

ной  $\Delta T_{\max}$ , а абсолютным значением температуры в зоне пламени, которая в этом температурном интервале несколько возрастает ( $T_{\max}$  изменяется от 450 до 550°C).

Полученные результаты указывают на сложный характер и механизм протекания химической реакции в газовой фазе при испарении капли, что накладывает определенные ограничения на класс систем, к которым могут быть применимы существующие теоретические представления по воспламенению капли [5].

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за ценные замечания при обсуждении полученных результатов.

Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
16/VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Williams. Oxidation and Combustion reviews, 1968, 3, 1.
2. A. V. Hedley, A. S. M. Nuguzaman, G. F. Martin. J. of the Inst. of Fuel, 1971, XLIV, 360.
3. Ю. М. Григорьев. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленев. Измерит. техника, 1971, 4.
5. В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов и др. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. Л. Я. Марголис. Гетерогенное каталитическое окисление углеводов. Л., «Химия», 1967.
7. В. Я. Штерн. Механизм и окисление углеводов в газовой фазе. М., Изд-во АН СССР, 1960.
8. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин. Кипетика и механизм газофазных реакций. М., «Наука», 1974.

#### К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ МАГНИЯ

*В. И. Шевцов, В. П. Фурсов, Л. Н. Стесик*

В ходе исследования дисперсности конденсированной фазы, которая образуется при горении составов, содержащих магний, было установлено, что при давлениях 20 атм и выше конденсированные продукты горения состоят в основном из субмикронных частиц. Это свидетельствует о протекании реакции окисления магния в паровой фазе [1, 2]. В области давлений менее 20 атм частицы окиси магния представляют собой бесформенные образования: осколки полых сфер, чешуйки, агломераты. Следовательно, при низких давлениях режим горения частиц магния существенно отличается от парофазного.

В связи с этим было проведено исследование процесса окисления одиночных частиц магния в воздухе при атмосферном давлении. Частица магния, размер которой предварительно определялся под микроскопом, помещалась в кварцевую трубку с внутренним диаметром 2,5 ÷ 3 мм, длиной 30 мм и толщиной стенки 0,1—0,3 мм. Трубка нагревалась нихромовой спиралью, намотанной по наружной поверхности. Температура воздуха в трубке регистрировалась платинородиевой термопарой с диаметром спаев 0,1—0,2 мм, который располагался рядом с частицей на расстоянии, составлявшем несколько ее диаметров. Сигнал с термопары записывался с помощью потенциометра ЭПП-09. Визуальные наблюдения за поведением частицы магния при нагревании, кино- и фотосъемка, а также фоторегистрация свечения частицы осуществлялись через лупу ТЛА.

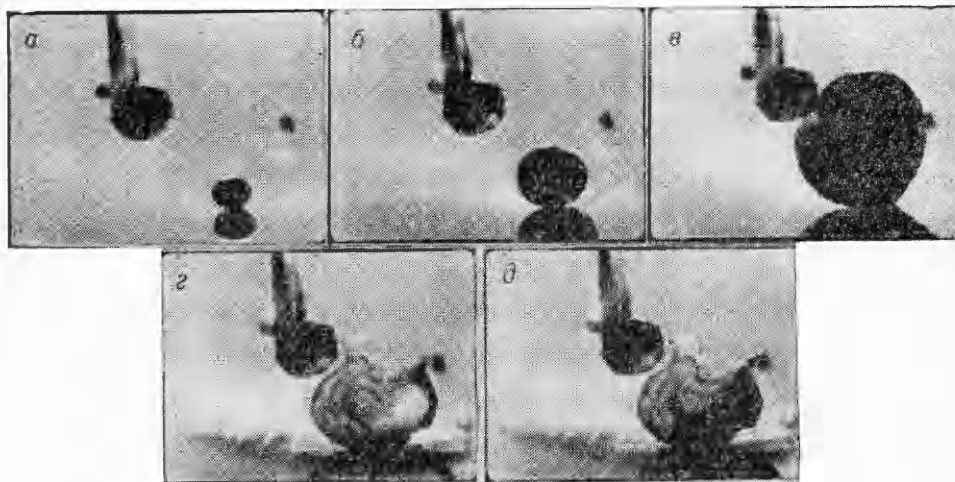


Рис. 1. Горение частицы магния в воздухе при  $p=1$  ата, скорость съемки 25 кадров/с, увеличение на пленке  $\times 25$ .  
Номер кадра: а) 10, б) 70, в) 96, з) 97, д) 98.

