

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 536.46

Светлой памяти А.А. Борисова посвящается

КИСЛОРОДНЫЙ ИНДЕКС ПОРОШКА МАГНИЯ

© 2019 г. В. Г. Крупкин^{1*}, В. М. Шмелев¹, В. М. Николаев¹, С. В. Финяков¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: krupkin49@mail.ru

Поступила в редакцию 01.03.2019;

после доработки 01.03.2019;

принята в печать 20.03.2019

Исследованы режимы горения и определен кислородный индекс порошка магния насыпной плотности с размером частиц порядка 80 мкм, помещенного в бумажный стаканчик, в азот-кислородной и аргон-кислородной смесях при давлениях от 0.3 до 1 атм. Показано, что при фиксированном давлении смеси существует минимальная концентрация кислорода, при которой возможно устойчивое распространение фронта горения. Определены границы области устойчивого горения такой системы в координатах давление – концентрация кислорода. Показано, что в зависимости от концентрации кислорода возможны два режима горения: одностадийный режим вдали от предела горения и спиновый режим на пределе горения. По мере увеличения давления или концентрации кислорода в смеси характерное время вращения спина уменьшается и распространение фронта горения по образцу переходит в послыйный режим. Определена зависимость скорости распространения фронта горения по образцу вблизи предела горения от давления смеси и концентрации кислорода в ее составе.

Ключевые слова: горение металлов, магний, кислород, азот, аргон.

DOI: 10.1134/S0207401X19080077

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время достаточно подробно исследовано воспламенение и горение одиночных частиц магния в смесях, состоящих из кислорода, азота, аргона, углекислого газа, водяного пара в разных соотношениях [1–5]. В работе [6] проводилось исследование задержки воспламенения порошка магния, насыпанного на горячую поверхность, в кислородсодержащей атмосфере. Скорость и пределы распространения фронта горения по крупнодисперсному порошку магния в кислородсодержащей атмосфере при повышенных давлениях от 1 до 80 атм исследовались в работе [7]. В [8] найдена область существования спинового фильтрационного горения спрессованных образцов титана в атмосфере азота при давлениях 20–40 атм и проведено экспериментальное исследование закономерностей такого горения. В работе [9] представлена модель, описывающая спиновый режим горения в такой системе.

В настоящей работе исследованы особенности самостоятельного горения крупнодисперсного порошка магния насыпной плотности в диффузионном режиме в азот-кислородной и аргон-кислородной атмосферах при давлениях от 0.3 до 1 атм.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовался порошок магния марки МПФ-4 (средний размер частиц – 80 мкм, удельная поверхность ~1000 см²/г, содержание активного магния ~99%). Образцы порошка помещались в тонкостенные бумажные стаканчики высотой 40 мм и внутренним диаметром от 3 до 25 мм. Плотность насыпки составляла 0.53 г/см³. При низком давлении от 0.3 до 1 атм опыты проводились в герметизированном сосуде объемом 2.3 л, оборудованном смотровыми окнами. На вершине образца размещалась небольшая насыпка из металлизированного смесового пороха для обеспечения надежного воспламенения образца с помощью спирали из нихромовой проволоки толщиной 0.4 мм. С помощью форвакуумного насоса проводилось вакуумирование сосуда до давления порядка 10 Торр. Затем насос отключался, а сосуд заполнялся инертным газом (азотом или аргонном) до атмосферного давления для удаления остаточного кислорода в сосуде. Использовались стандартные 40-литровые баллоны с техническим азотом, аргонном и кислородом. Затем форвакуумный насос вновь подключался и вакуумирование повторялось. После повторного вакуумирования сосуд заполнялся газовой смесью необходимого состава и давления. Парциальные давления газов из-

мерялись образцовым вакуумметром (модель 1120). Контрольный анализ содержания кислорода в составе атмосферы проводился с помощью газоанализатора "MRU Analyzer Optima 7". Часть экспериментов проводилась в атмосфере воздуха.

