

УДК 662.612.32

СВОЙСТВА ОБЛАКОВ ПОРОШКА НОВЫХ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

Ю. Чень¹, С. Чень², М.-С. Сюй¹, С. Сюй¹, Д.-Б. Лю¹, В.-Г. Цао¹,
Ц.-С. Чжан³

¹Нанкинский научно-технологический университет, 210094 Нанкин, Китай, xusen@njust.edu.cn

²Шанхайское управление по инспекции въезда-выезда и карантину, 200135 Шанхай, Китай

³Национальный центр контроля качества и инспекции промышленных взрывчатых материалов
210094 Нанкин, Китай

По специальной технологии изготовлены новые водородсодержащие сплавы на основе алюминия, бора и гидрида магния (MgH_2). Исследованы такие свойства порошковых облаков, как минимальная энергия воспламенения, минимальная концентрация порошков, при которой возможен взрыв (нижний предел взрываемости), и максимальное давление взрыва. Результаты показывают, что минимальная энергия воспламенения новых водородсодержащих сплавов составляет $20 \div 40$ мДж, в среднем на 50 мДж ниже, чем для чешуек алюминия. Нижний предел взрываемости лежит в диапазоне $20 \div 30$ г/м³. Максимальное давление взрыва новых водородсодержащих сплавов достигает 0.88 МПа при концентрации 750 г/м³, что явно выше, чем у чешуйчатого алюминия (0.78 МПа). Гидрид магния, присутствующий в сплаве, может изменить механизм высвобождения энергии и повысить эффективность.

Ключевые слова: новые водородсодержащие сплавы, минимальная энергия воспламенения, нижний предел взрываемости, максимальное давление взрыва.

DOI 10.15372/FGV20150304

ВВЕДЕНИЕ

Цель экспериментов с облаками порошков Al, B и MgH_2 — получение информации об их взрывчатых свойствах и воспламеняемости: о минимальной энергии воспламенения, минимальной концентрации порошков, при которой возможен взрыв (нижний предел взрываемости), максимальном давлении взрыва и максимальной скорости роста давления. Эти данные можно использовать для повышения безопасности на предприятиях, производящих, обрабатывающих или применяющих порошки [1].

Алюминиевые порошки широко используются в качестве добавки в различные энергоемкие материалы, включая пиротехнические составы, взрывчатые вещества и ракетные топлива [2–5]. Преимуществом алюминизированных топлив являются их высокая энтальпия

окисления, высокая температура горения, безвредные для окружающей среды продукты горения и относительно низкая стоимость [6]. В литературе имеется большое число экспериментальных исследований о свойствах пылевых (порошковых) облаков частиц [7–10]. Однако с точки зрения термодинамики алюминий не самая привлекательная добавка, эффективность его использования во взрывчатых веществах составляет лишь $70 \div 80$ % от теоретического значения. Ряд других элементов из Периодической таблицы потенциально обладают такой же или более высокой теплотой сгорания. Сюда входят бор, бериллий, литий, магний, титан, цирконий и т. д. и их сплавы или гидриды. К сожалению, при использовании большинства этих элементов возникают трудности [11], из-за которых их не рассматривают в качестве полной замены алюминию. Однако для повышения эффективности применения алюминия предлагаются новые водородсодержащие сплавы, состоящие из алюминия, бора и гидрида магния (MgH_2).

В настоящей работе исследуются свойства порошковых облаков новых водородсодержащих сплавов с целью определения их потенци-

© Chen Yuan¹, Chen Xiang², Xu Minxiao¹, Xu Sen¹,
Liu Dabin¹, Cao Weiguo¹, Zhang Jianxin³, 2015.

¹School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, 210094 Nanjing, China.

²Shanghai Enter-Exit Inspection and Quarantine Bureau, 200135 Shanghai, China. ³National Quality Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, 210094 Nanjing, China.

Таблица 1
Состав образцов смеси

Образец	Состояние	Масса, %		
		В	MgH ₂	Al
1	Порошок	—	20	80
2	Порошок	10	20	70
Алюминий	Чешуйки	—	—	100

ала при использовании во взрывчатых топливовоздушных смесях.

1. ЭКСПЕРИМЕНТ

1.1. Экспериментальный образец

В табл. 1 представлены новые разработанные составы смеси.

