

Л.Я. Кашпоров, Л.А. Клячко, Н.А. Силин

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С НИТРАТОМ НАТРИЯ.
III. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПРЕДЕЛЫ
ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ МАГНИЯ, НИТРАТА НАТРИЯ
И ОРГАНИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО

Разработана теория концентрационных пределов горения смесей магния, нитрата натрия и органического горючего. Дано сопоставление расчетных и экспериментальных составов смеси на пределах горения. Приведены результаты специальных опытов, подтверждающих справедливость предположений, лежащих в основе теоретического анализа.

В предыдущих статьях [1, 2] приведены экспериментальные данные и развита теория горения смесевых составов на основе магния и нитрата натрия, исходящая из предположения об определяющей роли тепловыделения, возникающего при горении частиц магния (как увлекаемых потоком, так и задерживающихся на поверхности фазового перехода) в газообразных продуктах разложения нитрата натрия. Разложение нитрата натрия идет в две стадии, причем на первой нитрат разлагается на жидкий нитрит и газообразный кислород.

Рассмотрим исходя из тех же представлений вопрос о концентрационных пределах горения смесей магния с нитратом натрия. Теория концентрационных пределов распространения пламени в газовых топливно-окислительных смесях, разработанная в [3], связывает существование пределов с потерями тепла от зоны горения посредством теплоотдачи в стенки реакционного сосуда или излучения в окружающее пространство. В рассматриваемом случае пределы горения смеси магния с нитратом натрия, компоненты которой при начальной температуре смеси находятся в конденсированном состоянии, имеют совсем иную природу. Если в горючих газовых смесях скорость реакции зависит от температуры смеси непрерывным образом (по закону Аррениуса), то для смесей магния с нитратом натрия эта зависимость при некоторой температуре претерпевает разрыв. До температуры воспламенения смеси (820—970 К — разложение нитрата натрия на нитрат и кислород, плавление магния) скорость реакции практически равна нулю, а после того, как частицы магния воспламенились, реакция переходит в диффузионную область и происходит скачкообразное возрастание ее скорости. В диффузионной области скорость горения частиц магния определяется уже не кинетикой химической реакции окисления магния, а диффузией и теплопроводностью окислительной среды и слабо зависит от ее температуры.

Процесс горения нитратно-магниевого смеси, следовательно, может осуществляться только в том случае, когда компоненты нагреваются до температуры воспламенения, т.е. когда происходит разложение нитрата натрия и воспламенение частиц магния. Таким образом, температура продуктов реакции в зоне влияния должна превышать температуру воспламенения смеси — это условие, обеспечивающее отличие от нуля скорости горения смеси магния с нитратом натрия.

Результаты расчета температуры продуктов сгорания для двухкомпонентных смесей различного состава представлены на рис. 1 [1], где приведены также зависимости относительного диаметра частиц магния \bar{d} от доли нитрата в смеси η (величина \bar{d}_r соответствует температуре горения T_r , \bar{d}_{np} — полному выгоранию кислорода, образовавшегося при превращении нитрата в нитрит). В [1] даны пояснения к представленным на этом рисунке зависимостям, откуда следует, что в "богатых" магнием смесях температура продуктов сгорания падает до значения $T_r \approx 900$ К, соответствующего температуре воспламенения смеси магния с нитратом натрия, когда массовая

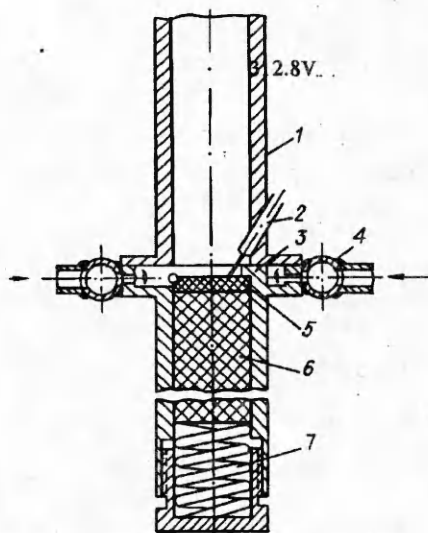


Рис. 1. Схема рабочей части установки.
1 — гильза; 2 — графитовый электрод, 3 — упоры; 4 — кислородный коллектор; 5 — воспламенительная смесь; 6 — исследуемая смесь; 7 — пружина.

доля нитрата снижается до $\eta = 0,195$; в "бедных" смесях $T_r \approx 900$ К достигается при $\eta = 0,91$.

