

где $f(0)$ также зависит от концентрации кислорода в атмосфере. Результаты расчетов (рис. 5) показывают, что с ростом Y_{1e} безразмерный параметр $f(0)$ возрастает практически линейно, что говорит о существенном увеличении скорости выгорания поверхности при возрастании содержания кислорода в атмосфере.

Таким образом, полученное автомодельное решение позволяет определить скорость выгорания поверхности топлива, профили температуры в газе и в топливе, распределения концентраций в газе и исследовать зависимость основных характеристик процесса от значений внешних определяющих параметров.

Работа частично поддержана программой «Университеты России» по направлению «Фундаментальные проблемы математики и механики», проект № 3.1.16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блинов В.И., Худяков Г.Н. Диффузионное горение жидкостей. — М., 1961.
2. Мильков С.Н., Сухов Г.С., Ярин Л.П. Теория горения жидкостей со свободной поверхностью. IV. Нестационарные задачи // ФГВ. — 1985. — 21, № 4. — С. 39—45.
3. Мильков С.Н., Сухов Г.С., Ярин Л.П. Теория горения жидкостей со свободной поверхностью. III. Специальные задачи // Там же. — 1985. — 21, № 3. — С. 3—8.
4. Смирнов Н.Н. Тепломассоперенос при нестационарном горении поверхности конденсированного топлива в диффузионном режиме // Докл. V Национального конгресса по теоретической и прикладной механики, Варна, 23—29 сент. 1985 г. — София: Изд-во БАН, 1985. — Кн. 2. — С. 793—800.
5. Смирнов Н.Н. Нестационарное гетерогенное горение топлива // ФГВ. — 1991. — 27, № 2. — С. 34—40.
6. Зверев И.Н., Смирнов Н.Н. Газодинамика горения. — М.: Изд-во МГУ, 1987.

119899, г. Москва,
МГУ

Поступила в редакцию 10/III 1993,
после доработки — 11/II 1994

УДК 662.612.22

Л.Я. Кашпоров, Л.А. Клячко, Н.А. Силин, Е.С. Шахиджанов

ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С НИТРАТОМ НАТРИЯ. I. СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ МАГНИЯ С НИТРАТОМ НАТРИЯ

Предложена физически обоснованная модель горения смесей магния с нитратом натрия и получено уравнение, определяющее скорость горения таких смесей. Проанализировано влияние различных факторов на скорость их горения. Дано сопоставление расчетных и экспериментальных зависимостей скорости горения от соотношения компонентов, размера частиц магния, начальной температуры смеси и внешнего давления.

Смеси магния, органического горючего и нитрата натрия (или калия) широко используются в пиротехнических средствах (трассирующих, осветительных, зажигательных, дымовых и сигнальных) и в качестве твердого топлива в ракетно-прямоточных двигателях [1, 2]. Исследованию процессов воспламенения и горения таких смесей посвящены работы [3—13], однако до сих пор не разработана теория, позволяющая определить скорость и пределы их горения.

Представляется целесообразным сначала рассмотреть характеристики горения более простой смесевой системы — двухкомпонентной смеси $Mg + NaNO_3$ — и лишь затем переходить к изучению более сложной трехкомпонентной системы.

Рассматриваемая система представляет собой уплотненную механическую смесь тонкодисперсного трудногазифицирующегося горючего (магния) с

© Л.Я. Кашпоров, Л.А. Клячко, Н.А. Силин, Е.С. Шахиджанов, 1994.

относительно легкогазифицирующимся несомогорящим окислителем (нитратом натрия). Входящие в состав смеси компоненты обладают сильно отличающимися значениями температуры фазовых превращений. Если при атмосферном давлении нитрат натрия плавится при $T_{пл} = 581$ К и активно разлагается при $T_p = 770 \div 970$ К (с переходом нитрата в нитрит и выделением кислорода), то для магнезия $T_{пл} = 932$ К и $T_{кип} = 1380$ К. Таким образом, разложение нитрата натрия происходит тогда, когда магнезий находится еще в конденсированном состоянии¹.

