

систем, в которых присутствуют одновременно две фазы (газ и жидкость). В этих условиях, конечно, сгорание или испарение конденсированной фазы может привести к существенным отклонениям температуры взрыва и состава продуктов за счет неидеальности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Монахов В. Т. Методы исследования пожарной опасности веществ.— М.: Химия, 1979.
2. Борисов А. А., Гельфанд Б. Е. ФГВ, 1970, 6, 2, 186.
3. Губин С. А., Когарко С. М., Одинцов В. В.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. I.— Черноголовка, 1981, 41.
4. Губин С. А. и др. Хим. физика, 1983, 2, 3, 420.
5. Астапов Н. С., Николаев Ю. А., Ульяницкий В. Ю. ФГВ, 1984, 20, 1, 98.
6. Иванов Б. А. Физика взрыва ацетилена.— М.: Химия, 1969.
7. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей.— Л.: Химия, 1982.
8. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
9. Максаков А. А., Рой Н. А. ФГВ, 1981, 17, 4, 155.
10. Wall F. T. Chemical Thermodynamics.— San Francisco — London: W. H. Freeman and Co., 1965.

Поступила в редакцию 16/IV 1986

#### О ГОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ С СЕРОЙ

*А. И. Курдюшкин, Т. В. Казарбина, Ю. М. Максимов*  
(Томск)

Смеси порошков металлов с серой относятся к классу систем, в ходе горения которых летучий компонент нагревается, газифицирует через прогретый слой и вступает в экзотермическое взаимодействие с металлом в зоне реакции, образуя конденсированный продукт. Экспериментально горение таких систем рассматривалось в [1—4], однако в связи с технологической направленностью работ закономерности и механизм процесса исследованы недостаточно. Теоретически распространение экзотермической реакции металлов с летучим реагентом рассмотрено в [5] в рамках теории фильтрационного горения. Вместе с тем для детального выявления механизма необходимы знания реальной кинетики процесса и особенностей структурных изменений реагентов во фронте.

В настоящей работе горение смесей металлов с серой изучалось на примере систем Fe — S, Co — S, Cr — S, Ta — S. В опытах использовали порошки кобальта ПК-1, железа карбонильного ОСЧ, хрома ПХС, тантала, серы элементарной ОСЧ. Исследуемые составы готовили растиранием компонентов в фарфоровой ступке или (при фиксированной дисперсности S) перемешиванием частиц металла и серы. Составы прессовали в виде цилиндрических образцов или (в случае насыпных плотностей) помещали в кварцевую трубку с толщиной стенки ~1 мм. Диаметр образцов (внутренний диаметр трубки) составлял  $10^{-2}$  м. Смесей сжигали в атмосфере аргона, скорость горения фиксировали фоторегистратором ФР-14 и базисным методом с использованием фотодиодов и шлейфового осциллографа, температуру измеряли термопарами ВР5 — ВР20 толщиной 15—20 мкм по методике [6]. Конечные продукты изучали с помощью рентгенофазового, металлографического, микрорентгено-спектрального анализов, для которых применялся оптический микроскоп МИМ-6, рентгеновский дифрактометр ДРОН-2, микроанализатор САМЕВАХ.

Исследования показали, что стационарное горение металлов с серой осуществляется в широких интервалах состава и плотности смеси, дисперсности реагентов, давления инертного газа  $p_0$ . Выделение паров, убыль массы образцов свидетельствуют о газификации серы в ходе про-

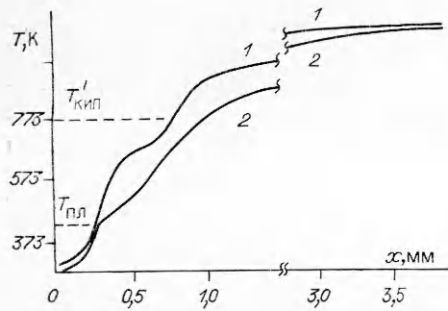


Рис. 1. Температурные профили горения  $\text{Co} + 30\% \text{S}$  при  $p_0 = 2 \cdot 10^5$  Па,  $\rho_{\text{отн}} = 0,50$  (1) и  $p_0 = 5,5 \cdot 10^6$  Па,  $\rho_{\text{отн}} = 0,50$  (2).