Для описания свойств частиц каждого образца использовалась удельная площадь поверхности, которая определялась при помощи автоматического адсорбционного анализатора ASAP2020 («Macromeritics Company», США), использующего азот высокой чистоты в качестве адсорбента. Перед проведением эксперимента образцы подвергали дегазации в течение 1 ч при 80 °С и затем тепловой изоляции при 80 °С в течение 5 ч. Получены следующие данные: удельная площадь поверхности порошка 1 — 3.6 м²/г, порошка 2 — 3.8 м²/г, алюминия — 4.0 м²/г. Видно, что удельная площадь поверхности новых водородсодержащих сплавов примерно соответствует образцу алюминия.

1.2. Минимальная энергия воспламенения

Минимальная энергия воспламенения измерялась при помощи прибора Гартмана МІКЕ 3 («Kühner AG», Швейцария). Установка (рис. 1) состоит из вертикальной трубки Гартмана для сжигания, системы диспергирования высокого давления, системы поджига и системы управления. Образец равномерно распределялся на дне трубки для сжигания и затем диспергировался в ней под действием высокого давления, формируя однородное облако порошка. Взвешенные частицы поджигали электрической искрой на высоте 300 мм, когда достигалось однородное распределение концентрации порошков в облаке.

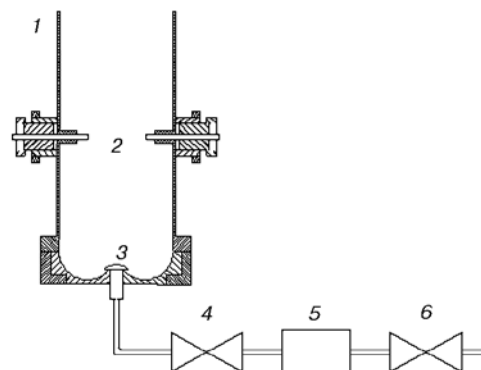


Рис. 1. Прибор Гартмана МІКЕ 3:

1 — трубка Гартмана для сжигания, 2 — электроды поджига, 3 — сопло, 4 — клапан впрыска порошка, 5 — воздушный резервуар, 6 — впускной клапан воздуха

Эксперимент начинался с энергии разряда, при которой гарантированно происходило воспламенение облака с заданной концентрацией порошка в воздухе. Затем энергия разряда ступенчато понижалась до значения, при котором облако не воспламенялось на протяжении десяти опытов подряд.

Минимальная энергия воспламенения E_{\min} лежит в диапазоне между наибольшей энергией E_1 , при которой из десяти попыток ни разу не удается воспламенить смесь порошка с воздухом, и наименьшей энергией E_2 , при которой воспламенение наблюдается хотя бы один раз в десяти экспериментах:

$$E_1 < E_{\min} < E_2.$$

Условия эксперимента следующие: давление диспергирования составляет 0.7 МПа; система воспламенения находится на высоте 100 мм над дном трубки; межэлектродный зазор 6 мм; напряжение воспламенителя 8 кВ.

1.3. Нижний предел взрываемости

Нижний предел взрываемости измерялся в установке фирмы «Kühner AG», состоящей из сферического контейнера из нержавеющей стали объемом около 20 л, системы диспергирования порошка и системы поджига (рис. 2). Энергия источника воспламенения, состоящего из циркония (40 % (масс.)), нитрата бария (30 %) и перекиси бария (30 %), равнялась 2.5 кДж, масса воспламенителя 0.6 г. Воспламенитель инициировался электрической головкой взрывателя. Необходимое количество порошка помещалось в контейнер, в котором создавалось

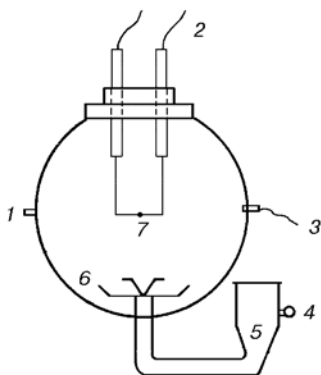


Рис. 2. 20-литровая сферическая установка:

1 — выход, 2 — трубка, 3 — датчик давления, 4 — манометр, 5 — порошковый резервуар, 6 — распылитель, 7 — воспламенитель

избыточное давление 2.1 МПа. Сферический сосуд откачивался до 0.06 МПа. Задержка между началом диспергирования порошка и активацией источника поджига составляла 60 мс. Регистрировалось изменение давления во времени.

Эксперименты проводили при начальной концентрации порошка 10 г/м^3 . Если при такой концентрации возникала дефлаграция, концентрацию понижали до тех пор, пока не достигались условия без дефлакации. Наоборот, если начальная концентрация не приводила к дефлакации, ее повышали с шагом 10 г/м^3 до достижения дефлакации.

