

**ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ
ПОРШКООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ
В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ
И СОСТАВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

*Ю. В. Фролов, П. Ф. Похил, В. С. Логачев
(Москва)*

Настоящая работа ставит своей целью дать краткий обзор отечественных научных исследований, касающихся особенностей механизма воспламенения и горения частиц металлов и влияния последних на горение конденсированных систем.

Впервые идея о целесообразности использования легких металлов в качестве компонентов жидких ракетных топлив была высказана советским ученым Цандером [1]. В настоящее время эта идея нашла весьма широкое практическое воплощение: большинство современных высокоимпульсных составов ракетных топлив (РТ) содержит в качестве одного из компонентов определенное количество мелкодисперсного металла типа Al, Mg, В и т. п. Поэтому понятен интерес к механизму воспламенения и горения частиц этих металлов.

Основные направления, по которым проводились исследования:

1. Изучение процесса воспламенения и горения индивидуальных частиц металлов в высокотемпературной газообразной окислительной среде.
2. Исследование особенностей механизма горения и воспламенения частиц порошкообразных металлов в продуктах горения конденсированных систем горючее — окислитель.
3. Изучение основных закономерностей укрупнения (агломерации) частиц порошкообразного металла на поверхности горения (или вблизи нее) баллистичных или смесевых порохов с повышенной концентрацией (до 25%) металлической добавки.
4. Выявление основных направлений влияния порошкообразных металлов на скорость горения смесевых конденсированных систем горючее — окислитель.

I. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В зависимости от поставленной задачи экспериментальные методы исследования можно условно подразделить на две группы (рис. 1) [2—5].

В первую группу могут быть включены многочисленные варианты газовых горелок и трековых установок. На рис. 1 даны примеры: а) схема экспериментальной трековой установки для изучения условий воспламенения части металла в потоке нагретого до 800—1000° С воздуха или иного окислительного газа и б) схема дуговой плазменной горелки. На выходном срезе последней смонтирован смеситель, в котором аргон смешивается с окислителем. В этом случае может быть получена температура несущего активного потока до 1000—2500° С. В обоих вариантах для введения частиц мелкодисперсных металлов использованы схемы, предусматривающие использование электро-виброустройств в сочетании со слабым током или сталкивающимися струями азота. Последний метод включает дробление возможных конгломератов частиц.