цесса. Во всех опытах, несмотря на низкую механическую прочность, образцы при горении не разрушались, что указывает на отсутствие существенных перепадов давления  $\Delta p$  внутри образцов.

Например, при относительной плотности смеси  $\rho_{\text{отн}} = 0,3 \div 0,5$ , используемой в большей части экспериментов, предел ее прочности на разрыв составляет  $\leq 10^4$  Па, следовательно, даже для минимального  $p_0 = 10^5$  Па  $\Delta p/p_0 \leq 0,1$ . Влияние фильтрационных характеристик образца на закономерности горения должно проявляться через изменение скорости реакции, вызываемое переменным давлением во фронте [5]. Однако, учитывая, что  $\Delta p/p_0 \leq 0,1$  и соответствующее изменение скорости реакции, пропорциональное  $p^{\nu}$  ( $\nu \leq 0,5$  [7]), не выше 3%, влиянием условий фильтрации в проведенных экспериментах можно пренебречь. Последнее подтверждает также и стационарность горения смесей в кварцевой трубке (в противном случае скорость горения должна была изменяться из-за ухудшения газообмена между волной горения и окружающей средой по мере удаления фронта от открытого торца трубки).

Основным путем газификации летучего компонента в волне горения является, видимо, фазовый переход жидкость — пар, происходящий скачкообразно в окрестности температуры кипения  $T_{\text{кип}}$  серы. Действительно, существенный перегрев конденсированной серы выше точки ее кипения маловероятен в силу большого количества центров парообразования — частиц металла, препятствующих реализации метастабильного состояния жидкости. С другой стороны, испарением серы ниже точки кипения можно пренебречь, так как оно не обеспечивает достаточную интенсивность газификации во фронте. Согласно [9], даже для наиболее быстрого (кинетического) режима испарения серы скорость перемещения фазовой границы жидкость — пар (вплоть до точки кипения серы)  $\leq 10^{-5}$  м/с, что намного ниже наблюдаемой скорости горения  $u = 10^{-3} \div 10^{-2}$  м/с.

В условиях скачкообразной газификации вблизи  $T'_{\text{кип}}$  существует поверхность (или узкая зона), отделяющая участки смеси с жидким и газообразным летучим компонентом. В этих участках взаимодействует с металлом сначала жидкая, а затем газообразная сера, причем полнота прохождения реакции в режимах с жидким и газообразным летучим компонентом зависит от  $T'_{\text{кип}}$  и, следовательно, от внешнего давления. Последнее подтверждает анализ температурных профилей волны горения (рис. 1). При  $p_0 = 2 \cdot 10^5$  Па на профиле выражен двухстадийный характер реакции. Первая стадия начинается после плавления S (излом на профиле при  $T \approx 400$  К, близкой к температуре плавления серы  $T_{\text{пл}} = 392$  К [8]) и заканчивается при  $T_{\text{кип}} = 770$  К [8]. Наличие двух

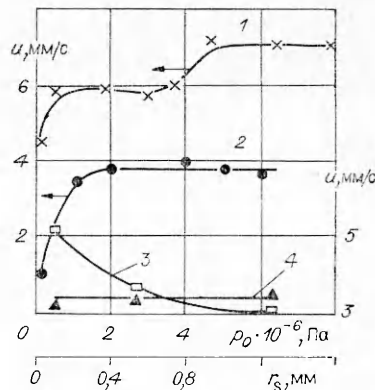


Рис. 2. Зависимость скорости горения смесей  $\text{Co} + 30\% \text{S}$  (1, 3, 4) и  $\text{Cr} + 50\% \text{S}$  (2) от давления аргона (1, 2) и от размера частиц серы (3, 4).