Полагалось, что взрыв облака порошка произошел, если измеренное давление при заданной концентрации было на 0.05 МПа выше, чем давление источника воспламенения. То есть критическое давление взрыва

$$p_{cr,i} = p_{ign} + 0.05 \text{ МПа.}$$

Нижний предел взрываемости находится в интервале между наибольшей концентрацией C_1 , при которой взрыв не возникает три раза подряд, и наименьшей концентрацией C_2 , при которой взрыв трижды возникает:

$$C_1 < C_{\min} < C_2.$$

1.4. Максимальное давление взрыва

Максимальное давление взрыва p_{\max} также измерялось в 20-литровом сферическом сосуде. Опыты проводили с двумя химическими воспламенителями, энергия каждого из них

5 кДж, масса каждого воспламенителя 1.2 г. Необходимое количество порошка помещалось в специальный контейнер, в котором создавалось избыточное давление 2.1 МПа. Сферический сосуд откачивали до 0.06 МПа. Задержка между началом диспергирования порошка и активацией источника поджига устанавливалась стандартной для тестирования порошков — 60 мс.

Концентрацию порошка, начиная с 250 г/м^3 , повышали с шагом 250 г/м^3 или понижали с шагом в 50 % от предыдущей концентрации. Были получены зависимости давления взрыва (p) и скорости роста давления $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ от концентрации. Из этих зависимостей можно определить максимальные значения давления взрыва (p_{\max}) и индекса взрыва (K_{\max}):

$$K_{\max} = \left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} V^{1/3}.$$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Минимальная энергия воспламенения

Результаты определения минимальной энергии воспламенения E_{\min} новых водородсодержащих сплавов и чешуйчатого алюминия представлены в табл. 2. Масса образцов 0.2 г. Видно, что минимальная энергия воспламенения сплавов ниже, чем у алюминия: у сплавов она составляет $20 \div 40$ мДж, у алюминиевых чешуек превышает 70 мДж. Прослеживается снижение минимальной энергии воспламенения при добавлении MgH_2 в сплав и ее увеличение при добавлении бора.

2.2. Нижний предел взрываемости

При изучении нижнего предела взрываемости новых водородсодержащих сплавов и

Таблица 2
Минимальная энергия воспламенения

Образец	m , г	E_{\min} , мДж
1	0.2	$20 \div 30$
2	0.2	$30 \div 40$
Алюминий	0.2	$70 \div 90$

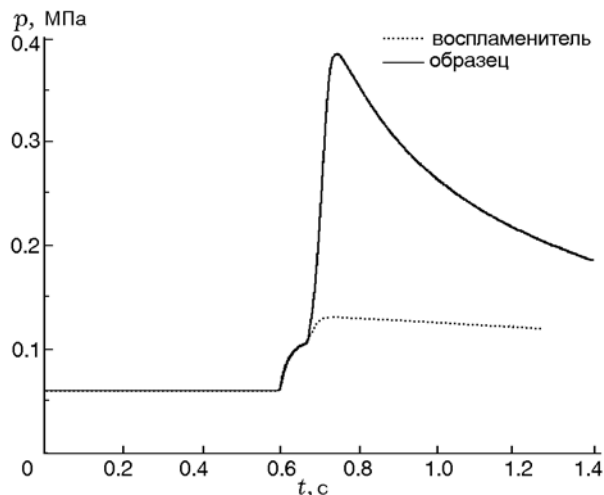


Рис. 3. Типичный профиль давления при взрыве порошка 1 при энергии воспламенения 2.5 кДж (концентрация порошка 30 г/м³, концентрация кислорода 21 %)

алюминиевых чешуек давление взрыва регистрировалось с помощью пьезоэлектрических датчиков. Типичные профили давления при взрыве порошка 1 с концентрацией 30 г/м³ показаны на рис. 3.

Взрыв осуществлялся при температуре окружающей среды и фиксированной энергии воспламенения 2.5 кДж. Концентрация порошка составляла 10, 20, 30 и 40 г/м³. При увеличении концентрации давление взрыва возрастало. Давление, создаваемое воспламенителем, равнялось 0.03 МПа. Критическое давление взрыва полагалось равным $p_{cr,i} = 0.08$ МПа.