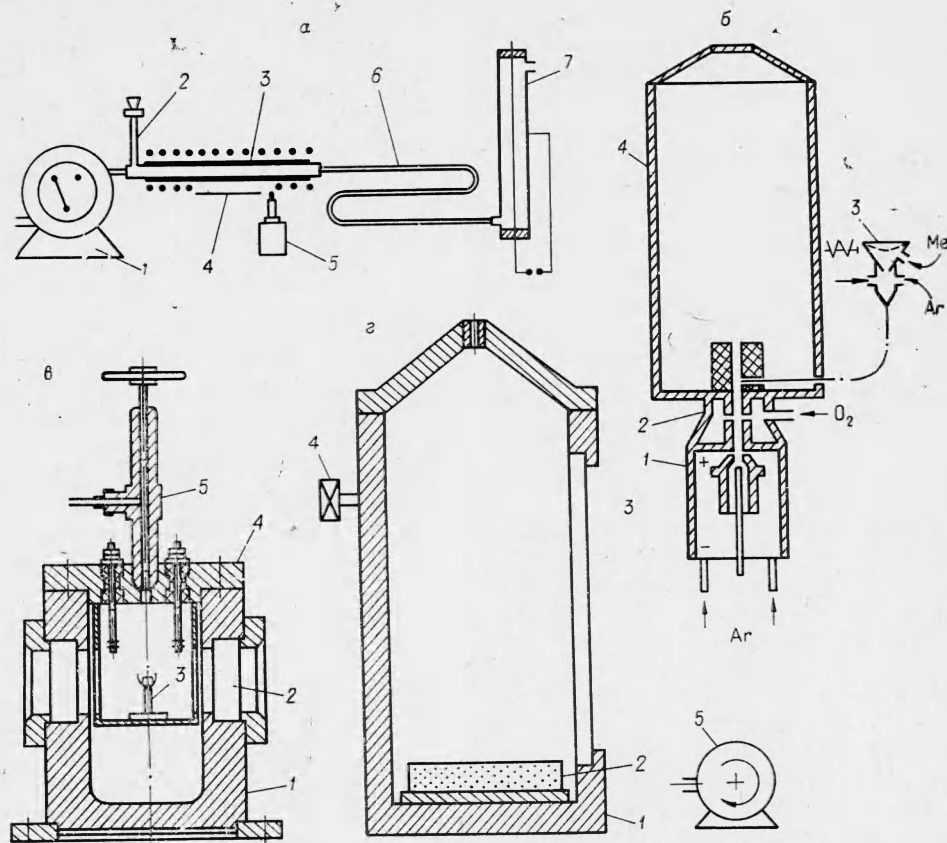


Рис. 1. Методы экспериментального исследования процессов воспламенения и горения частиц металлов и конденсированных систем, содержащих частицы порошкообразных металлов.

а. Трековая установка. 1 — печь для нагрева газа; 2 — датчик для подачи частиц; 3 — реакционная трубка (стеклянная, кварцевая); 4—5 — кинокамера с обтюратором; 6 — механический отборник продуктов горения; 7 — фильтр. *б.* Плазменная горелка. 1 — дуговая плазменная горелка, 2 — смеситель; 3 — устройство для подачи частиц; 4 — камера для наблюдения за частицами в горящем потоке. *в.* Схема бомбы высокого давления. 1 — бомба; 2 — кварцевое окно; 3 — образец; 4 — крышка; 5 — вентиль для подачи и выпуска газа. *г.* Схема установки полузамкнутого объема. 1 — бомба полузамкнутого объема; 2 — образец с частицами металла; 3 — кварцевое окно; 4 — датчик давления; 5 — скоростная кинокамера.

Во вторую группу входят установки высокого давления — это бомбы постоянного давления (рис. 1, *в*), в которых давление (до 100—150 атм) создается инертным газом, и установки полузамкнутого объема (рис. 1, *г*). В последнем случае необходимый уровень давления обеспечивается продуктами сгорания пороха. Установки снабжены прозрачными кварцевыми окнами для оптических наблюдений и датчиками давления. Состав и температура активного высокотемпературного газового потока (продуктов сгорания) являются функцией состава используемого пороха и могут варьироваться в широких пределах путем соответствующего подбора компонентов.

Установки предусматривают непосредственное введение частиц металла в состав пороха или смесевую композицию горючее — окислитель.

Одним из основных методов регистрации процессов воспламенения и горения частиц металлов остается метод оптической регистрации с помощью высокоскоростной киносъемки и фотографирования на неподвижную или непрерывно движущуюся пленку.

Для получения экспесс-информации о временных параметрах воспламенения и горения индивидуальных частиц предложен статистический метод непрерывной фоторегистрации [6], основанный на сравнении интегральных распределений исходных частиц металла по размеру с интегральным распределением характеристик их видимого свечения по координате x , отсчитываемой от места введения частиц в поток. Переход от распределения по координате x к распределению по времени t осуществляется на основе закона движения частиц вдоль линий тока.

Спектральные исследования факела пламени составов горючее — окислитель — металл выполнены на сканирующих спектральных установках, схема одной из которых показана на рис. 2. Излучение от факела пламени заряда через кварцевые окна бомбы постоянного давления фокусируется на входную щель спектрографа. Исследуемая радиация попадает на призму и выходную щель спектрографа, после которой размещаются фотоумножители и регистрирующий осциллограф. Время регистрации спектра в диапазоне длин волн $0,22—1,1 \text{ мк}$ может меняться от 10^{-2} до 10^{-3} сек . Установка дает возможность получить за один эксперимент 30—50 развернутых по времени спектрограмм факела пламени горящего образца [7].

Спектральные исследования факела пламени позволили применить для измерения температуры фотометрический метод и разрешить локально форму и температуру пламени частиц металла в продуктах образца. Определение яркостных и цветовых температур фотометрическим методом основано на общеизвестных положениях фотометрии.

Определение цветовой температуры свелось к сравнению плотностей почернения фотоматериала, вызванного действием исследуемого источника излучения в двух областях спектра, и последующему переходу от полученных почернений к актиничным потокам по характеристическим кривым фотографического слоя.

Не менее интересным и важным с точки зрения выяснения механизма горения частиц порошкообразных металлов является отбор (и закалка на различных стадиях)

(и закалка на различных стадиях) из факела пламени и с поверхности горения образца конденсированных частиц. Простейшим методом является размещение в факеле пламени на различных расстояниях от поверхности горения теплопроводящих пластин предварительно покрытых адгезионным по отношению к частицам вязким составом (например глицерином).

