

Рис. 5. Изменение интегральной по сечению полноты сгорания пропана по длине цилиндрического канала.

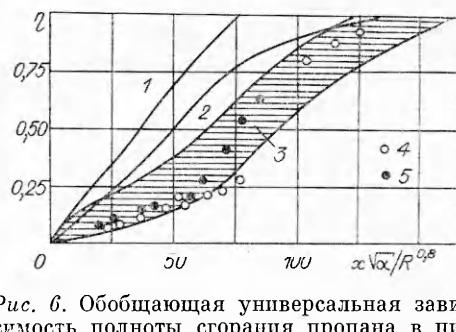


Рис. 6. Обобщющая универсальная зависимость полноты сгорания пропана в цилиндрической камере от комплекса  $x\sqrt{\alpha}/R^{0.8}$ .

пульсации концентрации. Так, при изменении  $\varepsilon_2^0$  от  $10^{-2}$  до  $10^{-6}$  длина факела возрастает почти в 3 раза.

Результаты расчетов, выполненных при  $3 \leq R \leq 13$ ,  $1,01 \leq \alpha \leq 4$ ,  $\varepsilon_2^0 \approx 10^{-4}$ ,  $T_1 = T_2 = 300$  К при горении пропана в воздухе и при  $2 \leq R \leq 20$ ,  $0,5 \leq \alpha \leq 2,5$ ,  $T_1 = T_2 = 300$  К,  $\varepsilon_2^0 \approx 10^{-4}$  при горении водорода в воздухе, показали, что они могут быть обобщены зависимостью  $\eta \sim x\sqrt{\alpha}/R^{0.8}$ . Сравнение этой обобщающей зависимости с экспериментальными и теоретическими данными из [1, 5], приведенное на рис. 6, показало хорошее согласование.

Авторы благодарят А. Н. Секундова за постоянное внимание к работе и полезные обсуждения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Строгин В. И., Клячко Л. А. ИФЖ, 1969, XVII, 3, 447.
2. Аннушкин Ю. М. ФГВ, 1981, 17, 4, 59.
3. Зимонт В. Л., Левин В. М., Мещеряков В. А. и др. ФГВ, 1983, 19, 4, 75.
4. Кузнецов В. Р., Лебедев А. Б., Секундов А. Н. и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение газов и натуральных топлив.— Черноголовка, 1980.
5. Бурико Ю. Я., Лебедев А. Б. Изв. АН СССР. МЖГ, 1980, 4, 25.
6. Зимонт В. Л., Мещеряков Е. А., Сабельников В. А.— В кн.: Теория и практика сжигания газов.— Л.: Недра, 1981.
7. Шваб В. А.— В кн.: Исследование процессов горения натурального топлива.— М.— Л.: Госэнергоиздат, 1948.
8. Зельдович Я. Б. ЖТФ, 1949, 19, 10.
9. Кузнецов В. Р., Лебедев А. Б., Секундов А. Н. и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение гетерогенных и газовых систем.— Черноголовка, 1977.
10. Khalil E. E., Spalding D. B., Whitelaw J. H. J. Heat and Mass Transfer, 1975, 18, 6, 775.

Поступила в редакцию 28/IV 1986

#### ПОВЫШЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В ЗАКРЫТОМ ОБЪЕМЕ ПРИ СГОРАНИИ НЕИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Ю. С. Бирюлин, А. А. Борисов

(Москва)

Для практических целей часто необходимо знать параметры взрыва газообразных веществ при повышенных начальных давлениях  $p_i$  в широком диапазоне температур, экспериментальное определение которых для таких условий связано со значительными трудностями. Показательно, например, что стандартные методики [1] в подавляющем большинстве

