

## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ СЕРЫ С ОЛОВОМ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

С. С. Бацанов, Д. Л. Гурьев  
(Менделеево)

Под действием ударной нагрузки в конденсированных веществах могут протекать реакции синтеза [1, 2]. Для определения скорости синтеза использована методика измерения остаточных температур [3] реагирующей среды тонкими ленточными термопарами.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Плоская ампула сохранения 1 крепится к массивной плите 2. Ударная волна (УВ) в измерительной ячейке 3 создается наклонным зарядом ВВ 4, который инициируется от генератора импульсного тока 5. Предварительный нагрев в ячейке осуществляется от источника постоянного тока 8. Сигнал с термопары записывается на двух запоминающих осциллографрах 7. Сигналы на инициирование заряда ВВ, запуск развертки и предварительный разогрев синхронизированы через пульт управления 6.

В измерительной ячейке (рис. 2) между двумя изоляционными тефлоновыми прокладками 1 размещалась исходная смесь 3, в которую вводилась ленточная термопара 4. В тефлоновых прокладках находился нагревательный элемент 2. Высота ячейки изменялась от 1 до 3,5 мм. Использовались медно-никелевые и хромель-копелевые ленточные термопары, термо-ЭДС которых составляли соответственно 21,4 и 67,1 мкВ/К. После каждого опыта проверялась сохранность термопары. Изменения термоэлектрических свойств в термопарах после действия динамической нагрузки не обнаружено. Толщина спая термопары составляла 50—150 мкм, в отдельных экспериментах удавалось сохранить металлическую пленку толщиной 15 мкм при нагрузке 30 кбар, а также более толстые термопары применялись многократно. Давление в ячейке изменялось за счет толщины верхней части ампулы  $l$ , которая составляла 15—35 мм. Для опытов брался тротил с плотностью 1 г/см<sup>3</sup>. Погрешность определения давления оценена равной 10%. Давление в стенке ампулы  $p_a$  рассчитывалось по экспоненциальному закону затухания УВ [4]. Конечное давление в ячейке принималось  $p_k = p_a$ .

Измерены значения остаточных разогревов в ударно-обжатых порошкообразных материалах с исходной пористостью 50%. Как видно из рис. 3, предварительный прогрев смеси SnS (S : Sn =  $\xi$  — отношение молей) до  $T_{пр} = 106^\circ\text{C}$  несколько увеличил остаточную температуру по сравнению с опытами без предварительного подогрева при одной и той же величине давления. Это, по-видимому, связано с вязкопластическими течениями среды или с частичным протеканием синтеза. Дальнейший подогрев до  $180^\circ\text{C}$  инициировал реакцию синтеза.

В отдельной серии опытов определялись условия начала синтеза в зависимости от предварительного подогрева и давления по наличию

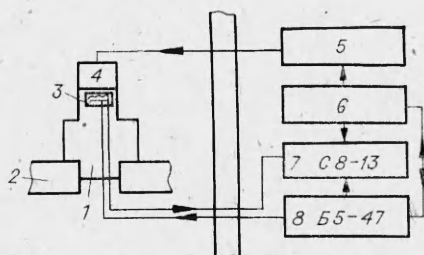


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

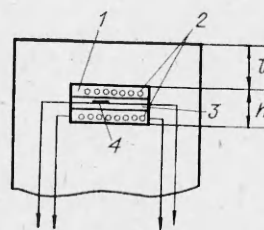


Рис. 2. Измерительная ячейка.

сульфида олова в сохраненном веществе (рис. 4). Анализ проводился рентгенографическим методом. Типичная осциллограмма изменения температуры в стехиометрической смеси Sn + S при мощности нагрева 44 Вт показана на рис. 5. Реакция начинается при 185°C после протекания  $\beta$  —  $\gamma$ -фазового превращения в олове. В описанных условиях реакция завершается за 10—20 с. Повторный нагрев такой смеси регистрировал только особенность в точке плавления серы и реакцию серы с тefлоном при  $T_{\text{пр}} > 350^\circ\text{C}$ .

В опытах по определению скорости синтеза, инициированного ударной волной, исследовались смеси с 5-кратным избытком серы по сравнению со стехиометрией ( $\xi = 5$ ). Использовался мелкодисперсный порошок олова с зерном  $\sim 1$  мкм. При  $T_{\text{пр}} \leq 173^\circ\text{C}$  и воздействии УВ интенсивностью 33 кбар остаточный (дополнительный) разогрев  $\Delta T_{\text{ост}} = 137^\circ\text{C}$ . Отсюда можно вычислить количество олова, прореагировавшего за промежуток времени, соизмеримый с инерционностью используемой термонары, равной  $10^{-4}$  с. Остаточный разогрев нереагирующей среды в тех же условиях составил  $\sim 0,1$  от разогрева за счет реакции и его можно не учитывать в наших оценках. Учитывая инерционность смеси (2—3 с) и время выравнивания температурного поля, определяемого диспер-

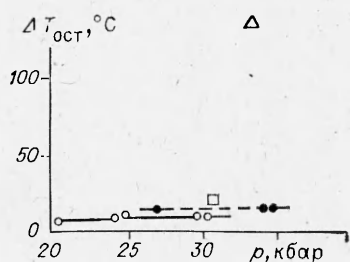


Рис. 3. Остаточный разогрев смеси Sn + S.  
○, ● —  $T_{\text{пр}} = 18^\circ\text{C}$ ,  $\xi = 1$  и 10 соответственно;  
□ —  $\xi = 1$ ,  $T_{\text{пр}} = 106^\circ\text{C}$ ; Δ —  $\xi = 5$ ,  
 $T_{\text{пр}} = 173^\circ\text{C}$ .

