

11. М. А. Гуревич, А. М. Степанов. ФГВ, 1968, 4, 2.
12. Б. И. Хайкин, В. Н.Bloшенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 10, 4.
13. Г. И. Сиркунен. Канд. дис. ЛПИ им. М. И. Калинина. Л., 1974.
14. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л., «Химия», 1972.
15. E. S. Freeston, C. Cambell. Trans. Faraday Soc., 1963, 59, 481.
16. Г. К. Ежовский, А. С. Мочалова и др.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И ЦИНКА В ВОЗДУХЕ

М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин

Процессы воспламенения и горения алюминия исследовались сравнительно широко. Однако имеющиеся экспериментальные данные не позволяют в полной мере описать эти процессы. Это объясняется тем, что из-за методических трудностей при исследовании сравнительно высокотемпературных процессов воспламенения и горения алюминия измерялись немногие количественные характеристики и часто косвенным образом. В частности, при использовании методик на основе газовых горелок, трековых установок, печей, модельных двигателей и т. д. вместо температуры частицы в момент воспламенения рассматривалась температура окружающей газовой смеси. Закономерности саморазогрева частицы металла могут быть получены с достаточной надежностью только при замере изменения температуры частицы.

В основе использованной в данной работе методики лежит измерение температуры образца металла в период его разогрева, воспламенения и горения с помощью термопар. Воспламенение образцов алюминия проводилось с применением метода индукционного нагрева, обеспечивающего возможность разогревать образцы до высоких температур ($\sim 2400^\circ\text{C}$). Исследовались также процессы воспламенения и горения цинка. Поскольку основные особенности высокотемпературного окисления алюминия и цинка совпадают, можно ожидать аналогии в характере протекания их воспламенения и горения. Однако эти процессы реализуются у цинка при существенно более низких температурах. Это дало возможность проводить исследования в случае цинка как в условиях индукционного нагрева, так и при разогреве в горячем окислительном газовом потоке, что позволило сопоставить результаты, полученные двумя методами.

Для опытов использовались сферические образцы цинка ($2\div 3$ мм) и алюминия ($3\div 4$ мм) чистотой 99,8 и 99,5% соответственно. В исходном состоянии образцы были покрыты окисной пленкой, образовавшейся при комнатной температуре. Исследования проводились при разогреве образцов в индукторе (при обдуве их холодным газом) и в потоке горячего газа, продуваемого через трубчатую электрическую печь.

Схема опытов в условиях индукционного нагрева описана в [1]. Для проведения опытов в горячем окислительном газовом потоке использовалась трубчатая электрическая печь марки Т-40/600 с диаметром рабочего пространства 4 и длиной 75 см, установленная вертикально. Максимальная рабочая температура ее составляла 1200°C , что позволяло получать такие же температуры газового потока. Окисляющий газ подавался от баллона и был направлен снизу вверх. Верхняя часть печи закрывалась вкладышем из кварцевого стекла с отверстиями для выхода газа и ввода образца. Исследуемый образец, подвешенный на термопаре, вводился в печь на расстоянии 10 см от торца.

В качестве окисляющего газа использовался воздух, при скорости потока 15—20 см/с. Все опыты проводились при атмосферном давлении. В ходе опытов измерялись температуры образца и газа в потоке на расстоянии 2—4 мм от образца.

Температуры замерялись вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 0,35 и 0,05 мм. Концы термопар не сваривались, а закреплялись в образце в предварительно высверленных отверстиях, т. е. контакт между ними был не непосредственный, а через исследуемый металл. Сигнал с термопар поступал на усилитель с высоким входным сопротивлением (70 кОм), а затем записывался на шлейфовом осциллографе Н-105.

Абсолютная ошибка замера температуры термопарой в опытах на алюминии составляла $\pm 15^\circ$ (в интервале изменения температуры 20—2500°C), а в случае цинка $\pm 7^\circ$ (в интервале 20—1200°C).