Таблица 1

Свойства некоторых компонентов взрывоопасных смесей и продуктов сгорания

Вещество	$p_c$ , атм	$T_c$ , К	$v_c$ , см <sup>3</sup> /моль	$Z_c$
H <sub>2</sub>	12,8	33,2	65,0	0,305
O <sub>2</sub>	49,8	154,6	73,4	0,288
N <sub>2</sub>	33,5	126,2	89,5	0,290
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	60,6	308,3	113	0,271
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	38,9	306,4	175	0,271
N <sub>2</sub> O	71,5	309,6	97,4	0,274
CF <sub>4</sub>	36,9	227,6	140	0,277

ве рассчитаны на  $p_i = 1$  атм. В связи с этим при определении взрывоопасности важную роль играют расчетные методы.

При большом сжатии свойства исходных газов и продуктов сгорания могут существенно отличаться от свойств идеального газа. В термодинамических расчетах детонации и сгорания при постоянном объеме в качестве уравнения состояния реального газа в ряде работ выбирались уравнения с вириальными коэффициентами [2—4] и Ван-дер-Ваальса [5]. В [2—5] при  $T_i = 293 \div 298$  К рассматривались смеси: горючее — водород, углеводороды; окислитель — кислород, воздух; инертные разбавители. В [5] проведено сравнение результатов расчета с учетом и без учета неидеальности и показано, что при  $p_i \approx 100$  атм поправка в основных характеристиках взрыва не превышает 10%. Однако такой вывод, что «большими» (в смысле заметного отклонения от идеального состояния) будут  $p_i \geq 100$  атм, справедлив лишь для рассмотренных горючих смесей и  $T_i$  и не является универсальным.

Нередко для практических целей появляется необходимость изучения взрыва газов, которые могут разлагаться с выделением энергии (ацетилен, этилен, тетрафторэтан, закись азота и др.). Для них становится невозможной такая мера обеспечения взрывобезопасности, как недопущение смешения горючего с окислителем. Взрывные характеристики этих газов изучены слабо, за исключением ацетиlena, взрыву которого посвящена монография [6]. Однако и в большинстве опытов с ацетиленом начальные плотности были достаточно низкими, соответствующими идеальному состоянию. В то же время газы, взрывчатые в чистом виде, практически при комнатной температуре неидеальны уже при давлениях нескольких десятков атмосфер, как следует из табл. 1 [7]. Здесь и далее  $p$ ,  $T$ ,  $v$ ,  $\rho$  — давление, температура, мольный объем и плотность. Индексы  $c$ ,  $i$ ,  $e$ ,  $m$  относятся соответственно к следующим состояниям: критическому, свежему газу, продуктам сгорания и произвольной смеси газов. Фактор сжимаемости  $Z = pv/RT$  — удобная характеристика неидеальности состояния.

Для значительного отклонения свойств газа от идеальных необходимо возрастание плотности до значений, соизмеримых с критическим. Как известно, в координатах  $p$ ,  $T$  критическая точка обладает экстремальными свойствами. Это выражается в том, что производные  $(\partial\rho/\partial p)_T$  и  $(\partial^2\rho/\partial p^2)_T$  неограниченно возрастают в ее окрестности.

Из табл. 1 видно, что  $T_c$  взрывчатых газов лежат в диапазоне, часто встречающемся на практике, поэтому рассмотрение их взрывных свойств в состояниях, близких к критическому, имеет непосредственный практический смысл. Поскольку в современных технологических процессах газовые смеси могут находиться как при повышенных, так и при пониженных температурах, целесообразно рассмотреть взрывчатые свойства произвольной горючей смеси с начальными состояниями вблизи критической точки.

**Постановка задачи.** При термодинамическом расчете всегда подразумевается некоторая идеализация процесса сгорания (обычно считается, что он протекает одновременно по всему объему без движения среды). В то же время истинная физическая картина гораздо сложнее: например, может происходить локальное поджатие газа, его воспламенение и даже переход медленного горения в детонацию, могут сказываться эффекты естественной конвекции. При этом давление взрыва будет отличаться от рассчитанного термодинамически и в большую сторону, и в меньшую. Однако для большинства технологических сосудов, длина которых по порядку величины не сильно отличается от диаметра, термодинамические расчеты дают достаточно точные значения параметров взрыва.