1 —  $\rho_{\text{отн}} = 0,50$ ; 2 —  $\rho_{\text{отн}} = 0,69$ ; 3 —  $p_0 = 7 \cdot 10^6$  Па,  $\rho_{\text{отн}} = 0,50$ ; 4 —  $p_0 = 6 \cdot 10^5$  Па,  $\rho_{\text{отн}} = 50$ .

стадий связано, по-видимому, с последовательными этапами реакции металла с жидкой и газообразной S. При  $p_0 = 55 \cdot 10^5$  Па, исключая возможность кипения серы во всем температурном интервале ( $T'_{\text{кип}} = 1160$  К,  $T_r = 1150$  К), профиль становится одностадийным, что объясняется подавлением газификации и преимущественным реагированием металла с жидкой серой.

В интервале малых  $p_0$  скорость горения существенно возрастает с внешним давлением (рис. 2)<sup>1</sup>. Это свидетельствует о наличии газофазного механизма взаимодействия компонентов и, в соответствии с модельным представлением [5], вызывается повышением скорости реакции за счет роста давления газообразной серы во фронте. В области высоких  $p_0$  зависимость  $u(p_0)$  слабая, что обусловлено, видимо, переходом горения к безгазовому режиму. Смене режимов химического взаимодействия соответствует также и характер зависимостей  $u(r_s)$  (см. рис. 2). Постоянство скорости при низком давлении — следствие газификации серы во фронте до начала активной реакции. Независимо от дисперсности летучий компонент занимает все свободное пространство между частицами металла и скорость процесса определяется лишь кинетикой гетерогенной реакции металл — газ. При высоком  $p_0$  величина  $u$  монотонно снижается с ростом  $r_s$ , и зависимость качественно близка к известным для безгазового горения смесей с плавящимся реагентом [10—12]. Здесь в отсутствие существенного испарения серы большую роль может играть структурное торможение взаимодействия компонентов, связанное с ограниченной скоростью капиллярного растекания, неоднородностью распределения расплава серы в пористой среде частиц металла, усиливающееся с повышением размера легкоплавких частиц. О наличии такого торможения косвенно свидетельствует расширение реакционной зоны фронта в области высокого внешнего давления (см. рис. 1).

Известно [13, 14], что в изотермических условиях реакция металлов с S (газообразной или жидкой), как правило, — диффузионно контролируемый процесс. В общем случае транспорт компонентов происходит за счет твердо- и жидкофазной диффузий через слои сульфидов и жидких растворов, образующихся на поверхности металла. Оба механизма диффузионного транспорта могут реализоваться и в волне горения. Рассмотрим системы Fe — S. Согласно данным рентгенофазового анализа, основные составляющие продукты горения этой системы — моносulfид и железо. Качественный состав продуктов не меняется в широком диапазоне соотношения реагентов, доли разбавителя (конечного продукта) в исходной смеси, поэтому тепловой эффект

$$Q = \text{const}(1 - \alpha_{1,2}), \quad (1)$$

где  $\alpha_1$  — доля конечного продукта в исходной смеси;  $\alpha_2$  — относительный избыток железа по сравнению со стехиометрическим составом  $^2 \text{Fe} + 42\% \text{S}$ , обеспечивающим практически полное превращение металла. Для узкой реакционной зоны при постоянстве кинетических и теплофизических параметров смеси [5]

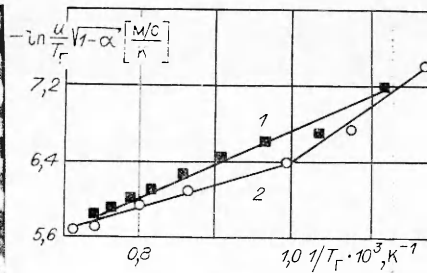
$$u^2 = \text{const} \frac{T_i^2}{Q} e^{-E/RT_r}. \quad (2)$$

Здесь  $E$  — эффективная энергия активации процесса;  $R$  — газовая постоянная.