После подачи напряжения на спираль происходило воспламенение образца. Процесс распространения волны горения фиксировался видеокамерой Samsung digital camcorder SMX-C10FP. На основе полученных кадров определялась скорость горения образца. Для определения температуры в волне горения в контрольных опытах использовались хромель-алюмелевые термопары толщиной 200 мкм. Сигналы термопар записывались на цифровом РС-осциллографе Velleman.

В ряде опытов для определения полноты сгорания образца использовался волюметрический метод, основанный на реакции несгоревшего магния с разбавленной соляной кислотой. Навеска конденсированных продуктов сгорания помещалась в небольшую реторту с раствором HCl, и с помощью бюретки измерялся объем выделившегося водорода, свидетельствующий о количестве несгоревшего металла.

ГОРЕНИЕ ПОРОШКА МАГНИЯ НА ВОЗДУХЕ

Эксперименты показали, что порошок магния насыпной плотности в сгорающем бумажном стаканчике устойчиво горит в атмосфере воздуха (при давлении $P = 1$ атм и относительной концентрации кислорода в составе атмосферы $C = 0.21$). Горение при этом протекает в спиновом режиме, описанном ранее, например, в работе [8] для случая горения спрессованных образцов титана в атмосфере азота. После воспламенения образца и выхода горения на стационарный режим на его боковой поверхности возникает светящееся пятно небольшого диаметра, которое спирально движется по боковой поверхности несгоревшей части образца, оставляя за собой яркий след догорания. Визуально наблюдается следующая картина. Достигнув края образца, пятно исчезает из поля зрения, перемещаясь на заднюю, невидимую сторону образца. Затем, через некоторое время, описав полукруг, оно вновь появляется с противоположной стороны образца. Процесс может многократно повторяться. Типичный пример спинового распространения горения для образцов разных диаметров d представлен на рис. 1. Направление вращения спина имеет случайный характер и может неоднократно меняться со временем в течение одного и того же опыта. В подписи к рис. 1 приведены значения средней вертикальной скорости V горения образца и времени оборота спина t_s . Средняя скорость вертикального распространения фронта горения по образцу, V , при спиновом режиме горения зависит от его диаметра, а имен-

но, уменьшается при увеличении диаметра образца D (рис. 2).

Остаток после сгорания образца представлял собой прочный цилиндр белого цвета с размерами, примерно равными исходным. Состав остатка в разных частях поперечного сечения существенным образом зависел от диаметра образца. Для образцов малых диаметров: в диапазоне от 3 до 6 мм, остаток представлял собой однородный твердый стержень темного цвета, состоящий из спекшейся смеси частиц нитрида магния с вкраплениями частиц несгоревшего магния и покрытый снаружи тонким белым слоем оксида магния (рис. 3). Для образцов большего диаметра остаток представлял собой неоднородное образование в виде твердой цилиндрической трубки, заполненной частично несгоревшим и неспекшимся порошком и покрытой снаружи тонким белым слоем окиси магния. После остывания образца этот порошок легко извлекался. Средний размер частиц соответствовал размеру частиц исходного порошка, однако их цвет изменился с характерного металлического на коричневый. Вероятно, порошок представлял собой частицы магния, покрытые тонкой пленкой нитрида магния. Для исследованных образцов диаметром от 7 до 25 мм толщина стенок трубки составляла ~ 2 мм (рис. 3).

Если после прохождения волны горения по всему образцу и видимого прекращения горения образец рассекали, то происходило повторное самовозгорание образца в срезе. Сначала возникало яркое свечение, характерное для реакции горения магния в кислороде, по всему поперечному сечению образца, а затем светящаяся зона сужалась к центральной части и горение прекращалось (рис. 4). Повторное рассечение образца в другом месте приводило к новому аналогичному самовозгоранию. Это свидетельствует о значительной неполноте реагирования магния в центральной части образца большого диаметра в первичной волне горения.

Измерение температуры в центральной части образца диаметром 10 мм показало величину, близкую к температуре плавления магния: $640\text{--}680^\circ\text{C}$, что указывает на низкую скорость химического превращения магния в этой части образца. Анализ полноты химического превращения показал, что в периферийном слое полнота сгорания магния составляла примерно 60%, в то время как в центральной части образца степень превращения магния не превышала 20%.

Полученные результаты можно объяснить диффузионной природой процесса, т.е. проникновением газовых реагентов (кислорода и азота) в глубь образца. При этом сначала реагирует магний с кислородом вблизи внешней поверхности образца (яркая светящаяся зона), а по мере выгорания магния во внешних слоях реакция на поверхности прекращается, но газовые реагенты

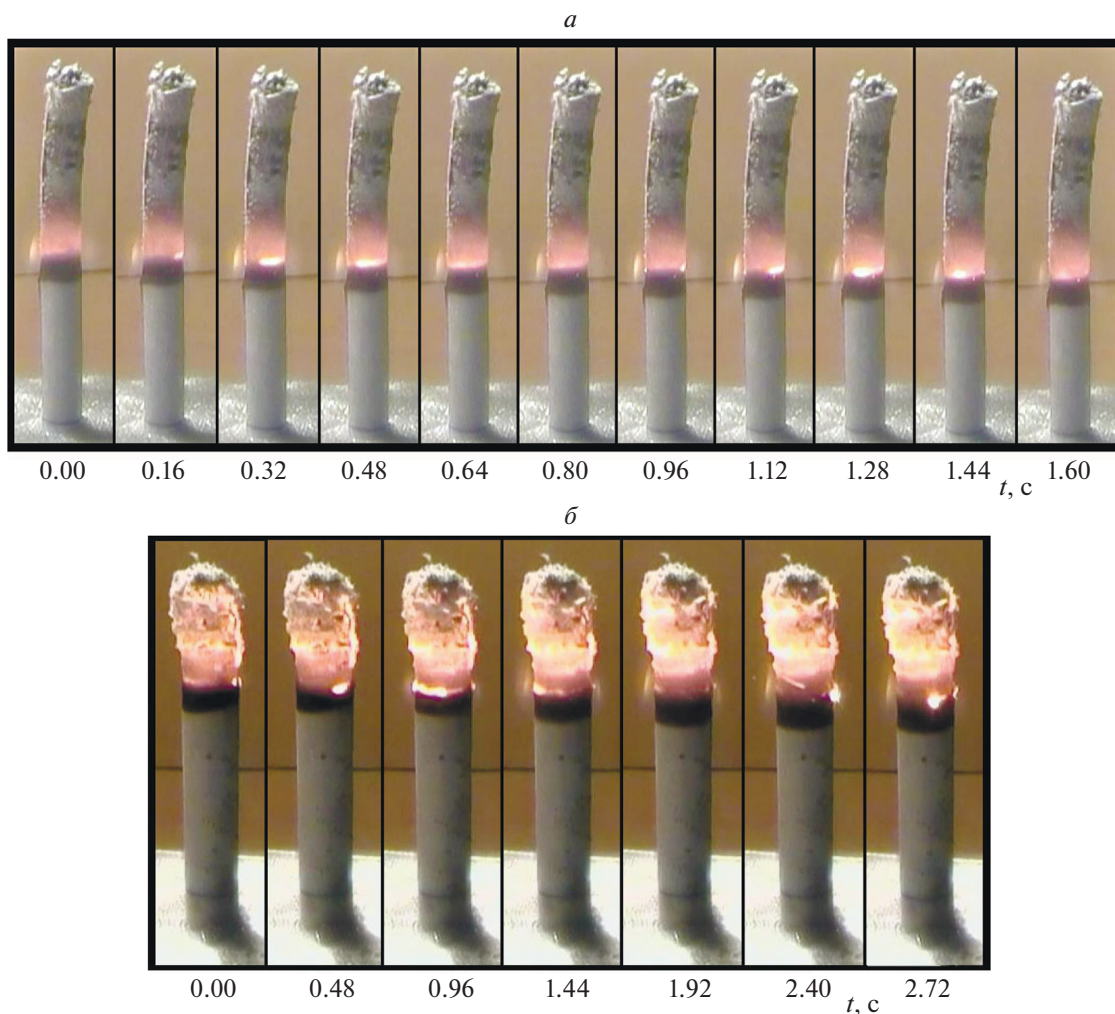


Рис. 1. Спиновое (по часовой стрелке) распространение фронта горения в воздухе: *a* – $d = 3$ мм, $V = 0.74$ мм/с, $t_s = 0.96$ с; *b* – $d = 5$ мм, $V = 0.58$ мм/с, $t_s = 2.3$ с.

диффундируют во внутренние слои, где продолжают реагировать с магнием. Выделенная при этом энергия продолжает нагревать образец изнутри, а температура поверхности образца уменьшается из-за внешних теплопотерь. Процесс прекращался при выгорании магния во внутренних частях образца до величины порядка 60% в случае образцов малого диаметра. А для образцов большого диаметра горение затухало из-за прекращения поступления газа из атмосферы вследствие чрезмерного нарастания плохо проницаемого для газа слоя продуктов реакции.

ГОРЕНИЕ ПОРОШКА МАГНИЯ ПРИ СУБАТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Опыты при субатмосферном давлении проводились с образцами диаметром 3 мм. При варьировании давления в бомбе и концентрации кислорода в составе азот- или аргон-кислородной

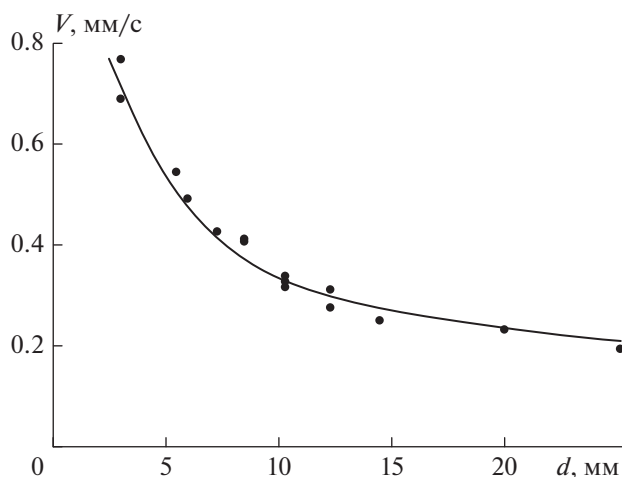


Рис. 2. Зависимость вертикальной скорости распространения фронта горения V от диаметра образца d в воздухе.

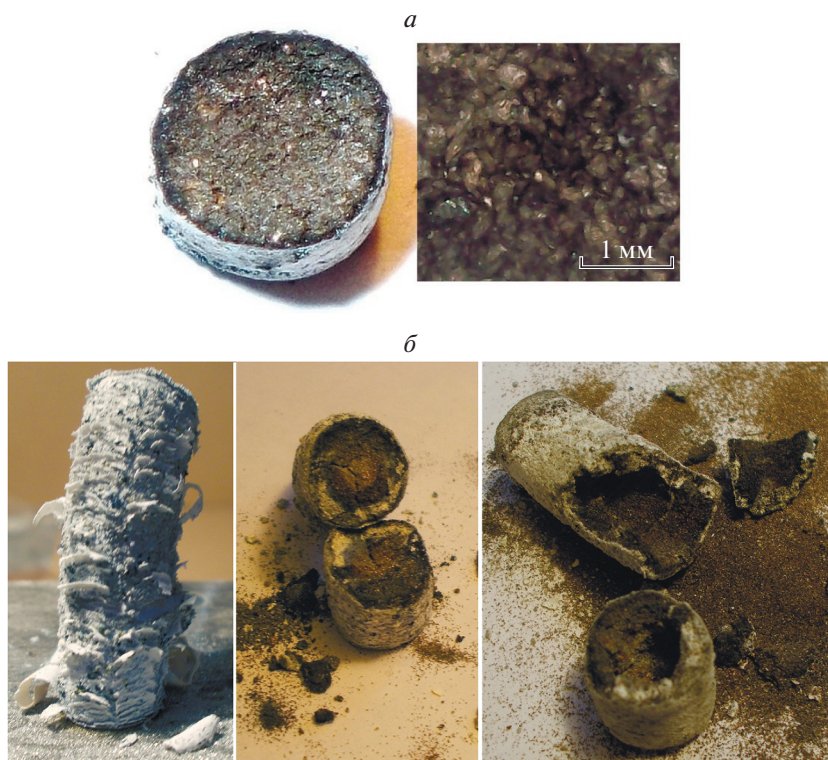


Рис. 3. Срез остатка после сгорания образца: *a* — диаметр образца $d = 6$ мм, светлые точки — несгоревшие частицы магния; *б* — $d = 10$ мм.

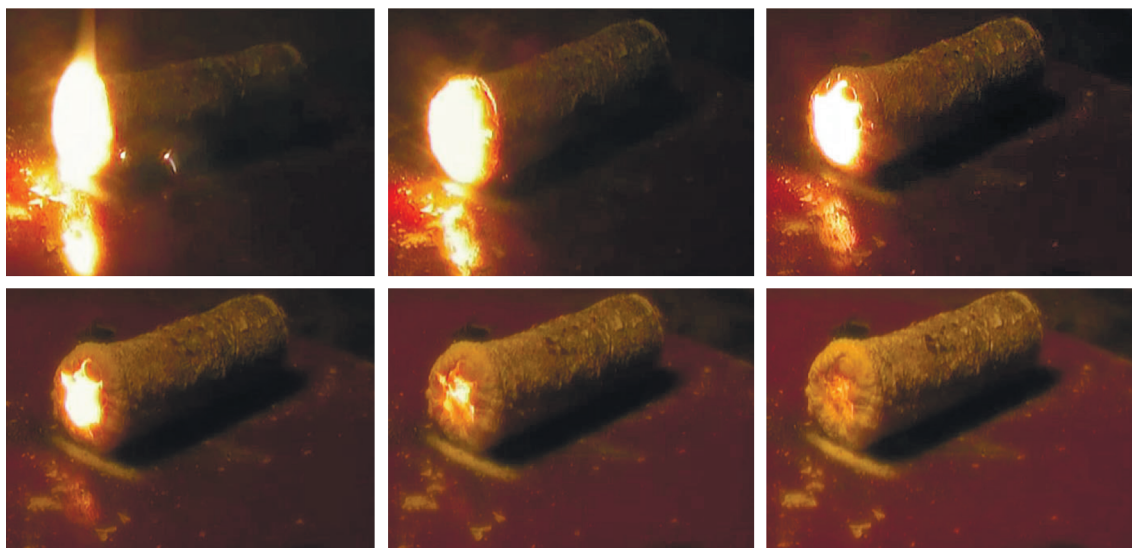


Рис. 4. Повторное самовозгорание погасшего образца, $d = 10$ мм.

смеси, можно выделить две характерные ситуации: после сгорания поджигающей насыпки горение образца либо не происходило, либо образец воспламенялся, и волна горения проходила по всему образцу. В последнем случае наблюдалось устойчивое распространение фронта горе-

ния с постоянной скоростью, если концентрация кислорода в составе атмосферы превышала некоторую критическую величину C^* .

На рис. 5 в координатах концентрация кислорода — давление представлены результаты опытов при субатмосферном давлении. Видно, что по ме-

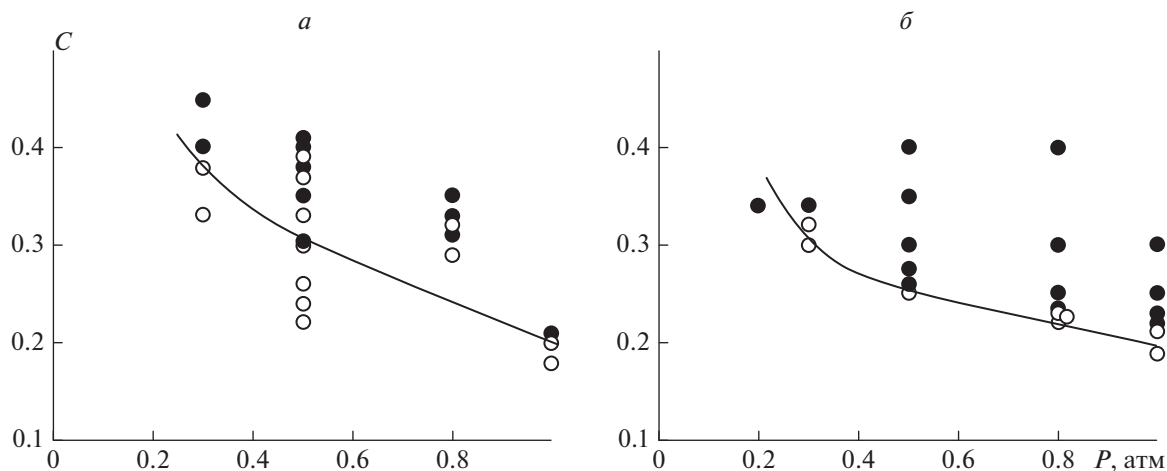


Рис. 5. Граница области горения образца в зависимости от давления смеси: темные точки — образец устойчиво горит, светлые — не горит; *a* — атмосфера $O_2 + N_2$, *б* — атмосфера $O_2 + Ar$.

ре повышения давления граница области устойчивого горения порошка магния смещается в сторону уменьшения C^* .

Во всем исследованном диапазоне давлений вдали от критических условий распространение горения имеет однородный послойный характер. Однако вблизи критических условий, как и в случае горения порошка магния на воздухе, горение приобретает спиновый характер.

Время t_s , за которое спин описывает полный круг, уменьшается при увеличении концентрации кислорода в смеси и постоянном давлении или при увеличении давления для постоянной концентрации кислорода. При субатмосферном давлении и одинаковых условиях (давлении и концентрации кислорода в атмосфере) это время меньше для аргон-кислородной смеси по сравнению с азот-кислородной смесью. Полученные результаты удобно представить в виде зависимости времени оборота спина от парциального давления кислорода в смеси (рис. 6). С увеличением концентрации кислорода при фиксированном давлении время оборота спина уменьшается, голова спина догоняет след догорания и горение переходит в послойный режим.

КИСЛОРОДНЫЙ ИНДЕКС ПОРОШКА МАГНИЯ

Результаты опытов по измерению скорости распространения фронта горения вблизи предельной концентрации кислорода в смеси с азотом или аргонном и самой предельной концентрации для образцов диаметром 3 мм при субатмосферном давлении, полученные в настоящей работе, и аналогичные данные, полученные нами ранее для давлений выше атмосферного [7], объединены на графиках рис. 7.

По аналогии с принятым в работах по исследованию критических условий диффузионного горения твердых веществ используем здесь понятие кислородного индекса порошка магния: $I \equiv C^*$, которым будем характеризовать минимальную концентрацию кислорода в газовой смеси, при которой возможно устойчивое распространение фронта горения. Тогда в логарифмических координатах границу области горения в широком диапазоне давления — от 0.3 до 80 атм можно аппроксимировать прямыми:

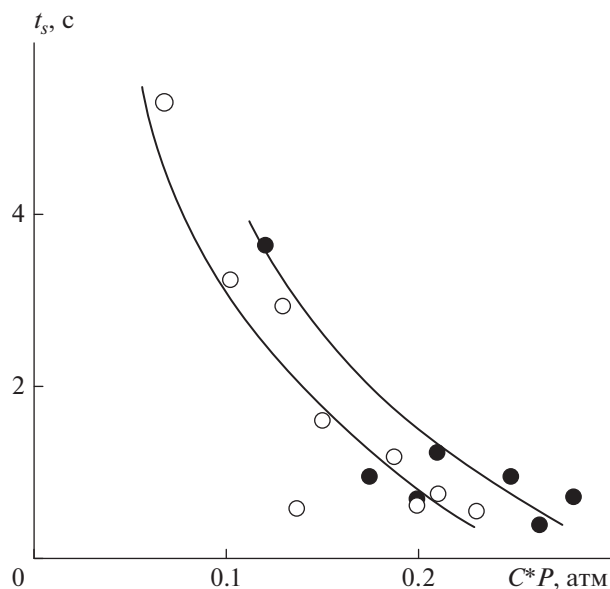


Рис. 6. Зависимость среднего времени t_s оборота спина вокруг оси образца диаметром 3 мм от парциального давления кислорода в смеси с азотом (темные точки) или аргонном (светлые точки).

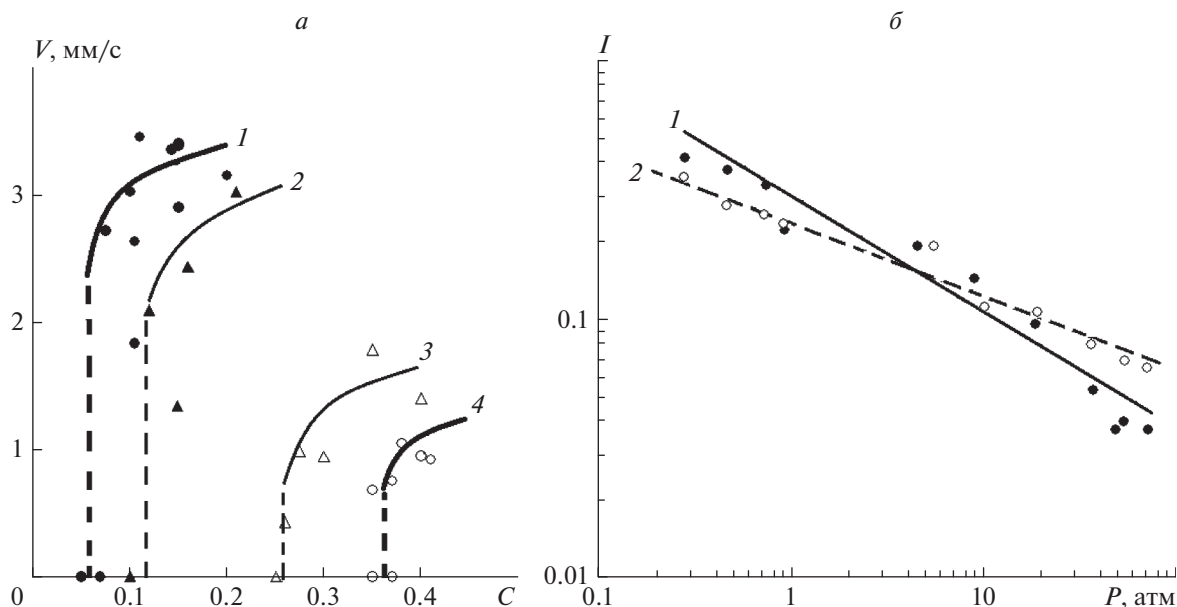


Рис. 7. а – Скорость распространения волны горения по образцу диаметром 3 мм в зависимости от концентрации кислорода в смеси $O_2 + N_2$ при давлении 21 (1) и 0.5 атм (3), а также в смеси $O_2 + Ar$ при давлении 21 (2) и 0.5 атм (4); б – кислородный индекс этих же образцов в зависимости от давления смеси $O_2 + N_2$ (1) и $O_2 + Ar$ (2).

$$Y = -(0.438X + 0.54) \quad \text{для смеси } O_2 + N_2,$$

$$Y = -(0.279X + 0.65) \quad \text{для смеси } O_2 + Ar,$$

где $X = \lg P$ (давление P – в атм) и $Y = \lg I$.

При постоянном давлении скорость распространения волны горения при концентрации кислорода, превосходящей критическую величину C^* , монотонно увеличивается с ростом концентрации кислорода в составе атмосферы (рис. 7а). Отметим, что при повышенных давлениях, например при $P = 21$ атм, область устойчивого горения оказывается шире, а скорость распространения фронта горения при фиксированной концентрации кислорода выше в азот-кислородной смеси по сравнению с аргон-кислородной атмосферой. Напротив, при давлениях ниже атмосферного и одинаковом давлении, например при $P = 0.5$ атм (рис. 7а), граница устойчивого горения магния располагается при меньших концентрациях кислорода в аргон-кислородной смеси по сравнению с азот-кислородной.

Данная закономерность хорошо проявляется на графике зависимости кислородного индекса порошка магния от давления для азот-кислородной и аргон-кислородной сред (рис. 7б). Соответствующие границы области устойчивого распространения фронта горения в этих средах, представленные в логарифмических координатах, пересекаются при значениях давления порядка 1–5 атм.

