

Скорость пламени в смесях гидразина с разбавителями  
(давление гидразина 50,2 мм рт. ст., начальная температура 62°C)

Разбавитель	Данные [6]					Расчет по формулам (3')—(5)		
	$p$ , мм рт. ст.	$T_r$ , К	$\lambda \cdot 10^6$ , ккал/(см·с·град)	$u_{II}$ , см/с	$u_0$ , см/с	$k \cdot 10^{-4}$ , с <sup>-1</sup>	$E_{эфф}$ , ккал/моль	$u_0$ , см/с
—	—	1904	759	1330	117	2,80	35,93	116
He	0,99	1846	781	1070	98	2,13	36,04	98
	1,88	1797	795	852	81	1,65	36,14	84
	2,02	1790	797	814	78	1,60	36,16	81
Ar	1,01	1845	686	1050	96	2,12	36,05	92
	2,02	1790	625	770	74	1,60	36,16	73
	3,02	1738	573	644	64	1,20	36,26	57
	4,00	1690	531	478	49	0,91	36,36	46
	5,02	1645	493	400	43	0,68	36,46	37
	6,02	1602	461	314	35	0,52	36,55	30
	7,00	1563	432	234	27	0,40	36,63	25
	7,99	1526	407	174	21	0,30	36,71	20
N <sub>2</sub>	1,24	1792	668	823	78	1,59	36,15	75
	2,50	1694	594	547	55	0,90	36,36	49
	5,02	1534	489	233	27	0,31	36,69	23
H <sub>2</sub>	0,84	1831	796	1020	94	1,96	36,07	94
	2,64	1696	844	636	64	0,92	36,35	59
NH <sub>3</sub>	0,74	1790	712	869	82	1,56	36,16	77

Примечание.  $p$  — давление разбавителя.

на основе данных по кинетике мономолекулярного распада и сравнение этих расчетов с экспериментом позволяют заключить, что реакция  $N_2H_4 \rightarrow 2NH_2$  является лимитирующей в процессе горения.

Поступила в редакцию  
18/IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Murray, A. R. Hall. Trans. Faraday Soc., 1951, 47, 743.
2. M. Szwarc. Proc. Roy. Soc., 1949. 198A, 267.
3. G. K. Adams, G. W. Stocks. Fourth Symp. (Intern.) on Combust., Baltimore, 1953.
4. D. B. Spolding. Phil. Trans. Roy. Soc., 1956, 249A, 1.
5. Карман.— В сб.: Пламена и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961, с. 9.
6. Грей, Ли, Лиш, Тейлор.— В сб.: Пламена и химическая кинетика. М., ИЛ, 1961, с. 236.
7. E. Meyer, H. A. Olshewski et al. Twelfth Symp. (Intern.) on Combust. The Combustion Institute, 1969.
8. А. П. Генич, А. А. Жирнов, Г. Б. Манелис. ЖФХ, 1974, XLVIII, 3, 728.
9. А. А. Жирнов. Канд. дис. ОИХФ АН СССР, 1975.
10. J. C. Kesk, A. Kalelkar. J. Chem. Phys., 1968, 49, 3211.

#### ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ АЛЮМИНИЯ С ПЯТИОКИСЬЮ ЙОДА

В. Г. Иванов, Г. В. Иванов, П. В. Лапин  
(Томск)

Горение пиротехнических составов, содержащих в качестве окислителя пятиокись йода, практически не исследовано. Горение таких составов должно иметь ряд особенностей, связанных с тем, что при разложении окислителя ( $I_2O_5$ ) кроме кислорода образуется йод. Последний может оказывать сильное влияние на механизм го-

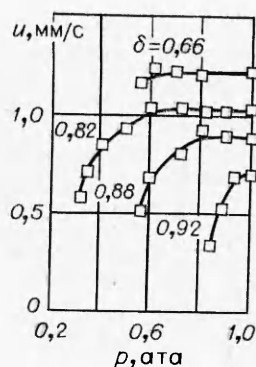


Рис. 1. Зависимость скорости горения стехиометрических смесей  $\text{Al} + \text{I}_2\text{O}_5$  от давления при различной относительной плотности.