<sup>1</sup> Кривая 1 — для смеси, приготовленной растиранием компонентов,  $r_s \leq 10$  мкм; 3, 4 — для составов, полученных обычным перемешиванием частиц компонентов,  $r_s = 10^{-4} \div 10^{-3}$  м.

<sup>2</sup> Концентрация S в данном составе выше расчетной на моносulfид железа (36,5—39,6% S [13]) из-за небольших ее потерь в ходе процесса и присутствия в продуктах горения примесей FeS<sub>2</sub>.

Рис. 3. Зависимости скорости от максимальной температуры горения в системе Fe—S ( $p_0 = 6 \cdot 10^5$  Па,  $\rho_{\text{отн}} = 0,3$ ) при разбавлении фиксированного состава Fe + 43% S конечным продуктом (1) и при изменении соотношения металла и серы (2).



Из рис. 3 видно, что экспериментальные точки в координатах  $\ln \frac{u}{T_r} \sqrt{1 - \alpha_{1,2}}, \frac{1}{T_r}$  удовлетворительно укладываются вокруг прямых линий. Это свидетельствует о применимости (1), (2) для интерполяции температурной зависимости скорости горения. С использованием метода наименьших квадратов для доверительной вероятности 0,95 определены значения эффективных энергий активации.

При переменном соотношении реагентов в различных температурных интервалах интерполирующие прямые имеют разный наклон, т. е. происходит изменение  $E$  и лимитирующих стадий процесса. В интервале  $T_r = 850 \div 1000$  К  $E_1 = 96 \div 34$  кДж/моль, что соответствует  $E = 96$  кДж/моль [14] твердофазной диффузии серы через слои сульфидов железа. В области  $T_r = 1000 \div 1400$  К значение  $E_2 = 44 \pm 6$  кДж/моль близко к энергии активации (50 кДж/моль [15]) диффузионного переноса серы в расплаве на основе железа. Переход лимитирующей стадии процесса от твердо- к жидкофазной диффузии косвенно подтверждается началом заметного оплавления продуктов. Поскольку температура горения в районе перехода (1000—1200 К) намного ниже температур плавления Fe и моносульфида (1870 и 1463 К [13]), появление жидкости в волне горения происходит, по-видимому, за счет плавления промежуточных продуктов реакции или контактного плавления на границах раздела фаз.

При разбавлении стехиометрического состава конечным продуктом экспериментальные точки интерполировали одной прямой, так как различия энергии активации процесса по температурным участкам не выделяются; при этом значение  $E_3 = 61 \pm 3$  кДж/моль, промежуточное между  $E_1$  и  $E_2$ . Это может быть связано с одновременным воздействием твердо- и жидкофазной диффузии на суммарную кинетику процесса.

Кинетические параметры реакции во фронте горения определяются также наличием в исходном металле структурных дефектов, способствующих процессам массопереноса. Согласно металлографическим исследованиям, частицы металла содержат большое количество границ зерен, микротрещин, каверн и др. Влияние несовершенства структуры металла обнаруживается следующими качественными опытами. Частицы кобальта подвергались термообработке в вакууме ( $10^{-2}$  Па) при температуре 1120 К 25 ч. Размер частиц контролировался до и после обработки и находился в интервале  $(5,0 - 6,3) \cdot 10^{-5}$  м. В результате отжига дефектность материала заметно снижалась, что фиксировалось по сужению линий на рентгенограмме. Из отожженного и неотожженного кобальта готовили смеси состава Co + 30% S, которые сжигали в одинаковых условиях. Обнаружено, что после термообработки металла скорость горения уменьшалась в 2 раза и процесс горения приобретал неустойчивый характер. Это, вероятно, вызвано пассивацией диффузионного переноса во фронте, связанной со снижением дефектности металла [16].

