

ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ВЗВЕСЕЙ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В АЗОТНО-КИСЛОРОДНЫХ СРЕДАХ

А. Б. Рыжик

(Ленинград)

Количественные опыты по установлению безопасных концентраций кислорода для взвесей металлических порошков в азотно-кислородных средах проведены Гартманом [1, 2]. В дальнейшем вопрос рассматривался различными авторами [3—6], однако накопленные экспериментальные данные вследствие их противоречивости и отсутствия физической модели процесса имеют ограниченное значение и, по существу, носят лишь информационный характер.

В связи с этим в данной работе изучалось влияние состава азотно-кислородных смесей на воспламенение дисперсных металлов. Исследовались порошки магния и сплавов магний—алюминий (50/50 и 90/10). Частицы имели сферическую форму и близкий дисперсный состав; их размер не превышал 100 мкм. Эксперименты проведены в вертикальной трубчатой печи с инжектирующим устройством в верхней части реакционной камеры [7]; шаг по концентрации кислорода не превышал 0,50%. С целью исключения влияния концентрации горючего на критические условия учитывались концентрационные зависимости пределов воспламенения, полученные ранее в огневых испытаниях на воздухе [7].

При анализе экспериментальных результатов (рис. 1) обращают внимание два обстоятельства — идентичный характер зависимости критической температуры T_0 для всех образцов от концентрации кислорода $c_{ок}$ и очень сильное влияние азота в области бедных смесей. Наиболее высокая температура воспламенения в воздушной атмосфере зарегистрирована в опытах со сплавом 50/50 (580°C). При увеличении же содержания магния в сплаве до 90% значение предела (500°C) оказалось ниже, чем в случае чистого магния (520°C). Обстоятельство такого рода обнаружено в [7] и объяснено с помощью модели, учитывающей повышение упругости паров магния на частицах его алюминиевых сплавов.

Предельные концентрации кислорода и соответствующие критические температуры изменялись в зависимости от вида порошков. Так, магний воспламенялся в чистом азоте, а сплав 50/50 — только в азотно-кислородной среде при $c_{ок} \geq 0,023$.

Для анализа критических условий воспламенения частиц в азотно-кислородных смесях воспользуемся параметром $\Omega_{кр}$ [8]

$$\Omega_{кр} = \text{const} = \frac{3QE}{cRT_0^2} \frac{c\rho}{3\lambda} \frac{k_n c_{ок}^m}{r_0^{n-1}} \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (1)$$

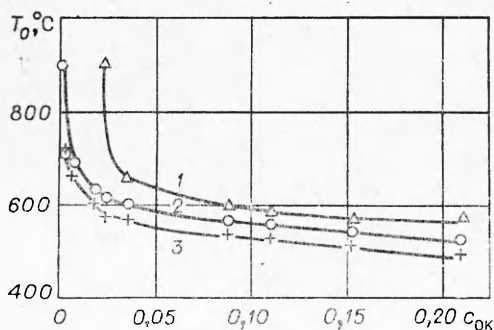


Рис. 1. Критические условия воспламенения порошков в азотно-кислородных средах.

1 — сплав 50/50; 2 — магний; 3 — сплав 90/10.

где Q — тепловой эффект реакции на 1 г окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла; k_n — предэкспонент; E — энергия активации; m — порядок реакции по окислителю; r_0 — радиус частицы; c, ρ — удельная теплоемкость и плотность металла; λ — коэффициент теплопроводности; n — показатель, определяющий зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки; R — газовая постоянная.

Согласно [9], критические условия воспламенения изолированных частиц и их совокупности имеют одинаковый вид и отличаются только коэффициентом теплоотдачи. Учитывая резкое усиление зависимости $T_0(c_{ок})$ в области малых значений $c_{ок}$, полагаем, что в не слишком бедных смесях процесс воспламенения лимитируется кинетикой окисления, тогда как в средах с недостатком кислорода основную роль играет реакция азотирования. Имея в виду, что высокотемпературное окисление магния и его алюминиевых сплавов протекает по линейному закону ($n=0$) [10], а также пренебрегая влиянием температуры, стоящей перед экспонентом, на величину правой части (1) в сравнении с экспоненциальным множителем, перепишем (1) в виде

$$\Omega_{кр} = K c_{ок}^m \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right), \quad (2)$$

где $\bar{K} = \frac{QE\rho k_n r_0}{R\lambda T_0^2}$ — коэффициент, для данного образца практически постоянный в интервале определенных концентраций кислорода. После логарифмирования (2) и очевидных преобразований получим

$$1/T_0 = mR/E \cdot \ln c_{ок} + R/E \cdot \ln K - R/E \cdot \ln \Omega_{кр}. \quad (3)$$

Из анализа (3) следует, что зависимость $1/T_0 = f(\ln c_{ок})$ должна спрямляться в полулогарифмических координатах. В результате такого спрямления экспериментальных кривых (рис. 2) установлено, что до определенных (критических) значений концентрации кислорода $c_{кр}$ в смеси воспламенение действительно происходит в основном за счет реакции окисления. Эти значения концентрации, как и предельные, разные для различных образцов. С повышением содержания магния в сплаве происходит уменьшение критических концентраций кислорода (смещение предела применимости экспоненциальной зависимости), связанное с запаздыванием «подключения» реакции азотирования. Влияние кислорода на процесс воспламенения при этом ослабляется как в области докритических, так и сверхкритических концентраций.