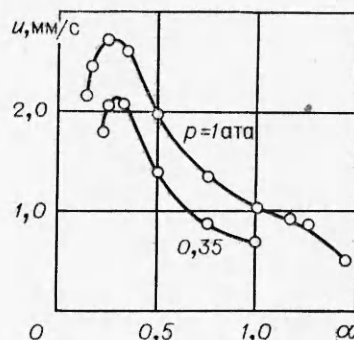


Рис. 2. Зависимость скорости горения от соотношения компонентов в смеси ( $\delta = 0,82$ ).

рения за счет реакций йодирования горючего, так как процесс йодирования протекает, как правило, легче и при более низких температурах, чем окисление. Например, реакции многих металлов с йодом начинаются при комнатной температуре ( $\text{Ag}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ) или при слабом нагревании ( $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{V}$  и др.) [1–3]. Общим способом получения йодидов является обработка металлических порошков или стружки парами йода в вакууме при температурах  $300\text{--}350^\circ\text{C}$  [3]. Йодирование используется также в металлургии для получения высокочистых металлов ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ) [1]. Продукты реакции — йодиды обладают, как правило, высокой летучестью [1–3], легко воспламеняются и сгорают в кислородсодержащей атмосфере с образованием соответствующих окислов и йода (например  $\text{AlI}_6$ ,  $\text{BI}_3$ ,  $\text{TiI}_4$ ,  $\text{ZrI}_4$ ) [1, 2]. Газофазное сжигание галоидов металлов может быть использовано для получения субмикронных порошков окислов [4].

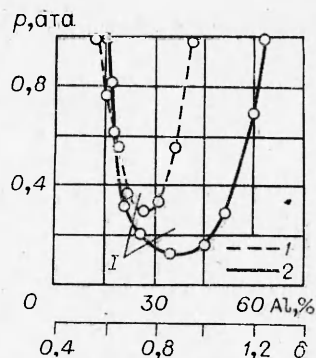
Цель данной работы — исследование горения простейшей системы — смеси алюминия с пятиокисью йода.  $\text{I}_2\text{O}_5$  представляет собой неплавкое кристаллическое вещество с плотностью  $4,8 \text{ г/см}^3$  и теплотой образования  $\Delta H = -43 \text{ ккал/моль}$  [5]. По термическому разложению  $\text{I}_2\text{O}_5$  в литературе имеется только одна работа [6], в которой установлено, что разложение ее в вакууме начинается при  $360^\circ\text{C}$  и протекает в одну стадию с образованием йода и кислорода. По данным ДТА, полученным авторами данной работы, при атмосферном давлении разложение начинается при  $390^\circ\text{C}$  и полностью заканчивается при  $420^\circ\text{C}$ .

Исходные смеси порошков пятиокиси йода (5–20 мкм) и алюминия (АДС-4) запрессовывались в тонкостенную оболочку из оргстекла диаметром 8 мм. Относительная плотность смесей  $\delta$  изменялась в пределах  $0,55\text{--}0,95$ . Для предотвращения сжигания йода и определения нижних пределов горения по давлению опыты проводились при атмосферном и пониженных давлениях в герметичной камере объемом 40 л в среде азота. Скорость горения определялась методом перегорающих проволочек [7]. Поскольку исследуемые смеси очень трудно воспламеняются, для их воспламенения использовался переходный состав, содержащий 70% алюминия и 30%  $\text{PbO}_2$  (~50 мг). В ряде опытов образцы гасились вблизи предела горения резким понижением давления с помощью ресивера. Погашенные образцы разрезались вдоль оси для визуального изучения зон горения под микроскопом. Отбор проб продуктов из газовой фазы осуществлялся с помощью холодных металлических пластинок [8]. Кроме того, проводился химический анализ проб из конденсированной и газовой фаз.

Основные полученные результаты приведены на рис. 1–3. Видно, что скорость горения и нижние пределы горения по давлению сильно зависят от плотности и содержания горючего в смесях. С увеличением плотности смесей изменяется также зависимость скорости горения от давления.

