольтметром. В ЭВМ вводятся показания вольтметра, производится запуск АЦП и считываются данные АЦП. То же самое повторяется для ряда значений температуры в термостате. По полученным значениям вычисляются передаточные коэффициенты для термопарного канала системы. Произведенная оценка показывает, что температура регистрируется с погрешностью ± 2 °С. Вычисленные коэффициенты сохраняются в файлах вместе с массивами экспериментальных данных.

По такому же принципу определяются коэффициенты для тензометрического канала с той разницей, что данные АЦП сравниваются с показаниями поверенного манометра.

Программы управления комплексом и обработки полученных результатов написаны на языке Паскаль и работают под управлением операционной системы MS-DOS [7, 8].

Программное обеспечение построено так, чтобы обеспечить работу комплекса через систему меню. Из главного меню выбираются режимы калибровки, эксперимента, построения графиков, просмотра библиотечного файла и каталогов на диске. В режиме эксперимента задаются начальные параметры опыта, проводятся измерения, строятся графики на экране монитора и выводятся на печать, массивы сохраняются в файлах на диске, ведется библиотечный файл. В режиме построения графиков

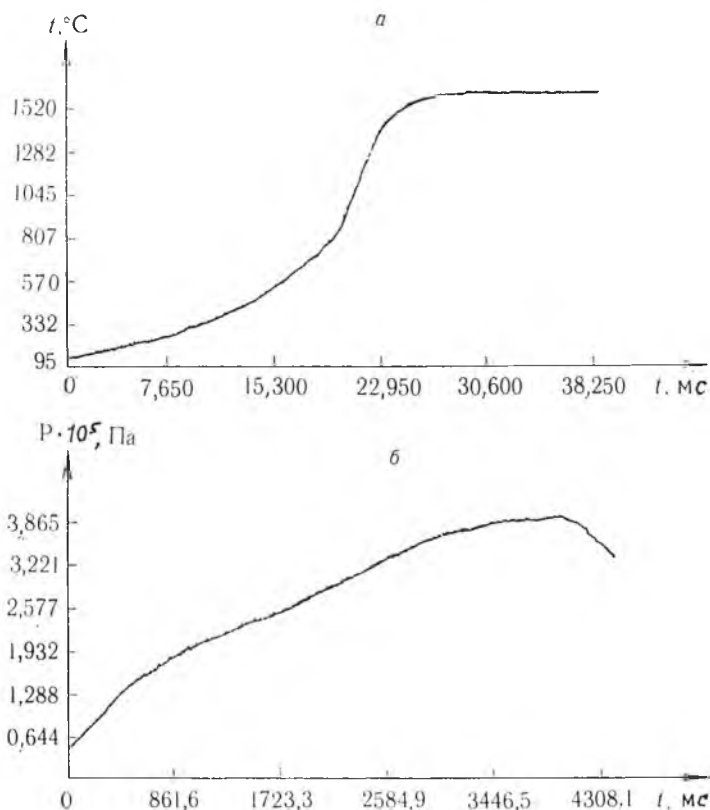


Рис. 2. Пример работы системы: а) температурный профиль в волне горения смеси конденсированной системы (80 % ПХА, 20 % связующего); б) график изменения давления при горении образца

осуществляется загрузка нужного файла, построение графиков, сглаживание и логарифмирование массивов данных.

Возможности системы иллюстрируют результаты, полученные при исследовании горения модельной смесевой системы на основе перхлората аммония (ПХА) и бутилкаучука при повышенном давлении, а также при горении полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) на воздухе. Скорости горения этих систем отличаются друг от друга на два порядка. Данные о темпе прогрева конденсированной фазы горящего полиэтилена представляют самостоятельный интерес, поскольку такие результаты в литературе отсутствуют. Это существенно затрудняет проведение целенаправленных исследований по кинетике термоллиза полимеров в условиях, моделирующих их горение.

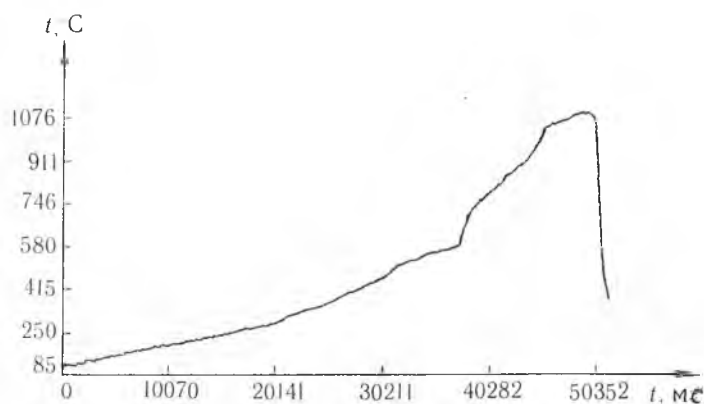


Рис. 3. Профиль температуры в волне горения ПЭВП

Работу автоматизированного стенда при исследованиях процесса горения при повышенном давлении иллюстрирует рис. 2. Значительный скачок давления, регистрируемый на стенде, связан с тем, что в системе не использовался ресивер. Начальное давление в опыте составляло 10^6 Па. Изменение температуры с течением времени в горящем ПЭВП показано на рис. 3. Вычисленная из полученных данных скорость подъема температуры в конденсированной фазе составляет $7\text{--}9^\circ\text{C}/\text{с}$. На кривой в области температур $510\text{--}515^\circ\text{C}$ имеется перегиб, соответствующий переходу вещества из конденсированной фазы в газообразное состояние. Температура в точке перегиба соответствует температуре поверхности горящего ПЭВП. Существенно, что значение температуры поверхности, полученное с помощью автоматизированного комплекса, согласуется со значениями температуры поверхности, полученными ранее с помощью других методов [9].

