

12. С. И. Баклан, В. Н. Виллюнов, И. Г. Дик.— В кн.: I Всесоюз. симп. по макроскопической кинетике и химической газодинамике. Т. 1, ч. 1. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1984.
13. Б. В. Новожилов. Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973.
14. А. А. Зенни.— В кн.: Физические процессы при горении и взрыве. М.: Атомиздат, 1980.
15. К. Г. Шкадинский, Б. И. Хайкин, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1971, 7, 1, 19.
16. В. Е. Зарко, В. Н. Симоненко, К. П. Куценогий. ФГВ, 1975, 11, 4, 541.

Поступила в редакцию 5/V 1985

О ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С ОКСИДАМИ, СУЛЬФИДАМИ, ФТОРИДАМИ И ХЛОРИДАМИ СВИНЦА (II) ИЛИ МЕДИ (II)

В. В. Горбунов, А. А. Шидловский

(Москва)

Промышленные смеси с магнием, который окисляется содержащимся в окислителе кислородом, так называемые составы с кислородным балансом, нашли широкое практическое применение [1]. Использование смесей на основе фторного баланса ограничено. В качестве окислителя в них используется только политетрафторэтилен: $2n\text{Mg} + (\text{C}_2\text{F}_4)_n$. Смесей на основе хлорного баланса применяются главным образом в сравнительно низкотемпературных дымовых пиротехнических составах, для которых окислители — различные хлорорганические соединения: CCl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6 и др. Употребление серы и ее соединений ограничено. В качестве примера можно привести осветительный состав: $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al} + \text{S}$, в котором окислитель алюминия частично происходит за счет серы (образуется Al_2S_3).

Цель данной работы — изучение горения двойных смесей магния с галогенидами, оксидами и сульфидами свинца или меди. Соотношение компонентов в смесях взято стехиометрическое по уравнению реакции

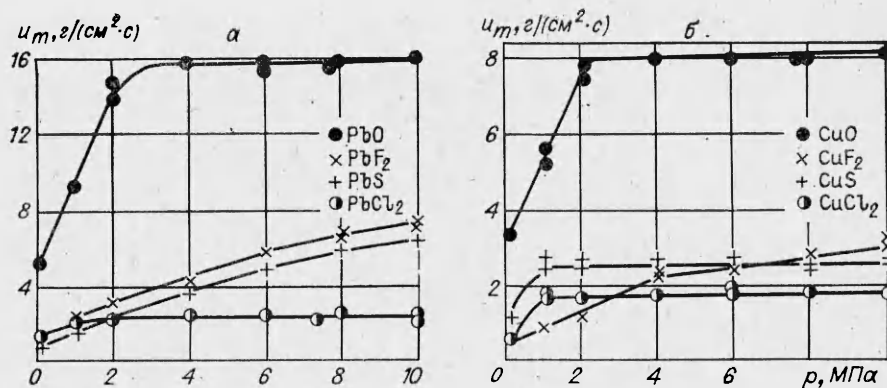


где Me — Pb или Cu, а R — O, S, F или Cl. Употреблялся порошок магния со средним размером частиц (по воздухопроницаемости) 35 мкм и содержанием активного металла 97,8%. Оксиды, сульфиды и галогениды свинца и меди марки ХЧ или ЧДА брались в виде фракции, прошедшей через сито 63 мкм. Для приготовления смеси навески компонентов смешивали в колбе с резиновыми пробками 1—1,5 ч. Около 0,7 г смеси помещали в

Результаты расчетов и опытов по горению смесей магния с оксидами, фторидами, хлоридами и сульфидами свинца или меди

Окислитель	g, %	H		u_m , г/(см ² ·с) при p, МПа	
		кДж/моль	кДж/г		
				2	10
PbO	9,7	382,8	1,55	14,5	15,7
PbF ₂	8,9	459,4	1,71	3,0	7,3
PbCl ₂	8,1	282,0	0,93	2,3	2,4
PbS	9,2	245,6	0,93	2,4	6,5
CuO	23,4	444,3	4,28	7,5	8,0
CuF ₂	19,3	580,7	4,62	1,3	3,0
CuCl ₂	15,3	421,3	2,65	1,6	1,7
CuS	20,3	292,9	2,44	2,5	2,6

Примечание. Расчеты H проведены с использованием данных [2].



трубку из органического стекла с внутренним диаметром 7 мм и уплотняли под давлением 250 МПа до относительной плотности 0,65—0,75. Для воспламенения заряда использовали 0,1 г смеси Mg/Na₂SO₄, содержащей 40% Mg, которую поджигали электроспиралью. Постоянное давление до 10 МПа создавали сжатым азотом, скорость горения измеряли фоторегистратором.