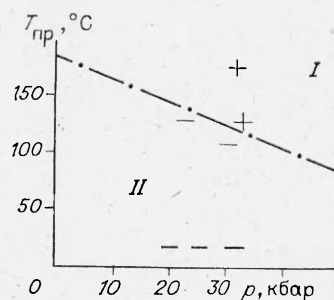


Рис. 4. Области прохождения (I) и отсутствия (II) взаимодействия в смеси Sn + S.  
+, — наличие и отсутствие в конечных продуктах соединения SnS.

сностью компонентов и равного  $10^{-6}$  с, по известным величинам  $\Delta T_{\text{ост}}$  и  $\xi$  можно оценить относительное количество олова, прореагировавшего за  $10^{-4}$  с:

$$K = \frac{\Delta m_1}{m_1^0} \cong \frac{\Delta T_{\text{ост}} \left( c_1 + c_2 \frac{A_2 \xi}{A_1} \right)}{\Delta H \left( 1 + \frac{A_2}{A_1} \right)},$$

где  $\Delta m_1$  — количество прореагировавшего олова;  $m_1^0$  — исходная масса олова в смеси;  $c$  — удельная теплоемкость;  $A$  — атомная масса;  $\Delta H$  — энтальпия образования SnS; индексы 1, 2 относятся к олову и сере соответственно. При использовании данных из [6] для  $\xi = 5$  получаем  $K = 0,16$ . Остальная масса олова прореагировала за  $\sim 10$  с. Таким образом, средняя скорость реакции за первые  $10^{-4}$  с, включающие время действия ударной волны и некоторый остаточный период, по порядку величины составляет  $10^3 \text{ с}^{-1}$ , что на четыре порядка превышает среднюю скорость реакции ( $10^{-1} \text{ с}^{-1}$ ) в тех же тепловых условиях и отсутствии импульсного воздействия.

В смеси Sn + S в остаточном режиме могли существовать гидродинамические течения, вызванные динамической нагрузкой, однако дли-

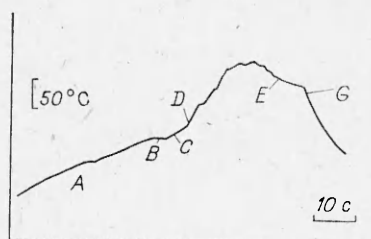


Рис. 5. Осциллограмма нагрева смеси Sn + S.

A — плавление серы; B —  $\beta$  —  $\gamma$ -полиморфный переход в олове; C — начало взаимодействия серы и олова; D — плавление олова; E — окончание реакции; G — отключение подогрева.

тельность их влияния на скорость реакции не превышает  $10^{-4}$  с, иначе это наблюдалось бы по аномальному ходу температуры. Однако прямой ответ о скорости реакции в УВ могут дать эксперименты по определению температуры непосредственно в УВ. Термопарная методика — одна из наиболее надежных для этой цели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бацанов. Изв. СО АН СССР, 1967, 14, 32.
2. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов. Усп. химии, 1968, 37, 898.
3. С. С. Бацанов, Г. С. Доронин и др. ФГВ, 1968, 4, 2, 108.
4. Ch. Klee, M. Krok, D. Ludwig.— In: Shock Waves in Condensed Matter.— 1981. N. Y., 1982.
5. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
6. Свойства неорганических соединений. Справочник/Под ред. А. И. Ефимова и др. Л.: Химия, 1983.

Поступила в редакцию 10/1 1986,  
после доработки — 8/VII 1986

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕТОНАЦИИ ВЗВЕСЕЙ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ В СМЕСЯХ КИСЛОРОДА С АЗОТОМ В УДАРНОЙ ТРУБЕ<sup>1</sup>

*Д. Эдвардс, Р. Фёрнлей, М. Негглтон*

На обычных электростанциях распыленный уголь транспортируется к топкам паровых котлов с помощью воздуха, поэтому большое практическое значение имеет вопрос о детонационной способности взвесей угольных пылей в окислительной атмосфере при размерах частиц  $1 \leq d_p \leq 100$  мкм. Очевидную необходимость представляет определение пределов детонации таких взвесей по составу. Проведен ряд экспериментальных исследований [1—4], направленных на решение этих вопросов, начали появляться и теоретические модели [5]. Однако в экспериментах возникают трудности интерпретации результатов в связи с выбором источников инициирования, а также из-за отсутствия уверенности, что ударная труба имеет достаточную длину, чтобы имел место режим стационарной детонации, не подверженный влиянию источника инициирования. Последняя проблема осложняется также неопределенностями, остающимися в основе расчета скорости Чепмена — Жуге для смеси. Например, можно ли определять ее исключительно по энергии, высвобождающейся при горении летучих компонентов, выделяющихся на единицу массы взвеси, и что увеличивает содержание летучих при учете очень высоких скоростей подъема температуры [6] в потоке позади предвестника? Или же необходимо рассчитывать скорости Чепмена — Жуге по полному сгоранию фракции частиц минимального размера.

Инициирование детонации в пылевом облаке более сложный процесс, чем в газовой смеси. Более того, присутствие второй фазы препятствует использованию большинства экспериментальных методов наблюдения развития поперечных волн на первичном скачке, бесспорно наиболее доступных с точки зрения идентификации стационарного режима детонации. Сложности увеличиваются в связи с присутствием частиц разной формы и размера, что проявляется в различных коэффициентах сопротивления и, следовательно, во времени, необходимом для разгона их до скорости ударно-сжатого газа, и приводит к изменению скорости роста температуры. Не установлено также, поступает ли выделившаяся энергия к частицам в потоке сжатого газа посредством реакций на их поверхности или из газового пламени вблизи поверхности [7].

<sup>1</sup> Перевод Т. Савельевой под ред. М. Е. Топчяна.