Первые же эксперименты позволили установить, что поведение частицы магния, быстро нагретой до  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ , довольно необычное. После достижения частицей температуры плавления, ее размер начинает быстро увеличиваться. Частица увеличивалась в размерах, как правило, сохраняя форму сферы и оставаясь непрозрачной. Видимого свечения частицы в это время не наблюдалось. Процесс увеличения размеров частиц в большинстве случаев заканчивался световой вспышкой, после которой оставались продукты горения в виде полый оболочки с шершавой наружной и гладкой внутренней поверхностью и ничтожного количества субмикронной окиси магния в виде белого налета на поверхности кварца. На рис. 1 показаны кинокадры микрокинофильма горения частицы магния в воздухе. Слева вверху виден спай термпары, справа внизу — частица магния и ее отражение в зеркальной поверхности кварцевой трубки. Процесс увеличения размеров частицы продолжался с десятого по 96-й кадр. За время от конца 96-го до начала 97-го кадра произошла вспышка, но на кадре 97 еще можно заметить свечение оболочки оксида. К началу кадра 98 процесс горения частицы закончился, и на следующем кадре видны продукты горения.

Процесс увеличения частицы в диаметре был достаточно медленным (несколько секунд). Выключением нагрева спирали этот процесс удавалось остановить. При исследовании под оптическим микроскопом «замороженных» таким способом частиц было замечено, что размер частицы увеличился в два-три раза по сравнению с исходным, а поверхность ее покрылась шероховатой окисной пленкой. При раздавливании «замороженной» частицы магния иглой обнаружилось, что внутри частицы имеется сферическая полость с зеркальной металлической поверхностью. Таким образом, выяснилось, что процесс увеличения размера частицы есть не что иное, как раздувание пузырька жидкого металла, сопровождающееся окислением наружной поверхности.

Частица магния может «раздуваться» по двум причинам: либо происходит кипение металла, либо внутри ее накапливается какой-то газ. Известно, что температура кипения магния составляет при атмосферном давлении  $1393\text{ K}$  [3]. Учитывая тот факт, что в процессе раздувания видимого свечения частицы не наблюдается, можно ограничить сверху температуру частицы значением  $1000\text{--}1200\text{ K}$ . При таких температурах давление насыщенного пара магния составляет около  $10^{-2}$  ата [3], что не позволяет объяснить «раздувание» частицы вскипанием металла.

Известно [4], что магний обладает способностью растворять водород, но растворимость его невелика — около  $1 \text{ см}^3$  на  $1 \text{ см}^3$  магния при  $800^\circ\text{C}$  и с уменьшением температуры до  $300^\circ\text{C}$  падает до  $0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3$ . Такое содержание водорода недостаточно для увеличения диаметра частицы в 2—3 раза, тем более что растворимость его с ростом температуры увеличивается. Чтобы установить количество и состав газов, выделяющихся при нагревании магния, несколько навесок магниевого порошка, с частицами которого велись эксперименты, были помещены в кварцевые колбы. Каждая колба поочередно подсоединялась к системе забора пробы масс-спектрометра МХ 1302, воздух из колбы откачивался до давления  $10^{-3}$  мм рт. ст. и далее проводился нагрев колбы до  $700$ — $800^\circ\text{C}$ . В ходе нагрева фиксировалось общее газовыделение по росту давления в системе и снимался спектр газов. Выделившийся из частиц газ на 93% (мольных) состоял из водорода и, кроме того, содержал 6% азота и 1% газов с массами 16, 17, 18 и 44. Было также установлено, что при нагревании магниевого порошка до температуры выше точки плавления металла при нормальных условиях на один объем магния выделяется около шести объемов газа. Если предположить, что «раздувание» частицы магния происходит за счет этого газа, то ее конечный объем может быть приблизительно в 18—24 раза больше исходного, так как температура частицы в этот момент может достигать  $1000 \text{ K}$ .