Ранее в литературе исследовался процесс горения модельного смесового пороха, состоящего из тонкодисперсных древесного угля и нитрата калия, во многом аналогичного изучаемой в настоящей статье смесовой системе. В работе [14] предложена схема и развита теория горения такого пороха, находящаяся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

С учетом проведенного в [14] анализа и введенных в этой работе допущений примем следующую схему описания процесса горения смеси магнезия с нитратом натрия. На поверхности шашки рассматриваемой смеси нитрат натрия разлагается на нитрит и кислород. Образующийся поток газообразного кислорода увлекает частицы магнезия и капли нитрита натрия. Частицы магнезия воспламеняются непосредственно у поверхности смеси, причем реакция горения переходит в диффузную область. Выделение тепла в результате горения частиц магнезия приводит к повышению температуры газа и возникновению кондуктивного теплового потока, направленного к поверхности смеси. Параллельно с горением частиц (капель) магнезия идет процесс дальнейшего нагрева и разложения капель нитрита натрия, диспергированных с поверхности. Излучение конденсированных продуктов горения магнезия создает радиационный поток тепла, падающий на поверхность. Кроме того необходимо учесть тепловыделение на самой поверхности смеси, возникающее в результате горения задерживающихся на ней частиц магнезия. Механизм образования таких частиц при горении металлсодержащих смесевых систем рассмотрен в [17].

Кондуктивный и радиационный тепловые потоки и тепловыделение на поверхности смеси компенсируют затраты тепла на ее нагрев до температуры разложения нитрата натрия, плавление и разложение последнего и плавление магнезия.

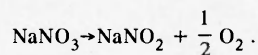
Таким образом, будем исходить из предположения о том, что тепловыделение происходит при горении частиц (капель) магнезия в потоке газообразных продуктов разложения окислителя, тогда как тепловыделение в конденсированной фазе не играет существенной роли.

В подтверждение этой точки зрения можно привести следующие аргументы.

1. Специальные опыты показали, что окисление частиц магнезия в расплавленном нитрате натрия (вплоть до температуры 820 — 870 К) протекает в кинетической области. Проведенный на основе этих данных расчет величины тепловыделения в конденсированной фазе смеси магнезия с нитратом натрия показывает, что до температуры, соответствующей воспламенению частиц магнезия, этим тепловыделением вполне можно пренебречь.

2. Обработка результатов измерения с помощью микротермопар распределения температуры по длине горячей с торца шашки смеси, состоящей из 65 % магнезия и 35 % нитрата натрия, показывает, что логарифм повышения температуры (от начальной T_0 до текущей T) зависит от координаты

¹По имеющимся в литературе данным разложение нитрата натрия протекает через ряд последовательных стадий [15, 16]. На первой стадии ($T = 770 \div 970$ К) нитрат натрия превращается в нитрит по уравнению



По мере повышения температуры ($T = 970 \div 1070$ К) в газовую фазу выделяется азот и окислы азота. Наконец, при $T > 1270$ К происходит полная термическая диссоциация нитрата натрия с образованием конечных продуктов разложения — кислорода, азота и окиси натрия.

линейно с изломом при значении $T - T_0 = 295$ К, т.е. при $T = 585$ К ($T_0 = 290$ К).

Линейная зависимость $\lg(T - T_0)$ от координаты соответствует, как известно, чистому прогреву без тепловыделения. Излом прямой объясняется плавлением нитрата натрия ($T_{пл} = 581$ К). Дополнительные аргументы в пользу высказанного предположения будут приведены ниже.

При разработке математической модели процесса горения рассматриваемой смесевой системы воспользуемся приближенным методом теплового потока, предложенным в [18], направив основные усилия на адекватное описание физических характеристик изучаемого процесса.

Плодотворно использование предложенного в [19] представления о примакающей к поверхности твердого топлива зоне влияния, процессы в которой и определяют скорость горения топлива. В свете этих представлений условия в непосредственной близости от поверхности смеси следует учитывать как можно более полно, тогда как вдали от поверхности допустимо принимать достаточно грубые упрощающие предположения.