Для регистрации момента появления пламени (вспышки) использовался фотоэлемент с набором светофильтров. Цветные светофильтры отсекали инфракрасную область спектра, а нейтральные регулировали чувствительность системы. Температуры образца и газа и момент вспышки одновременно фиксировались на шлейфовом осциллографе.

Аналогичные измерения проводились при разогреве образцов в индукторе. Условия проведения опытов в этом случае существенно отличались от условий разогрева образцов в потоке горячего газа. При разогреве в индукторе образец обдувался потоком газа (со скоростью 15—20 см/с) комнатной температуры, а разогрев образцов обеспечивался выделением тепла индукционного нагрева в поверхностных слоях металлического образца (в режиме скин-эффекта). Такой метод обеспечивал разогрев образцов вплоть до температуры кипения алюминия (2410°C), т. е. до значительно более высоких температур, чем при нагреве в трубчатой печи.

В опытах, в зависимости от температуры газа (при разогреве в горячем потоке) или интенсивности разогрева в индукторе наблюдалось воспламенение металлических образцов или его отсутствие. В обоих случаях с помощью термопар фиксировался ход температуры образцов во времени.

При исследовании образцов цинка в потоке горячего воздуха получены кривые разогрева, представленные на рис. 1. Участок *ab* соответствует плавлению, *bc* — дальнейшему разогреву жидкого образца, покрытого твердой окисной пленкой. В точках *c* и *c'* наблюдается появление пламени вокруг образца, которое сопровождается интенсивным выносом мелких конденсированных продуктов в поток и увеличением скорости разогрева образца. В этой точке фотоэлемент регистрирует резкое изменение яркости. Температура образца, соответствующая этой точке, является температурой вспышки (t_2) и одновременно критической температурой воспламенения [2]. Участок *cd* — выход на режим горения, *de* — горение образца. В случае полного сгорания образца при выходе на режим горения в точке *d* его температура достигала 910°C, при горении с потуханием температура в этой точке составляла $900 \div 904^\circ\text{C}$.

При горении с потуханием на термопарах обнаруживались

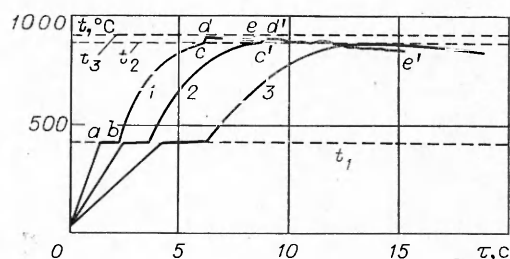


Рис. 1. Зависимость температуры образцов цинка от времени при их воспламенении и горении в горячем потоке воздуха (t_1 ; t_3 — температуры плавления и кипения Zn; t_2 — температура вспышки).

1 — воспламенение и полное сгорание образца; 2 — воспламенение с потуханием; 3 — воспламенения нет.

Таблица 1

Область	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$	τ_r, c	Примечание
I	896	—	—	Воспламенение отсутствует
	915	—	—	
	928	—	—	
	930	—	—	
II	925	874	—	Воспламенение и потухание
	930	883	—	
	940	885	—	
	962	890	—	
	970	875	—	
III	980	886	9,1	Воспламенение и сгорание
	980	885	8,0	
	1020	870	5,4	
	1056	880	4,6	
	1290	880	1,25	

полые плотные окисные сферы, покрытые изнутри слоем металла, а снаружи — сравнительно тонким рыхлым слоем окисла, являющимся, по-видимому, результатом осаждения его мелкодисперсных частиц. При полном сгорании толщина окисных сфер была существенно меньше, а присутствие металла не наблюдалось.

