

ГОРЕНИЕ ОДИНОЧНЫХ ЧАСТИЦ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПЛАМЕНИ СМЕСИ ОКИСЛИТЕЛЬ — ГОРЮЧЕЕ

*А. Л. Брейтер, Л. Я. Кашпоров, В. М. Мальцев,
П. Ф. Похил, Е. И. Попов, В. И. Пепекин,
А. Г. Стасенко
(Москва)*

Эффективность использования металлизированных конденсированных смесевых систем в большой мере зависит от полноты сгорания металлической компоненты. Полнота сгорания частиц металла определяется временем сгорания, слагающимся из времени, нужного, чтобы произошло воспламенение частицы, и времени ее собственно горения. Скорость воспламенения частицы оценивается по времени задержки воспламенения при данных условиях горения смеси; скорость сгорания частицы зависит прежде всего от механизма процесса горения: протекает ли горение на поверхности или в паровой фазе и сопровождается ли оно дроблением частицы.

Постановка задачи

Повышения полноты сгорания металла (алюминия) в продуктах сгорания конденсированных смесевых систем можно достичь путем изменения химического состава металла. Наиболее рациональным способом введения легирующего металла является сплавление, обеспечивающее равномерное распределение металлов; самым выгодным легирующим компонентом является магний, обладающий высокой реакционной способностью, проницаемой окисной пленкой и высокой летучестью.

Целью настоящей работы являлось изучение горения алюминий-магниевого сплава в продуктах сгорания конденсированных смесевых систем. Горение некоторых алюминиевых сплавов изучалось ранее [1—6]. Однако горение осуществлялось, как правило, в пламени газовых горелок и ограничивалось отдельными сплавами. Поэтому имеющиеся данные не позволяют выбрать сплавы, наиболее эффективные при горении в продуктах сгорания конденсированных смесевых систем.

Методика эксперимента

В работе изучено горение одиночных частиц алюминий-магниевого сплава в факеле пламени смесевой системы окислитель — горючее. В качестве модельной системы использована смесь перхлората аммония и уротропина стехиометрического состава (88% перхлората аммония и 12% уротропина). Смесь прессовалась в виде таблеток квадратного сечения шириной 7 и высотой 12 мм. По оси образца через равные интервалы закладывались одиночные сферические частицы сплава диаметром 125 мк. Бронированные образцы сжигались в атмосфере азота в бомбе при давлении 20 и 40 атм. Горение фиксировалось фоторегистром и кинокамерой «Конвас». Свечение пламени ослаблялось светофильтром, и следы ярко горящих металлических частиц хорошо просматривались на фоне продуктов горения.

Момент воспламенения металлических частиц определялся по началу светящегося следа. Зная момент воспламенения и определив скорость

полета частиц (на больших скоростях фоторегистра), оценивали время задержки воспламенения.

О механизме горения металла в известной мере можно судить по ширине и характеру треков: незначительное превышение ширины трека над размером частицы и четкость трека говорят о поверхностном горении; большая ширина трека и некоторая размытость его очертаний — о горении в паровой фазе. Расщепление трека свидетельствует о дроблении горячей частицы.

С целью определения условий, в которых проходит горение металлических частиц, были выполнены спектральные исследования состава продукта горения и определены температуры по высоте факела пламени. Исследование пламени производилось двумя спектральными методами — фотографическим и фотоэлектрическим. Фотографический метод полезен для получения общей картины спектра, при измерениях длин волн и при идентификации спектра. Фотоэлектрический метод применялся в основном для количественных измерений интенсивности спектра.

В работе использовались спектрограф ИСП-51 (рабочий диапазон 3600—1000 Å) и спектрограф ИСП-30 (рабочий диапазон 2000—6000 Å). Фотоэлектрическая запись спектра осуществлялась с помощью разработанного авторами сканирующего монохроматора [7].

В таблице приведены результаты идентификации спектра излучения факела пламени исследуемого состава при 20 атм. Кроме обнаруженных в факеле пламени радикалов OH, CH, CN, NH и др., в спектре наблюдается непрерывный континуум излучения от 4000 до 6000 Å, а также континуум на 3400—4000 Å.

Излучение континуума 4000—6000 Å, по-видимому, связано с реакцией между окисью азота и свободными атомами кислорода $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$. Высвечивание второго континуума 3500—4000 Å в продуктах горения можно отнести к реакции $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$, также позволяющей судить о наличии в пламени свободного кислорода.

Определение температуры по высоте факела пламени было произведено методом обращения спектральных линий [8]. Обнаружено, что на высоте 150 мк температура факела равна $\sim 2980^\circ\text{K}$ и в дальнейшем меняется слабо. Таким образом, в факеле на расстоянии, сравнимом с размером частицы металла, устанавливаются стационарные температурные условия.