Свяжем систему координат с плоской осредненной поверхностью смеси и направим ось абсцис перпендикулярно этой плоскости. Предполагаем, что процесс горения можно рассматривать как квазистационарный и одномерный. Уравнение, определяющее линейную скорость горения смеси u , имеет вид

$$u\rho_T[\eta l_{ок} + (1 - \eta)l_m^{пл} + c_T(T_{ф} - T_0)] = Q_k + Q_R + Q_{ф}, \quad (1)$$

где ρ_T — плотность смеси; η — массовая доля нитрата натрия; $l_{ок}$ — теплота плавления нитрата натрия и его разложения до нитрита; $l_m^{пл}$ — теплота плавления магния; c_T — теплоемкость смеси; $T_{ф}$ — температура разложения нитрата натрия до нитрита; T_0 — начальная температура смеси; Q_k , Q_R — кондуктивный и радиационный тепловые потоки; $Q_{ф}$ — тепловыделение на поверхности фазового перехода.

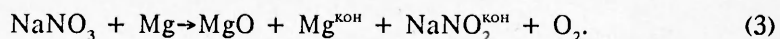
Найдем теперь последовательно выражение для членов, входящих в правую часть уравнения (1). Имеем

$$Q_k = \lambda \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0}, \quad (2)$$

где λ — коэффициент теплопроводности газообразных продуктов разложения нитрата натрия; T — их текущая температура; x — абсцисса. Заменим приближенно, следуя методу теплового потока, истинное значение градиента температуры у поверхности смеси его средним значением, т.е. положим

$$Q_k = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}. \quad (2a)$$

Здесь $\Delta T = T_r - T_{ф}$, а Δx — расстояние от поверхности смеси до плоскости, на которой достигается температура T_r . Значение T_r и относительного диаметра частиц магния \bar{d}_r , соответствующего достижению этой температуры или полному израсходованию кислорода $\bar{d}_{нп}$ (образовавшегося при разложении нитрата натрия до нитрита), найдем из термодинамического расчета в предположении о ходе реакции горения по уравнению



Температура капель магния и нитрита натрия принимается равной температуре поверхности горения. Результаты термодинамического расчета (при $p = 100$ кПа, $T_0 = 293$ К) представлены на рис. 1. В интервале $0,336 \leq \eta \leq 0,855$ температура продуктов сгорания равна температуре кипения окиси магния (3400 К); для «площадки» $T_r = 3070$ К ($0,26 \leq \eta \leq 0,316$ и $0,863 \leq \eta \leq 0,882$), что соответствует температуре

Рис. 1. Зависимость температуры горения T_r и относительного диаметра частиц магния \bar{d}_r и \bar{d}_{np} от содержания нитрата натрия в смеси.

плавления окиси магния. Снижение температуры продуктов сгорания при $\eta < 0,336$ связано с недостатком кислорода, образующегося в результате разложения нитрата натрия до нитрита (если $\eta < 0,336$, то $\bar{d}_r = \bar{d}_{np}$). При $\eta > 0,855$ снижение температуры связано, наоборот, с избытком кислорода.

Чтобы определить величину Δx , проинтегрируем уравнение движения частицы (капли) магния

$$\frac{dw}{dt} = \frac{3}{4} \frac{\rho}{\rho_m d_m} c_x (v - w)^2, \quad (4)$$

где w , v — скорость частиц и газа; ρ , ρ_m — плотность газа и магния; d_m — диаметр частиц; c_x — коэффициент сопротивления; t — время.

Как показано в [20], коэффициенты сопротивления горящих и негорящих капель магния практически совпадают. Поэтому для коэффициента сопротивления можно принять выражение

$$c_x = \frac{28}{Re^{0,8}}, \quad (5)$$

хорошо аппроксимирующее экспериментальную зависимость $c_x = f(Re)$ для шара в интересующем нас диапазоне изменения критерия Рейнольдса ($0 < Re \leq 30$).

Так как вблизи от поверхности фазового перехода скорость газа намного превосходит скорость частиц, то в (4) можно положить $v - w \approx v$. Пренебрежем также изменением диаметра частиц (капель) магния. Дело в том, что эти допущения в значительной степени компенсируют друг друга. Действительно, из (4) и (5) следует, что ускорение частицы магния пропорционально $(v - w)^{1,2}$ и обратно пропорционально $d_m^{1,8}$. Принимая $v - w \approx v$, величина ускорения завышается, тогда как допущение о постоянстве диаметра частицы приводит к занижению ускорения, т.е. происходит взаимная компенсация этих допущений. Кроме того будем приближенно полагать скорость, плотность и вязкость газа равными их значениям при температуре фазового перехода.

