

В заключение авторы выражают благодарность Е. В. Колбасову, В. И. Кондратьеву и Е. И. Синайко за помощь в создании экспериментального оборудования и отработке методик измерения.

Поступила в редакцию
4/XI 1980

ЛИТЕРАТУРА

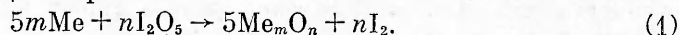
1. Г. Т. Сергеев. Основы теплообмена в реагирующих средах. Минск: Наука и техника, 1977.
2. И. В. Беспалов.— В сб.: Тепло- и массоперенос. Т. 1, ч. 3. Минск, 1972.
3. S. Kikkawa, K. Yoshikawa. Heat Trans. Jap. Res., 1975, 4, 3, 37.
4. N. Kulgein. J. Fluid. Mech., 1962, 12, 3.
5. C. Woldridge, R. Mussy. Tenth Symp, (International) on Combustion, 1965.
6. С. С. Кутателадзе, А. И. Леонтьев. Теплообмен и трение в турбулентном пограничном слое. М.: Энергия, 1972, с. 342.
7. В. А. Шваб.— В сб.: Исследование процессов горения натурального топлива/Под ред. Г. Ф. Кнорре. М.: ГЭИ, 1948.
8. Я. Б. Зельдович. ЖТФ, 1949, 19, 10.
9. Л. Лиз.— В сб.: Газодинамика и теплообмен при наличии химических реакций. М.: ИЛ, 1962.
10. Д. Сполдинг, Г. Ауслендер, Т. Сандэрэм. Расчет тепло- и массообмена в турбулентном пограничном слое на плоской пластине при больших числах M как при наличии, так и отсутствии химических реакций. Перевод ЦАГИ № 180, 1966.
11. Физические измерения в газовой динамике и при горении. М.: ИЛ, 1957.

РОЛЬ РЕАКЦИЙ ЙОДИРОВАНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ С ПЯТИОКИСЬЮ ЙОДА

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

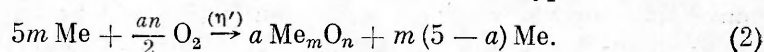
При разложении пятиокиси йода ($T_{\text{разл}} = 360-390^\circ\text{C}$) образуется два активных газообразных окислителя — кислород и йод [1]. Известно, что йодирование металлов протекает значительно легче и при более низких температурах, чем окисление, поскольку йодиды металлов сравнительно легкоплавки, легколетучи, а в твердом состоянии в отличие от окислов не образуют термически устойчивых защитных пленок на поверхности металлов [2—5]. Кроме того, йодиды большинства металлов легко воспламеняются и горят в кислороде или на воздухе [2—4]. Поэтому механизм горения смесей металлов с I_2O_5 может принципиально отличаться от механизма горения смесей металлов с другими окислителями.

Формально горение таких смесей можно рассматривать как горение обычной системы металл — окисел, а выделяющийся при горении йод — как инертный продукт реакции. Для металлов, использованных в данной работе (с валентностью в окисле 2, 3, 4, 6), суммарное уравнение реакции запишем следующим образом:



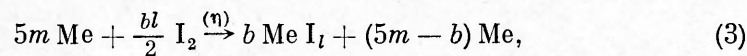
В дальнейшем, в качестве стехиометрических, будем принимать составы, соответствующие уравнению (1).

С учетом возможной неполноты сгорания металла процесс, протекающий путем непосредственного окисления, описывается уравнением

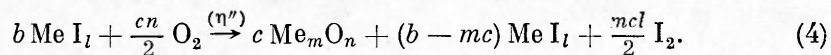


Величина $\eta' = a/5$ характеризует полноту сгорания металла (массовую долю сгоревшего металла) при непосредственном окислении.

Однако кроме непосредственного окисления металла возможен режим горения с промежуточной стадией образования йодида металла, при котором йод играет роль активного промежуточного продукта



где $\eta = b/5m$ — полнота йодирования металла (массовая доля исходного металла, прореагировавшая с йодом в процессе горения смеси). Образовавшийся при этом йодид затем сгорает в кислороде, выделяя йод



Для сопоставимости полноту сгорания металла при стадийном механизме горения отнесем к исходному количеству металла в смеси. Таким образом $\eta'' = c/5$ характеризует массовую долю исходного металла, прореагировавшего с кислородом в виде йодида ($\eta'' \leq \eta$). Отметим, что стадии (3) и (4) — экзотермические и, более того, реакции образования йодидов некоторых металлов могут протекать в режиме горения (например, Ti [6], Al, Mg, Sn [2]).