Таким образом, горючий состав для смеси магния с нитратом натрия лежит в интервале от $\eta = 0,195$ (верхний предел по содержанию магния) до $\eta = 0,91$ (нижний предел). Сопоставление экспериментальных и расчетных данных для двухкомпонентной смеси при давлении 100 кПа и комнатной температуре дает следующие результаты: доля магния на верхнем пределе горения в эксперименте и расчете равна 0,855, а доля нитрата натрия на нижнем пределе 0,83 в эксперименте и

0,91 в расчете. Как видим, теория удовлетворительно согласуется с результатами опытов.

Если разложение нитрата натрия в зоне влияния идет несколько глубже, чем до нитрата, как это принято в расчете, и, следовательно, образуется дополнительное количество кислорода, то происходит смещение пределов горения в сторону меньших содержаний нитрата натрия в смеси. Оценка показывает, что на нижнем пределе горения разложение всего пяти процентов содержащегося в смеси нитрата натрия до конечных продуктов (а не до нитрита) объясняет наблюдаемую разницу между расчетным и экспериментальными составами смеси на нижнем пределе горения.

Другая причина, проявляющаяся, в основном, на верхнем пределе горения, связана с тем, что расчет производится по среднему составу смеси, тогда как локальные составы, в особенности для смесей, содержащих крупные частицы магния, могут существенно отличаться от среднего. В тех участках поверхности шашки, где смесь содержит на верхнем пределе больше окислителя, чем в среднем, процесс горения еще может поддерживаться, хотя вся смесь (при расчете по среднему составу) уже будет негорючей.

В этой связи следует предполагать, что для смесей, содержащих крупные частицы магния (конечно, не превышающие некоторого предельного размера), доля нитрата натрия на верхнем пределе будет меньше, чем для смесей, содержащих более мелкие частицы. Это подтверждают эксперименты, результаты которых приведены на рис. 2 из [4].

Представления о природе концентрационных пределов горения смесей магния с нитратом натрия и лежащее в основе их предположение об определяющей роли горения частиц магния в кислороде, образующемся при разложении нитрата, нуждаются в дополнительной проверке специальными опытами.

Если существование верхнего концентрационного предела определяется снижением температуры продуктов сгорания до температуры воспламенения смеси в связи с недостатком кислорода, то подвод кислорода извне к поверхности фазового перехода (к торцу шашки) должен, следовательно, обеспечить сгорание смесей более "богатых", чем на верхнем пределе горения, т.е. при меньшем, чем на пределе содержании нитрата натрия в смеси.

Экспериментальная проверка этих предположений производилась на установке, схема рабочей части которой изображена на рис. 1. Шашка топлива, состоящая из смеси исследуемого состава (6 г) и воспламенительной смеси (50 % магния и 50 % нитрата натрия, всего 1,75 г) диаметром

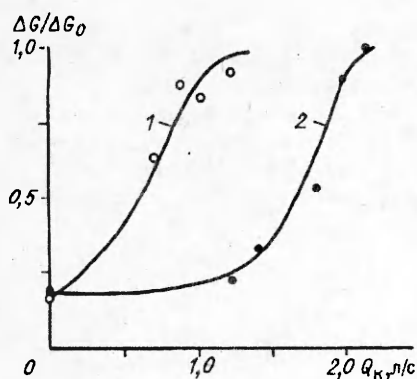


Рис. 2. Зависимость $\Delta G/\Delta G_0$ от расхода кислорода при $\eta = 0,125$ (1) и $0,1$ (2).

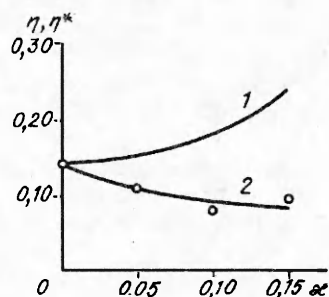


Рис. 3. Зависимость η и η^* от массовой доли парафина x на верхнем пределе горения трехкомпонентной смеси.

1 — расчетная зависимость $\eta^*(x)$; 2 — экспериментальная зависимость $\eta(x)$.

15 мм помещалась в гильзу и пружиной прижималась к упорам так, что обеспечивалось постоянное положение торца шашки. Зажигание воспламенительной смеси осуществлялось вольтовой дугой, образующейся между графитовым электродом и торцом шашки. Газообразный неподогретый кислород подводился по касательной к торцу шашки через 12 отверстий диаметром 2 мм, расположенных равномерно по окружности гильзы. Расход кислорода измерялся посредством тарированной диафрагмы.