Тогда, интегрируя уравнение (4) с учетом начальных условий (при $x = 0$ $v = v_\phi$, $w = u$, $d_m = d_{m0}$, $T = T_\phi$), найдем выражение для смещения частиц

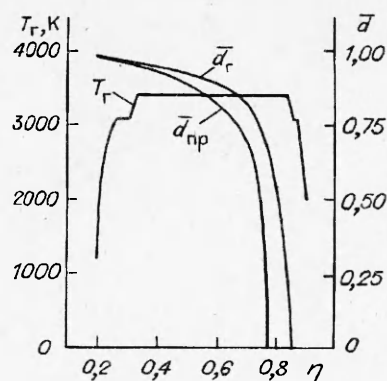
$$\Delta x = u \tau + \frac{10,5 \mu_\phi^{0,8} \rho_\phi^{0,2} v_\phi^{1,2} t^2}{\rho_m d_{m0}^{1,8}}, \quad (6)$$

где v_ϕ , ρ_ϕ , μ_ϕ — скорость, плотность и динамическая вязкость газа при температуре T_ϕ .

Как показано в [21], время горения частиц магния, обдуваемых газообразным окислителем, определяется соотношением

$$\tau_r = \frac{2\rho_m}{M_m} \int_0^{r_0} \frac{r_m dr_m}{\omega Nu}. \quad (7)$$

Здесь Nu — критерий Нуссельта; M_m — молекулярная масса магния, а величина ω (имеющая размерность моль/(м · с)) определяется формулой



(4а) работы [21]. Для мелких частиц можно считать, что ω не зависит от их размера. Если при $0 < Re \leq 30$ принять

$$Nu = 2,15Re^{0,2}, \quad (8)$$

что достаточно хорошо аппроксимирует экспериментальную зависимость $Nu = f(Re)$ для шара в указанном диапазоне изменения Re , то из (7) найдем выражение для промежутка времени τ_r , необходимо, чтобы диаметр частицы магния изменился от начального значения d_{m_0} до \bar{d}_r , соответствующего достижению температуры T_r ,

$$\tau_r = \frac{\rho_m}{7,74M_m\omega} \left(\frac{\mu_\phi}{\rho_\phi\nu_\phi} \right)^{0,2} d_{m_0}^{1,8} (1 - \bar{d}_r^{1,8}). \quad (9)$$

Скорость потока кислорода у поверхности смеси легко выразить через скорость ее горения

$$v_\phi = \frac{\rho_r \xi \eta u}{\rho_\phi}, \quad (10)$$

где η — массовая доля нитрата натрия в смеси; $\xi = 0,188$ — массовая доля кислорода, образующегося при превращении нитрата натрия в нитрит ($2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$). В уравнении (10) пренебрегается объемом, занимаемым конденсированными частицами магния и нитрата, так как специальный анализ показал допустимость такого пренебрежения.

Подставляя τ_r из (9) в (6), с учетом (10) найдем расстояние Δx от поверхности фазового перехода до поверхности, на которой достигается температура T_r , и далее выражение для кондуктивного теплового потока к поверхности смеси

$$Q_k = \frac{B_k}{u^{0,8} \bar{d}_{m_0}^{1,8}}, \quad (11)$$

$$B_k = \frac{\lambda(T_r - T_\phi)}{\frac{\rho_m}{7,74M_m\omega} \left(\frac{\mu_\phi}{\rho_\phi\xi\eta} \right)^{0,2} (1 - \bar{d}_r^{1,8}) \left[1 + \frac{1,36\rho_r\mu_\phi\xi\eta(1 - \bar{d}_r^{1,8})}{\rho_\phi M_m \omega} \right]}. \quad (11a)$$

Радиационный тепловой поток, падающий на поверхность смеси, определяется выражением

$$Q_R = \epsilon_n \sigma (T_R^4 - T_\phi^4). \quad (12)$$

Температура радирующей частицы окиси магния T_R принимается равной температуре плавления этой окиси ($T_R = 3070$ К). Приведенная степень черноты системы пламя — поверхность смеси выбрана равной $\epsilon_n = 0,5$, исходя из результатов специальных измерений (σ — постоянная Стефана — Больцмана).

