

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВУ ТА ЗОВНІШНЬОГО ТИСКУ НА КОНЦЕНТРАЦІЙНІ МЕЖІ ГОРІННЯ ТА НА ЗАЛЕЖНОСТІ ШВИДКОСТІ ГОРІННЯ ПІРОТЕХНІЧНИХ НІТРАТНИХ СИСТЕМ ВІД СПІВВІДНОШЕННЯ КОМПОНЕНТІВ

О.В. Кириченко. Дослідження впливу температури нагріву та зовнішнього тиску на концентраційні межі горіння та на залежності швидкості горіння піротехнічних нітратних систем від співвідношення компонентів. Отримано нові експериментальні дані по швидкості і концентраційним межам горіння піротехнічних нітратних систем в умовах підвищених температур нагріву і зовнішніх тисків для широкого діапазону зміни коефіцієнта надлишку окислювача і дисперсності компонентів.

О.В. Кириченко. Исследование влияния температуры нагрева и внешнего давления на концентрационные пределы горения и на зависимости скорости горения пиротехнических нитратных систем от соотношения компонентов. Получены новые экспериментальные данные по скорости и концентрационным пределам горения пиротехнических нитратных систем в условиях повышенных температур нагрева и внешних давлений для широкого диапазона изменения коэффициента избытка окислителя и дисперсности компонентов.

О.В. Kiritchenko. Research of heating temperature and external pressure influence on concentration limits of burning and dependences of the speed of the pyrotechnic nitrate systems burning on correlation of components. New experimental information on speed and concentration limits of burning of the pyrotechnic nitrate systems in the conditions of elevated temperatures of heating and external pressures for a wide turn-down of coefficient of surplus oxidant and dispersion of components is obtained.

Умови застосування піротехнічних виробів (підвищені температури нагріву, зовнішні тиски та ін.) потребують підвищених вимог до стабільності процесу горіння піротехнічних нітратних систем (ПНС). ПНС — це подвійні ущільнені суміші з порошків магнію з нітратами лужних і лужноземельних металів, якими споряджаються вироби [1...3]. Це пояснюється тим, що у вказаних умовах в результаті самоприскорення процесу горіння ПНС і переходу його у вибух відбувається руйнування виробів та розкидання продуктів горіння разом з високотемпературними уламками металевих оболонок, що призводить до спалаху і руйнування пускових установок, травматизму і загибелі обслуговуючого персоналу. На сьогодні відсутні систематизовані дослідження впливу вказаних умов на формування і розвиток граничних нестійких режимів горіння ПНС, що призводять до виникнення вказаних пожежовибухонебезпечних ситуацій при застосуванні виробів на їх основі. Тому важливим є вивчення впливу підвищених температур нагріву T_0 і зовнішніх тисків P на швидкість і концентраційні межі горіння ПНС для широкого діапазону зміни технологічних чинників, що використовуються в піротехнічному виробництві та визначають граничні режими горіння ПНС, відхилення від яких призводять до некерованого розвитку процесу їх горіння (загасання або переходу у вибух), а саме: коефіцієнта надлишку окислювача α , середнього розміру частинок порошку металевих пального d_m та окислювача d_N , природи окислювача (нітрати калію, стронцію і барію).

Як зразки ПНС (подвійних систем $Mg + KNO_3$, $Mg + Sr(NO_3)_2$, $Mg + Ba(NO_3)_2$) використовувалися ущільнені суміші з порошків магнію і нітратів калію, стронцію і барію, які виготовлялися за технологією, прийнятою в піротехнічному виробництві [4...6].