Шашки исследуемого состава изготавливались из навески тщательно перемешанной смеси магниевого порошка марки МПФ-4 (средний диаметр частиц магния 68 мкм) и нитрата натрия. Поверх исследуемой смеси в пресс-форму насыпалась навеска воспламенительной смеси. Прессование смеси производилось при удельном давлении 144 МПа. Аналогично изготавливались шашки для определения концентрационных пределов горения.

Опыты проводились в следующем порядке: сначала для шашек смеси горючего состава ($\eta = 0,2$) определялась разность ΔG_0 между массой шашки (включая массу воспламенительной смеси) и массой шлаков, оставшихся в гильзе после сгорания шашки. Эта разность (по результатам нескольких измерений) оказалась равной $\Delta G_0 = 6,49$ г. Затем для шашек смеси исследуемого состава, более "богатого", чем на верхнем пределе горения, определялась указанная разность ΔG в зависимости от расхода кислорода, подводимого к торцу шашки.

Результаты опытов в виде зависимости $\Delta G/\Delta G_0$ от расхода кислорода Q_x представлена на рис. 2 для двух негорючих (без подвода кислорода) составов смеси ($\eta = 0,10$ и $0,125$).

Как видим, если при $Q_x = 0$ выгорает, практически, только воспламенительная смесь, то при повышении расхода кислорода степень выгорания исследуемой смеси возрастает и при некотором значении Q_x , зависящем от состава смеси, приближается к единице. Чем меньше содержание нитрата натрия в смеси, тем больший расход кислорода требуется для обеспечения ее полного сгорания.

Результаты рассмотренных опытов подтверждают развитые нами представления о природе концентрационных пределов горения нитратно-магневых смесей и, вообще, о их механизме горения. В частности, эти опыты доказывают определяющее влияние горения частиц магния в газообразных продуктах разложения нитрата натрия на процесс горения смеси в целом.

Действительно, если бы определяющую роль играл процесс окисления частиц магния в жидком, расплавленном нитрате натрия, то подвод газообразного кислорода к поверхности фазового перехода не должен был оказывать воздействия на горение шашки.

Авторы работы [5], в которой исследовалось горение стехиометрической смеси магния с нитратом натрия, истолковывают слабое воздействие замены азота на кислород в среде, в которой протекает горение этой смеси, на скорость ее горения, а также слабую зависимость скорости горения от давления среды при $P > 2$ МПа, как свидетельство отсутствия влияния газофазных реакций на процесс горения такой смеси. Однако, как уже указывалось в [1], такой вывод представляется совершенно необоснованным.

Действительно, для стехиометрической смеси магния с нитратом натрия, когда при разложении последнего образуется количество кислорода, достаточное для полного сгорания частиц магния, замена в среде (в которой протекает горение смеси) азота на кислород не должна оказывать сколько-нибудь заметного влияния на скорость горения смеси. Такое влияние проявляется только вблизи верхнего (по содержанию магния) концентрационного предела горения, что и было продемонстрировано в опытах с подводом дополнительного кислорода к торцу шашки смеси негорючего состава.

Слабое влияние давления среды при $p > 2$ МПа на скорость горения стехиометрической смеси магния с нитратом натрия предсказывается теорией, исходящей из представлений об определяющей роли именно газофазных реакций горения частиц магния в продуктах разложения нитрата натрия (см. рис. 5 и 6 работы [1]).

Рассмотрим теперь интересную особенность, наблюдаемую для верхнего предела горения трехкомпонентных смесей магния, нитрата натрия и органического горючего. На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость содержания нитрата натрия η на верхнем концентрационном пределе горения от массовой доли κ органического горючего (парафина) в трехкомпонентной смеси. Как видим, с ростом κ содержание нитрата натрия на верхнем пределе снижается, хотя казалось бы, введение в состав смеси парафина, имеющего намного большее значение стехиометрического коэффициента, по сравнению с магнием ($L_{\kappa} = 3,47$ для парафина и $L_{\kappa} = 0,66$ для магния), приводящее к снижению температуры горения, должно было сместить верхний предел горения в сторону больших значений содержания нитрата натрия.

Полученный экспериментально парадоксальный результат удастся качественно объяснить на основе рассмотренной в [2] предельной схемы горения трехкомпонентных смесей, исходящей из допущения о том, что в зоне влияния полностью отсутствует смешение (а, следовательно, и горение) паров органического горючего с продуктами разложения нитрата натрия. В этой схеме задача о горении трехкомпонентной смеси сводится к задаче о горении некоторой эквивалентной двухкомпонентной смеси магния с нитратом натрия, в которой эффективная массовая доля последнего составляет η^* , тогда как органическое горючее представляет собой инертный наполнитель.