Наконец, найдем величину тепловыделения на поверхности смеси при горении задерживающихся на ней частиц магния. С этой целью воспользуемся результатами проведенного нами исследования, в котором путем изучения микрокинограмм поверхности горячей смеси магния с нитратом натрия установлено, что размеры частиц, горящих на поверхности, имеют тот же порядок, что и размеры исходных частиц, причем эти частицы удерживаются в приповерхностном реакционном слое конденсированной фазы вплоть до полного их выгорания. Доля этих частиц составляет ~ 2,9 % общего их числа, содержащегося в слое смеси толщиной, равной диаметру частицы. Остальные ~ 97 % частиц магния при диспергировании приповерхностного слоя увлекаются потоком кислорода и горят в газообразном окислителе.

Опираясь на эти данные, нетрудно определить среднюю величину тепловыделения на поверхности фазового перехода. Число частиц магния, сгорающих в единицу времени на единице площади поверхности смеси, составляет

$$n = \frac{6\zeta(1-\eta)\rho_T}{\pi d_{M_0}^2 \rho_M \tau_T}, \quad (13)$$

где $\zeta = 0,029$ — доля задерживающихся на поверхности частиц. Тогда количество тепла Q_Φ , выделяющегося в единицу времени на единице площади поверхности горячей смеси, найдем с учетом (9)

$$Q_\Phi = C_\Phi \frac{u^{0,2}}{d_{M_0}^{0,2}}, \quad (14)$$

$$C_\Phi = \frac{7,74\zeta(1-\eta)\rho_T^{1,2} M_M \omega (\xi\eta)^{0,2} H_u}{\rho_M \mu_\Phi^{0,2}}. \quad (14a)$$

Здесь H_u — теплотворная способность магния.

После того, как найдены выражения для Q_k , Q_R и Q_Φ , уравнение (1), определяющее скорость горения смеси, примет вид

$$A_T y^{1,8} = B_k + Q_R d_{M_0} y^{0,8} + C_\Phi y, \quad (15)$$

где введены дополнительные обозначения:

$$y = u d_{M_0}; \quad (15a)$$

$$A_T = \rho_T [\eta l_{ок} + (1-\eta) l_M^{пл} + c_T (T_\Phi - T_0)]. \quad (15b)$$

Уравнение (15) решалось численным методом. Для расчета количественных зависимостей u от параметров смеси, температуры и давления необходимо выбрать значения физических величин, входящих в уравнение (15).

Температура поверхности горения, соответствующая разложению нитрата натрия на нитрит и кислород, $T_\Phi \approx 1000$ К. Плотность магния при $T_0 = 293$ К $\rho_M = 1740$ кг/м³. Плотность смеси магния с нитратом натрия, зависящая от состава смеси и удельного давления прессования (коэффициента уплотнения), определяется в соответствии с рекомендациями [22]. Вязкость кислорода находится при T_Φ , а коэффициент теплопроводности —

при $\bar{T} = \frac{T_\Phi + T_T}{2}$. Теплотворная способность магния при $T = T_\Phi$ равна

23 500 кДж/кг. Сумма теплот плавления и разложения нитрата до нитрита $l_{ок} = 1535$ кДж/кг, $l_M^{пл} = 194,5$ кДж/кг (при $T = T_M^{пл}$), $C_M = 1,17$ кДж/(кг·К), а нитрата натрия — 1,09 кДж/(кг·К). Поэтому удельная теплоемкость смеси выбрана $C_T = 1,13$ кДж/(кг·К). Наконец, значение $\omega = 27,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(м·с) рассчитано для горения частиц магния в кислороде (при T_Φ) с использованием методики, предложенной в [21].

Сопоставим теперь расчетные и экспериментальные зависимости скорости горения смеси магния с нитратом натрия от различных факторов как по результатам собственных опытов, так и по литературным данным [5, 9, 11].

Сравним сначала абсолютные значения скорости горения смеси выбранного состава. При давлении $p = 100$ кПа и начальной температуре уплотненного образца $T_0 = 293$ К экспериментальное значение скорости горения смеси, состоящей из 65 % магния и 35 % нитрата натрия, изготовленной из магниевых порошка фракции $75 \div 105$ мкм ($d_{M_0} = 90$ мкм), равно 22 — 24 мм/с. Расчетное значение скорости горения по уравнению (15) составляет 26 мм/с, т.е. вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением.