Т а б л и ц а

Излучающий элемент	$\lambda, \text{Å}$	Излучающий элемент	$\lambda, \text{Å}$
CN	5730	CN	3861,9
O ₂	4020	NO	3788
O ₂	3912	O ₂	3741
CN	3909	NH	3370
CH	3889	CHO	3299
CN	3883	OH	3063

Экспериментальные результаты

Время задержки воспламенения. На рис. 1 приведены фотографии, показывающие типичные треки горящих частиц ($p=20 \text{ атм}$, $d_{\text{ме}} = 125 \text{ мк}$). Рис. 1, а, б получены киносъёмкой со скоростью 40 кадр/сек и показывают воспламенение отдельной металлической частицы вдали от поверхности (а) и на поверхности горящего образца (б).

Рис. 1, в, г получены на фоторегистре и показывают последовательное воспламенение нескольких частиц, помещенных в образец через определенные интервалы. (Менее яркие треки принадлежат частичкам солей

натрия, вводимым в модельную смесь для спектрального определения температуры). На этих фотографиях также можно видеть воспламенение металлических частиц на удалении от поверхности (в) и на самой поверхности (г). Рис. 1, а, в — горение сплава, содержащего 65% алюминия и 35% магния, а рис. 1, б, г — горение сплава, содержащего 40% алюминия и 60% магния.

На рис. 2 приведена зависимость времени задержки воспламенения от химического состава частиц (каждая точка получена как среднее об-

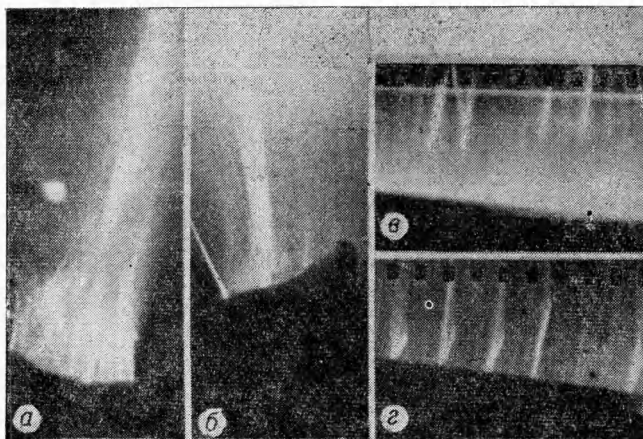


Рис. 1. Фотографии горящих частиц.

меров треков 10—12 частиц, помещаемых в образец). Воспламенение частиц с относительно малым содержанием магния происходит на значительном расстоянии от поверхности горения. С увеличением содержания магния время задержки воспламенения частиц быстро уменьшается, и частицы, содержащие 60—70% магния, воспламеняются непосредственно на поверхности. Воспламеняемость частиц с большим содержанием магния несколько ухудшается.

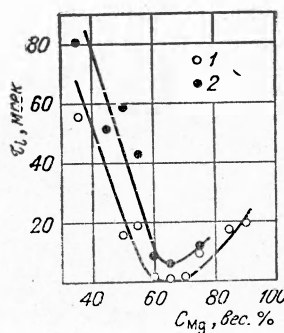


Рис. 2. Зависимость времени задержки воспламенения τ_i от состава частиц ($p=20$ атм, $d_{me}=125$ мк).

1 — фоторегистрация; 2 — кино съемка.

Сравнение результатов, полученных при помощи фоторегистра и кино съемкой, показывает хорошее совпадение. Средние значения периода индукции, определенные кино съемкой, выше, что объясняется прерывистостью кино съемки и попаданием некоторых моментов воспламенения в межкадровые промежутки.

Дробление металлических частиц. Ширина треков горящих частиц в 3—5 раз превышает размер частиц. Границы треков несколько размыты. Характер треков говорит о том, что для большинства сплавов преобладает горение в паровой фазе. С ростом содержания в частице магния ширина треков увеличивается (рис. 3), т. е. увеличивается доля парофазных реакций или скорость их протекания и, следовательно, уменьшается время сгорания частиц.

Горение алюминиево-магниевых сплавов в паровой фазе подтверждается рядом авторов

[2, 4]. В работе [1] делается вывод, что горение идет по поверхностному механизму, так как иначе автор не смог объяснить образование при горении двойного окисла $MgO \cdot Al_2O_3$, считая маловероятным как одновременное испарение двух простых окислов, так и последующую рекомбинацию при раздельном образовании окислов. Однако образование двойных окислов можно объяснить, учитывая, что даже при преобладании парофазного механизма горения в начальной стадии обязательно имеет место и поверхностное горение [9, 10].