На рис. 2 показаны зависимости относительного увеличения объема частиц от времени, полученные после обмера изображения частиц на кинокадрах. Видно, что характер зависимостей экспоненциальный независимо от темпа прогрева среды. Полное время раздувания уменьшается с увеличением темпа прогрева. Конечный объем частицы к моменту вспышки не имеет корреляции с темпом прогрева и в среднем составляет около 25 исходных объемов (разброс  $\pm$  в 2 раза). Это хорошо согласуется с числом, полученным при исследовании газовыделения на масс-спектрометре.

Процесс «раздувания» частицы, как правило, заканчивается прорывом стенки пузырька, после чего происходит световая вспышка. Иногда нет прорыва стенки и вспышки, но и в этом случае частица в конце «раздувания» превращается в окисную оболочку, которая не отличается от оболочек, полученных в опытах со вспышкой. Это значит, что практически весь металл окисляется в процессе раздувания частицы, а вспышка — есть сгорание газов, выделившихся из полости пузырька в момент прорыва оболочки.

Микрокиносъемка без подсветки позволила выяснить, что вспышка имеет длительность менее  $0,1 \text{ с}$  и два максимума интенсивности. Сначала наблюдается свечение облака газа в виде полусферы над частицей (рис. 3, а), затем начинает светиться оболочка (рис. 3, б).

Были определены длительности вспышек с использованием двух способов регистрации свечения. В первом свечение регистрировалось с помощью фотоэлемента, сигнал с ко-

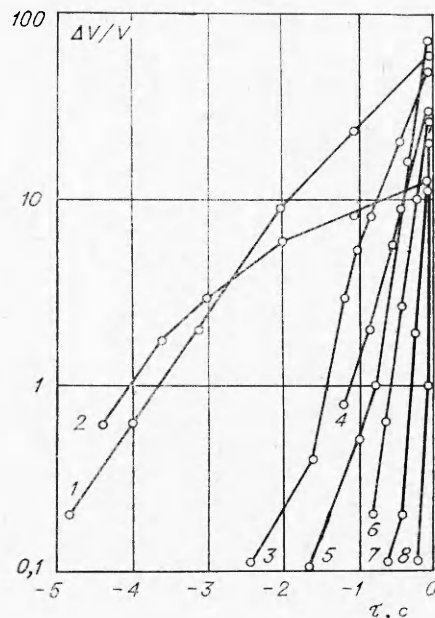


Рис. 2. Экспериментальные зависимости относительного увеличения объема частиц магния от времени, момент вспышки  $\tau = 0$ .

Скорости нагрева, град/с: 1—0, 2—10, 3—18, 4—42, 5—61, 6—140, 7—160, 8—1500.

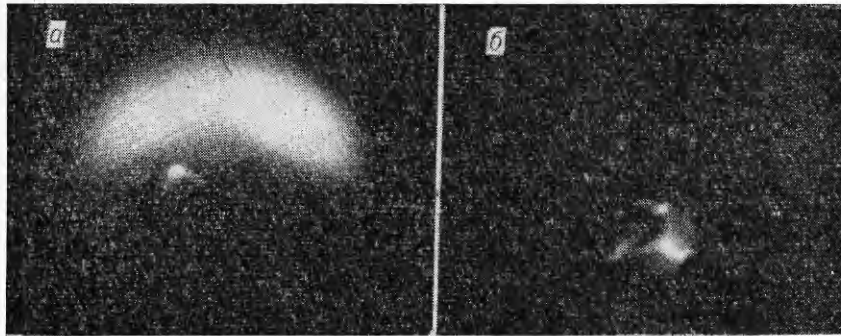


Рис. 3. Вспышка частицы магния, съемка без подсветки — 33 кадр/с, увеличение на пленке  $\times 25$ .

торого подавался на вход осциллографа С1-19, работающего в режиме ждущей развертки.

Осциллограмма сигнала с метками времени фотографировалась с экрана осциллографа. Во втором способе свечение регистрировалось посредством развертки изображения частицы на фотопленке (получение треков).