За ступенем подрібнення магнієві порошки підрозділяються на марки МПФ, які регламентуються державними стандартами. На відміну від металевих порошків, дисперсність окислювачів, вироблених хімічними підприємствами (нітрати лужних і лужноземельних металів), абсолютно не регламентуються державними стандартами [6, 7]. Це пов'язано з тим, що будь-які відхилення технологічних параметрів при отриманні окислювачів по-різному впливають на зростання кристалів. В результаті можливий випуск продукції, що має істотно різний склад за розмірами частинок від партії до партії. Тому підготовка окислювачів перед використанням їх як компонентів ПНС обов'язково передбачає сушку, подрібнення і подальше ситове розсіювання, як і у разі металевих порошків. При цьому в лабораторній практиці при вивченні впливу дисперсності порошків металевих паливних і окислювачів на процес горіння ПНС та ефективність дії піротехнічних виробів на їх основі знаходять практичне застосування результати ситового розсіювання, оброблені у вигляді так званої середньої крупності d_{cp} , що визначається сумою часток середніх діаметрів всіх фракцій порошку. Математичний вираз для d_{cp} такий [5]

$$d_{cp} = \sum_{i=1}^n m_i \cdot d_i, \quad (1)$$

де $d_i = \frac{d_{\xi_{min}} + d_{\xi_{max}}}{2}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) — середні діаметри фракцій, мкм;

m_i ($i = 1, 2, \dots, n$) — відносні вмісти фракції з відповідними середніми діаметрами.

Значення d_{cp} для компонентів ПНС, що використовувалися, представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Значення середньої крупності порошків компонентів ПНС, що використовувалися

Магнієві порошки	d_{cp} , мкм	Порошки окислювачів	d_{cp} , мкм
МПФ – 1	305	KNO_3	390
			220
			142,5
			117,5
			106
МПФ – 2	182	$Sr(NO_3)_2$	50
			220
			142,5
			117,5
			106
МПФ – 3	135	$Ba(NO_3)_2$	50
			220
			142,5
			117,5
			106
МПФ – 4	74,5	$Ba(NO_3)_2$	50
			106
			117,5
			142,5
			220

Зразки ПНС для експериментів одержували різними видами ущільнюючого формування, головним чином, пресуванням [2, 6, 7]. Це необхідно для отримання заданої густини спресованого зразка. При цьому коефіцієнт ущільнення $K_y = \rho_c / \rho_{max}$ (ρ_c — досягнута густина зразка, ρ_{max} — максимально можлива густина зразка) для зразків, що розглядаються, складає 0,96...0,98, тобто досліджувані зразки ПНС мали практично гранично допустимі значення K_y і були абсолютно газонепроникними [2, 7, 8]. При дослідженні залежностей швидкості та меж

горіння від температури нагріву і зовнішнього тиску пресування сумішей порошків компонентів ПНС здійснювалося в металеві оболонки діаметром $2 \cdot 10^{-2}$ м і товщиною $8 \cdot 10^{-4}$ м. Для забезпечення стійких режимів горіння зразків ПНС висота h запресовок при вказаних діаметрах складала $3 \dots 4 \cdot 10^{-2}$ м. Як матеріал металевих оболонок виробів використовувалася стандартна сталь [6].

На практиці співвідношення компонентів в ПНС кількісно оцінюється так званим коефіцієнтом надлишку окислювача, який характеризує ступінь відхилення даної системи від системи стехіометричного складу,

$$\alpha = \frac{\xi_N}{\xi_M l_c},$$

де l_c — стехіометричний коефіцієнт (наприклад, для системи $Mg + KNO_3$ — $l_c \approx 1,27$ [7]);

ξ_M — відносний масовий вміст металевого пального;

ξ_N — відносний масовий вміст окислювача.

При цьому ПНС з $\alpha < 1$ вважаються Perezбагаченими металевим палим, при $\alpha > 1$ — Perezбагаченими окислювачем, а у випадку $\alpha = 1$ — система є стехіометричною.

Найефективнішими засобами запалювання зразків ПНС є ніхромові спіралі двох видів, циліндрові та плоскі, а також навішування зерненої спалахної суміші, що поміщені у спалахну камеру пірогенного типу, сопло якої направлено на поверхню зразка, або розташовані в перкалевому мішечку безпосередньо біля торця зразка. Як зернене навішування використовувалися спеціальні піротехнічні суміші, димний порошок марки ДРП або гвинтівковий порошок марки ВТ. При цьому час запалювання і розповсюдження полум'я по всій поверхні зразка при підпалі спіралями у 2...3 рази вище, ніж при використанні зернених навішувань.