Экспериментальные данные, отвечающие этим различным случаям поведения образцов цинка диаметром 2 мм, представлены в табл. 1. Температура газового потока t_r разбита на три области. В первой из них воспламенение не наблюдается, а температура образца доходит до максимального значения, после чего наблюдается некоторое ее снижение (см. рис. 1, 1). Это снижение может быть обусловлено увеличением теплопотерь излучением в связи с возрастанием коэффициента излучательной способности при нарастании окисной пленки на образце.

В интервале температур 930—980°C наблюдается воспламенение с последующим затуханием горения. Выше 980°C образец воспламеняется и сгорает полностью. Температура вспышки не зависит от температуры окружающего газа и составляет $880 \pm 10^\circ\text{C}$, а время горения τ_r изменяется от 9,1 до 1,25 с при возрастании температуры воздуха. Следовательно, с ростом температуры окружающей среды имеет место существенное увеличение скорости горения.

При разогреве образцов цинка в индукторе, где они обдувались холодным воздухом, были получены те же три случая в зависимости от величины индукционного тепла вводимого в образец. Измеренная температура вспышки так же составляла $880 \pm 10^\circ\text{C}$.

Можно заключить, что на исследуемые процессы воспламенения и горения способ нагрева не оказывает заметного влияния, и они определяются температурой образца. Это позволяет применять индукционный нагрев в исследованиях наравне с нагревом горячим газовым потоком.

Образцы алюминия воспламенить в печи не удалось, поэтому исследование проводилось только в индукторе. Температурные кривые разогрева образцов алюминия при обдуве их холодным воздухом представлены на рис. 2. Качественно они аналогичны кривым, представленным на рис. 1 для воспламенения и горения цинка в горячем воздухе. Отличие наблюдается в количественных характеристиках и в том, что для алюминия получено только два типа кривых. Кривой, относящейся

к случаю полного сгорания образца, получить не удалось (из-за методических трудностей), однако на возможность ее существования указывало удлинение участка устойчивого горения *de* с повышением интенсивности разогрева, приближение температуры образца при горении к температуре кипения алюминия и уменьшение количества несгоревшего алюминия в остатках, обнаруживаемых на термopарах. Последние имели вид, аналогичный остаткам, полученным в опытах с цинком при горении с потуханием. Полые плотные (стекловидные) окисные сферы были покрыты изнутри слоем металла, а снаружи — тонким рыхлым слоем окисла.

При разогреве образцов алюминия на участке *bc*, начиная с $\sim 1450^\circ\text{C}$, наблюдался вынос конденсированных продуктов реакции в поток. Это свидетельствует о том, что пленка окисла становится проницаемой при более низких температурах, чем температуры воспламенения металла. Под проницаемой окисной пленкой подразумевается такое ее состояние, в котором она изолирует образец от окружающей атмосферы не полностью, а имеет сквозные постоянно функционирующие поры или трещины.

У алюминия, как и у цинка, в точке *c* наблюдается излом температурной кривой, резкая интенсификация выноса конденсированных продуктов реакции в поток. Фотоэлемент в этой точке фиксирует резкое изменение яркости — вокруг образца появляется пламя. Участок *cd* — выход на режим горения, *de* — горение, *efgh* — потухание образца, *fg* соответствует затвердеванию окиси.

Можно было бы ожидать появления аналогичного плато и при выходе образца на режим горения, однако на участке *cd* оно отсутствовало, что можно объяснить сравнительно малым количеством окиси на образце. По-видимому, лишь накопление значительного количества окиси алюминия на образцах в ходе горения обуславливает влияние ее фазового перехода на температуру образцов.

Опыты по исследованию взаимодействия алюминия с воздухом (при индукционном нагреве), так же как и при взаимодействии цинка с воздухом, проводились при различных интенсивностях разогрева образцов. Интенсивность нагрева ($dt/d\tau$) определялась по наклону температурных кривых на их участке *0a* (см. рис. 2).

