

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]:

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

Характеристики порошков

Наименование	Марка	ГОСТ, ТУ
Титан	ПТМ	ТУ 14-1-3086-80
Хром	ПХ-1С	ТУ 14-1-1474-75
Никель	ПНЭ-1	ГОСТ 9722-79
Сажка	ПМ-15ТС	ГОСТ 38-1531-73

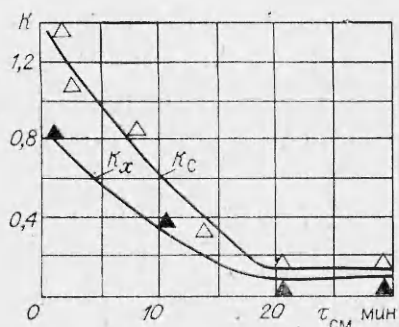


Рис. 1. Зависимости однородности шихты по содержанию углерода и хрома от времени смешения.

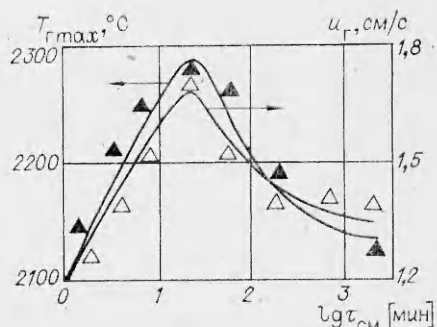


Рис. 2. Зависимости $U_{г}$ и $T_{г\max}$ от $\tau_{см}$.

где K_c и K_x — критерии, рассчитанные по содержанию углерода и хрома во всех пробах; C и X — среднее содержание углерода и хрома во всех пробах; C_i и X_i — содержание углерода и хрома в каждой пробе; n — количество проб (10).

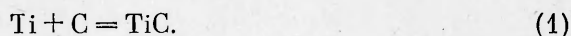
Кинетика смешения шихтового состава в среде этилового спирта представлена на рис. 1. Видно, что скорость гомогенизации шихты в случае приготовления состава в жидкости совпадает со скоростью гомогенизации в вакууме [4]. Полная гомогенизация состава при мокром смешении достигается за 20—25 мин, в вакууме — за 25—30 мин. Небольшой интервал времени, требующийся для полной гомогенизации шихтового состава в этиловом спирте, можно объяснить расклинивающим действием жидкости, ускоряющим диспергирование конгломератов [1].

На рис. 2 приведены зависимости скорости $U_{г}$ и максимальной температуры горения $T_{г\max}$ от времени смешения $\tau_{см}$. Увеличение $U_{г}$ и $T_{г\max}$ в интервале $\tau_{см} = 0 \div 25$ мин связано с повышением степени однородности состава. При дальнейшем увеличении $\tau_{см}$ наблюдается снижение параметров горения шихты, причем расположение максимумов на кривых соответствует времени полной гомогенизации состава.

При «нормальном»¹ и вакуумном смешении замечено аналогичное уменьшение скорости и температуры горения, которое объясняется снижением удельной поверхности частиц титана, а также протеканием твердофазной реакции с образованием карбида титана в процессе гомогенизации состава. Однако, как будет показано ниже, только с этих позиций падение $U_{г}$ и $T_{г\max}$ при мокром способе обработки объяснить нельзя. Процессы, сопутствующие гомогенизации шихтовой смеси компонентов в этиловом спирте, гораздо сложнее.

Химический анализ продуктов смешения не обнаружил присутствия связанного углерода, но было отмечено повышение содержания кислорода и уменьшение общего содержания углерода в шихтовом составе с увеличением времени смешения.

На рис. 3 представлены зависимости изменения содержания кислорода ΔC_k и общего углерода ΔC_c от времени смешения. Хроматографический анализ газовых проб показал, что газообразные продукты, образующиеся в процессе смешения, состоят в основном из метана и этана. Дополнительные эксперименты позволяют утверждать, что свободный углерод не вступает в химическое взаимодействие с этиловым спиртом и его примесями, что согласуется с результатами работы [6]. Следовательно, первой стадией химического взаимодействия между компонентами смеси является процесс протекания твердофазной реакции



Затем карбид титана в присутствии воды и этилового спирта гидролизует-

¹ Смешение при $T = 25^\circ C$ и давлении воздуха 1 атм.

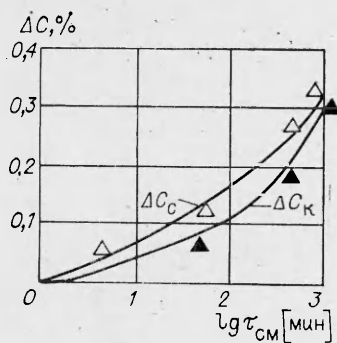


Рис. 3. Зависимость изменения содержания кислорода и общего углерода в шихте от $\tau_{см}$.

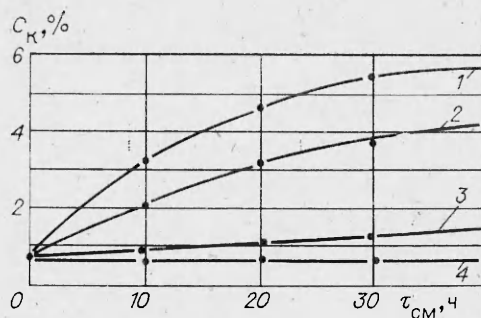
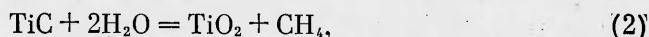


Рис. 4. Зависимость C_K от $\tau_{см}$. Смешение: 1 — в воде; 2 — в спирте; 3 — «нормальное»; 4 — вакуумное.