Швидкість горіння u (лінійна швидкість, м/с) зразків ПНС вимірювалася за допомогою безконтактних методів, які широко використовуються в піротехніці, з використанням стандартних датчиків оптичного і теплового випромінювання, які дозволяють реєструвати початок і закінчення горіння зразка заввишки h [8]. Тоді середні значення швидкості горіння зразка визначаються за формулою

$$u = \frac{h}{\tau},$$

де τ — середній час згоряння зразка.

Для знаходження концентраційних меж горіння (меж горіння за α): верхніх концентраційних меж горіння $\alpha_{\text{ВПГ}}$ і нижніх концентраційних меж горіння $\alpha_{\text{НПГ}}$ ($\alpha_{\text{ВПГ}} < 1 < \alpha_{\text{НПГ}}$) використовувалися перехідні суміші, що складаються з тих же компонентів, що і основні, але з меншим надлишком магнію (при знаходженні $\alpha_{\text{ВПГ}}$) або з його великим вмістом (при знаходженні $\alpha_{\text{НПГ}}$). При цьому для визначення $\alpha_{\text{ВПГ}}$ (аналогічно $\alpha_{\text{НПГ}}$) використовувалася формула [9]

$$\xi_{\text{ВПГ}} = \frac{\xi_{M1} + \xi_{M2}}{2},$$

де ξ_{M1} — відносний масовий вміст магнію, при якому вже не горить жоден з узятих для дослідження зразків;

ξ_{M2} — відносний масовий вміст магнію, при якому ще згоряють всі зразки;

$\xi_{\text{ВПГ}}$ — відносний масовий вміст магнію в системі відповідно до $\alpha_{\text{ВПГ}}$.

Експериментальні дослідження проводилися на випробувальному устаткуванні, що використовується в піротехнічному виробництві, а їх результати оброблялися за допомогою відомих методів математичної статистики [10, 11]. Експериментальні дослідження показали, що температура T_0 і тиск P впливають на відносну швидкість горіння \bar{u} та концентраційні межі горіння.

$$\bar{u} = \frac{u}{u_{\max}},$$

де u_{\max} — максимальна швидкість горіння, що відповідає концентраційній межі $\alpha_{u_{\max}}$, при чому $\alpha_{\text{ВПГ}} < \alpha_{u_{\max}} < 1 < \alpha_{\text{ІІА}}$.

З отриманих експериментальних даних та їх аналізу (табл. 2) витікає, що для розглядуваних ПНС залежність швидкості горіння $u(\alpha)$ має екстремальний характер: швидкість горіння u змінюється від $u_{\alpha_{\text{ВПГ}}}$ до свого максимального значення u_{\max} (при $\alpha = \alpha_{u_{\max}}$) і далі до свого мінімального значення $u_{\alpha_{\text{ІІІГ}}}$; причому $u_{\alpha_{\text{ІІІГ}}} < u_{\alpha_{\text{ВПГ}}} < u_{\max}$. Для $\alpha < \alpha_{u_{\max}}$ швидкість горіння u зменшується приблизно однаково для всіх ПНС, а при $\alpha > \alpha_{u_{\max}}$ швидкість горіння найбільш сильно убуває для системи $\text{Mg} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, найбільш слабо — для системи $\text{Mg} + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Коефіцієнт надлишку окислювача α обчислювався для різних d_M і d_N при фіксованих температурі $T_0=293$ К і тиску $P=10^5$ Па та для різних T_0 і P при фіксованих $d_M=74,5$ мкм і $d_N=50$ мкм.