Размер частиц и характер распределения компонентов в смеси относятся к структурным факторам, которые существенно влияют на скорость реакции в волне горения. Их роль следует из анализа продуктов горения на примере системы Co — S.

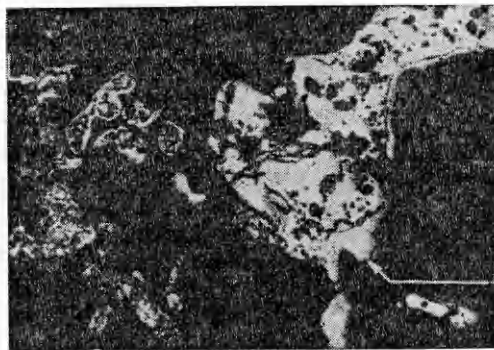
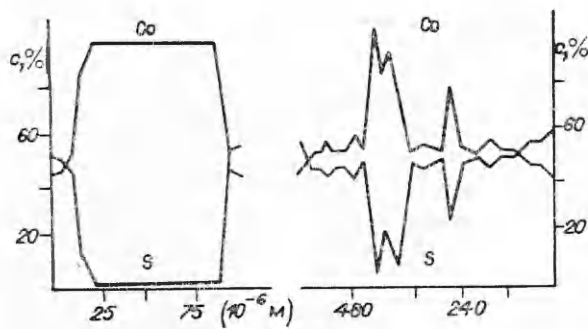


Рис. 4. Закалочная структура продуктов горения смеси  $\text{Co} + 30\% \text{S}$  ( $\times 75$ ) и соответствующее распределение атомарной концентрации компонентов. Стрелками отмечено место и направление съемки при проведении микроанализа.

При низком содержании серы в смеси<sup>3</sup> продукты горения представляют собой пористый каркас, элементы которого — частично спекшиеся частицы металла, окруженные сульфидными слоями. С увеличением концентрации серы  $[\text{S}]$  одновременно растут толщины слоев и степень агломерации частиц. Это обусловлено повышением полноты превращения металла, ростом температуры горения, которая активизирует процесс спекания.

В случае  $[\text{S}] \geq 30\%$  и высоких температур горения элементы каркаса представляют собой глобулярные образования. Глобулы имеют размер  $\leq 1,5$  мм, намного превышающий диаметр исходных частиц металла ( $\leq 0,1$  мм), и состоят из сульфидных фаз. Глобулы возникали за счет действия поверхностных сил жидкости, образующейся в результате контактного плавления на границах раздела фаз и плавления продуктов реакции. Возможность активного контактного плавления во фронте подтверждает сжигание смеси со вставкой в виде пластинки кобальта толщиной 0,3 мм. Несмотря на то, что температура горения (1350 К) была намного ниже температуры плавления  $\text{Co}$  (1768 [12]), после прохождения фронта на месте вставки оставалась полость, образованная в результате капиллярного затекания металла в пористый каркас продукта.

Агломерация исходных частиц и промежуточных продуктов взаимодействия приводит к повышению эффективного масштаба гетерогенности системы и, следовательно, к дополнительному торможению скорости реакции во фронте. На начальном этапе взаимодействия компонентов таким масштабом является диаметр частиц металла, на заключительном — размер глобул (спеков). На рис. 4 приведена фотография структуры образца, в котором горение прерывалось путем закалки. Здесь начальные и конечные этапы реагирования металла с серой видны по различаемым пространственным зонам образца, где сульфидные слои нарастают либо вокруг частиц  $\text{Co}$  (левая часть снимка), либо вокруг глобул (правая часть). Наличие сульфидных слоев подтверждает микрорентгеноспектральный анализ, фиксирующий снижение концентрации серы от внешней поверхности частиц (глобулы) внутрь (см. рис. 4). Участки в глобуле, где резко повышается концентрация металла, — остатки недореагировавших частиц  $\text{Co}$ , захваченных при агломерации.