Расчеты показывают, что при составе смесей, соответствующем (1), содержание йода в исходной смеси недостаточно для полного превращения металла в йодид. Расчетная полнота йодирования $\eta_p = 2n/(5ml)$ составляет в зависимости от вида металла и образовавшегося йодида от 0,2 до 0,6. Однако выделяющийся при сгорании йодида йод (см. уравнение (4)) может вновь взаимодействовать с оставшимся металлом, образуя новую порцию йодида, аналогично тому, как это наблюдается при химическом транспорте [5]. Поэтому фактические значения η могут значительно превышать расчетные за счет «оборота» йода в процессе горения.

Кроме двух предельных случаев, рассмотренных выше, возможно также одновременное протекание и непосредственное окисление металла и сгорание его по стадийному механизму. Общая полнота сгорания металла в этом случае представляет собой сумму $\eta_{\text{ср}} = \eta' + \eta''$ или $\eta_{\text{ср}} = (a + c)/5$. В зависимости от соотношения между η' и η'' можно выделить четыре варианта протекания процесса горения:

- 1) только непосредственное окисление металла, $\eta = 0$, $\eta_{\text{ср}} = \eta'$;
- 2) основная часть металла сгорает путем непосредственного окисления, $\eta_{\text{ср}} = \eta' + \eta''$, $\eta' \gg \eta''$;
- 3) ведущую роль играет стадия образования йодидов $\eta_{\text{ср}} = \eta' + \eta''$, $\eta' \ll \eta''$;
- 4) горение протекает только по стадийному механизму $\eta' = 0$, $\eta_{\text{ср}} = \eta''$ и $\eta_{\text{ср}} \leq \eta$.

С целью выявления возможности протекания реакций йодирования металлов и их роли в процессе горения в настоящей работе исследовалось горение смесей I_2O_5 с наиболее легко йодирующимися металлами (Fe, Cu), рядом тугоплавких (Ti, Zr, Mo, W), легкоплавких (Sn, Bi, Pb, Zn) металлов, а также с алюминием и магнием.

Методика экспериментов

Сжигание прессованных образцов (диаметр 8 мм) смесей порошков металлов (размер частиц 10—100 мкм) и окислителя (5—20 мкм) проводилось в герметичной камере объемом 40 л в среде азота при атмосферном и пониженных давлениях. Данный диапазон давлений выбран потому, что йодирование металлов обычно осуществляют при понижен-

ных давлениях [4, 5], а также для удобства отбора проб продуктов из реакционной зоны (при низких давлениях ее ширина увеличивается). Скорость горения определялась методом перегорающих проволочек и кино съемкой [7]. Температура горения измерялась термопарой ВР 5/20, запаянной в кварцевый капилляр, диаметром 0,5 мм, помещенный в отверстие по оси образца. В ряде опытов смеси гасились резким сбросом давления с помощью рессивера и подвергались химическому анализу. Кроме того, анализировались пробы продуктов из газовой и конденсированной фаз. Границы зоны реакции в конденсированной фазе определялись визуальным изучением погашенных и разрезанных вдоль оси образцов под микроскопом и химическим анализом проб продуктов из конденсированной фазы.

Особенности горения смесей металлов с I_2O_5 . При горении большинства из исследуемых смесей наблюдаются следующие характерные особенности:

- 1) наличие крупного сплошного факела пламени, как и при горении летучих ВВ;
- 2) продукты, образующиеся в факеле, представляют собой аэрозвесь частиц окислов субмикронных размеров, что обычно характерно для парофазного горения металлов;
- 3) низкие скорости и температуры горения, обусловленные неполной сгорания металла и, по-видимому, сильным разбавлением зоны горения йодом;
- 4) большая протяженность зоны реакции в конденсированной фазе (в ряде случаев до 5 мм).