Таблиця 2

Значення відносної швидкості горіння \bar{u} ПНС

		Коефіцієнт надлишку окислювача α			
		$\alpha = \alpha_{\text{ВПГ}}$	$\alpha = \alpha_{u_{\max}}$	$\alpha = 1,0$	$\alpha = \alpha_{\text{ІІІГ}}$
Mg + KNO₃					
d_M , мкм	d_N , мкм				
74,5	50	0,8	1	0,7	0,4
74,5	220	0,7	1	0,8	0,4
305	220	0,5	1	0,7	0,25
T_0 , К	$P \cdot 10^{-5}$, Па				
293	1	0,7	1	0,8	0,2
573	1	0,8	1	0,7	0,3
293	250	0,8	1	0,7	0,4
Mg + Sr(NO₃)₂					
d_M , мкм	d_N , мкм				
74,5	50	0,9	1	0,7	0,5
74,5	220	0,7	1	0,8	0,4
305	220	0,6	1	0,7	0,3
T_0 , К	$P \cdot 10^{-5}$, Па				
293	1	0,7	1	0,7	0,3
573	1	0,8	1	0,7	0,4
293	250	0,8	1	0,9	0,5
Mg + Ba(NO₃)₂					
d_M , мкм	d_N , мкм				
74,5	50	0,8	1	0,6	0,4
74,5	220	0,7	1	0,5	0,3
305	220	0,6	1	0,7	0,3
T_0 , К	$P \cdot 10^{-5}$, Па				
293	1	0,7	1	0,8	0,2
573	1	0,8	1	0,7	0,3
293	250	0,8	1	0,6	0,5

Зміна d_M в межах 74,5...305 мкм, d_N — 50...220 мкм, T_0 — 293...573 К та P — $10^5 \dots 2,5 \cdot 10^7$ Па, практично не відображається на характері убування швидкості горіння як зліва, так і справа

від $\alpha_{u_{\max}}$, а призводить тільки до убавання швидкості горіння при збільшенні d_M і d_N , наприклад, u_{\max} для системи Mg + KNO₃ зменшується у 2,1 разу для d_M і у 1,5 рази для d_N ; для системи Mg + Sr(NO₃)₂ — у 2,3 разу для d_M та у 1,6 рази для d_N ; для системи Mg + Ba(NO₃)₂ — у 2,6 разу для d_M і у 1,7 разу для d_N та до її зростання при збільшенні T_0 і P , наприклад, u_{\max} для системи Mg + KNO₃ збільшується у 2,2 разу для T_0 і у 2,7 рази для P ; для системи Mg + Sr(NO₃)₂ — у 1,8 разу для T_0 і у 2,3 рази для P ; для системи Mg + Ba(NO₃)₂ — у 1,9 разу для T_0 та у 2,4 разу для P .

Аналіз отриманих експериментальних даних щодо впливу температури T_0 та тиску P на концентраційні межі горіння показує, що із збільшенням d_M величини $\alpha_{\text{ВПГ}}$ і $\alpha_{u_{\max}}$ помітно змінюються для всіх ПНС. Наприклад, для системи Mg + KNO₃ величина $\alpha_{\text{ВПГ}}$ зменшується у 1,9 разу, $\alpha_{u_{\max}}$ зростає у 1,4 разу; для системи Mg + Sr(NO₃)₂ — $\alpha_{\text{ВПГ}}$ зменшується у 1,7 разу, $\alpha_{u_{\max}}$ збільшується у 1,2 разу; для системи Mg + Ba(NO₃)₂ — $\alpha_{\text{ВПГ}}$ зменшується у 1,2 разу, $\alpha_{u_{\max}}$ збільшується у 1,1 разу), а величина $\alpha_{\text{НПГ}}$ практично не змінюється (табл. 3). При цьому збільшення $\alpha_{u_{\max}}$ відповідає зсуву положення максимуму на залежності $u(\alpha)$ у бік збільшення вмісту окислювача в системі. Збільшення d_N в межах 50...220 мкм для розглянутих ПНС практично не відображається на величинах $\alpha_{\text{ВПГ}}$, $\alpha_{u_{\max}}$ і $\alpha_{\text{НПГ}}$ (зміна їх величин відбувається не більш, ніж у 1,05...1,16 рази).