Типичный вид треков и осциллограмм представлен на рис. 4. Как на треках, так и на осциллограммах вспышки имеют два максимума интенсивности свечения. Первый — высокий, судя по кинограмме (см. рис. 3), связан со свечением облачка вокруг частицы. Второй максимум связан со свечением самой частицы. Таким образом, фотометрия также подтверждает разделение во времени процессов сгорания облачка и свечения оболочки окисла. За длительность вспышки было решено принимать полное время от начала свечения до полного его исчезновения после второго максимума. Зависимость длительности вспышки от исходного размера частиц представлена на рис. 5. Значения длительности вспышек для частиц фиксированного диаметра, полученные при различных способах регистрации свечения и температурах среды 650 и 850°C, не различаются. В логарифмических координатах зависимость линейная и соответствует степенному закону  $\tau = kd^n$  с показателем степени, близким к 2.

Поскольку при регистрации температуры среды спай термопары находился достаточно близко к частице, в момент вспышки на температурной кривой фиксировался резкий всплеск температуры. Время прогрева воздуха в трубке до заданной температуры составляло около 1 с, а вспышка происходила с задержкой, достигающей нескольких десятков секунд. Это позволило легко определить время задержки вспышки при данной температуре среды, а также области температур среды, при которых происходит вспышка.

На рис. 6 показана зависимость минимальной температуры среды, при которой наблюдается вспышка, от исходных размеров частицы магния.

В области температур выше кривой окисление частицы магния заканчивается вспышкой. При более низких температурах вспышка не наблюдается. Для срав-

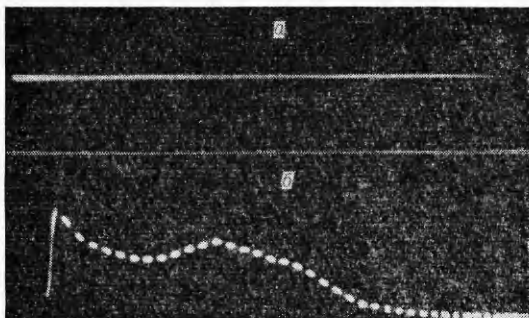


Рис. 4. Развертка во времени интенсивности свечения частиц магния в момент вспышки. а) трек; б) осциллограмма.

нения на рис. 6 нанесена температура воспламенения частиц магния, взвешенных в воздухе [5]. Видно, что экспериментально полученная зависимость хорошо согласуется с результатами [5].

На рис. 7 представлены зависимости времени задержки вспышки от температуры среды для частиц различных размеров. Зависимость времени задержки от температуры очень сильная. Так, для частиц диаметром 300 мкм при изменении температуры на 20° время задержки изменяется в 10 раз. Размер частиц также влияет на время задержки, но значительно слабее.

Основываясь на приведенных выше результатах исследований горения магния, можно построить непротиворечивый механизм горения одиночных частиц магния при низких давлениях. При достижении частицей магния, помещенной в горячую окислительную атмосферу, температуры плавления внутри расплавленного металла образуется полость, в которой происходит накопление водорода. Давление водорода в полости превышает наружное давление среды, и частица начинает раздуваться. Так как оболочка окиси на поверхности частицы твердая, «раздувание» приводит к растрескиванию оболочки и открывается свободный доступ окислителя к металлу. Металл окисляется гетерогенно, что способствует «залечиванию» трещин и увеличению массы окисной оболочки. В то же время выделение водорода и дальнейшее «раздувание» приводит к появлению новых трещин и так далее до тех пор, пока не окислится практически весь металл. Очередная трещина, появившаяся в этот момент, уже не может быть «залечена», происходит прорыв оболочки и вспышка газов, выходящих из полости частицы. В состав этих газов вместе с водородом входит также небольшое количество паров магния, которые при сгорании дают субмикронные частицы окиси магния. Основной продукт окисления — тонкостенная полая оболочка окиси, на которой можно легко обнаружить место прорыва.

Накопление водорода в полости пузырька может быть связано либо с наличием в металле примесей гидрида магния, либо с разложением гидроокиси на поверхности и диффузией водорода внутрь частицы. Отдать предпочтение тому или иному механизму накопления водорода в настоящее время затруднительно. Однако, каков бы ни был механизм накопления водорода, можно, по-видимому, утверждать, что это накопление и, как следствие, его «раздувание» частицы есть основная причина, препятствующая переходу гетерогенного окисления частицы магния к парофазному горению при низких давлениях. Переход от гетерогенного окисления к парофазному горению наступит в том случае, когда «раздувание» частицы станет невозможным. Именно поэтому в опытах при давлениях выше 20 ата [1, 2] наблюдалось парофазное горение, поскольку повышенное давление наружной атмосферы препятствовало процессу «раздувания» частиц. Возможность изменения механизма горения частицы магния отмечалась в работе [6].

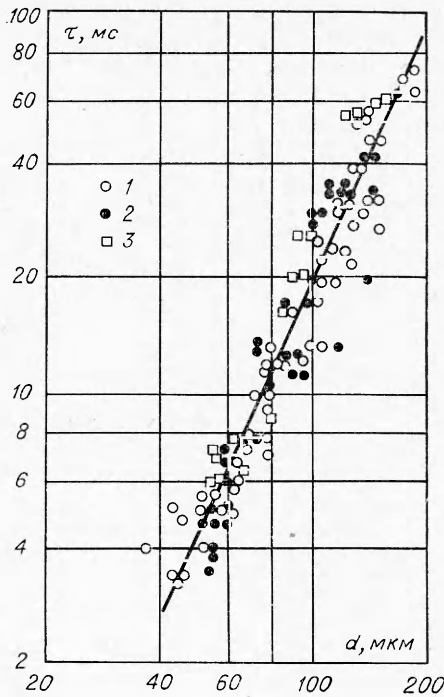


Рис. 5. Зависимость длительности вспышки от исходных размеров частиц магния. 1 — 650°С (осциллограммы); 2 — 850°С (осциллограммы); 3 — 650°С (треки).

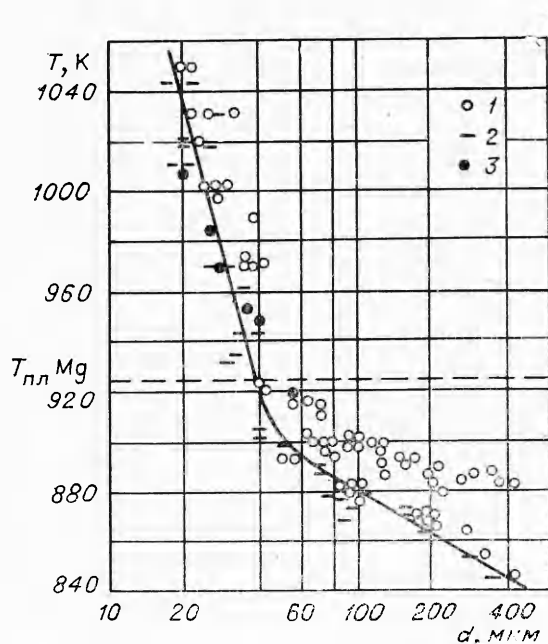


Рис. 6. Зависимость минимальной температуры среды, при которой происходит вспышка, от исходных размеров частиц магния. 1 — вспышка наблюдалась; 2 — вспышка не наблюдалась; 3 — данные [5] по температурам воспламенения частиц магния.

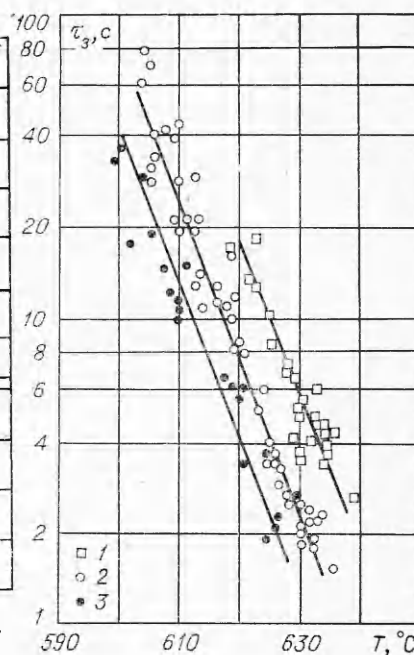


Рис. 7. Зависимости времени задержки вспышки от температуры среды для частиц диаметром 80 (1), 150 (2) и 300 мкм (3).