Далее считаем, что происходит медленное горение, при котором давление выравнивается по всему объему. Потери в стенки отсутствуют. Теоретический анализ покажет, насколько изменение характеристик взрыва может быть обусловлено одним лишь изменением физического состояния газа. Область начальных состояний газа на плоскости  $p_i, T_i$  включает критическую точку. Считается, что продукты полного сгорания имеют однородные температуру и концентрации.

Рассмотрим относительное повышение давления  $p_e/p_i$  для взрыва при постоянном объеме как функцию  $p_i, T_i$ . Эта взрывная характеристика имеет важное значение в технике безопасности. Она необходима при расчете процесса разгрузки взрыва (например, предохранительной мембраной) и необходимой прочности сосуда. Из условия постоянства объема для газов справедливо

$$p_e/p_i = n Z_e T_e / Z_i T_i, \quad (1)$$

где  $n$  — отношение числа образовавшихся при горении молей газа к первоначальному.

Используем закон соответственных состояний [8] при рассмотрении общей зависимости, справедливой для произвольной газовой смеси. Согласно этому закону, многие свойства, и в частности, уравнение состояния одинаковы для всех веществ, если их рассматривать как функции безразмерных приведенных величин, когда вместо  $p, T$  и  $\rho$  берутся отношения соответствующих величин к значениям в критической точке

$$\pi = p/p_c, \tau = T/T_c, \xi = \rho/\rho_c. \quad (2)$$

Для расчета приведенных величин в случае смеси газов следует использовать следующие эквивалентные критические значения [7]:

$$\begin{aligned} T_{cm} &= \sum_j y_j T_{cj}, \quad v_{cm} = \sum_j y_j v_{cj}, \\ p_{cm} &= RT_{cm} \left( \sum_j y_j Z_{cj} \right) / v_{cm}. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $y_j$  — мольная доля  $j$ -го компонента.

Для определения в (1) факторов сжимаемости исходного газа и продуктов необходимо знание уравнений состояния. Часто используемое вириальное разложение по степеням плотности не применимо в окрестности критической точки, так как при выводе соотношения используется предположение, что постоянный объем молекулы много меньше приходящегося на нее объема в конкретном состоянии газа [8]. В критической точке это условие заведомо нарушено. Далее применим уравнение Ван-дер-Ваальса

$$(p + a/v^2)(v - b) = RT, \quad (4)$$

которое дает правильное качественное описание критической области. Существует большое число сложных формул, которые более точны, чем (4), в этой области. Однако справедливость их в широком диапазоне  $p$

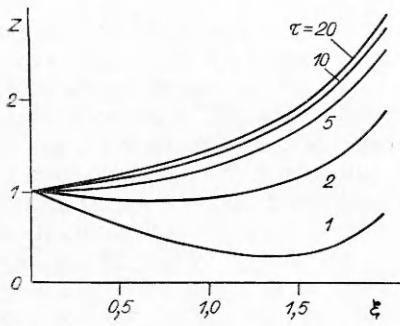


Рис. 1. Изотермы фактора сжимаемости газа Ван-дер-Ваальса.

его постоянные легко вычисляются по критическим величинам

$$a = \frac{9}{\delta} RT_c v_c, \quad b = \frac{1}{3} v_c. \quad (5)$$

Для повышения точности расчета конкретного случая можно использовать таблицы фактора  $Z$  [7], где дается также зависимость от третьего параметра  $\omega$  — фактора ацентричности Питцера.