Таблиця 3

Відносні значення концентраційних меж горіння $\bar{\alpha}_{\text{ВПГ}}$, $\bar{\alpha}_{u_{\max}}$ і $\bar{\alpha}_{\text{НПГ}}$

Параметр	Для різних d_M при $d_N = 220$ мкм, $T_0 = 293$ К, $P = 10^5$ Па			Для різних d_N при $d_M = 74,5$ мкм, $T_0 = 293$ К, $P = 10^5$ Па				Для різних T_0 при $d_M = 74,5$ мкм, $d_N = 220$ мкм, $P = 10^5$ Па			Для різних P при $d_M = 74,5$ мкм, $d_N = 220$ мкм, $T_0 = 293$ К		
	Середній розмір частинок порошку металевого пального d_M , мкм			Середній розмір частинок порошку окислювача d_N , мкм				Температура нагріву T_0 , К			Зовнішній тиск $P \cdot 10^{-5}$, Па		
	135	182	305	106	117,5	154,5	220	373	473	573	100	200	250
Mg + KNO ₃													
$\bar{\alpha}_{\text{ВПГ}}$	0,83	0,67	0,43	0,98	0,92	0,87	0,81	0,86	0,71	0,52	0,86	0,38	0,29
$\bar{\alpha}_{u_{\max}}$	1,15	1,34	1,54	0,97	0,91	0,88	0,84	0,74	0,53	0,38	0,89	0,47	0,32
$\bar{\alpha}_{\text{НПГ}}$	0,98	0,97	0,97	1,02	1,04	1,05	1,06	0,98	0,96	0,94	0,95	0,91	0,85
Mg + Sr(NO ₃) ₂													
$\bar{\alpha}_{\text{ВПГ}}$	0,86	0,62	0,52	0,97	0,93	0,88	0,83	0,94	0,83	0,62	0,92	0,56	0,35
$\bar{\alpha}_{u_{\max}}$	1,18	1,25	1,39	0,96	0,91	0,89	0,87	0,98	0,72	0,51	0,93	0,59	0,38
$\bar{\alpha}_{\text{НПГ}}$	0,98	0,97	0,96	1,03	1,05	1,06	1,08	0,97	0,94	0,91	0,91	0,87	0,81
Mg + Ba(NO ₃) ₂													
$\bar{\alpha}_{\text{ВПГ}}$	0,81	0,73	0,65	0,98	0,94	0,89	0,85	0,95	0,82	0,68	0,87	0,51	0,39
$\bar{\alpha}_{u_{\max}}$	1,16	1,27	1,31	0,97	0,93	0,91	0,88	0,96	0,81	0,61	0,92	0,60	0,42
$\bar{\alpha}_{\text{НПГ}}$	0,97	0,96	0,95	1,04	1,06	1,07	1,09	1,04	1,07	1,09	0,93	0,88	0,79

Найістотніше зменшення величин $\alpha_{\text{ВПГ}}$ і $\alpha_{u_{\max}}$ для всіх ПНС викликають температура нагріву T_0 і зовнішній тиск P : зміна T_0 в межах 293...573 К призводить до зменшення $\alpha_{\text{ВПГ}}$ у 1,7 разу для Mg + KNO₃, у 1,5 разу для Mg + Sr(NO₃)₂ та у 1,4 разу для Mg + Ba(NO₃)₂, $\alpha_{u_{\max}}$ — у 1,9 разу для Mg + KNO₃, у 1,7 разу для Mg + Sr(NO₃)₂ та у 1,6 рази для Mg + Ba(NO₃)₂. Зміна P в межах $10^5...2,5 \cdot 10^7$ Па призводить до зменшення $\alpha_{\text{ВПГ}}$ у 2,9 разу для Mg + KNO₃, у 2,6 разу для

Mg + Sr(NO₃)₂ та у 2,2 разу для Mg + Ba(NO₃)₂, $\alpha_{u_{\max}}$ — у 2,8 разу для Mg + KNO₃, у 2,4 разу для Mg + Sr(NO₃)₂ і у 2,2 разу для Mg + Ba(NO₃)₂. Також, як і у випадку d_M , зміна d_N практично не впливає на $\alpha_{\text{НПГ}}$. При цьому зменшення $\alpha_{u_{\max}}$ відповідає зсуву положення максимуму на залежності $u(\alpha)$ у бік збільшення вмісту металевого пального в системі.