Массовое содержание магния в изученных смесях g , а также теплоты горения H , рассчитанные по уравнению (1), и скорости их горения u_m при давлениях $p = 2$ и 10 МПа приведены в таблице. Видно, что массовые теплоты горения смеси магния с соединениями меди в 2,6—2,8 раза больше, чем с соответствующими соединениями свинца. Значения H в обоих случаях уменьшаются в ряду $\text{MeF}_2 > \text{MeO} > \text{MeCl}_2 \geq \text{MeS}$.

Горение изученных составов при атмосферном давлении сопровождалось значительным выбросом твердых продуктов из оболочки заряда. При $p = 2 \div 10$ МПа большая часть твердых продуктов оставалась в оболочке заряда в виде пористой массы, содержащей мелкие шарики меди или один крупный королек свинца. Только у смесей магния с фторидами меди или свинца выброс твердых продуктов оставался значительным вплоть до $p_{\text{max}} = 10$ МПа.

По характеру наблюдаемых зависимостей u_m, p (см. рисунок) изученные составы можно разделить на две группы. К первой относятся смеси магния с PbO, PbCl₂, CuO, CuCl₂ и CuS, у которых при повышении давления от 0,1 до 1—2 МПа сильно увеличивается скорость горения (в 2—3 раза). Дальнейшее повышение p до 10 МПа почти не влияет на величину u_m (см. таблицу), которая практически остается постоянной. Ко второй группе относятся смеси магния с PbF₂, PbS и CuF₂, у которых u_m увеличивается во всем изученном интервале давлений.

Отсутствие корреляции между значениями H и u_m , а также особенности горения составов и зависимости u_m, p , по-видимому, обусловлены физико-химическими свойствами продуктов горения. Согласно термодинамическим расчетам, смеси магния с соединениями фтора обладают наибольшими теплотами горения, однако по скорости горения они значительно уступают смесям магния с оксидами тех же металлов. При горении последних образуется твердый продукт — оксид магния, имеющий очень высокую температуру плавления (3075 К). Фторид магния, образующийся при горении на фторном балансе, имеет $T_{\text{пл}} = 1536$ К и кипения $T_{\text{кип}} = 2500$ К при $p = 0,1$ МПа [3]. По-видимому, при горении составов на фторном балансе происходит плавление и отчасти испарение фторида магния, в результате чего снижаются температура в зоне реакции и, следовательно, скорость горения. Приближенные расчеты температур горения составов на фторном и кислородном балансах, проведенные с учетом плавления и частичного испарения фторида магния, подтверждают это предположение. Расчетные температуры горения смесей магния с оксидами меди или свинца на 400—500 К выше, чем у смесей магния с фторидами тех же металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. М.: Машиностроение, 1973.
2. D. D. Wagman, W. H. Evans. Technical Note 270—3, 270—4. Washington, 1968, 1969.
3. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.

Поступила в редакцию 19/XI 1985

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ СМЕШЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЕНИЯ ШИХТОВЫХ СОСТАВОВ (смешение в жидкости)

К. Л. Епишин, Ю. В. Богатов, А. Н. Питюлин
(Черноголовка)

Известно [1], что в порошковой металлургии в качестве среды смешения или размола различных порошковых смесей и шихт широко применяется технический этиловый спирт. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей мокрого смешения шихтовых составов, используемых для получения тугоплавких продуктов в режиме горения [2, 3].

Данная работа продолжает исследования по влиянию различных способов смешения на характеристики горения шихтовых составов [4]. Цель работы — изучение процессов, протекающих при смешении многокомпонентных шихтовых составов, определение влияния длительности смешивания на параметры горения шихт, а также на характеристики исходных и конечных продуктов горения.

В качестве объекта исследований выбраны смеси, включающие порошки титана, хрома, никеля и сажу (см. таблицу). Смешение осуществлялось в среде технического этилового спирта.

Эксперименты проводили в цилиндрических стальных шаровых мельницах объемом 17 л. Через определенные промежутки времени после начала смешения из объема мельниц отбирались газовые и шихтовые пробы. Отбор газовых проб производили через кран конструкции ОИХФ АН СССР, смонтированный в крышку мельницы, а их хроматографический анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД. Шихтовые пробы высушивали в вакуумном шкафу, анализировали методами химического анализа на содержание составляющих компонентов и примесей, а также использовали для определения параметров горения шихтовых составов.

Скорость и максимальную температуру горения шихты измеряли на образцах диаметром 10 мм в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона (10 атм) вольфрам-ренийевыми термодарами. Термодарные сигналы записывали на ленте светолучевого осциллографа типа Н-117.

Качество смешения оценивали по двум компонентам: углероду и хрому. Критерий качества смешения рассчитывали по следующим формулам [5]:

$$K_C = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{c} - c_i)^2}{n-1}}, \quad K_X = \sqrt{\frac{\sum_1^n (\bar{X} - X_i)^2}{n-1}}$$