**Рассмотрение общей зависимости.** Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме, соответствующей произвольному веществу, имеет вид

$$(\pi + 3\xi^2)(3 - \xi) = 8\tau\xi, \quad (6)$$

фактор сжимаемости

$$Z = \frac{3}{3 - \xi} - \frac{9\xi}{8\tau}. \quad (7)$$

Графики выражения (7) представлены на рис. 1. При достаточно низкой температуре (меньше температуры Бойля  $T_B$ ) фактор  $Z$  на изотерме спачала уменьшается, но потом растет с увеличением плотности. При  $T \geq T_B$ ,  $Z \geq 1$ . На практике при сгорании газа с  $T_i$ , не сильно превышающей комнатную, как правило, справедливо  $Z_i < 1$ ,  $Z_e > 1$ . Тогда, как видно из (1), неидеальность исходной смеси и продуктов должна приводить к росту величины  $p_e/p_i$ .

Используя условие постоянства объема

$$v_e = v_i/n \quad \text{или} \quad \xi_e = A\xi_i \quad (8)$$

( $A = nv_{ce}/v_{ci}$ ) и подставляя (7) в (1), получаем

$$\frac{p_e}{p_i} = B \frac{(8\tau_e - 9A\xi_i + 3A^2\xi_i^2)(3 - \xi_i)}{(8\tau_i - 9\xi_i + 3\xi_i^2)(3 - A\xi_i)} \quad (9)$$

( $B = nT_{ce}/T_{ci}$ ). Уравнения (9) и (6) дают параметрическую зависимость относительного давления взрыва от  $\tau_i$  и  $\tau_e$ , где параметром является приведенная начальная плотность  $\xi_i$ . В эту зависимость входят также определяющие величины:  $\tau_e$ ,  $A$ ,  $B$ . Они полностью характеризуют индивидуальную горючую смесь.  $A$  и  $B$  по определению есть функции состава продуктов, и используя формулу (9), необходимо для каждой пары начальных значений  $p_i$ ,  $T_i$  произвести термодинамический расчет температуры и состава продуктов. При изменении  $p_i$  и  $T_i$  в широком диапазоне это представляет весьма трудоемкую задачу.

Заметим, что при этом определяющие величины  $\tau_e$ ,  $A$  и  $B$  изменяются, вероятно, незначительно, поэтому их в данных расчетах можно считать постоянными. Действительно, температура продуктов сгорания обычно меняется не более чем на 10% при изменении  $p_i$  от 1 до 100 атм, как показано расчетом [2, 5, 6] и экспериментально [9]. В рассмотренных случаях состав продуктов менялся также незначительно.

Рассмотрим более подробно изменение температуры взрыва при повышении плотности вплоть до критического значения. Если известен тепловой эффект реакции горения  $Q$  для 1 моля исходной смеси как

функция объема и начальной температуры, то конечная температура  $T_e$  определяется выражением

$$Q(T_i, v) = -n \int_{T_i}^{T_e} c_{V_e} dT,$$

где  $c_V$  — мольная теплоемкость при постоянном объеме, в случае газа Ван-дер-Ваальса не зависящая от объема [8]. (Здесь, как это принято в термодинамике, выделению тепла при взрыве соответствует  $Q < 0$ .) Поэтому достаточно рассмотреть изменение теплового эффекта при изменении плотности. При постоянном объеме справедливо

$$Q = nE_e - E_i$$

( $E$  — полная внутренняя энергия моля).

Для газа Ван-дер-Ваальса имеет место с точностью до постоянной [8]

$$E(T, v) = \int_0^T c_V dT - a/v + \text{const.}$$

Используя условие (8) и считая, что неидеальность газа не влияет на состав продуктов горения, получим

$$Q - Q^0 = (a_i - n^2 a_e)/v_i. \quad (10)$$

Здесь верхний индекс нуль соответствует случаю идеального газа. Подставляя (5) в (10), получим окончательно в безразмерном виде

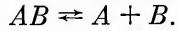
$$\frac{Q - Q^0}{RT_{ci}} = \frac{9}{8} \xi_i (1 - AB). \quad (11)$$