Таким образом, данный автоматизированный комплекс для получения профилей температур в волне горения позволяет получать результаты быстро и в удобной форме. Дальнейшее совершенствование программного обеспечения системы позволит сразу после эксперимента рассчитывать значения кинетических параметров термического разложения К-фазы смесевых систем в волне горения.

Список литературы

1. Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Зырянов В. Л., Бобрышев В. П. Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск, 1985.
2. Бахман Н. Н., Зайцев В. А., Кичин Ю. С., Колясов С. М., Фогельман А. Е. Горение и взрыв. М., 1977. С. 194.
3. Коробейничев О. П., Зеинин А. А., Терещенко А. Г., Пучков В. М. // ФГВ. 1977. Т. 13. № 3. С. 335.
4. Певчев Ю. Ф., Финогенов К. Г. Автоматизация физического эксперимента. М., 1986. С. 20.
5. Преобразователь аналого-цифровой Ф4223. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 2ПЧ.949.152 ТО. Чебоксары, 1986.

6. Преобразователи термоэлектрические. Градуировочные таблицы. ГОСТ 3044-77. М., 1978. С. 4.

7. Хаузер Д., Хирт Дж., Хоукинс Б. Операционная система MS-DOS. М., 1987.

8. Вальвачев А. Н., Крисевич В. С. Программирование на языке Паскаль для персональных ЭВМ ЕС. Мн., 1989.

9. Федеев С. С., Майорова Н. З., Лесникович А. И., Богданова В. В., Румянцев В. Д. // ВСМ. 1983. Т. XXV Б. № 3. С. 150.

УДК 541.133:537.312.6

*В. В. ХАРТОН, П. П. ЖУК, А. А. ВЕЧЕР,
В. В. АСТАШКО, А. Ч. ГУРЛО*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТИТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО СВИНЦОМ

Сложные оксиды редкоземельных элементов (РЗЭ) со структурой перовскита типа LnTO_3 ($\text{Ln} = \text{La} \div \text{Gd}$; $\text{T} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$) являются перспективными материалами электрохимических устройств с твердыми и жидкими электролитами [1—3], а также перспективными катализаторами [4—5]. Исследования показали эффективность использования кислородных электродов на основе кобальтитов РЗЭ для высокотемпературных топливных элементов [6—7]. Однако применение кобальтитов РЗЭ в качестве электродных материалов сдерживается большим различием коэффициентов их термического расширения с твердыми электролитами на основе ZrO_2 и трудностью получения пористых электродных слоев на подложках твердых растворов на основе V_2O_5 , представляющих второе поколение твердых электролитов и имеющих низкую температуру плавления [8]. Наивысшей проводимостью среди кобальтитов РЗЭ обладает LaCoO_3 . Легирование свинцом приводит к значительному снижению температуры плавления кобальтита лантана, причем введение в подрешетку кобальта менее 0,5 % Pb^{4+} несущественно влияет на электрические свойства материала [9].

Цель настоящей работы — исследование влияния легирования свинцом на электро- и теплофизические свойства кобальтита лантана и возможности снижения температуры плавления LaCoO_3 .

Экспериментальная часть

Поликристаллические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0 \div 0,2$) получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x\text{ч}$), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($x\text{ч}$), PbO (ч. д. а). Смешанные в необходимых молярных соотношениях компоненты спекались на воздухе при 1270—1470 К в течение 30 ч с многократным промежуточным измельчением спеков.

Рентгенографическое исследование полученных твердых растворов проводилось при постоянной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (Cu K α — излучение, Ni — фильтр).

Из полученных порошков методом гидравлического прессования (600 МПа) формовались образцы в виде брусков $4 \times 4 \times 30$ мм³, которые спекались на воздухе при 1420—1570 К в течение 15—25 ч. Плотность спеченных образцов составляла 80—90 % от теоретически рассчитанной.

Термическое расширение образцов измеряли на кварцевом dilatометре ДКВ-5А в области температур 300—1100 К со скоростью нагрева — охлаждения 3—5 К/мин. Электропроводность спеченных образцов определялась на воздухе 4-зондовым методом на постоянном токе в температурном интервале 300—1100 К, а также изотермически при 670 и 1070 К в зависимости от парциального давления кислорода в области $1 \cdot 10^{-5}$ — $0,21 \cdot 10^5$ Па. Парциальное давление кислорода фиксировалось в потоке аргона с помощью кислородного насоса, работающего в режимах закачки или откачки кислорода, и контролировалось на выходе из измерительной ячейки газоанализатором «Циркон-М». Полученные значения электропроводности пересчитывались на нулевую пористость [10]: