

ЛИТЕРАТУРА

1. Шидловский А.А. Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973. — 320 с.
2. Орлов Б.В., Мазинг Г.Ю., Рейдель А.Л. и др. Основы проектирования ракетно-прямоточных двигателей. — М.: Машиностроение, 1967. — 424 с.
3. Freeman E.S., Gordon S. Application of absolute rate theory to the ignition of propagatively reacting systems. Thermal ignition of lithium nitrate + magnesium, sodium nitrate + magnesium // J. Phys. Chem. — 1956. — Vol. 60, № 7. — P. 867—871.
4. Hogan V.D., Gordon S. Pre-ignition and ignition reactions of the propagatively reacting system magnesium — sodium nitrate — laminac // Comb. and Flame. — 1959. — Vol. 3, № 1. — P. 3—12.
5. Чернышова Е.С. Дис. ... канд. техн. наук. — Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1965. — 220 с.
6. Bond V.D., Jacobs P.W.M. Chemical reaction and ignition in mixtures of magnesium and sodium nitrate // Comb. and Flame. — 1996. — Vol. 10, № 4. — P. 349—354.
7. Eisel J.L. Observations of the surface details of burning Mg / NaNO₃ / binder flares // Proc. Third Int. Pyrotechnics Seminar. — Denver Research Inst. / Univ. Denver. — 1972. — P. 435—443.
8. Beardell A.J., Anderson D.A. Factors affecting the stoichiometry of the magnesium — sodium nitrate combustion // Ibid. — P. 445—459.
9. Ward J.R., Decker L.J., Barrows A.W. Burning rates of pressed strands of a stoichiometric magnesium — sodium nitrate mix. // Comb. and Flame. — 1983. — Vol. 51, № 1. — P. 121—123.
10. Арш М.М., Бахман Н.Н., Корнилов А.В. и др. Верхний концентрационный предел горения модельных смесей Mg — ПММА — NaNO₃ // ФГВ. — 1987. — 23, № 4. — С. 30—35.
11. Singh N., Rao V.V. Temperature sensitivity of magnesium — sodium nitrate propellants // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. — 1990. — Vol. 15, № 6. — P. 250—253.
12. Силин Н.А., Кашпоров Л.Я., Шелудяк Ю.Е. и др. Уравнение для скорости горения смесей магний — нитрат натрия при атмосферном давлении // 10-й симпозиум по горению и взрыву. Горение. Тезисы докладов. — Черногловка, 1992. — С. 28—33.
13. Силин Н.А., Кашпоров Л.Я., Шелудяк Ю.Е. и др. Функциональная зависимость скорости горения смесей Mg — NaNO₃ от многих переменных // ФГВ. — 1992. — Т. 28, № 5. — С. 27—35.
14. Захаров В.М., Клячко Л.А. К вопросу о скорости горения модельного смесевых пороха // ФГВ. — 1972. — 8, № 1. — С. 15—26.
15. Сироткин Г.Д. Равновесие в расплавах нитратов и нитритов натрия и калия // ЖНХ. — 1959. — Т. IV, вып. 11. — С. 2558—2563.
16. Bond V.D., Jacobs P.W.M. The thermal decomposition of sodium nitrate // J. Chem. Soc., A. — 1966. — P. 1265—1268.
17. Бабук В.А., Белов В.П. и др. К вопросу о структуре поверхностного слоя при горении конденсированных веществ // В сб. Горение конденсированных систем. — Черногловка: ИХФ АН СССР, 1989. — С. 21—24.
18. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1967. — 491 с.
19. Бахман Н.Н., Беляев А.Ф. Горение гетерогенных конденсированных систем. — М.: Наука, 1967. — 226 с.
20. Щербина Ю.А., Горбунов Г.И. Об аэродинамическом сопротивлении горящих частиц сферической формы // В сб. Исследования по механике и прикладной математике / Труды МФТИ. — 1962. — № 9. — С. 12—18.
21. Клячко Л.А. Горение частицы легкокипящего металла, движущейся относительно газообразного окислителя. // ФГВ. — 1971. — 7, № 2. — С. 236—241.
22. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я. и др. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. — М.: НПО "Информ ТЭИ", 1992. — 184 с.

141300, г. Сергиев Посад,
НИИПХ

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

УДК 614.843

Е.В. Черненко, Л.Ф. Афанасьева, В.А. Лебедева

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ ПО ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ И ИХ СМЕСЕЙ С ОКИСЛАМИ

Экспериментально исследован процесс распространения фронта горения по поверхности порошков титана, магния и смесей магния с разбавителями в атмосфере воздуха. Определена зависимость скорости распространения фронта горения по поверхности насыпных металлических порошков от угла наклона исследуемого слоя порошка, а также влияние добавок, вносимых в порошок. Использовались несколько типов добавок: способные гореть в атмосфере

© Е.В. Черненко, Л.Ф. Афанасьева, В.А. Лебедева, 1994.

воздуха, инертные с высокой температурой плавления, легкоплавкие инертные порошковые материалы, не горящие на воздухе, но взаимодействующие с экзотермическим эффектом с металлическим порошком. Кроме чисто научного интереса преследовали и практическую цель — решение вопросов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности производств, использующих или производящих металлические порошки и смеси на их основе.

Для проведения исследований использовалась установка, подробно описанная в [1]. Приготовленный порошок засыпался в металлическую ванночку прямоугольного сечения. Ширина засыпки 40, ее длина 300 мм. Увеличение этих размеров не приводило к изменению результатов эксперимента более чем на 2%. Высота засыпки для каждого порошка определялась после предварительных экспериментов. Прохождение фронта горения регистрировали 8 фотодиодов, а температуру поверхности порошка определяли вольфрамиевой термопарой. Горение инициировали нагретой спиралью, а иногда при помощи промежуточного поджигающего состава. Исследования проводили на порошках магния (МПФ-3 и МПФ-1) и титана (ПТС, партия 1—46, процесс 6, партия 63—80 мкм. ПТХ 7-1).

На рис. 1 приведена зависимость скорости горения v_r порошка Mg МПФ-3 от толщины насыпного слоя h . Как показано в [1], такой сложный характер кривой объясняется влиянием подложки при малых h . Чтобы свести к минимуму влияние подложки и расход исследуемого материала, для порошка МПФ-3 выбрана $h = 5$ мм. Аналогично подобрали оптимальные значения h и для других порошков: Ti ПТС (партия 1—46) — 4 мм, Ti, процесс 6, фракция 63—80 мкм — 4 мм, Mg МПФ-1 — 7 мм.

Влияние угла наклона слоя порошка φ на скорость горения рассматривали при $\varphi = \pm 30^\circ$ ($\varphi = 0$ — горизонтальное положение). При положительных углах порошок поджигали сверху, и фронт горения распространялся сверху вниз, при отрицательных — снизу. Ограничения по φ связаны с тем, что при больших φ порошок стекает сверху вниз в процессе установки слоя перед проведением эксперимента либо при горении порошка, и получить однозначных результатов практически невозможно.

Эксперименты показали (рис. 2), что при изменении φ значения v_r меняются в несколько раз. Причем при распространении фронта горения сверху v_r всегда больше. Следует отметить, что зависимость $v_r(\varphi)$ не однозначна, т.е. одной и той же скорости могут отвечать два значения φ . Чтобы разобраться в полученных результатах, рассмотрим влияние основных факторов, определяющих процесс распространения поверхностного фронта горения: кондуктивный перенос тепла из зоны горения к несгоревшему материалу, конвективный перенос тепла над поверхностью слоя порошка, радиационный перенос тепла из области, занимаемой газообразными и взвешенными продуктами горения над горячей поверхностью порошка к несгоревшей его части, фильтрация нагретого и обедненного кислородом газа из слоя горящего порошка в окружающую среду. Скорость химического взаимодействия горючего с газообразным окислителем и величина теплового эффекта реакции, конечно, влияют на абсолютную скорость поверхностного горения, но воздействие на качественную зависимость $v_r(\varphi)$ в исследуемом диапазоне v_r и температур горения несущественно.

Температуры поверхности горящих порошков Ti (1600 °C) и Mg (800—1100 °C) примерно равны температурам поверхности горящих полимерных материалов [2], близки к скорости горения полимерных материалов и слоев насыпных металлических порошков. При этом зависимости $v_r(\varphi)$ для полимеров в работе [2] качественно отличны от полученных в настоящих экспериментах. При горении полимерных горючих v_r монотонно увеличивается с уменьшением φ : относительно слабо в интервале $+90^\circ$ до 0 и все быстрее при приближении φ к -90° (вертикально вверх). Для полимерных горючих, плавящихся в процессе горения, расплав может стекать по поверхности образца, и минимальное значение v_r наблюдается не при $\varphi = +90^\circ$, а при $\varphi = 0$ [3], что также отличается от полученных здесь результатов.

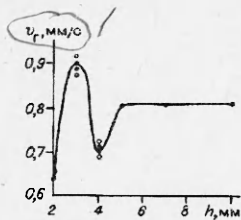


Рис. 1. Зависимость $v_r(h)$ для порошка Mg МПФ-3.

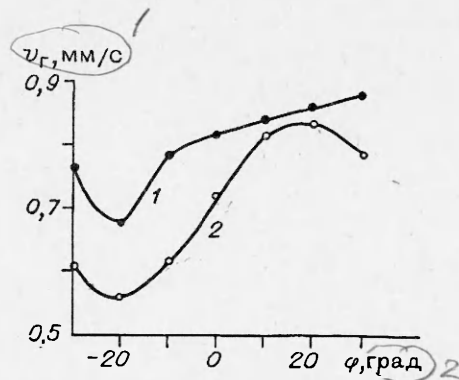


Рис. 2. Зависимость скорости горения порошков Mg (1 — МПФ-3, 2 — МПФ-1) от угла наклона слоя порошка относительно горизонтали.

Если предположить, что порошок перед фронтом горения нагревается только кондуктивным теплопереносом, то зона Михельсона для Ti составит ~ 50 мкм, а для $Mg \leq 400$ мкм. Поскольку размер частиц порошков Ti и Mg, используемых в данных экспериментах, составляет ~ 50 мкм, понятно, что Ti горит в режиме последовательного зажигания, а Mg — последовательного воспламенения, когда перед фронтом горения образуется слой частиц, которые перед воспламенением проходят стадию медленного прогрева.

Существенную роль в процессе распространения поверхностного фронта горения конвективного переноса тепла трудно отрицать. Именно этим фактором авторы работы [2] объясняли полученные ими зависимости $v_r(\varphi)$.

В [4] предложена модель распространения горения по поверхности конденсированного вещества в результате поглощения излучения из области, занимаемой газообразными продуктами сгорания над горячей поверхностью. В [5] приведены некоторые экспериментальные подтверждения влияния радиационной теплопередачи. Именно этим объяснялось образование очагов перед фронтом горения в [1].

Нагрев материала перед фронтом горения за счет радиационного и конвективного переноса тепла способствует замедлению распространения фронта горения с увеличением угла наклона слоя порошка металла. Так, с изменением φ от -30 до $+30^\circ$ величина радиационной составляющей нагрева материала в зоне Михельсона уменьшается более чем в 4 раза и за счет уменьшения величины углового коэффициента [6]. В противоположном направлении, т.е. увеличивать скорость поверхностного горения с увеличением φ может только фильтрация нагретого и обедненного кислородом газа из слоя горящего порошка в окружающую среду. Существование высоких скоростей газового потока от фронта горения порошка металла в окружающую среду теоретически обнаружено в [7].

При малых углах наклона подложки из слоя порошка обедненный кислородом газ стремится подняться вертикально вверх, охватывая значительную (в сравнении с величиной зоны Михельсона) ширину поверхностного слоя еще не горящего порошка, тем самым ухудшая его воспламеняемость и уменьшая v_r . С увеличением φ ширина охватываемого слоя сокращается постепенно, уменьшаясь до нуля, поэтому при больших φ значение v_r (см. рис. 2 и 3) слабо меняется с изменением φ , либо начинает уменьшаться с увеличением φ за счет снижения влияния радиационной и конвективной теплопередач. При малых углах наклона с его уменьшением v_r возрастает, поскольку

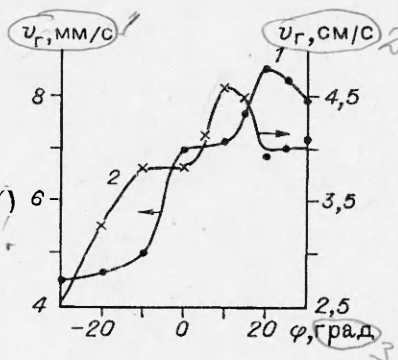


Рис. 3. Зависимость $v_r(\varphi)$ для порошков Ti. 1 — ПТС (партия 1-46); 2 — процесс 6, фракция 63-80 мкм.

увеличение роли радиационной и конвективной теплопередач не компенсируется ростом влияния фильтрационных потоков из образца, так как горение металлических порошков возможно не только в кислороде, но и в азоте.

Для подтверждения утверждений о существенной роли фильтрации газов из порошковых материалов проведены эксперименты на монолитных металлических образцах. Оказалось, что зависимость $v_r(\varphi)$ для циркониевых проволочек диаметром 100 и 200 мкм качественно совпадает с полученной для монолитных полимерных материалов [2]. С увеличением φ значение v_r монотонно уменьшается и максимум наблюдается только при распространении фронта горения вертикально вверх.

Влияние разбавителей на скорость горения порошка титана подробно описано в [9]. В настоящей работе аналогичные данные получены для порошков Mg. Исследования проводились в атмосфере воздуха при горизонтальном расположении подложки. Результаты [9] для смесей Mg с Ti повторены на порошках других марок. При этом не наблюдалось качественных изменений: значения v_r смеси порошков Ti с Mg значительно меньше, чем каждого из порошков в отдельности. Так, для Ti ПТХ 7-1 и Mg МПФ-3 $v_r = 1,47$ и $0,82$ мм/с соответственно, а для смеси этих порошков в равных массовых долях $v_r = 0,42$ мм/с. После прохождения фронта горения на поверхности порошка образуется рыхлый слой материала. Следовательно, эффект малых скоростей поверхностного горения смеси можно объяснить следующим образом. При прохождении волны горения порошок Ti отсекается от доступа внешнего кислорода за счет парофазного горения Mg. При температурах, которые развиваются во фронте горения на поверхности слоя (1100 °C), Ti может активно спекаться. Так, при нагреве образцов Ti в потоке Ar при $T = 1000$ °C получены спеченные образцы. За счет спекания Ti слой, принимающий участие в горении, уменьшается, что приводит к понижению v_r .

Эффект снижения v_r для Mg обнаруживается и при его разбавлении легкоплавким компонентом V_2O_3 (ГОСТ 10068-25), температура плавления которого, как показали исследования ДТА, составляет 450 °C. Проведенные эксперименты показали (рис. 4), что распространение фронта горения возможно только при очень малых добавках разбавителя (до 6 %). V_2O_3 термодинамически может реагировать с Mg, однако, если эта реакция и идет, то ее скорость мала и она не вносит существенного вклада в экзотермический процесс горения смеси, тогда как процесс изоляции Mg расплавленным V_2O_3 от доступа внешнего кислорода воздуха оказывается решающим. При разбавлении Mg инертным материалом с высокой температурой плавления (MgO, ЧДА, ГОСТ 4526-75) обнаружено значительное повышение v_r . Так, при концентрации MgO в смеси от 40 до 70 % значение v_r может возрастать более чем в 3 раза по сравнению с v_r для исходных порошков Mg. Причина этого эффекта может заключаться в том, что внесенный инертный материал препятствует спеканию частиц Mg, увеличивая слой активно горящего порошка. При больших разбавлениях Mg оксидом магния образующийся после горения продукт не спекается. За счет этого оказалось возможным распространение фронта горения даже при 90%-м разбавлении Mg оксидом магния (см. рис. 4).

Исследуя смеси Mg с Al_2O_3 (ЧДА ТУ 6-09-426-75) получили, что v_r смесей слабо зависит от содержания Al_2O_3 . При 50%-м разбавлении скорости горения смеси и исходного порошка магния оказались одинаковыми. Это можно объяснить тем, что для исследований взят порошок Al_2O_3 , частицы которого имели округлую форму и размером 20 мкм, что меньше размеров частиц магния. Поскольку плотность Al_2O_3 более чем в 2 раза превышает плотность Mg, в процессе приготовления слоя к испытаниям порошки распадались и в верхнем слое оказывались в основном частицы Mg. В результате скорость горения оставалась постоянной.

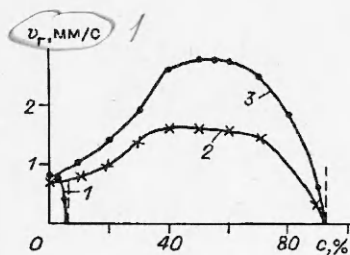


Рис. 4. Зависимость скорости горения от массового содержания разбавителей c в смесях с Mg.
1 – Mg (МПФ-3) + V_2O_5 ; 2 – Mg (МПФ-1) + MgO; 3 – Mg (МПФ-3) + MgO.

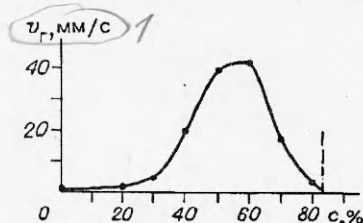


Рис. 5. Зависимость $v_g(c)$ для смеси Mg (МПФ-3) с каолином.

При использовании в качестве разбавителя каолина (партия 590371) картина резко изменилась. Каолин с размером частиц неправильной формы несколько микронетров хорошо перемешивается с Mg, поэтому порошок не расслаивается. При испытаниях этих смесей обнаружено, что значение v_g может в 50 раз превышать скорость горения порошка магния (рис. 5). Полученный результат нельзя объяснить только тем, что каолин препятствует спеканию Mg в процессе горения и тем самым увеличивает v_g . Чтобы более детально разобраться в процессах, происходящих во время горения смесей, проведены исследования методом дифференциального термического анализа. Оказалось, что Mg реагирует с выделением тепла как с каолином, так и Al_2O_3 .

В атмосфере инертного газа (Ar) в смесях 50 % Mg с каолином и 50 % Mg с Al_2O_3 наблюдаются сильные экзотермические эффекты. Заметные перегревы испытуемых образцов по сравнению с температурой эталона появляются уже при $T = 580$ °C. В смеси Mg с каолином экзотермический эффект более чем в 3 раза превышает его значение для смеси Mg с Al_2O_3 . Но тем не менее в обоих испытуемых составах он не позволяет проявиться эндотермическому эффекту плавления Mg, который четко регистрируется в смесях Mg с MgO. Рентгеноструктурный анализ сгоревших на воздухе порошков Mg с каолином и Mg с Al_2O_3 показал наличие в них кроме окиси и нитрида магния заметного количества шпинели $MgAl_2O_4$.

Проведенные в работе эксперименты показали, что характер зависимости $v_g(\varphi)$ для порошковых материалов существенно отличается от монолитных. Причина этого может заключаться только в тормозящем горение воздействии фильтрующих из порошкового образца нагретых, обедненных кислородом газов. Влияние разбавителей на величину v_g металлических порошков зависит от физико-химических свойств разбавителей, температуры плавления, способности к однородному перемешиванию с основным компонентом, т.е. дисперсности, формы частиц, плотности, химической активности (как к окислителю, находящемуся в газовой среде, так и к разбавленному материалу). На основе проведенных исследований, исходя из свойств материала, который предполагается к использованию в качестве разбавителя, можно прогнозировать изменение v_g металлических порошков.

Полученные результаты могут оказаться полезными и для построения корректных моделей распространения фронта горения по поверхности порошковых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черненко Е.В., Пивцов А.Л. Распространение горения по поверхности порошков титана // ФГВ. — 1990. — 26, № 6. — С. 68—74.
2. Бахман Н.Н., Кодолов В.И., Ларионов К.И. и др. Влияние ориентации образца твердого горючего на скорость распространения пламени вдоль его поверхности // ФГВ. — 1988. — 24, № 6. — С. 63—68.
3. Bakhman N.N., Aldabaev L.L., Kondrikov V.N. et al. Combust. Flame. — 1981. — № 41. — P. 17—22.

4. Альков Н.Г., Макаров В.Б. Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву // Горение конденсированных систем. — Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1989. — С. 8—12.
5. Альков Н.Г., Матвеев В.Н., Тулупов А.А. Экспериментальное изучение распространения фронта горения по поверхности конденсированного вещества от первоначального очага горения // ФГВ. — 1992. — 28, № 4. — С. 49—53.
6. Скэрроу Э.М., Сесс Р.Д. Теплообмен излучением. — Л.: Энергия, 1971. — 294 с.
7. Черненко Е.В., Кришеник П.М., Ивлева Т.П., Розенбанд В.И. Очаговое зажигание слоя порошка металла // ФГВ. — 1984. — 20, № 1. — С. 4—11.
8. Черненко Е.В., Грива В.А., Розенбанд В.И. Исследование закономерностей воспламенения порошков титана // ФГВ. — 1982. — 18, № 5. — С. 20—26.
9. Черненко Е.В., Афанасьева Л.Ф. Распространение фронта горения по поверхности металлических порошков с разбавителями // ИФЖ. — 65, № 4.

142432, п. Черногловка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию 5/XI 1993

УДК 536.46 + 621.762

В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова

СВС УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Исследован процесс синтеза дисульфида молибдена в волне горения смесей ультрадисперсного порошка молибдена, полученного методом электрического взрыва проводников, с серой. Представлены экспериментальные зависимости скорости и температуры горения, а также степени превращения в конечный продукт от давления и соотношения компонентов. Показано, что процесс протекает по параболическому закону с энергией активации 80 кДж/моль и может быть описан элементарной моделью горения 2-го рода. Определены оптимальные условия синтеза целевого продукта с выходом до 99 %.

В работах [1—3] показана возможность синтеза сульфидов ряда металлов (железа, кобальта, хрома, цинка и др.), а также смещенных сульфидов редкоземельных металлов и металлов IV—VI групп в режиме послойного горения. Синтез дисульфида молибдена методом СВС представляет определенный практический интерес, поскольку этот продукт находит довольно широкое применение в качестве самосмазывающего материала для нанесения покрытий, а также в качестве добавки к жидким и консистентным смазочным композициям [4].

Использование дисульфида молибдена в качестве присадки к жидким маслам, в частности автомобильным, возможно при условии обеспечения седиментационной устойчивости суспензии при длительном хранении. В связи с этим наиболее перспективными представляются ультрадисперсные (менее 1 мкм) фракции присадки MoS_2 , которые при достаточной вязкости базовых масел сохраняют свойства композиции не менее года.

В данной работе исследована возможность получения методом СВС ультрадисперсных фракций MoS_2 на основе исходного ультрадисперсного порошка молибдена, полученного методом электрического взрыва проволоки в аргоне [5], и элементарной серы. Известно, что ультрадисперсные порошки металлов обладают повышенной реакционной способностью за счет неравновесной кристаллической структуры и наличия некоторой избыточной энергии [6—8] и сами по себе представляют уникальный объект для исследований в области горения.

В экспериментах использовались ультрадисперсный порошок (УДП) молибдена сферической формы (содержание активного металла 97 %, удельная поверхность 18,8 м²/г и средний размер частиц 0,03 мкм) и элементарная сера марки ОСЧ, которая предварительно измельчалась и просеивалась через сито с ячейками 45 мкм. Предварительные опыты по оценке реакционной способности смесью $\text{Mo} + \text{S}$ методом ДТА показали, что УДП молибдена самовоспламеняется на воздухе при температурах 533—558 К (в зависимости от скорости нагрева), в то время как сте-

© В.Г. Иванов, С.Н. Леонов, О.В. Гаврилюк, В.Н. Герасимова, 1994.