В целом горение исследованных смесей отличается рядом особенностей, нехарактерных для горения алюминия с другими окислителями. Во-первых, необходимым условием воспламенения и горения смесей является наличие на поверхности горения сплошного слоя расплава алюминия. В момент воспламенения этот слой образуется при сгорании воспламенительного состава. При стационарном горении толщина слоя расплава достигает 1,5 мм. Во-вторых, над поверхностью горения (расплавом алюминия) наблюдается ярко светящийся сплошной факел пламени, внешне похожий на факелы при горении газовых смесей и летучих ВВ. Высота факела достигает 20–25 мм. В-третьих, горение сопровождается образованием неоседающей аэрозвеси частиц субмикронных размеров, что, как известно, характерно для парофазного горения алюминия [8]. И наконец, даже в случае обедненных метал-

Рис. 3. Зависимость нижнего предела горения по давлению от плотности смесей (1) и от содержания алюминия в смесях при  $\delta = 0,82$  (2).  
I — область горения.



лов смесей в оболочке остается капля расплава алюминия, над которой, если горение проводилось на воздухе, еще некоторое время (вплоть до затвердевания) наблюдается факел ламинарного пламени.

С учетом условий воспламенения, полученные результаты могут быть объяснены трехстадийным характером горения. На первой стадии происходит разложение окислителя на йод и кислород. Взаимодействие газообразного йода с расплавом алюминия переводит его в газовую фазу в виде паров йодида ( $T_{\text{кип}} = 388^\circ\text{C}$  [1, 3]), которые затем сгорают в потоке кислорода, образовавшегося при разложении окислителя. Анализ продуктов горения, отобранных вблизи поверхности, показал наличие около 10% йодида алюминия. Визуальное исследование погашенных образцов под микроскопом и химический анализ показали, что йодирование алюминия начинается уже и в зоне прогрева. Следы плавленного йодида ( $T_{\text{пл}} = 191^\circ\text{C}$  [1]) наблюдаются на расстоянии до 5 мм от поверхности горения.

Низкие, несмотря на большой тепловой эффект ( $Q = 1395$  кал/г), скорости горения и сильную их зависимость от давления (см. рис. 1) легко объяснить ведущей ролью йодирования и отгонки йодида из расплава в газовую фазу в процессе горения. Увеличение плотности исходных смесей затрудняет проникновение расплава в поры, приводит к сокращению реакционной поверхности и снижению скорости горения. Увеличение до определенных пределов содержания алюминия в исходной смеси облегчает образование сплошного слоя расплава, приводит к росту общей теплопроводности, расширению зоны йодирования и повышению скорости горения почти в 3 раза (см. рис. 2).

Как показали эксперименты по определению пределов горения по давлению, прекращение горения на пределе связано с уменьшением толщины и сплошности слоя расплава алюминия на поверхности. Горение происходит только на тех участках, где имеется слой расплава. Отсюда легко объясняются полученные зависимости предельного давления от плотности смесей и содержания алюминия (см. рис. 3). При малых  $\delta$  образование сплошного слоя затруднено вследствие высокой пористости, при больших  $\delta$  слой становится тонким вследствие возрастания теплопроводности и срывается потоком газа. При малом содержании алюминия сплошной слой также не может образоваться. Чрезмерное содержание горючего приводит к увеличению затрат тепла на его плавление, которые не компенсируются теплоподводом из газовой фазы.

Полученные результаты позволяют сделать вывод об определяющей роли йодирования алюминия в процессе горения его смесей с  $\text{I}_2\text{O}_5$ . Исследование горения смесей других металлов с этим окислителем позволит, очевидно, более полно и глубоко выявить роль реакций йодирования.

Поступила в редакцию  
19/IX 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Рипп, И. Четяиу. Неорганическая химия. М., Мир, 1972.
2. Г. Реми. Курс неорганической химии. М., Мир, 1972.
3. Н. Г. Ключников. Неорганический синтез. М., Просвещение, 1971.
4. В. П. Троицкий, В. И. Берестенко, С. С. Черников. Вторая Всес. конф. по технологическому горению. Тез. докл. Черноголовка, 1978.
5. Физико-химические свойства окислов. Справочник. Под ред. Г. В. Самсонова. М., Металлургия, 1969.
6. F. Solymosi. Thermal Anal. Proc. 4-th Int. Conf. Thermal. Anal. V. 1. Budapest, 1975.
7. П. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., Наука, 1967.
8. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., Наука, 1972.