Результаты опытов для образцов диаметром 3,5 мм представлены в табл. 2. Воспламенение отсутствует вплоть до максимальной температуры образцов $t_{\text{max}} = 1765^\circ\text{C}$, превышение которой приводит к воспламенению, причем в результате изменения интенсивности разогрева от 377 до 695 град/с температура образца на стационарном режиме горения $t_{\text{гор}}$ (участок *de* на рис. 2) также возрастает с 2160 до 2290°C , приближаясь к температуре кипения металла. Температура вспышки $t_{\text{всп}}$ остается практически постоянной. Это наблюдается и при воспламенении цинка. Для образцов алюминия с диаметром 3–4 мм $t_{\text{всп}} = 1780 \pm 20^\circ\text{C}$.

Из рассмотрения процесса воспламенения образцов алюминия и цинка, который характеризуется изломом температурной кривой, резким увеличением яркости (регистрируемой фотоэлементом), а также визуально наблюдаемой резкой интенсификацией выноса конденсированных продуктов в поток, можно заключить, что воспламенение этих металлов, по-видимому, обусловлено парогазовой реакцией.

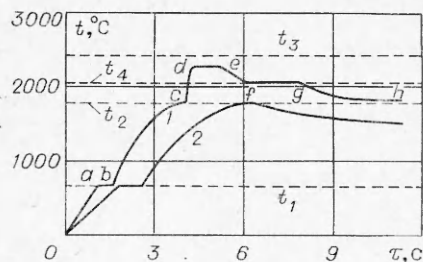


Рис. 2. Зависимость температуры образцов алюминия от времени при их индукционном нагреве в потоке холодного воздуха (t_4 — температура плавления Al_2O_3).

1 — воспламенение с последующим затуханием горения; 2 — воспламенения нет.

Таблица 2

Область	$dt/d\tau$, град/с	t_{\max} , °С	t_2 , °С	$t_{\text{гор}}$, °С	Примечание
I	337	1420	—	—	Воспламенение отсутствует
	351	1470	—	—	
	367	1560	—	—	
	373	1670	—	—	
	379	1765	—	—	
II	377	—	1780	2160	Воспламенение и горение с затуханием
	395	—	1775	2190	
	455	—	1785	2250	
	575	—	1770	2260	
	695	—	1770	2290	

До настоящего времени предполагалось, что за воспламенение металлов ответственна поверхностная реакция. На основании этого предположения построен ряд теоретических моделей. Для алюминия, в частности, существуют модели с потерей защитных свойств окисной пленкой (плавление или растрескивание) [3, 4] и модель с переменной толщиной окисной пленки [5].

На рис. 2, 1 видно, что температура воспламенения образцов значительно ниже температуры плавления окисла. Растрескивание также не может стать причиной воспламенения алюминия, поскольку, как указано выше, окисная пленка на образцах не является защитной задолго до воспламенения.

Были проведены опыты с полным удалением окисной пленки с поверхности металла при температурах, непосредственно предшествующих воспламенению (1300—1500°С). Для этого образец алюминия предварительно разогревался в потоке аргона. Таким образом получен алюминий, лишенный окисной пленки. При последующей замене аргона на кислород или воздух на образце быстро нарастает новый окисный слой, однако воспламенения образца и значительного подъема температуры не наблюдалось. Такое явление ставит под сомнение существенную роль реакции поверхностного окисления при воспламенении алюминия.

Для выяснения влияния толщины окисной пленки на температуру воспламенения образцы алюминия предварительно окислялись при варьировании температуры и времени, так что толщина пленки возрастала вплоть до 20 мкм. Затем обычным путем воспламенялись образцы. Оказалось, что температура воспламенения не изменилась по сравнению с образцами без предварительного окисления. Этот результат подтверждает сделанный ранее вывод о проницаемости окисной пленки в период, предшествующий воспламенению. На цинке в этот период пленка также проницаема [2].

При исследовании горения алюминия и цинка в данной работе выявлено два существенно различных режима: устойчивый режим горения и горение с затуханием. В полной мере они проявляются при горении цинка.