ся с образованием газообразных продуктов по следующим возможным механизмам:



Протекание реакций окисления приводит к значительному возрастанию содержания кислорода в шихтовом составе, т. е. на поверхности частиц титана образуется барьерный слой двуокиси, что и определяет малые значения температуры и скорости горения шихты при больших временах смешения (см. рис. 2).

На рис. 4 представлены зависимости содержания кислорода в шихте от времени смешения в различных средах. Следует отметить, что процесс окисления шихтовой смеси при гомогенизации в этиловом спирте в 3—4 раза интенсивнее, чем при «нормальном» или вакуумном смешении.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при всех способах смешения протекают процессы, приводящие к снижению параметров горения шихтовых составов: карбидообразование и окисление. Скорость этих процессов определяет изменение характеристик горения состава. Следовательно, шихты, приготовленные различными способами в течение одинакового времени смешения, отличаются по своим свойствам, что и подтверждается экспериментом. Например, U_r шихтового состава, приготовленного в среде этилового спирта, в 1,5 раза ниже величины U_r шихты, полученной «нормальным» смешением.

Интенсивность насыщения кислородом шихтового состава при мокром способе обработки указывает на нежелательность применения последнего для приготовления смесей, способных к высокотемпературному реагированию в режиме горения, так как образование окисной пленки на поверхности частиц приводит не только к резкому снижению параметров горения, но и к значительному ухудшению свойств получаемого продукта.

Поэтому применение жидкостного смешения возможно только в случае необходимости искусственного насыщения шихты кислородом или в целях обеспечения пожаробезопасности процесса.

Для приготовления шихтового состава с максимальными параметрами горения (при минимуме содержания кислорода в шихте) наиболее предпочтителен вакуумный способ, требующий к тому же минимальных затрат времени для достижения высокой однородности шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Третьяков. Основы металловедения и технология производства спеченных твердых сплавов. М.: Металлургия, 1976.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская и др. — В кн.: Научные основы материаловедения. М.: Наука, 1981.

4. К. Л. Епишин, А. Н. Питюлин. ФГВ, 1986, 22, 1, 29.
 5. Sauer Christa. Neue Hütte, 1972, 17, 6.
 6. А. И. Августинник, Т. В. Дроздецкая, С. С. Ордамян. Порошковая металлургия, 1967, 6, 53.

Поступила в редакцию 20/IX 1985

ИЗМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ В ПРОДУКТАХ ГОРЕНИЯ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СЛОЖНОЙ АЛЮМОТЕРМИТНОЙ СИСТЕМЕ

Г. И. Карякина
 (Черноголовка)

В [1] рассматривались особенности горения сложной системы $[\text{ZrC} + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] : (2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = m : n$ с варьруемым массовым соотношением карбидохроматного состава и термита. Для систем с крупнодисперсным Al обнаружена область концентраций составов, в которой термит не горит и становится инертной добавкой в системе, а кривая зависимости скорости ее горения от концентрации термита проходит через минимум.

В настоящей работе представлены микроскопические наблюдения несгоревших частиц крупнодисперсного Al в данной области, выполненные с целью выяснения факторов, способствующих воспламенению Al и началу прохождения алюмотермитной реакции.

Исследованная область (рис. 1) лежит между точками 1—7, которым соответствуют системы 1—7 с содержанием термита s , %: 33,3; 40,0; 50,0; 52,3; 54,3; 56,5; 58,3. Точке 7 соответствуют величины s , при которых начинается прохождение алюмотермитной реакции. При меньшем s по данным рентгенофазного анализа основная масса Al и Fe_2O_3 при горении системы остается непрореагировавшей.

Условия эксперимента со всеми сложными составами однотипны. Образцы диаметром 10 и высотой 10 мм спрессовывались при давлении 110 кг/см^2 , поджигались на воздухе раскаленной спиралью под химическим стаканом емкостью 2 л.

Для определения гранулометрического состава несгоревшего крупнодисперсного Al марки ПА-3 и исследования его структурно-морфологических особенностей в [1] предложен метод выделения Al из продуктов сгорания тяжелой жидкостью — иодистым метиленом с плотностью $3,3 \text{ г/см}^3$,

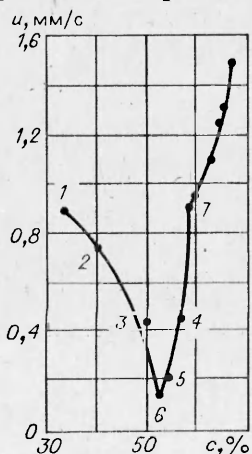


Рис. 1. Зависимость скорости горения системы $[\text{ZrC} + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] : (2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : (0,5 \div 2,0)$ на воздухе от концентрации термита (Al — ПА-3, ZrC — ТУ-6-09-131-70 (3—5 мкм)).

предложен метод выделения Al из продуктов сгорания тяжелой жидкостью — иодистым метиленом с плотностью $3,3 \text{ г/см}^3$,

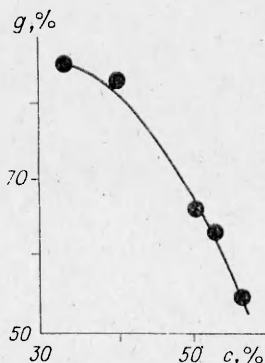


Рис. 2. Зависимость выхода несгоревших частиц Al (g) от содержания термита в системе $[\text{ZrC} + 0,5(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7] : (2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : (0,5 \div 1,3)$.