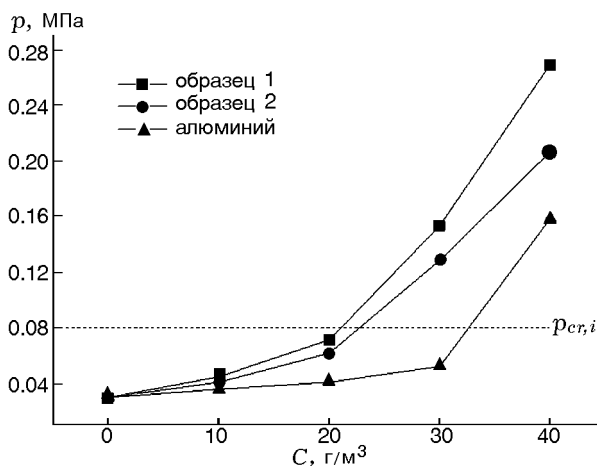


Рис. 4. Соотношение между давлением взрыва и концентрацией порошка

Превышение давлением взрыва этого значения указывало на то, что произошел взрыв облака порошка. Зависимость между давлением взрыва и концентрацией порошка для новых сплавов и алюминия показана на рис. 4. Минимальная концентрация, необходимая для взрыва образцов 1 и 2, составила 20 ÷ 30 г/м³, алюминия — 30 ÷ 40 г/м³. Очевидно, что у новых водородсодержащих сплавов она ниже, чем у чешуйчатого алюминия, что благоприятно для протекания реакции в облаках порошков сплавов при низкой концентрации.

2.3. Максимальное давление взрыва

На рис. 5 показаны типичные профили избыточного давления при взрыве порошка 1 с концентрацией 500 г/м³ при энергии воспламенения 10 кДж. Связь максимального давления взрыва с концентрацией иллюстрирует рис. 6, соотношение между индексом взрыва и концентрацией — рис. 7.

Из рис. 6 видно, что образцы порошков новых сплавов и образцы чешуйчатого алюминия мало различаются по максимальному давлению взрыва. Самое высокое максимальное давление взрыва — у образца сплава 1, 0.88 МПа. В целом рис. 6 показывает, что максимальное давление взрыва увеличивается в присутствии MgH₂ и падает с добавлением бора. По результатам измерения скорости роста давле-

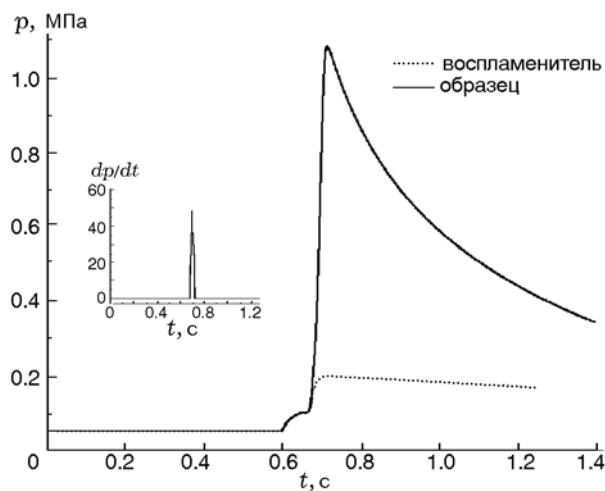


Рис. 5. Типичные профили давления и скорости роста давления при взрыве порошка 1 при энергии воспламенения 10 кДж (концентрация порошка 500 г/м³, концентрация кислорода 21 %)