Полученные результаты с физической точки зрения можно интерпретировать следующим образом. Воспламенение сплавов в азотно-кислородных средах начинается с преимущественного выгорания магния. Снижение концентрации кислорода приводит к уменьшению скорости тепловыделения и соответствующему усилению роли выгорания в течение индукционного периода [11]. Поскольку реакции окисления и азотирования алюминия более затруднены, чем магния, при больших глубинах превращения «балластирующее» влияние алюминия на процесс воспламенения усиливается, и дефицит кислорода проявляется более остро. Благодаря этому, в отличие от воздушной атмосферы, в средах с низкой концентрацией кислорода критическая температура всегда является возрастающей функцией содержания алюминия в сплаве.

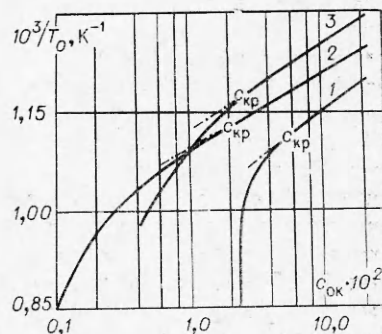


Рис. 2. К анализу кинетических особенностей воспламенения порошков.
1 — сплав 50/50; 2 — магний; 3 — сплав 90/10.

Поступила в редакцию
27/XII 1976,
после доработки — 16/V 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Hartmann, H. Greenwald. Mining and Metallurgy, 1945, 26, 463.
2. I. Hartmann. Ind. Eng. Chem., 1948, 40, 4.
3. G. Long. Ind. Eng. Chem., 1961, 53, 139.
4. Vakadsono Esikadsu. Powder Technology (Japan), 1969, 69, 7, 80.
5. В. В. Недин и др. Взрывоопасность металлических порошков. Киев, «Наукова думка», 1971.
6. Б. М. Злобинский, В. Г. Иоффе, В. Б. Злобинский. Воспламеняемость и токсичность металлов и сплавов. М., «Металлургия», 1972.
7. Ю. А. Юрманов, А. Б. Рыжик и др. Четвертый Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. Аннотации докл., Черногловка, ИХФ АН СССР, 1974.
8. П. Ф. Похил и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
9. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1969, 5, 1, 129.
10. П. А. Маколкин. ЖПХ, 1951, 24, 5, 460.
11. В. И. Лисицын, Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. ФГВ, 1971, 7, 3, 3.

О РЕГУЛЯРНОЙ И НЕРЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ ФРОНТА ВОЛНЫ В ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

Ю. С. Матвеев, Я. К. Трошин, Ю. В. Шуленин

(Москва)

Известно, что фронт детонации любой газовой взрывчатой смеси вдали от предела неоднороден и представляет собой трехмерную ячеистую структуру, образованную поперечными волнами [1, 2]. Причина этого — неустойчивость фронта самовоспламенения по отношению к возмущениям температуры газа за передним ударным фронтом волны детонации в ее одномерной модели [3]. Вблизи предела распространения детонации, взятого, например, по составу смеси, пульсирующая детонация вырождается в спиновую — последний возможный способ ее распространения, когда смесь воспламеняется в ядре спина, движущемся по спиральной траектории в детонационной трубе.

В [4] обращено внимание на то, что у некоторых детонирующих смесей, например у стехиометрической смеси метана с кислородом, в ячеистой структуре фронта детонационной волны отдельные крупные ячейки заполнены на порядок более мелкими неоднородностями. Аналогичные явления тонкой структуры наблюдались и в спиновой детонации [1, 5, 6]. В [7] введено понятие регулярности структуры поперечных волн, как подобие ячеек друг другу, и указано на зависимость их регулярности от химического состава смеси.

Назовем нерегулярной такую структуру фронта детонационной волны, когда внутри крупных ячеек появляются более мелкие ячейки (неоднородности). Примером регулярной ячеистой структуры фронта детонации в стехиометрической смеси водорода с кислородом могут служить фотографии, приведенные на рис. 29 и 41 в [1]. В работе [4] на рис. 21 показана фотография с торцевого отпечатка фронта детонации метаноокислородной стехиометрической смеси с нерегулярной ячеистой структурой.

По среднему размеру газодинамической неоднородности, т. е. по среднему размеру ячейки, во фронте детонационной волны, оценивается очень важный реакционно-кинетический параметр — протяженность зоны химической реакции в реальной пульсирующей детонационной волне [1, 2, 8]. Как в этом случае быть с мелкомасштабными неоднородностями — ячейками, которые могут быть как сравнимы с размером крупной ячейки, так и на порядок меньше ее? Разумеется, все это вы-