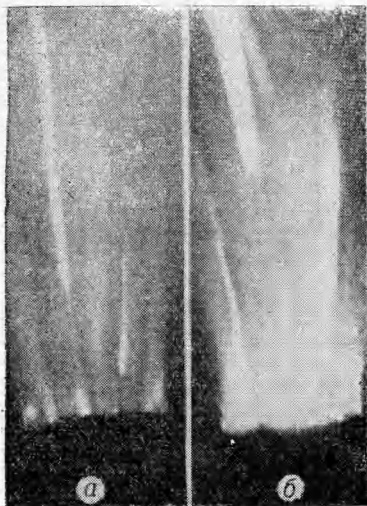


Рис. 3. Треки горящих частиц ($p = 20$ атм, $d_{me} = 125$ мк).
а) частица сплава 85% алюминия + 15% магния; б) частица сплава 45% алюминия + 55% магния.

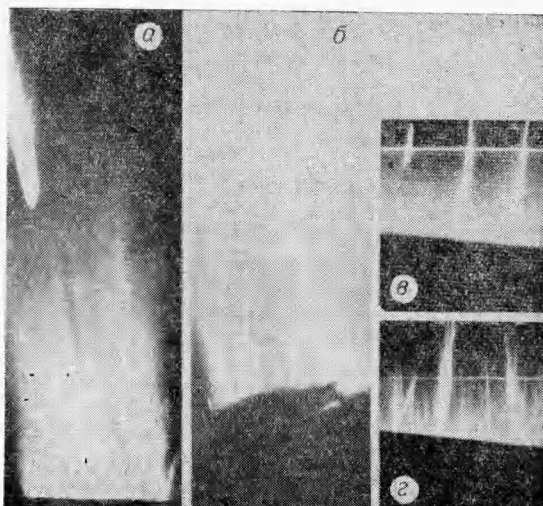


Рис. 4. Фотографии горящих частиц ($p = 20$ атм, $d_{me} = 125$ мк).
а, б) киносъемка ($\times 3,5$), время экспозиции 20 мсек; в, г) фоторегистрация ($\times 1$).

Время сгорания частиц может быть уменьшено и за счет «взрывного» горения, т. е. дробления частиц во время горения. На рис. 4 показано горение частиц без «взрыва» (а, в) и со «взрывом» (б, г). «Дочерние» частицы горят по тому же механизму, что и первоначальные.

На рис. 5 приведена зависимость доли частиц, подверженных «взрывному» горению η , от их химического состава. Доля «взрывающихся» частиц растет с увеличением содержания магния в сплаве, приближаясь к 1, когда в сплаве содержится 55—65% магния, и снова уменьшаясь в области сплавов, очень богатых магнием. Кривая на рис. 5, отражающая характер горения, хорошо согласуется с кривой на рис. 2, отражающей характер воспламенения металлической частицы.

Похожая зависимость температуры воспламенения от химического состава для алюминиево-магниевых сплавов получена в работе [11]. В работах [5, 6, 12] также отмечается, что скорость окисления некоторых алюминиево-магниевых сплавов и их воспламеняемость выше, чем у магния.

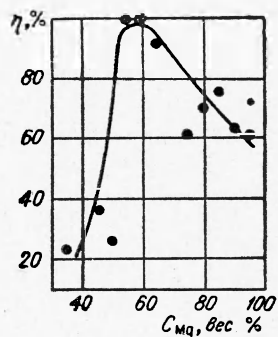


Рис. 5. Зависимость доли частиц, подверженных «взрывному» горению (η) от состава частиц ($p = 20$ атм).

Обсуждение результатов

Важнейшую роль в воспламенении и горении металлической частицы играют свойства ее окисной пленки. Как известно, алюминий имеет плотную, непроницаемую окисную пленку, затрудняющую окисление металлической частицы даже при весьма малых толщинах пленки. Объемное отношение φ , т. е. отношение молекулярных объемов окисла и металла, составляет для алюминия 1,28 [13]. Величина φ для магния равна 0,81, т. е. пленка окиси магния неплотна, легко проницаема и слабо препятствует диффузии через нее металла из частицы и кислорода из газовой среды. Естественно, что добавление магния к алюминию должно облегчать горение металла.