В результаті проведених досліджень можна зробити висновки:

— отримано нові експериментальні дані по швидкості та концентраційних межах горіння ПНС в умовах підвищених температур нагріву ($T_0 = 293 \dots 673$ К) і зовнішніх тисків ($P = 10^5 \dots 3 \cdot 10^7$ Па) для широкого діапазону зміни коефіцієнта надлишку окислювача ($0,09 \leq \alpha \leq 2,61$) і дисперсності компонентів ($d_M = 74,5 \dots 305$ мкм, $d_N = 50 \dots 220$ мкм);

— встановлено, що залежність $u(\alpha)$ при зміні T_0 і P має екстремальний характер: змінюється від $u_{\alpha_{\text{впг}}} = u|_{\alpha=\alpha_{\text{впг}}}$ до максимального значення $u_{\max} = u|_{\alpha=\alpha_{\max}}$ і далі до $u_{\alpha_{\text{нпг}}} = u|_{\alpha=\alpha_{\text{нпг}}}$ ($u_{\alpha_{\text{впг}}} > u_{\alpha_{\text{нпг}}}$). При цьому значення u_{\max} зменшується у 1,5...2 рази при збільшенні d_M до 305 мкм та d_N до 220 мкм, а також зростає у 2...3 рази при збільшенні T_0 до 673 К та P до $3 \cdot 10^7$ Па. Зростання T_0 і P приводить до значного зменшення $\alpha_{\text{впг}}$ і $\alpha_{u_{\max}}$ у 2...3 рази і не впливає на $\alpha_{\text{нпг}}$.

Література

1. Брауэр, К.О. Пиротехнические устройства для космических аппаратов / К.О. Брауэр // Вопр. ракет. техники, 1969. — Вып. 10. — С. 47 — 61.
2. Шидловский, А.А. Основы пиротехники / А.А. Шидловский. — М.: Машиностроение, 1973. — 320 с.
3. Шидловский, А.А. Пиротехника в народном хозяйстве / А.А. Шидловский, А.И. Сидоров, Н.А. Силин. — М.: Машиностроение, 1978. — 231 с.
4. Силин, Н.А. Металлические горючие гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Л.Я. Кашпоров. — М.: Машиностроение, 1976. — 320 с.
5. Силин, Н.А. Окислители гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Л.Я. Кашпоров. — М.: Машиностроение, 1978. — 456 с.
6. Силин, Н.А. Горение металлизированных гетерогенных конденсированных систем / Н.А. Силин, В.А. Ващенко, Л.Я. Кашпоров. — М.: Машиностроение, 1982. — 232 с.
7. Ващенко, В.А. Процессы горения металлизированных конденсированных систем / В.А. Ващенко, О.В. Кириченко, Ю.Г. Лега и др. — К.: Наук. думка, 2008. — 745 с.
8. Ващенко, В.А. Высокотемпературные технологические процессы взаимодействия концентрированных источников энергии с материалами: моногр. / В.А. Ващенко. — М.: Деп. в ВИНТИ. 07.08.96. — № 62. — хп 96. — 408 с.
9. Зависимости скорости и концентрационных пределов горения пиротехнических нитратных систем от повышенных внешних давлений / О.В. Кириченко, В.Д. Акиншин, П.И. Заика, В.А. Ващенко // Наук. вісн. УкрНДІПБ. — К., 2007. — № 16. — С. 35 — 48.
10. Пожароопасные свойства пиротехнических нитратных систем / О.В. Кириченко, В.В. Цыбулин, В.А. Ващенко, П.И. Заика // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”, Черкаси, Україна, 27 — 29 трав. 2004 р. — Черкаси, 2004. — С. 73 — 74.
11. Скорость горения нитратных систем в динамических условиях эксплуатации / О.В. Кириченко, В.В. Цыбулин, В.А. Ващенко, П.И. Заика // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. “Комплексне використання сировини, енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин”, Черкаси, Україна, 27 — 29 трав. 2004 р. — Черкаси, 2004. — С. 75.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Черкас. держ. технол. ун-ту Столяренко Г.С. Надійшла до редакції 10 вересня 2009 р.