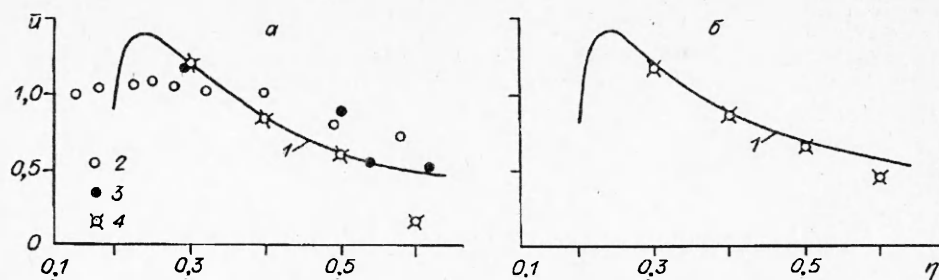


Рис. 2. Зависимость относительной скорости горения ($\bar{u} = u/u_{\eta=0.35}$) от содержания нитрата натрия в смеси ($d_{M_0} = 90 \div 128$ мкм, $T_0 = 293$ К) при $p = 0,1$ (а) и $3,2$ МПа (б).

1 — расчет; 2 — эксперимент авторов; 3 — эксперимент [5]; 4 — эксперимент [11].

Заметим, что для всего многообразия исследованных режимов и характеристик использованных в опытах смесей отличие абсолютных значений расчетной скорости горения от экспериментальной (за исключением двух-трех выпадающих точек) не превышает $\pm 20\%$.

В настоящих опытах и работы [5] исследовались порошки магния с частицами несферической формы (так называемой «фрезерный» магний). В [9] использовались сферические частицы магния. В [11] отсутствуют указания о форме и размерах частиц магния, с которыми проводились эксперименты. Поэтому результаты этой работы удастся обработать только для относительных значений скорости горения, которые очень слабо зависят от размера частиц магния (их размер определялся из сопоставления расчетного значения скорости горения с экспериментальным в одной точке).

Результаты сопоставления теоретических и экспериментальных зависимостей относительной скорости горения смесей от их состава, дисперсности порошка магния, начальной температуры и внешнего давления инертной среды (азота) приведены ниже.

При уменьшении содержания нитрата натрия в смеси скорость горения возрастает вплоть до $\eta \approx 0,25$, а затем резко падает (рис. 2). Эксперимент дает более плавное протекание зависимости $\bar{u} = f(\eta)$, причем теоретическое и экспериментальное значения \bar{u} , соответствующие максимуму скорости горения, практически, совпадают. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что максимум скорости горения отвечает коэффициенту избытка окислителя $\alpha = 0,43$ (при полном разложении нитрата натрия стехиометрическое значение $\eta = 0,585$), т.е. смеси, сильно переобогащенной магнием. Различие между экспериментальной и теоретической зависимостями объясняется, по-видимому, микронеоднородностями поверхности смеси, которые не учитываются в расчете, а также влиянием состава смеси на диспергирование.

С уменьшением размера частиц магния снижается время их горения и, как следствие, возрастает скорость горения смеси (рис. 3). Экспериментальные значения скорости горения зависят от размера исходных частиц не-

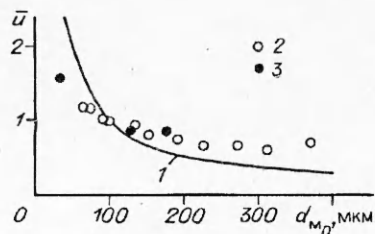


Рис. 3. Зависимость $\bar{u} = u/u_{d_{M_0}=100\text{мкм}}$ от диаметра частиц магния ($\eta = 0,49 \div 0,538$, $p = 0,1$ МПа, $T_0 = 293$ К, обозначения аналогичны рис. 2).