Разуплотняющее влияние магния на окисную пленку усиливается тем, что содержание магния в окисной пленке всегда во много раз превышает среднее содержание магния в частице. Известно [14], что если сплав, из которого изготовлена частица, содержит больше 0,01 % магния, то окисная пленка на частице состоит из смеси двойного окисла $MgO \cdot Al_2O_3$ и MgO . При содержании в сплаве более 1 % магния окисная пленка на частице целиком состоит из MgO . Такое распределение металлов по объему частицы вызвано, в основном, высокой поверхностной активностью магния. Так, при 650—660°С величины поверхностного натяжения алюминия и магния равны соответственно 0,914 и 0,569 дж/м² [15]. В жидком состоянии поверхность капли сплава обогащается поверхностно-активным металлом — магнием. При быстром затвердевании выравнивающая диффузия в частице не успевает пройти, и частица сохраняет распределение металлов, существовавшее в жидкой капле.

Летучесть магния значительно превосходит летучесть алюминия. Так, при 1000°С упругость паров магния почти на 6 порядков выше, чем упругость паров алюминия: $4,00 \cdot 10^4$ и $6,27 \cdot 10^{-2}$ н/м² соответственно [15]. Поэтому с увеличением содержания в частице магния происходит быстрое увеличение суммарной летучести и соответствующее ускорение течения химических реакций.

Разупрочнение окисной пленки и увеличение летучести сплава, вместе с повышенной реакционной способностью магния, приводят к тому, что с ростом содержания магния увеличивается скорость горения частиц.

С увеличением содержания магния свыше 70% горение частиц несколько замедляется. По-видимому, это обусловлено повышением температуры плавления сплава. Как следует из диаграммы состояния, приведенной в [16], с 70% магния начинается значительное повышение температурного интервала плавления сплава. Это должно задерживать воспламенение и горение частицы, так как при плавлении металла внутри окисной оболочки происходит заметное увеличение объема металла: для алюминия на 6,4%, а для магния на 4,2% [15], и возникают усилия, способные вызвать разрушения окисной оболочки и облегчающие протекание химических реакций.

В результате более позднего плавления частицы, а также продолжающегося снижения теплоты сгорания воспламенение и горение частиц с очень высоким содержанием магния несколько замедляются.

*
**

1. Оценены время задержки воспламенения и механизм горения металлических частиц по характеру треков и месту их возникновения при сгорании частиц в пламени модельной смесевой системы окислитель — горючее.

2. Эффективным с точки зрения полноты сгорания модифицированным горючим на основе алюминия являются сплавы, содержащие 30—45% алюминия и 55—70% магния.

3. Характеристики горения металлической компоненты определяются природой входящих в нее металлов: проницаемостью их окисных пленок, реакционной способностью, поверхностной активностью, летучестью, температурой плавления, изменением плотности при плавлении, теплотой сгорания.

Поступила в редакцию
5/VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Фейсел, К. А. Папп и др. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., 1963.
2. Д. А. Гордон. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., 1963.
3. В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский. ФГВ, 1968, 4, 2, 182.
4. Э. М. Храковская, Л. П. Латынина. Матер. IV и V Всес. науч. конф. «Вопросы испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем». Киев, 1967.
5. Е. И. Попов, Ю. А. Финаев. Изв. АН БССР, сер. физико-энергетических наук, 1969, 2, 123.
6. J. C. Greenbenk, V. V. Argeut. Trans. Far. Soc., 1965, 61, 4, 655.
7. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. Передовой научно-технический и производственный опыт, 18—66—713/43.
8. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ХФХ, 1965, XXXIX, 3.
9. Маркштейн. Ракетная техника и космонавтика, 1963, 1, 3, 3.
10. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
11. В. Г. Поярков. Канд. дисс. Московский институт стали и сплавов, 1968.
12. И. А. Маколкин. ЖПХ, 1951, 24, 5, 460.
13. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., 1965.
14. В. М. Мальцев, Ю. Д. Чистяков и М. И. Цыпин. Изв. АН СССР, серия физич., 1956, 20, 7, 824.
15. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, 1965.
16. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. Т. 1. М.—Л., 1941.

УДК 536.46+669.721

ГОРЕНИЕ КОНГЛОМЕРАТА ЧАСТИЦ МАГНИЯ

Е. С. Озеров, И. И. Скворцов
(Ленинград)

При подаче порошка металла в нагретую газовую среду наряду с одиночными частицами поступают конгломераты (плотные облака) частиц произвольных размеров и формы. Часто частицы сцеплены между собой. Это неизбежно особенно в тех случаях, когда частицы имеют неправильную форму и весьма развитую шероховатую поверхность. Для получения представления о закономерностях горения таких конгломератов проведено экспериментальное исследование, метод и результаты которого описаны ниже.

1. Испытывались цилиндрические образцы, спрессованные из порошков магния фракции (10 ÷ 20) мкм со средним массовым размером 12 мкм. У каждого из образцов отношение длины к диаметру было рав-