Из сопоставления полученных результатов можно заключить, что если окружающие условия обеспечивают после воспламенения разогрев металла до температур, близких к температуре кипения, то происходит полное его выгорание. В ином случае горение со временем затухает, и металл сгорает частично. Таким образом, в рассмотренном случае условия, в которых протекает горение, а не факт воспламенения металла, определяют полное или неполное его сгорание.

Проводился анализ мелкодисперсных продуктов парогазовой реакции, вынесенных в поток (рис. 3)¹. Продукты горения цинка состоят

¹ Фотографии сделаны В. И. Шевцовым и В. П. Фурсовым.

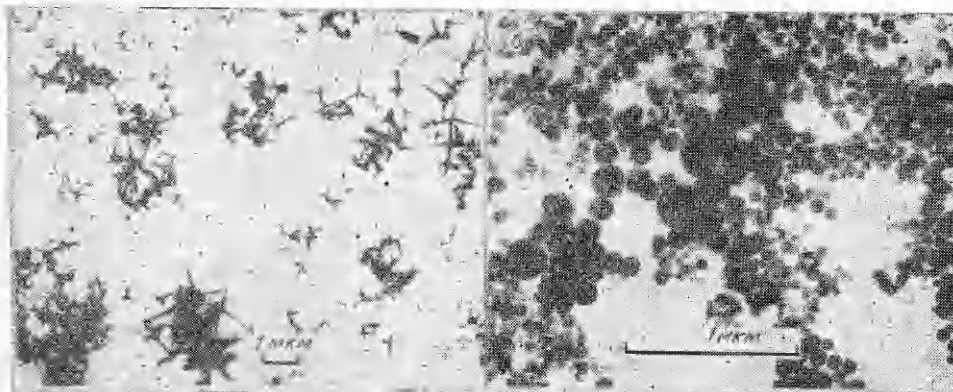


Рис. 3. Вид конденсированных продуктов парогазовой реакции при горении в воздухе цинка (а) и алюминия (б).

из игольчатых образований размерами не более 3 мкм. При горении алюминия образуются плотные сферические продукты реакции с $d \sim 0,5$ мкм. Наличие таких продуктов, а также анализ окисных остатков на термopарах указывают на то, что при горении алюминия и цинка в воздухе реакция идет как на поверхности образца, так и в окружающем его газовом объеме. На поверхность осаждается часть продуктов реакции из объема.

В схеме описания горения алюминия авторы [6] исходят из возможности одновременного существования поверхностной и парофазной реакции. Однако применение этой схемы ограничено существенно малыми частицами. В настоящей работе показано аналогичное протекание процесса горения и для крупных образцов алюминия.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
5/IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Е. Деревяга, Л. Н. Стесик, Э. А. Федорин. ФГВ, 1976, 12, 4.
2. N. M. Laurendeau, J. Glassman. Comb. Sci. Technology, 1971, 3, 77.
3. R. Friedman, A. Ma'ek. Comb. Flame, 1962, 6, 9.
4. R. W. Bartlett a.o. Comb. Flame, 1963, 3, 227.
5. Б. И. Хайкин, В. Н. Bloшенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4.
6. В. М. Гремячкин, А. Г. Истратов, О. И. Лейпунский. ФГВ, 1975, 11, 3.

ОБ ОДНОМ КОМПЛЕКСНОМ ПОДХОДЕ К ОЦЕНКЕ АБЛЯЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. А. Лошкарев

Комплексное исследование разрушения теплозащитных покрытий (ТЗП) на основе отвержденного высокополимера проводилось на установке [1, 2]. Испытывались ТЗП на основе бутилкаучука с содержанием связки 60%, сажи 20—30% и всех остальных наполнителей (каолин, парафин, каптакс, окись свинца, окись магния и т. д.) 10—20%