Основные характеристики горения смесей при $p = 0,1$ МПа и относительной плотности $\delta \approx 0,8-0,85$ приведены в табл. 1, где $T_{ад}$ — расчетная адиабатическая температура горения, T_{max} — максимальная измеренная температура при стехиометрическом составе смесей ($\alpha = 1$), $T_{кип}$ — температура кипения металла [2], $\alpha_{u_{max}}$ — коэффициент избытка окислителя, соответствующий максимальной скорости горения, χ_r — массовая доля металла, сгорающая в газовой фазе в виде паров (или паров йодида металла) или диспергирующих частиц (χ_r определяется, исходя из сгоревшей части металла). Из табл. 1 видно, что χ_r составляет от 0,22 до 1,0. Поскольку максимальные температуры горения смесей (за исключением смесей с цинком и магнием) значительно ниже температур кипения со-

Таблица 1

Основные характеристики горения смесей I_2O_5 с металлами при $p=0,1$ МПа и $\delta=0,8-0,85$

| Металл | $T_{ад}, ^\circ C$ ($\alpha=1$) | $T_{max}, ^\circ C$ ($\alpha=1$) | $T_{кип}, ^\circ C$ | $u, мм/с$ ($\alpha=1$) | $u_{max}, мм/с$ | $\alpha_{u_{max}}$ | χ_r ($\alpha=1$) |
|----------|--------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------|--------------------|----------------------------|
| Цинк | 2390* | 1500 | 906 | 2,07 | 2,21 | 0,78 | 0,32 |
| Магний | 3600* | 2500 | 1107 | 2,66 | 5,92 | 0,41 | 1,00 |
| Цирконий | 2900 | 2350 | 4474 | 13,5 | 32,9 | 0,30 | 1,00** |
| Вольфрам | 1680 | 1390 | 5930 | 0,81 | 3,83 | 0,25 | 0,69** |
| Титан | 2750 | 1730 | 3277 | 0,61 | 5,05 | 0,15 | 0,89 |
| Молибден | 1380 | 1090 | 4830 | 0,60 | 10,0 | 0,42 | 0,76 |
| Алюминий | 2900 | 1460 | 2450 | 1,03 | 2,72 | 0,25 | 1,00 |
| Железо | 1590 | 1430 | 3250 | 1,28 | 1,65 | 0,61 | 0,42 |
| Медь | 840 | 650 | 2582 | 1,98 | 5,33 | 0,25 | 0,00 |
| Олово | 2000 | 1520 | 2362 | 0,66 | 1,10 | 0,34 | 0,54 |
| Висмут | 1250 | 1020 | 1560 | 3,63 | 3,83 | 0,85 | 0,22 |
| Свинец | 1390 | 970 | 1725 | 0,72 | 1,23 | 0,25 | 1,00 |

* Без учета теплот возгонки и диссоциации окисла.

** Диспергируют при горении.

ответствующих металлов, парофазное сгорание некоторой части труднолетучих металлов может быть объяснено только образованием и сгоранием летучих йодидов. Кроме того, при горении смесей I_2O_5 с цирконием и вольфрамом, часть металла сгорает в газовой фазе вследствие диспергирования. Отметим также, что йодиды с высокими температурами кипения могут сгорать и в конденсированной фазе.

Определение параметров йодирования и окисления металлов. По результатам анализов шлаков, оставшихся после сгорания смесей и проб продуктов из газовой фазы, можно определить суммарную конечную полноту сгорания $\eta_{сг}$, долю металла, сгоревшего в газовой фазе $\chi_{г}$, а также остаточное содержание йодида в шлаке. Необходимые для анализа механизма горения величины η , η' и η'' могут быть получены из результатов анализов проб из реакционной зоны конденсированной и газовой фаз путем составления материального баланса процесса. Реакционные зоны схематически изображены на рис. 1. Рассмотрим сначала процессы, протекающие в конденсированной фазе.

После зажигания смеси в конденсированной фазе формируется реакционная зона с постоянными при стационарном режиме горения параметрами. Эксперименты показывают, что в большинстве случаев основная часть реакционной зоны в конденсированной фазе представляет собой расплав йодида металла, содержащий свободный йод (йодиды хорошо растворяют и присоединяют йод [2—4]) или расплав самого металла, содержащий йодид и йод. Обозначим содержание металла и йода в исходной смеси соответственно x_0 и w_0 . Металл, находящийся в виде йодида и в виде окисла, обозначим как y и z . Индекс 0 относится к исходной смеси, индексы к, г и ш — соответственно к конденсированной, газовой фазам и к шлаку. Исходная смесь, содержащая x_0 металла и w_0 йода, поступает в реакционную зону конденсированной фазы, содержащую y_k металла в виде йодида и w_k свободного йода, выделившегося при сгорании предыдущей порции исходной смеси (см. рис. 1). В реакционной зоне конденсированной фазы могут протекать следующие процессы: 1) непосредственное окисление металла, 2) йодирование, 3) сгорание йодида (регенерация йода), 4) испарение йодида, 5) испарение (диспергирование) металла.