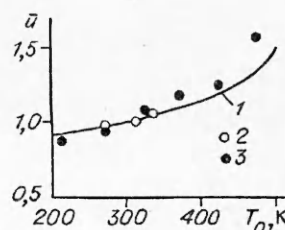


Рис. 4. Зависимость $\bar{u} = u/u_{T_0=300\text{К}}$ от T_0 ($\eta = 0,538 \div 0,582$, $d_{M_0} = 90 \div 128$ мкм, $p = 0,1$ МПа, обозначения аналогичны рис. 2).

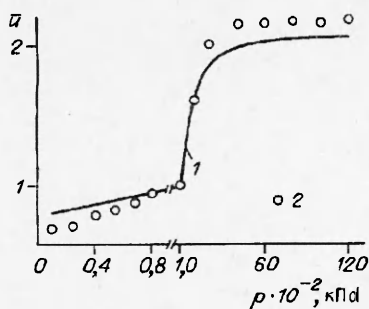


Рис. 5. Зависимость $\bar{u} = u/u_{\text{экс}} = 0,1 \text{ МПа}$ от внешнего давления азота ($\eta = 0,585$, $d_{\text{мг}} = 105 \text{ мкм}$, $T_0 = 293 \text{ К}$).

1 — расчет; 2 — эксперимент авторов.

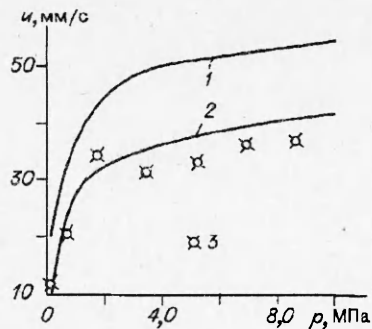


Рис. 6. Зависимость скорости горения от внешнего давления азота ($\eta = 0,585$, $d_{\text{мг}} = 50 \text{ мкм}$, $T_0 = 294 \text{ К}$).

1 — расчет при $\zeta = 0,029$; 2 — расчет при $\zeta = 0$; 3 — эксперимент [9].

сколько слабее, чем это следует из теории. Причина расхождения состоит, следует полагать, в том, что, как показало изучение микрокинограмм поверхности горящей шашки, размер частиц магния, образующихся при диспергировании шашки смеси, изменяется слабее, чем размер запрессованных в ней частиц магния.

Начальная температура смеси оказывает влияние на количество тепла, затрачиваемого для ее нагрева до температуры поверхностного горения, и на степень выгорания частиц магния, необходимую для достижения температуры горения. С увеличением начальной температуры скорость горения смеси возрастает (рис. 4). Заметим, что при значительном увеличении T_0 все большую роль должны играть процессы в конденсированной фазе, и можно ожидать перехода от режима распространения зоны горения к режиму самовоспламенения смеси.

С ростом p снижается скорость оттока кислорода от поверхности фазового перехода, что приводит к уменьшению ширины зоны горения и, следовательно, к увеличению u . Приведенные на рис. 5 данные показывают, что расчетная зависимость скорости горения от давления среды (для давления как выше, так и ниже атмосферного) достаточно удовлетворительно согласуется с результатами опытов.

Особенно большое влияние частиц, горящие на поверхности фазового перехода, и излучение пламени оказывают на скорость горения шашки при $p \rightarrow 0$, когда именно эти эффекты и определяют саму возможность горения смеси (при $p \rightarrow 0$ кондуктивный поток тепла из газовой фазы становится пренебрежимо малым).

В работе [9] приведены экспериментальные значения массовой скорости горения ($\rho_{\text{т}} u$) стехиометрической смеси сферических частиц магния ($d_{\text{мг}} = 50 \text{ мкм}$) с нитратом натрия при атмосферном и повышенных давлениях среды (азота и кислорода). Так как в [9] не указана плотность смеси, то при обработке результатов опытов принималось среднее значение плотности $\rho_{\text{т}} = 1650 \text{ кг/м}^3$.

Расчет по уравнению (15) при $\zeta = 0,029$ дает величины u , намного превышающие экспериментальные во всем диапазоне изменения давления (рис. 6, 1). Дело состоит, по-видимому, в том, что для сферических частиц, использовавшихся в [9], уменьшается доля частиц, задерживающихся на поверхности. Если принять, что частицы магния вообще не задерживаются на поверхности ($\zeta = 0$), то получаем расчетную зависимость, гораздо лучше согласующуюся с экспериментальной (рис. 6, 2).