Оценим поправку на неидеальность в тепловом эффекте. Введя среднюю теплоемкость  $\bar{c}_V$ , можно записать

$$Q^0 = \bar{c}_{V_e} (T_e^0 - T_i) \quad \text{и} \quad \frac{Q - Q^0}{Q} = \frac{9}{8} \frac{RT_{ci}}{\bar{c}_{V_e} (T_e^0 - T_i)} \xi_i (1 - AB).$$

Отсюда видно, что даже при критической плотности поправка в тепловом эффекте порядка  $RT_{ci}$  и она значительно меньше, чем  $Q^0$ . Действительно,  $AB \leq 3$ ,  $R \ll \bar{c}_{V_e}$  и  $T_{ci} \leq T_e^0 - T_i$ .

Рассмотрим, как влияет неидеальность продуктов горения на их состав. Для оценки считаем, что диссоциационное равновесие в продуктах может быть представлено одной реакцией



Сравним степени диссоциации в идеальном  $\alpha_{id}$  и неидеальном  $\alpha_n$  случаях при фиксированных  $T_e$  и  $v$ . Равновесный состав приближенно определяется равенством [10]

$$K = \frac{y_A y_B}{y_{AB}} \frac{f_A^\Delta f_B^\Delta}{f_{AB}^\Delta},$$

где  $K$  — константа равновесия;  $y$  — мольная доля индивидуального компонента;  $f^\Delta$  — фугитивность данного вещества при давлении, равном  $p_e$ . Для случая идеального газа  $f^\Delta = RT/v$ . Если газ описывается уравнением Ван-дер-Ваальса, то [10]

$$f^\Delta = \frac{RT}{v - b} \exp \left( -\frac{2a}{vRT} + \frac{b}{v - b} \right).$$

Тогда изменение степени диссоциации за счет неидеальности определяется так:

$$\frac{\alpha_n^2 (1 - 2\alpha_{id})}{(1 - 2\alpha_n) \alpha_{id}^2} = \frac{RT}{v} \frac{f_{AB}^\Delta}{f_A^\Delta f_B^\Delta} = \beta, \quad (12)$$

$$\beta = \frac{(1 - \xi_A/3)(1 - \xi_B/3)}{1 - \xi_{AB}/3} \exp \left[ \frac{9}{4} \left( \frac{\xi_A}{\tau_A} + \frac{\xi_B}{\tau_B} - \frac{\xi_{AB}}{\tau_{AB}} \right) - \frac{\xi_A}{3 - \xi_A} - \frac{\xi_B}{3 - \xi_B} + \frac{\xi_{AB}}{3 - \xi_{AB}} \right].$$

Решение (12):

$$\alpha_n/\alpha_{id} = \left[ \alpha_{id} + \sqrt{\alpha_{id}^2 + (1 - 2\alpha_{id})/\beta} \right]^{-1}.$$

Как правило,  $\xi_A$  и  $\xi_B < \xi_{AB}$ ,  $\tau_A$  и  $\tau_B \geq \tau_{AB}$ , кроме того,  $\tau_A$ ,  $\tau_B$  и  $\tau_{AB} \gg 1$ , в связи с этим основной вклад в показатель экспоненты будут давать члены  $\xi_j/(3 - \xi_j)$ . Даже если взять  $\xi_A = \xi_B = \xi_{AB} = 1$ , что может несколько завысить абсолютную величину показателя и занизит предэкспонент, то при  $\tau = 10$  получим  $\beta = 0,67 \exp(-0,275) = 0,51$ . Степень диссоциации, изменение которой может оказаться заметно на температуре взрыва, должна составлять величину  $\sim 0,01 \div 0,1$ . В этом диапазоне  $\alpha_n/\alpha_{id}$  изменяется от 0,72 до 0,74, что при средней энергии диссоциации, например, 70 ккал/моль, даст  $\Delta T_e \approx 20 \div 200$  К. При температуре взрыва 2000 К это дает ошибку в конечном давлении не более 10%, что, конечно, укладывается в допустимые пределы точности для практических оценок.