Полноту йодирования в реакционной зоне конденсированной фазы выразим, как отношение общего количества йода, прореагировавшего с металлом, к количеству йода, необходимому для полного перевода металла в йодид:

$$\eta_k = (w_0 + w_k - w_r) / l(\gamma_I / \gamma_{Me}) x_0, \quad (5)$$

где w_r — количество йода, уходящего из реакционной зоны в газовую фазу; γ_I и γ_{Me} — соответственно атомные массы йода и металла. Общее количество металла, находящегося в виде йодида в реакционной зоне, становится равным $y_k + \eta_k x_0$. Затем йодид частично сгорает в конденсированной фазе и частично газифицируется. Содержание йодида в реакционной зоне (y_k) постоянно, поэтому можно записать

$$\eta_k x_0 = \eta'' x_0 + y_r. \quad (6)$$

Поскольку величина w_k также постоянна, количество йода, поступающего в реакционную зону конденсированной фазы, должно быть равно количеству йода, уходящего в газовую фазу, т. е. $w_0 = w_r + l(\gamma_I / \gamma_{Me}) y_r$.

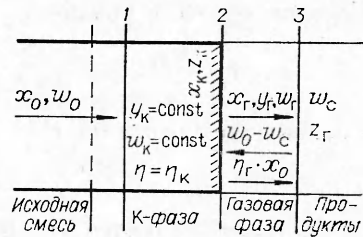


Рис. 1. Реакционные зоны горения смесей металлов с пятиокисью йода.

Выделив из этого уравнения w_r и подставив в (5), получим

$$\eta_k = \frac{w_k + l(\gamma_I/\gamma_{Me}) y_r}{l(\gamma_I/\gamma_{Me}) x_0}. \quad (7)$$

Сравнив это уравнение с (6), можно записать

$$\eta_k'' = w_k/l(\gamma_I/\gamma_{Me}) x_0. \quad (8)$$

Определив общее содержание металла в виде окисла на выходе из реакционной зоны конденсированной фазы $z_k = \eta_k' x_0 + \eta_k'' x_0$, можно найти полноту сгорания металла за счет непосредственного окисления в конденсированной фазе η_k' . Содержание непрореагировавшего металла на выходе из реакционной зоны конденсированной фазы $x_k = x_0 - z_k - y_r$. Из этой формулы после вычисления x_k и z_k из данных анализа можно найти величину y_r и, следовательно, η_k (из уравнений (6) или (7)).

В газовой фазе могут протекать следующие процессы: 1) непосредственное окисление паров или диспергирующих частиц металла ($\eta_r' x_0$), 2) сгорание испарившегося йодида металла (y_r) и регенерация йода, 3) диффузия йода к поверхности конденсированной фазы и образование газообразного йодида металла. Таким образом, общее количество металла, сгоревшего в газовой фазе $z_r = \chi_r \eta_{cr} x_0$, можно выразить как сумму $\eta_r' x_0 + \eta_r'' x_0$. При полном сгорании металла и йодида в газовой фазе $\eta_r' x_0 = x_r$, т. е. равно количеству металла, испарившегося или диспергировавшего с поверхности конденсированной фазы, а $\eta_r'' x_0 = y_r + \eta_r x_0$ (η_r — полнота йодирования обратным йодом, поступающим из газовой фазы при сгорании йодида).

В случае неполного сгорания в газовой фазе соответствующие поправки определяются, исходя из результатов анализов проб продуктов из газовой фазы. Величину η_r выразим через отношение прореагировавшего количества йода к теоретически необходимому:

$$\eta_r = \frac{w_r + l(\gamma_I/\gamma_{Me}) y_r - w_c}{l(\gamma_I/\gamma_{Me}) x_0} = \frac{w_0 - w_c}{l(\gamma_I/\gamma_{Me}) x_0}, \quad (9)$$