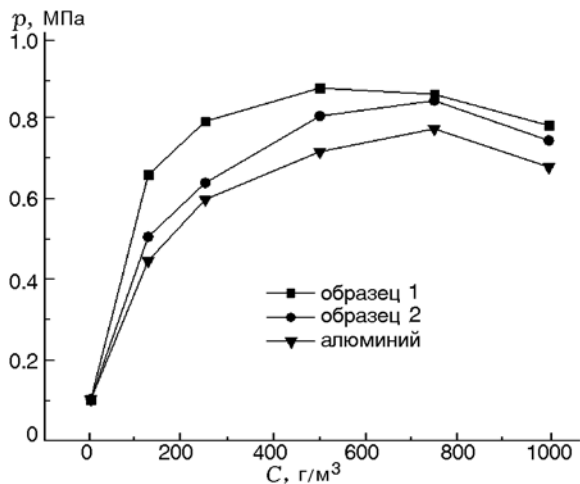


Рис. 6. Зависимость максимального давления взрыва от концентрации порошка

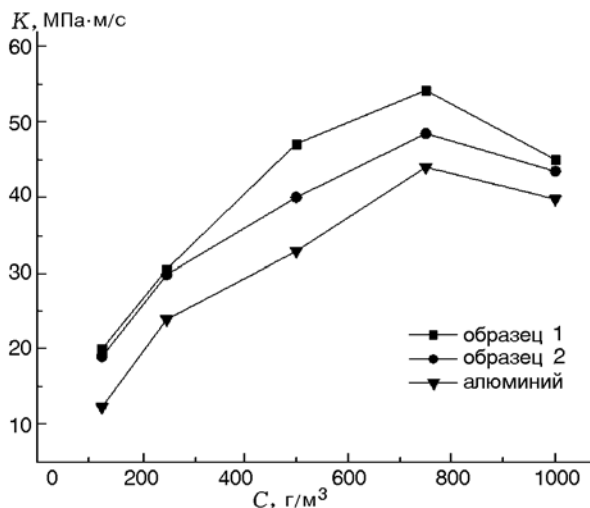


Рис. 7. Зависимость индекса взрыва от концентрации порошка

ния установлено (см. рис. 7), что у чешуйчатого алюминия он ниже (43.99 МПа·м/с), чем у любого из новых сплавов.

Итак, эксперименты показали, что образец нового сплава обладает более высоким давлением взрыва и оно достигается быстрее по сравнению с образцом из чешуек алюминия.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Металлические порошки сходны с угольными в реакциях окисления с кислородом и по характеру распространения горения в облаке порошка [12]. Они различаются природой продуктов реакции. Металлические порошки формируют порошки оксидов металла, а порошки

угля в основном дают углекислый газ и воду.

Взрыв порошка — сложное явление в том плане, что он включает в себя одновременно перенос импульса, энергии и массы в реагирующей многофазной системе. В настоящей работе воспламенение всех образцов и последующий взрыв облаков ведут к формированию оксида:



Механизм окисления алюминия [10, 13] сильно зависит от температуры частиц и кинетики воспламенения. Частицы алюминия состоят из алюминиевого ядра, окруженного защитным пассивирующим слоем оксида алюминия. Оксидная пленка, которая всегда присутствует на поверхности алюминия, предотвращает воспламенение вплоть до начала плавления. В диапазоне, ограниченном температурами плавления алюминия и его оксида, окисление начинается в конденсированной фазе. Кислород и Al^{3+} имеют тенденцию к диффузии через слой оксида алюминия. Слой оксидной пленки подвергается термомеханическому напряжению вследствие плавления алюминия, что также может привести к разрушению слоя. Слой оксида становится тоньше, разбивается на много частей, и интенсивность его растрескивания зависит от удельной площади поверхности частицы. Это приводит к непосредственному контакту кислорода с алюминием.

Наиболее выраженным признаком горения бора [14] является то, что процесс протекает в два этапа. Полагается, что первый этап связан с горением частиц бора, пока они еще покрыты ранее образованным слоем оксида. На этой стадии нагрев в основном осуществляется за счет конвективных и радиационных потоков от более нагретой окружающей среды. Фазовое превращение оксида бора из твердого в жидкое состояние происходит при достижении достаточного уровня энергии, поступившей в слой оксида. Вторая стадия соответствует окончательно развитому горению частиц бора без оксидной пленки. Таким образом, удаление жидких оксидных слоев играет очень важную роль в воспламенении и горении бора. Однако, поскольку температура кипения оксида бора (2043 °С) и температуры плавления и кипения бора (2177 °С, 3658 °С) относительно высоки, процесс воспламенения и горения бора усложняется.

Механизм окисления новых водородсодержащих сплавов зависит от составляющей

MgH₂ [15]. При этом водород высвобождается в окружающую среду с более высокой температурой. Согласно модели схлопывания пор и воспламенения «горячих точек» [16, 17], по мере роста температуры в облаках порошков за счет энергии воспламенения формируются «горячие точки». Поскольку взрывная реакция в газах происходит быстрее, чем в металлах, газ взрывается при достижении предела взрываемости в местах локализации «горячих точек». Взрыв водорода приводит к сжатию этих областей и дальнейшему росту температуры. Эти области высокой температуры поддерживают реакцию, которая вблизи данных областей сходна с классическим поверхностным горением. Тепло передается от этих областей к компонентам металла, и создаются большие градиенты температуры. На поверхности металлов происходит превращение твердой фазы в газовую, что завершает переход от дефлаграции к детонации и дает энергию для последующей реакции.