Если горение происходит в среде кислорода $u_{\text{экс}} = 35,4 \text{ мм/с}$, а в среде азота $u_{\text{экс}} = 31,4 \pm 3,5 \text{ мм/с}$ ($p = 3,45 \text{ МПа}$). Авторы [9] истолковывают слабое воздействие на скорость горения замены азота на кислород и слабую зависимость $u(p)$ при $p > 2 \text{ МПа}$, как свидетельство отсутствия влияния

Зависимость скорости горения смеси Mg + NaNO₃ от дисперсности NaNO₃

$d_{\text{ок}}$, мкм	u (мм/с) при T_0 , К		
	213	293	473
30	7,7	8,6	14,4
120	8,15	9,2	14,6
490	9,75	10,7	15,6

Примечание. $\eta = 0,538$, $\rho_T = 1590 \text{ кг/м}^3$,
 $p = 0,1 \text{ МПа}$, $d_{\text{Mg}} = 128 \text{ мкм}$.

газофазных реакций на горение рассматриваемых смесей. В свете теоретических соображений, изложенных выше, такое заключение представляется совершенно не обоснованным².

В таблице приведены полученные в [5] экспериментальные данные о влиянии дисперсности нитрата натрия на скорость горения смеси околостехиометрического состава при различных значениях ее начальной температуры. Видно, что с увеличением разме-

ра частиц нитрата натрия скорость горения смесевых составов возрастает. Одновременно в смесях с высоким содержанием магния скорость их горения не зависит от дисперсности окислителя [5].

В литературе (см., например, [19]) приведены экспериментальные данные, свидетельствующие как о ниспадающей, так и о возрастающей или экстремальной (с максимумом) зависимостях скорости горения гетерогенных конденсированных систем от дисперсности окислителя. В некоторых случаях такая зависимость практически не наблюдается. Однако эти зависимости не получили убедительного истолкования.

Эти парадоксальные результаты удается качественно объяснить на основе развитых в настоящей статье представлений о механизме горения нитратно-магниевых смесей. Действительно, если для смеси с тонкодисперсным нитратом натрия ($d_{\text{ок}} = 30 + 120 \text{ мкм}$) можно предполагать, что на поверхности частицы нитрата успевают полностью разложиться на нитрат и кислород, то для смеси с крупными частицами нитрата естественным становится предположение о неполном разложении частиц окислителя и, следовательно, «действующий» состав в зоне влияния соответствует меньшим значениям η , чем по формальному содержанию нитрата натрия в смеси. Но, как показано выше (см. рис. 2), для околостехиометрических смесей смещение в сторону меньших значений η приводит к возрастанию скорости горения. При этом влияние дисперсности окислителя должно ослабляться при повышении T_0 , так как чем выше T_0 , тем полнее будут разлагаться крупные частицы нитрата натрия. Этот эффект и наблюдается в эксперименте (отношение скорости горения смеси при $d_{\text{ок}} = 490 \text{ мкм}$ к скорости горения при $d_{\text{ок}} = 30 \text{ мкм}$ составляет 1,27, 1,25 и 1,08 при $T_0 = 213, 293$ и 473 К). В то же время для смесей, переобогащенных магнием, состав слабо влияет на u , что и объясняет наблюдаемую в опытах независимость $u(d_{\text{ок}})$.

Для количественного описания зависимости скорости горения смеси от дисперсности окислителя требуется рассмотреть динамику прогрева, плавления и разложения частиц нитрата натрия еще в пределах конденсированной фазы, что выходит за рамки настоящей статьи. Проведенное выше сопоставление результатов расчета с экспериментом показывает, что как по характеру зависимости от ряда факторов (состав смеси, размер частиц магния, температура смеси, давление внешней среды), так и по абсолютной величине теоретический расчет скорости горения смеси магния с нитратом натрия находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.

Следует подчеркнуть, что в теоретическом расчете при сопоставлении с собственными экспериментальными данными и данными работ [5, 9] используется только одна экспериментальная константа (доля частиц, задерживающихся на поверхности смеси), значение которой получено на основе независимых результатов.

²Подробнее к обсуждению этого вопроса авторы вернутся в статье, посвященной пределам горения.

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.