где w_c — свободный йод, уходящий из реакционной зоны газовой фазы. С другой стороны, η_r можно определить, исходя из разницы между содержанием непрореагировавшего металла на выходе из реакционной зоны в конденсированной фазе (x_k) и остаточным содержанием металла в шлаке (x_m):

$$\eta_r = (x_k - x_r - x_m)/x_0. \quad (10)$$

Как показано выше, $z_r = x_r + y_r + (w_0 - w_c)/l(\gamma_I/\gamma_{Me})$ или $z_r + w_c/l(\gamma_I/\gamma_{Me}) = x_r + y_r + w_0/l(\gamma_I/\gamma_{Me})$. Определив в пробе, отобранной из газовой фазы, содержание металла (в виде окисла) и свободного йода и пользуясь в качестве масштаба конечной величиной $z_r = \chi_r \eta_{cr} x_0$ с учетом известных y_r и w_0 , можно определить x_r и η_r . Конечные значения интересующих нас параметров определяются следующим образом:

а) общая полнота йодирования

$$\eta = \eta_k + \eta_r + y_m/x_0,$$

y_m — остаточное содержание йодида в шлаке;

б) общая полнота сгорания путем непосредственного окисления

$$\eta' = \eta_k' + \eta_r';$$

в) общая полнота сгорания металла в виде MeI ,

$$\eta'' = \eta_k'' + \eta_r'';$$

г) суммарная конечная полнота сгорания

$$\eta_{\text{ср}} = \eta' + \eta''.$$

Приведенная выше общая схема расчета в большинстве конкретных случаев значительно упрощается. Так, величина η'_r не равна нулю только для смесей с цинком и магнием ($T_{\text{кип}} < T_{\text{max}}$), а также для смесей I_2O_5 с цирконием и вольфрамом, диспергирующими при горении (в остальных случаях диспергирование подавляется расплавами), однако для смесей с цирконием и вольфрамом эта величина может быть определена непосредственно по соотношению между ультрамелкодисперсными частицами окисла и частицами крупных (~ 100 мкм) размеров в пробах продуктов из газовой фазы. В некоторых случаях взаимодействие между компонентами смесей (образование йодидов) наблюдается еще тогда, когда они оба находятся в твердом состоянии (т. е. при $T < 360^\circ\text{C}$). В этих случаях целесообразно выделить еще одну реакционную зону — зону твердофазного взаимодействия (штриховая линия на рис. 1).

Температуры плавления и кипения йодидов по данным [2, 4], промежуточные и конечные значения параметров η , η' , η'' , а также состав промежуточных и конечных продуктов горения приведены в табл. 2, где $\eta_1 + \eta_2 = \eta_{\text{к}}$, а $\eta_3 = \eta_{\text{г}}$.

Обсуждение результатов

Все исследованные металлы в зависимости от соотношения между величинами η и $\eta_{\text{ср}}$ можно разделить на четыре группы (табл. 2) в соответствии с рассмотренными выше четырьмя вариантами протекания процесса горения, причем принадлежность металла к той или иной группе может быть легко объяснена, если сравнить температуру воспламенения его в кислороде с температурами йодирования.

Цинк. Йодирование в этом случае не играет роли ($\eta \approx 0$, $\eta_{\text{ср}} = \eta' \approx 1$), поскольку цинк воспламеняется в кислороде при $T \approx T_{\text{пл}}$ ($\sim 420^\circ\text{C}$ [9]), а йодируется лишь при $T > 600^\circ\text{C}$ [2]. Зависимость скорости горения от давления (рис. 2) типична для смесей с легкогазифицирующимися компонентами [7]. Обращает на себя внимание тот факт, что несмотря на высокую летучесть ($T_{\text{кип}} = 906^\circ\text{C}$) цинк реагирует с I_2O_5 , в основном, в конденсированной фазе ($\eta_{\text{ср}} = 1$, $\chi_{\text{г}} = 0,32$), поскольку температуры разложения окислителя [1] и плавления цинка близки. Как показали дополнительные опыты, самовоспламенение смесей I_2O_5 с цинком происходит вблизи температуры его плавления ($\sim 400\text{--}420^\circ\text{C}$).

Магний, цирконий, вольфрам. Реакция йодирования имеет второстепенное значение, а образующиеся йодиды сгорают в газовой фазе (см. табл. 2), т. е. в зоне догорания ($\eta_{\text{ср}} \gg \eta$, $\eta' \gg \eta''$). Это объясняется легкой окисляемостью этих металлов и низкими температурами их воспламенения в кислороде ($200\text{--}500^\circ\text{C}$ [8, 9]). Неполное сгорание Zr и W (см. табл. 2) связано с диспергированием металла при горении. Связь скорости горения с давлением для смесей с этими металлами линейна и не зависит от плотности (см. рис. 2).