Добавка MgH₂ в сплав может эффективно снижать минимальную энергию воспламенения, увеличивать максимальное давление взрыва и максимальную скорость роста давления. Бор же из-за низкой реакционной способности нельзя мгновенно воспламенить. Как инертный компонент, он поглощает тепло из внешней среды, это замедляет реакцию окисления в облаках порошка. В то же время, как было указано выше, бор обладает теплотой сгорания, которая примерно в два раза выше, чем у алюминия, следовательно, возникает вопрос, как энергия, содержащаяся в боре, может быть полностью высвобождена. Это очень важное направление дальнейших исследований.

ВЫВОДЫ

1. Минимальная энергия воспламенения новых водородсодержащих сплавов (менее 40 мДж) ниже, чем у чешуйчатого алюминия (70 мДж), при одинаковых концентрациях и уровнях диспергирования.

2. Нижний предел взрываемости образцов новых водородсодержащих сплавов ниже, чем у чешуйчатого алюминия. Это позволяет порошкам металлов детонировать в приграничных областях с низкой концентрацией и, как результат, может увеличить количество прореагировавших металлических порошков в ходе реакции.

3. Максимальные давление взрыва и скорость его роста выше у новых сплавов, чем у алюминиевых чешуек. Это может эффективно повысить давление взрыва и скорость высвобождения энергии взрывчатой топливовоздушной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Cashdollar K. L.** Overview of dust explosibility characteristics // *J. Loss Prevent. Proc.* — 2000. — V. 13, N 3. — P. 183–199.
2. **Dong H., Zhumei S.** Study of the fast reaction characteristics of aluminized PETN explosive powders // *Combust. Flame.* — 1996. — V. 105, N 3. — P. 428–430.
3. **Brousseau P., Anderson C. J.** Nanometric aluminum in explosives // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2002. — V. 27, N 5. — P. 300–306.
4. **Ritter H., Braun S.** High explosives containing ultrafine aluminum ALEX // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2001. — V. 26, N 6. — P. 311–314.
5. **Hickman S. R., Brewster M. Q.** Oscillatory Combustion of Aluminized Composite Propellants. — Elsevier, 1996.
6. **Trunov M. A., Schoenitz M., Dreizin E. L.** Ignition of aluminum powders under different experimental conditions // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2005. — V. 30, N 1. — P. 36–43.
7. **Гуревич М. А., Лапкина К. И., Озеров Е. С.** Предельные условия воспламенения частицы алюминия // *Физика горения и взрыва.* — 1970. — Т. 6, № 2. — С. 172–176.
8. **Mason R. B., Taylor C. S.** Explosion of aluminum powder dust clouds // *Ind. Eng. Chem.* — 1937. — V. 29, N 6. — P. 626–631.
9. **Wu H., Ou H., Hsiao H., et al.** Explosion characteristics of aluminum nanopowders // *Qual. Res.* — 2010. — V. 10, N 1. — P. 38–42.
10. **Dufaud O., Traoré M., Perrin L., et al.** Experimental investigation and modelling of aluminum dusts explosions in the 20 L sphere // *J. Loss Prevent. Proc.* — 2010. — V. 23, N 2. — P. 226–236.
11. **Yen N. H., Wang L. Y.** Reactive metals in explosives // *Propell., Explos. Pyrotech.* — 2012. — V. 37, N 2. — P. 143–155.
12. **Going J. E., Snoeys J.** Explosion protection with metal dust fuels // *Process Saf. Prog.* — 2002. — V. 21, N 4. — P. 305–312.
13. **Rai A., Park K., Zhou L., et al.** Understanding the mechanism of aluminium nanoparticle oxidation // *Combust. Theor. Model.* — 2006. — V. 10, N 5. — P. 843–859.
14. **Yeh C. L., Kuo K. K.** Ignition and combustion of boron particles // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1996. — V. 22, N 6. — P. 511–541.

15. **Чэн Я.-Ф., Ма Х.-Х., Шень Чж.-У.** Детонационные характеристики эмульсионных взрывчатых веществ, сенсibilизированных гидридом магния // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 5. — С. 120–125.
16. **Kim K.** Development of a model of reaction rates in shocked multicomponent explosives // Proc. of the 9th Symp. (Intern.) on Detonation. — 1989. — P. 593–603.
17. **Duan Z., Wen L., Liu Y., et al.** A pore collapse model for hot-spot ignition in shocked multi-component explosives // Intern. J. Nonlinear Sci. — 2010. — V. 11, Suppl. — P. 19–24.

*Поступила в редакцию 29/I 2014 г.,
в окончательном варианте — 24/V 2014 г.*