Выявленные кинетические и структурные особенности взаимодействия реагентов во фронте позволяют объяснить наблюдаемые закономерности горения металлов с серой. С ростом плотности смесей скорость горения может как увеличиваться, так и убывать (рис. 5), что связано

<sup>3</sup> Исследуемые смеси сжигали при  $\rho_{\text{отн}} = 0,3$ .

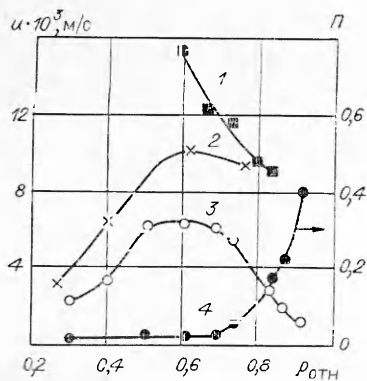


Рис. 5. Зависимость скорости  $u$  горения и  $\Pi$  от  $\rho_{\text{отн}}$  ( $p_0 = 6 \cdot 10^5$  Па).  
1 — Cr + 20% S; 2, 4 — Co + 30% S; 3 — Fe + 20% S.

с изменением условий передачи тепла и структурного торможения реакции. Пропорциональное плотности увеличения числа контактов между частицами повышает теплопроводность смеси и усиливает агломерационный процесс в волне горения. Первый фактор, по-видимому, превалирует в области низких  $\rho_{\text{отн}}$  и ведет к повышению  $u$ , второй — в области высоких  $\rho_{\text{отн}}$ , снижая  $u$ . Сильному торможению реакции при высоких плотностях смеси соответствует резкое повышение потерь серы (см. рис. 5, 4;  $\Pi = \Delta q_s / q_s$ , где  $\Delta q_s$  — убыль массы образца за счет потерь серы,  $q_s$  — масса серы в исходном образце).

Экстремальный характер зависимостей  $u([S])$  следует связывать с совместным действием кинетических и структурных факторов на процесс реакции (рис. 6). Например, при изменении состава смеси Co с S ( $\rho_{\text{отн}} = 0,3$ ) скорость горения имеет два максимума, а  $T_r$  принимает наибольшее значение при  $[S] = 40\%$  (см. рис. 6, 1, 6). Возрастание скорости горения с концентрацией серы в интервалах  $[S] = 12 \div 20$  и  $30 \div 40\%$  соответствует росту  $T_r$  и объясняется аррениусовским ускорением реакции. В интервале  $[S] = 20 \div 30\%$  скорость уменьшается с ростом  $T_r$ , и необычный ход зависимости обусловлен, видимо, структурным торможением реакции. Судя по макроструктуре продуктов горения, агломерационный процесс наиболее выражен в области больших  $[S]$ , и именно здесь следует ожидать существенную роль структурного торможения взаимодействия компонентов. Действительно, усиление агломерации путем повышения относительной плотности смеси до 0,5 приводит к исчезновению максимума при  $[S] = 40\%$  (см. рис. 6, 1). В данном случае, несмотря на рост  $T_r$ , скорость горения в интервале  $[S] = 25 \div 40\%$  монотонно падает. Отметим, что при изменении соотношения исходных реагентов в смеси не следует исключать смену кинетического механизма реакции в волне горения. Однако последнее не объясняет наблюдаемую трансформацию зависимости  $u([S])$  с увеличением плотности, так как кинетические параметры системы при этом меняться не должны (о чем косвенно свидетельствует неизменность качественного состава продуктов). Стало быть, одним из основных факторов, формирующих характер зависимости  $u([S])$ , остается структурное торможение реакции, вызванное агломерационным процессом.

Таким образом, в работе изучены закономерности горения металлов с серой в широком диапазоне параметров. Показано, что взаимодействие реагентов в волне горения происходит с участием как газообразной, так и жидкой серы, а скорость процесса может лимитироваться кинетикой диффузионного переноса. Установлена существенная роль структурного торможения реакции, связанного с агломерацией металла.