Титан и молибден. В этом случае ведущую роль уже играет стадия образования йодидов. Температуры йодирования этих ме-

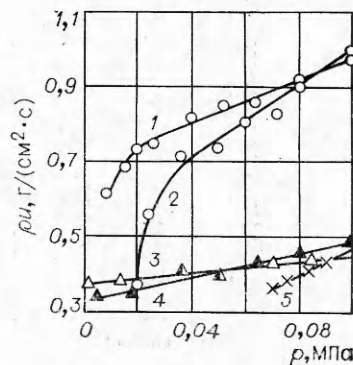


Рис. 2. Зависимость массовой скорости горения от давления для стехиометрических смесей I_2O_5 с цинком (1, 2), вольфрамом (3, 4) и магнием (5).

δ равно: 1 — 0,5, 2 — 0,85, 3 — 0,5, 4 — 0,8, 5 — 0,55.

Т а б л и ц а 2

Параметры процессов йодирования, окисления и состав продуктов при горении смесей металлов с I_2O_5 ($p=0,1$ /МПа, $\alpha=1$)

| Группа | Металл | Йодид | $T_{пл}, ^\circ C$ | $T_{кип}, ^\circ C$ | η_p | Сече- ние 1 | Сечение 2 (см. рис. 1) | | | Сечение 3 | | | Продукты горения | | η | $\eta_{сг}$ |
|--------|----------|--------------|--------------------|---------------------|----------|----------------|------------------------|----------|------------|-----------|----------|--------------|------------------|--------------------|---------|-------------|
| | | | | | | | η_1 | η_2 | η_2'' | η_2' | η_3 | η_3'' | η_3' | промежуточ- ные | | |
| 1 | Цинк | ZnI_2 | 446 | 624 | 0,2 | 0 | 0 | 0 | 0,68 | 0 | 0 | 0,32 | — | — | ~0 | ~1,0 |
| 2 | Магний | MgI_2 | 650 | — | 0,2 | 0,01 | 0,11 | 0 | 0 | 0 | 0,12 | 0,88 | MgI_2 | MgO | 0,12 | 1,0 |
| | Цирконий | ZrI_4 | — | 431 | 0,2 | 0 | 0,20 | 0 | 0 | 0,09 | 0,29 | 0,52 | ZrI_4 | ZrO_2 | 0,29 | 0,81 |
| | Вольфрам | WI_2^* | 727 | разл. | 0,6 | 0 | 0,07 | 0,01 | 0,28 | 0,04 | 0,10 | 0,55 | WI_2 | WO_2, WO_3 | 0,11 | 0,94*** |
| 3 | Титан | TiI_4 | 156 | 377 | 0,2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | Молибден | TiI_2 | 627 | 1027 | 0,4 | 0 | 0,20 | 0 | 0,07 | 0,36 | 0,56 | 0 | TiI_2, TiI_4 | TiO_2 | 0,56** | 0,63 |
| | | MoI_2^{**} | 727 | разл. | 0,6 | 0 | 0,57 | 0,15 | 0,08 | 0,31 | 0,73 | 0 | MoI_2 | MoO_2, MoO_3 | 0,88 | 0,96*** |
| 4 | Алюминий | AlI_3 | 184 | 385 | 0,2 | 0,03 | 0,17 | 0 | 0 | 0,21 | 0,41 | 0 | AlI_3 | Al_2O_3 | 0,41 | 0,41 |
| | Железо | FeI_3^* | — | — | 0,2 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | | FeI_2 | 594 | 827 | 0,3 | 0,08 | 0,65 | 0,52 | 0 | 0,17 | 0,38 | 0 | FeI_2, FeI_3 | FeO, Fe_2O_3 | 0,90** | 0,90*** |
| | Медь | CuI | 605 | 1293 | 0,4 | 0,04 | 0,96 | 0,84 | 0 | 0 | 0 | 0 | FeI_2, FeI_3 | FeO, Fe_2O_3 | 0,90** | 0,90*** |
| | Олово | SnI_4 | 145 | 348 | 0,2 | — | — | — | — | — | — | — | — | Cu_2O, CuO | 1,00 | 0,84*** |
| | | SnI_2 | 320 | 714 | 0,4 | 0,12 | 0,43 | 0,37 | 0 | 0,26 | 0,44 | 0 | CuI | SnO_2, SnI_2 | 0,91** | 0,81 |
| | Висмут | BiI_3 | 408 | 500 | 0,2 | 0,07 | 0,63 | 0,56 | 0 | 0,02 | 0,16 | 0 | SnI_2, SnI_4 | SnO_2, SnI_2 | 0,91** | 0,81 |
| BiI | | 317 | разл. | 0,6 | — | — | — | — | — | — | — | BiI, BiI_3 | $Bi_2O_3, BiOI$ | 0,72** | 0,72*** | |
| Свинец | PbI_2 | 412 | 872 | 0,2 | 0 | 0,20 | 0 | 0 | 0,07 | 0,27 | 0 | PbI_2 | PbO, PbI_2 | 0,47 | 0,27 | |