Зависимость η^* от κ , приведенная на рис. 3, показывает, что по мере увеличения содержания парафина в трехкомпонентной смеси значение η^* на верхнем пределе горения возрастает, т.е. эквивалентная двухкомпонентная смесь обедняется магнием. То обстоятельство, что значение η^* на верхнем пределе горения не остается постоянным, а возрастает при увеличении κ , связано с повышением затрат тепла на прогрев и газификацию парафина.

Резюмируя отметим, что развитая выше теория концентрационных пределов горения нитратно-магниевых смесей, исходящая из предположения о том, что на концентрационных пределах горения температура продуктов сгорания в зоне влияния равна температуре воспламенения смеси, подтверждена как удовлетворительным согласованием расчетного и экспериментального составов смеси на пределах горения, так и результатами специальных опытов, в которых достигалось сгорание переобогащенной смеси магния с нитратом натрия негорючего состава путем подвода газообразного кислорода к поверхности смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашпоров Л.Я., Клячко Л.А., Силин Н.А., Шахиджанов Е.С. Скорость горения двухкомпонентных смесей магния с нитратом натрия // ФГВ. — 1994. — 30, № 5. — С.
2. Клячко Л.А., Шахиджанов Е.С. Горение смесей магния с нитратом натрия. II. Скорость горения трехкомпонентных смесей магния, нитрата натрия и органического горючего // ФГВ. — 1994. — 30, № 6. — С. 75.
3. Зельдович Я.Б. Теория предела распространения тихого пламени // ЖЭТФ. — 1941. — Т. 11, № 1. — С. 159—167.
4. Арш М.М., Бахман Н.Н., Корнилов А.В. и др. Верхний концентрационный предел горения модельных смесей Mg — ПММА — NaNO_3 // ФГВ. — 1987. — 23, № 4. — С. 30—35.
5. Ward J.R., Decker L.J., Barrows A.W. Burning rates of pressed strands of a stoichiometric magnesium-sodium nitrate mixture // Comb. and Flame. — 1983. — V. 51, N 1. — P. 121—123.

141300, г. Сергиев Посад,
НИИПХ

Поступила в редакцию 14/VII 1993,
после доработки — 11/III 1994

УДК 541.12.034:536.461.621.762

В.Н. Анциферов, С.А. Мазеин

ТЕРМОИМПУЛЬСНОЕ СИНТЕЗИРОВАНИЕ АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ

В работе исследовалось влияние взрывного нагружения на микроструктуру и фазовый состав системы Ni—Al в процессе СВС-взаимодействия. Рентгеноструктурными, микрорентгеноструктурными и оптическими методами установлено существенное влияние ударно-волнового нагружения на структурные характеристики продуктов синтеза. Отмечена многостадийность СВС в рассматриваемой системе, характер воздействия ударной волны определяется сформировавшейся к моменту нагружения структурой. Предложено использовать методику измерения концентрационной неоднородности для исследования влияния ударной волны на диффузионное взаимодействие в реагирующих системах.

Термоимпульсный синтез как комбинация СВС и ударно-волновой обработки получил развитие относительно недавно [1—3]. В настоящей работе исследуется кинетика образования продуктов горения в порошковой смеси $3\text{Ni} + \text{Al}$, подвергнутой ударно-волновой обработке на различных этапах синтеза.

Эксперимент

Из элементарных порошков Al (ПА-4) и Ni (ПНК-1) готовили смесь в стехиометрическом составе. Из полученной шихты прессовались брикеты при давлении 6 т/см^2 диаметром 20 и высотой 2—10 мм. Синтез проводили в режиме теплового взрыва. Начало синтеза контролировалось термопарой. Ударно-волновое нагружение осуществлялось по схеме с детонационным фронтом, перпендикулярным оси образца.

Схема экспериментальной сборки изображена на рис. 1. В качестве взрывчатого вещества использовался аммонит 6ЖВ, толщина крышки-ударника, изготовленного из Ст. 3, составляла 1,5 мм. Взрывное нагружение производилось через различные интервалы времени t_v после начала синтеза. Для сравнительного анализа было изготовлено две партии образцов: одна получена с использованием взрывной обработки, другая — методом закалки продуктов синтеза. Закалку проводили в воде с перемешиванием. Кроме указанных образцов была произведена взрывная обработка прессовок, нагретых до температур 20, 200, 450 °С.

Полученные образцы исследовались методами рентгеноструктурного, микрорентгеноспектрального, электронномикроскопического и металлографического анализов. Съемка спектров производилась на установке ДРОН-3, концентрационная неоднородность анализировалась по методике [1] с ис-

© В.Н. Анциферов, С.А. Мазеин, 1994.