Таким образом, следует ожидать, что при увеличении плотности вплоть до критического значения, температуру продуктов с точностью  $\sim 10\%$  можно считать постоянной. В таком случае изменение относительного давления взрыва будет определяться в основном изменением сжимаемости вещества, а не изменением температуры и состава продуктов. Такой вывод позволяет предложить следующую простую методику приближенного вычисления величины  $p_e/p_i$  при переменных начальных условиях. Температура и состав продуктов взрыва определяются только для начальных нормальных условий (атмосферное давление и комнатная температура) путем расчета или экспериментально. Отсюда по формулам (2) и (3) получаем постоянные значения определяющих величин  $\tau_e$ ,  $A$ ,  $B$ .

**Рассмотрение конкретных случаев.** Для реакций взрывного разложения некоторых однокомпонентных взрывчатых газов проведены точные термодинамические расчеты при  $p_i = 1$  атм,  $T_i = 298$  К. Полученные значения температуры и давления, а также определяющих параметров представлены в табл. 2. Видно, что  $\tau_e$ ,  $A$  и  $B$  близки для таких химически различных веществ, как тетрафторэтилен и закись азота, и сильно отличаются от параметров ацетилена. Последнее различие объясняется тем, что водород — основной газообразный продукт распада ацетилена — имеет аномально низкую критическую температуру.

Далее приведен пример расчета для характерных значений определяющих параметров. Поскольку нас интересовала качественная картина, взяты округленные значения  $\tau_e = 10$ ,  $A = B = 1$ . Результаты расчета представлены на рис. 2. Штрихпунктирная линия здесь относится к граничному начальному состоянию (насыщенный пар). Зависимость давления насыщенного пара от температуры соответствует веществам, рассмотренным в табл. 2. У них эти зависимости весьма близки в приведенных координатах.

Для рассмотренного случая на критической изотерме в пределе малых давлений, соответствующем идеальному газу,  $p_e/p_i = 10,0$ , а в критической точке  $p_e/p_i = 37,0$ . В реальности рост давления должен быть еще больше. По формуле (1) давление взрыва обратно пропорциональ-

Таблица 2

Исходный газ	$p_e$ , атм	$n$	$T_e$ , К	$\tau_e$	$A$	$B$
$\text{C}_2\text{H}_2$	10,62	1,03	3073	92,6	0,575	0,108
$\text{C}_2\text{F}_4$	8,84	1,06	2488	10,5	0,810	0,743
$\text{N}_2\text{O}$	11,87	1,50	2360	17,7	1,296	0,657

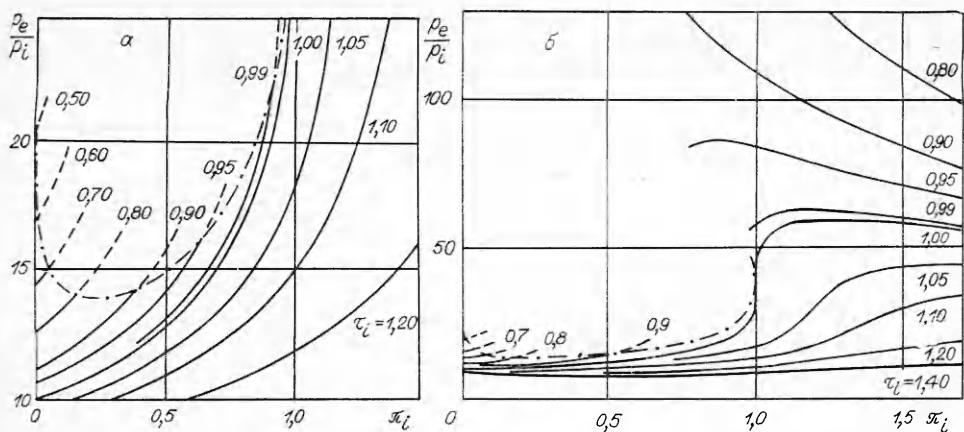


Рис. 2. Относительное повышение давления при сгорании однодофазной среды.