* Устойчивы в газообразном состоянии в присутствии йода [4].

** До суммы йодидов.

*** До суммы окислов.

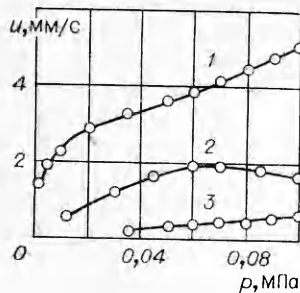


Рис. 3. Зависимость скорости горения смесей титана с I_2O_5 при различном соотношении компонентов ($\delta=0,8$).
1 — $\alpha=0,15$; 2 — $\alpha=0,5$; 3 — $\alpha=1$.

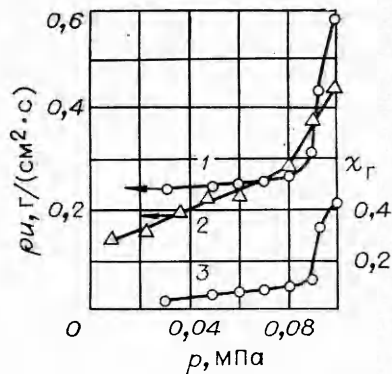


Рис. 4. Зависимость массовой скорости горения (1, 2) и массовой доли металла, сгоревшего в газовой фазе (3), от давления для стехиометрической смеси I_2O_5 с железом.
1 — $\delta=0,81$; 2 — $\delta=0,58$; 3 — $\delta=0,82$.

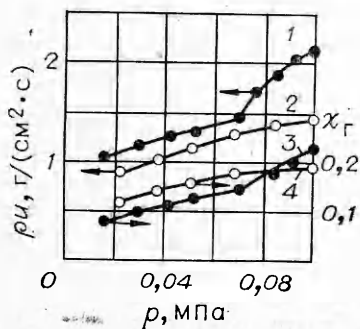


Рис. 5. Зависимость массовой скорости горения от давления (1, 2) и массовой доли металла, сгоревшего в газовой фазе (3, 4), от давления для стехиометрической смеси I_2O_5 с висмутом.
1, 3 — $\delta=0,8$; 2, 4 — $\delta=0,93$.

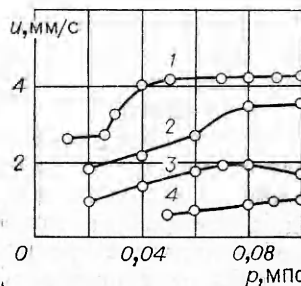


Рис. 6. Зависимость $u(p)$ для смесей титана и I_2O_5 ($\alpha=0,15$) с добавками йода, %:
1 — 10; 2 — 30; 3 — 50; 4 — 60.

таллов ($100-300^\circ\text{C}$) [4, 5] несколько ниже температур их воспламенения в кислороде ($300-600^\circ\text{C}$) [9, 10]. Прямое окисление части непрямогоревшего металла происходит лишь при догорании ($\eta_{\text{сг}} \approx \eta$, $\eta' \ll \eta''$). В частности, для смесей с титаном $\eta'' = \eta$, а $\eta''/\eta_{\text{сг}} = \chi_g$, т. е. 89% сгоревшего титана реагирует с кислородом в виде паров йодида (см. табл. 1, 2). Вид зависимости $u = f(p)$ определяется соотношением компонентов в смеси (рис. 3).