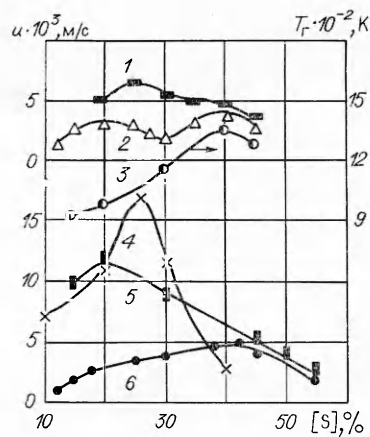


Рис. 6. Зависимость скорости и максимальной температуры горения от массовой концентрации серы ( $p_0 = 6 \cdot 10^5$  Па).

1 — Co — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,50$ ; 2 — Co — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,30$ ;  
3 — Co — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,30 \div 0,50$ ; 4 — Ta — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,69$ ;  
5 — Cr — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,69$ ; 6 — Fe — S,  $\rho_{\text{отн}} = 0,30$ .

В заключение авторы выражают благодарность А. П. Алдушину за ценные советы при обсуждении работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Ратников В. И. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, 13, 5, 811.
2. Прокудина В. К., Калихман В. Л., Голубничная А. А. и др. Порошковая металлургия, 1978, 6, 48.
3. Мучник С. В., Черногоренко В. Б., Лычак К. А. и др.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. I.— Черноголовка, 1981.
4. Фролов Ю. В., Фетцов В. П. Там же. Т. II.
5. Алдушин А. П. Там же. Т. I.
6. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. ФГВ, 1981, 17, 1, 79.
7. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов.— М.: Мир, 1969.
8. Справочник химика. Т. 1.— М.: Химия, 1966.
9. Попрукайло Н. И., Малышев В. П., Кабичева М. И. ЖФХ, 1974, 48, 1, 59.
10. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
11. Шкиро В. М., Боровинская И. П. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
12. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. ФГВ, 1981, 17, 6, 10.
13. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды.— М.: Металлургия, 1972.
14. Окисление металлов/Под ред. Ж. Бепара. Т. 2.— М.: Металлургия, 1969.
15. Андронов В. П., Чекин В. В., Нестеренко С. В. Жидкие металлы и шлаки.— М.: Металлургия, 1977.
16. Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах.— М.: Наука, 1981.

Поступила в редакцию 3/VI 1986,  
после доработки — 9/IV 1987

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ НЕГАЗИФИЦИРУЮЩИХСЯ СИСТЕМ В ОБЛАСТИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНОГО РЕЖИМА

*С. В. Костин, А. Г. Струнина, В. В. Барзыкин  
(Черноголовка)*

Горение многих негазифицирующихся систем происходит в области неустойчивости стационарного режима; при этом наблюдаются автоколебательный и спиновый режимы [1—5]. Основные закономерности автоколебательного процесса теоретически исследованы в [6—8], спинового — в [9]. Впервые выход на установившееся автоколебательное горение безгазовой системы после зажигания нагретой поверхностью изучен численно в [6]. Однако широко используемое в практике поджигание одной горючей негазифицирующейся системы другой при автоколебательном и спиновом режимах их горения до сих пор не исследовано. Результаты такого экспериментального исследования представлены ниже.

#### Постановка эксперимента и выбор систем

Две порошкообразные смеси, одна из которых является воспламеняющей по отношению к другой, насыпали последовательно в кварцевую цилиндрическую оболочку и подпрессовывали до необходимой плотности. Если давление прессования было настолько велико, что могла нарушиться целостность кварцевой оболочки, то смеси предварительно прессовали в пресс-форме и затем помещали в кварцевую оболочку либо запрессовывали в стальные оболочки с продольным вырезом для наблюдения и затем вместе с ней вставляли в кварцевые оболочки. Перемещение фронта горения по образцу фиксировали низкоскоростным фоторегистратором ФР-11, дающим непрерывную запись на пленку све-