но  $Z_i$ . Здесь использовалось значение  $Z_c = 0,375$  для газа Ван-дер-Ваальса, в то время как у реальных веществ эта величина меньше, вплоть до 0,27 (см. табл. 1). Области различных физических состояний вещества, соответствующих рис. 2, б, показаны схематически на рис. 3.

Из рассмотрения полученных графиков можно сделать выводы, качественно справедливые для любой газовой смеси. Если начальная температура взрывчатого газа превосходит критическую (примерно в 1,2 раза на рис. 2, б), то относительное давление взрыва меняется незначительно, даже при  $p_i > p_c$ . С такими случаями чаще всего и сталкиваются на практике при работе, например, с углеводородовоздушными смесями при комнатной температуре. Однако ситуация изменяется для рассмотренных чистых взрывчатых газов или смесей с большим содержанием фреонов. Тогда начальная температура более близка к критической, и имеет место резкий подъем давления взрыва при приближении к критической точке при увеличении  $p_i$ . Такой же подъем наблюдается при уменьшении начальной температуры до критического значения, если зафиксировать начальное давление, близкое к критическому. Особен- но велико повышение давления при начальных температурах, меньших критической. Это естественно, так как начальное состояние при этом приближается к жидкому. Резкий подъем давления взрыва вблизи критической точки математически соответствует тому факту, что производные  $(\partial p_e / \partial p_i)_{T_i}$  и  $(\partial p_e / \partial T_i)_{p_i}$  неограниченно возрастают в окрестности этой точки. Такая экстремальность критической точки для давления взрыва есть следствие ее экстремальности как физического состояния.

Как видно из рис. 2, б, с ростом  $\pi_i$  при больших его значениях может наблюдаться некоторое уменьшение  $p_e/p_i$ , тем более сильное, чем меньше начальная температура. Это соответствует тому, что при высоких плотностях потенциальная энергия отталкивания молекул становится сопоставимой с энергией химического превращения.

Таким образом, если начальная взрывчатая среда находится в газовом состоянии, близком к критическому, конечное давление взрыва может быть определено с достаточной для практических целей точностью на основании уравнений состояния неидеального газа и «идеальных» расчетов температуры и состава продуктов.

Здесь не рассматривались случаи сгорания при постоянном объеме

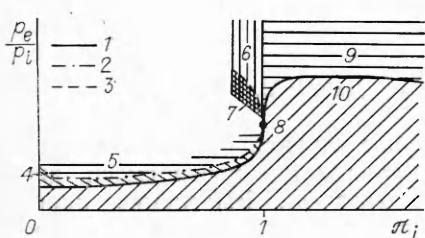


Рис. 3. Области состояния вещества.  
1 — критическая изотерма; 2 — насыщенный пар;  
3 — насыщающая жидкость; 4 — пар; 5 — переохлажденный пар;  
6 — жидкость; 7 — перегретая жидкость; 8 — критическая точка; сверхкритические состояния: 9 —  $T < T_c$ , 10 —  $T > T_c$ .

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 И. 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., Либштадт Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.
9. Максаков А. А., Рой Н. А. ФГВ, 1981, 17, 4, 455.
10. Wall F. T. Chemical Thermodynamics.— San Francisco — London: W. H. Freeman and Co., 1965.

Поступила в редакцию 16/V 1986

#### О ГОРЕНИИ МЕТАЛЛОВ С СЕРОЙ

*A. И. Кирдяшкин, 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. Смеси 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, микрорентгеноспектрального 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-