Металлы с низкими температурами йодирования — Fe (20°C), Cu (20°C), Sn (50°C), Bi ($240-250^\circ\text{C}$), Pb ($100-300^\circ\text{C}$) [2, 4], и высокими температурами воспламенения в кислороде ($700-1000^\circ\text{C}$) [8, 10]. Горение этих металлов в смесях с I_2O_5 идет исключительно через стадию йодирования ($\eta_{\text{сг}} \leq \eta$, $\eta_{\text{сг}} = \eta''$), причем их йодиды могут гореть как в виде паров, так и в конденсированном состоянии (см. табл. 2). Так, сгорание меди в смеси с I_2O_5 полностью протекает в конденсированной фазе в виде реакции расплава CuI с кислородом ($T_{\text{max}} \ll T_{\text{кип}} \text{ CuI}$). Вид зависимости скорости горения от давления для смесей этой группы сильно изменяется с их плотностью (рис. 4, 5) и содержанием горючего (как и в случае смесей с титаном и молибденом). С понижением давления

в продуктах горения этих смесей в газовой фазе появляются несгоревшие йодиды, при этом снижается максимальная температура горения и температура поверхности конденсированной фазы. Кроме того, вследствие неполного сгорания йодидов возрастают потери йода из реакционных зон. Поэтому в конденсированной фазе образуются преимущественно труднолетучие низкие йодиды (см. табл. 2), сгорающие в конденсированном состоянии (в виде расплава). Своеобразный вид кривых на рис. 4, 5 обусловлен переходом горения йодидов от парофазного к окислению в конденсированной фазе. Изменение скорости горения с понижением давления при этом находится в соответствии с изменением χ_r , хотя общая полнота сгорания изменяется незначительно (например, для смесей с висмутом от 0,72 при 0,1 МПа до 0,69 при 0,016 МПа), поскольку для образования низких йодидов требуется меньше йода (см. табл. 2).

К этой же группе металлов относится и алюминий (йодидируется при 300—660°C [2, 4]), что очевидно связано с высокими температурами его воспламенения в кислороде (1000—2000°C [8]).

И наконец, роль реакций йодирования ярко проявляется при введении в смеси металлов с I_2O_5 добавок элементарного йода. Например, к смеси титана с I_2O_5 ($\alpha = 0,15$) добавляется элементарный йод (до 60% от массы смеси), при этом с увеличением добавки вид зависимости $u(p)$ резко изменяется (рис. 6). Сравнивая рис. 6 и 3, можно заметить, что зависимости $u(p)$ при $\alpha = 0,5$ без добавки и $\alpha = 0,15$ с 50%-ной добавкой йода практически совпадают. Отношение массы металла к массе йода при этом одинаково для обеих смесей и равно 0,95, хотя содержание кислорода во второй смеси в 3 раза меньше. Таким образом, в случае стадийного механизма горения скорость горения и ее зависимость от давления определяются соотношением между металлом и йодом.

При изменении состава для некоторых изученных смесей возможна смена одного механизма другим. Например, при горении смесей I_2O_5 с молибденом на поверхности образуется расплав MoO_3 и MoI_2 , насыщенный йодом, который, с одной стороны, затрудняет окисление металла, а с другой — является йодирующей средой. С ростом содержания молибдена увеличивается температура поверхности конденсированной фазы и при $\alpha < 0,6$ слой расплава полностью испаряется. При этом горение переходит в режим непосредственного окисления, а скорость горения резко возрастает, достигая максимального значения при $\alpha = 0,42$. Дальнейшее увеличение содержания молибдена вновь приводит к снижению температуры поверхности, появлению расплава и переходу горения в режим со стадией йодирования.

Поступила в редакцию
5/VI 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Solymosi. 4-th Int. Conf. Thermal. Anal., vol. 1. Budapest, 1975.
2. Р. Рипан, И. Четяну. Неорганическая химия. Т. 1—2. М.: Мир, 1972.
3. Г. Реми. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972.
4. Р. Ф. Ролстен. Йодидные металлы и йодиды металлов. М.: Metallurgia, 1968.
5. Г. Шефер. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964.
6. Х. Л. Цейтлин, Л. Л. Файнгольд, В. А. Стрункин.— В сб.: Металловедение титана. М.: Наука, 1964.
7. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
8. А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов. ФГВ, 1977, 13, 4, 558.
9. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Пожил. ФГВ, 1973, 9, 2, 230.
10. N. M. Laurendeau, I. Glassman. Comb. Sci. Technol., 1974, 3, 2, 77.