В работе [10] термогравиметрическим методом анализа показано, что в азот-кислородной атмосфере при атмосферном давлении и concentra-

ции кислорода более 15% реакцией азотирования магния при температурах более $600^\circ C$ можно пренебречь, так как реакция окисления является значительно более энергоемкой и она определяет ход процесса. Напротив, при концентрациях кислорода, меньших 15%, в составе азот-кислородной атмосферы реакция азотирования начинает играть существенную роль и становится определяющей в чисто азотной атмосфере.

Этот факт позволяет объяснить полученные в данной работе результаты по сравнению пределов горения порошка магния в азот-кислородной и аргон-кислородной атмосферах. При больших давлениях и, соответственно, малых (менее 15%) концентрациях кислорода в составе атмосферы в смеси $O_2 + N_2$ при горении магния заметную роль начинает играть реакция азотирования, которая отсутствует в атмосфере $O_2 + Ar$. Включение реакции азотирования в этом случае приводит к расширению пределов горения порошка магния в атмосфере $O_2 + N_2$ по сравнению с пределами горения в атмосфере $O_2 + Ar$.

Напротив, при пониженных давлениях и концентрации кислорода в атмосфере более 15% влияние реакции азотирования становится пренебрежимо малым. За счет меньшей теплоемкости аргона по сравнению с азотом температура горения магния в атмосфере $O_2 + N_2$ оказывается при прочих равных условиях (давлении и концентрации кислорода) меньшей, чем в атмосфере $O_2 + Ar$, что выражается в расширении пределов горения порошка магния в атмосфере $O_2 + Ar$ по сравне-

нию с атмосферой O_2+N_2 (рис. 7). В промежуточной области давлений (1–5 атм) эти два фактора уравнивают друг друга, что выражается в пересечении кривых, описывающих границу устойчивого горения порошка магния в атмосферах с разными газами-разбавителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе исследованы режимы горения и определен кислородный индекс порошка магния насыпной плотности с размером частиц порядка 80 мкм в азот-кислородной и аргон-кислородной смесях при давлениях от 0.3 до 1 атм. Вблизи критических условий обнаружен спиновый режим распространения фронта горения. Показано, что в зависимости от концентрации кислорода возможны два режима горения — одностадийный режим вдали от предела горения и спиновый на пределе горения. По мере увеличения давления или концентрации кислорода в смеси характерное время вращения спина уменьшается и распространение фронта горения по образцу переходит в послойный режим.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной ИХФ РАН на выполнение государственного задания по теме 44.8 “Фундаментальные исследо-

вания процессов превращения энергоемких материалов и разработка научных основ управления этими процессам” (номер госрегистрации АААА-А17-117040610346-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Деревяга М.Е., Стесик Л.Н., Федорин Э.А. // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14. № 5. С. 3.
2. Гольдшлегер У.И., Шафирович Е.Я. // Там же. 1999. Т. 35. № 6. С. 42.
3. Гольдшлегер У.И., Шафирович Е.Я. // Там же. 2000. Т. 36. № 2. С. 67.
4. Гольдшлегер У.И., Амосов С.Д. // Там же. 2004. Т. 40. № 3. С. 28.
5. Аксенов В.В., Юлкова В.М. // Вестн. Сев. (Арктич.) федер. ун-та. Сер.: Естеств. науки. 2015. № 4. С. 111.
6. Chunmiaoa Y., Dezheng H., Chang L., Gang L. // J. Hazardous Mater. 2013. V. 246–247. P. 283.
7. Шмелев В.М., Крупкин В.Г., Николаев В.М., Финяков С.В. // Горение и взрыв. 2019. Т. 12. № 2. С. 90.
8. Филоненко А.К., Вершинников В.И. // Физика горения и взрыва. 1975. Т. 11. № 3. С. 353.
9. Ивлева Т.П., Мержанов А.Г. // Там же. 2009. Т. 45. № 5. С. 33.
10. Chunmiaoa Y., Lifua Y., Chang L., Gang L., Shengjuna Z. // J. Hazardous Mater. 2013. V. 260. P. 707.