Обнаруженное явление «раздувания» частиц магния при нагревании его в окислительной атмосфере, по-видимому, типично для данного металла. Специальная проверка порошков магния разной дисперсности, полученных разными способами (см. таблицу), показала, что это явление наблюдается для всех проверенных образцов металла. Более того, результаты экспериментов по горению магния, известные из литературы, также указывают на существование этого явления. Так, наличие в продуктах горения частиц магния полых оболочек с размерами, превосходящими исходные размеры частиц металла, отмечалось в работах [6—8]. Хорошо согласуются также с результатами настоящих исследований литературные данные по временам горения и характеру их зависимости от исходных размеров частиц магния [6, 7, 9]. На возможность заметного увеличения размера частицы магния в процессе горения указыва-

Марка Mg	Способ получения	Размеры частиц, мкм
Партия 276 *	Распыление в инертной атмосфере	1 ÷ 300
МПФ-3	Фрезерование	100 ÷ 150
УФАН	Возгонка в аргоне	Ультрадисперсный, менее 1 мкм
Электролитический	Электролиз	50 ÷ 100
Отливка БМЗ	Фрезерование	100 ÷ 500
Проволока (спец. очистка — 99,96%)	Отрезка	300 ÷ 1000

\* С частицами данного порошка проведены основные эксперименты. Состав: Mg — 97,5%, Fe — 0,021%, Al — 0,2%.

ли авторы работы [9], объясняя отличие вычисленных значений времен горения от экспериментально измеренных.

Выделение водорода при горении магния позволяет объяснить некоторые результаты исследования горения магниевых лент [10]. Авторы этой работы затруднялись объяснить появление в продуктах горения магниевой ленты полых тонкостенных оболочек окиси «с гладкой внутренней поверхностью и шероховатой внешней поверхностью». При этом отмечалось, что самые большие оболочки с тончайшими стенками образовывались при самых низких давлениях. По нашему мнению, образование полых оболочек может происходить в результате раздувания водородом капелек магния, образующихся при разрушении магниевой ленты.

Содержанием водорода в магниевых лентах также можно объяснить и наиболее сильную систему полос в ультрафиолетовой области спектра, которая, как полагают, связана с присутствием в пламени MgOH. Авторы [10] не могли дать объяснение этому эффекту ввиду явного отсутствия водорода в окислительной атмосфере.

*Отделение ИХФ АН СССР,  
Черноголовка*

*Поступила в редакцию  
10/VII 1975*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесики др. ФГВ, 1974, 10, 4, 548.
2. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесики др. ФГВ, 1974, 10, 5, 669.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Под ред. В. П. Глушко. М., Изд-во АН СССР, 1962.
4. Легкие сплавы. Вып. 1. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 366.
5. Н. М. Cassel, J. Liebman. Combustion and Flame, 1959, 3, 4.
6. В. П. Грачухо, Е. С. Озеров, А. А. Юринов. ФГВ, 1971, 7, 2.
7. Н. М. Cassel, J. Liebman. Combustion and Flame, 1962, 6, 153.
8. Е. С. Озеров, И. И. Скворцов. ФГВ, 1971, 7, 2.
9. С. К. Law, F. A. Williams. Combustion and Flame, 1974, 22, 383.
10. Т. Бржустовский, И. Глассен. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967.

### ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ПОЛЕ ЛАМИНАРНОГО ПЛАМЕНИ С БОЛЬШОЙ СТЕПЕНЬЮ ИОНИЗАЦИИ

*Н. И. Кидин, Г. М. Махвиладзе*

Химические реакции горения в газовых горючих смесях, сосредоточенные в узкой зоне вблизи максимальной температуры пламени и протекающие с участием активных молекул и радикалов, являются источником заряженных частиц. Результаты экспериментов на различных пламенах [1—4] показывают, что в зависимости от рода и состава горючей смеси плотность заряженных частиц в зоне высокой температуры принимает значение от равновесных величин ( $10^7 \div 10^8 \text{ см}^{-3}$ ) до сверхравновесных ( $10^{12} \div 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ), обусловленных химиоинициацией.

Механизм образования собственного электрического поля пламени, возникающего в результате разделения зарядов из-за различия в коэффициентах диффузии и подвижности заряженных частиц, рассматривался в работе [5], где изучались пламена с большим отношением дебаевского радиуса образующейся в пламени плазмы к ширине зоны прогрева, которое реализуется для пламен с малой концентрацией ионов и электронов (например, при термической ионизации) или в системах с большим давлением. При этом кулоновское взаимодействие слабо вли-