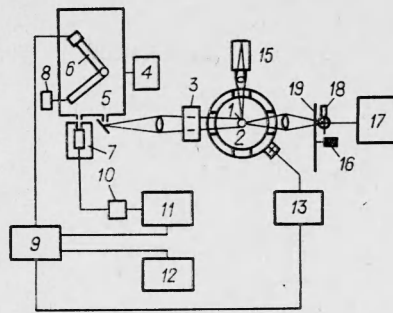


Рис. 2. Схема спектральной установки [7].

1 — образец; 2 — бомба постоянного давления; 3 — поворотная призма; 4 — сканирующее устройство; 5 — спектрограф СФ-4; 6 — регистратор угла поворота призмы; 7 — фотоумножитель ФЭУ-42 (ФЭУ-22); 8 — источник питания; 9 — осциллограф; 10 — катодный повторитель; 11 — усилитель постоянного тока; 12 — звуковой генератор; 13 — усилитель; 14 — датчик давления; 15 — кинокамера; 16, 17, 18 — ртутная лампа ДРШ-100-2; 19 — диск-обтуратор.

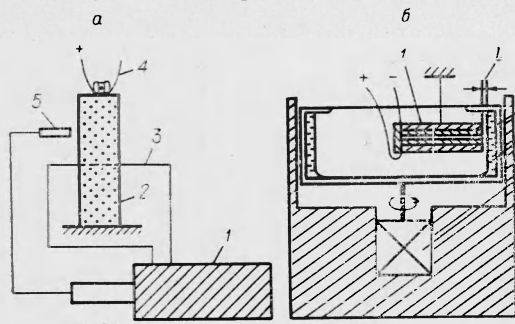


Рис. 3. Схема отборника частиц.

а) 1 — электромagnet; 2 — образец; 3 — проволока; 4 — воспламенитель; 5 — металлическая пластинка. б) 1 — щелевой образец; 2 — вращающийся барабан; 3 — слой гасящей инертной жидкости; 4 — электромотор.

Более совершенные методы отбора показаны на рис. 1, *a* и рис. 3. Первый представляет собой сочетание механического сборника (стеклянной трубки) с электрофильтром. Два других позволяют проводить отбор частиц конденсата на различных расстояниях от поверхности горения. В одном из них отбор и закалка частиц ведется на металлическую или стеклянную пластинку, пересекающие факел пламени на определенном расстоянии от поверхности горения в результате срабатывания электромагнита (рис. 3, *a*). Расстояние от поверхности горения в момент пересечения пластиной факела пламени задается дистанцией между пластиной и тонкой медной проволочкой — фиксатором поверхности горения, перегорание которой подает команду на электромагнит. Точность фиксирования поверхности горения относительно пластинки равна $\sim 0,5$ мм [8].

Другая схема — отборник с вращающимся барабаном (рис. 3, *z*) [9, 10] позволяет собрать весь конденсат, вылетающий с поверхности горения образца. Образец может быть цилиндрической (горение с торца) или щелевой формы (горение с внутренней поверхности). Щелевая форма образца позволяет создавать вдоль поверхности горения поток высокотемпературных продуктов горения со средней (по времени и сечению образца) скоростью до 100 м/сек. Конденсированные продукты горения попадают на внутреннюю поверхность вращающегося барабана (~ 1000 об/сек), покрытую тонким слоем инертной жидкости. Наличие жидкости и вращение барабана способствует быстрой закалке частиц-агломератов и предотвращает взаимное их слипание. Время с момента вылета частиц с поверхности до момента их попадания в слой жидкости регламентируется расстоянием l и шириной щели (скорость потока) и может быть весьма малым (< 1 мсек). Последнее весьма важно для изучения явления агломерации частиц порошкообразного металла непосредственно на горящей поверхности образца.

Основные эксперименты по определению скорости горения в лабораторных условиях проводятся, как правило, на образцах торцового горения диаметром 8—15 мм с базой (длиной) измерения, равной 2—4 диаметрам. Время горения определяется либо по перегоранию тонких проволочек, предварительно заделанных в образец, либо по показаниям чувствительного пьезоэлектрического датчика давления, регистрирующего характер, начало и конец горения образца по форме кривой давления $p(t)$ в установке.

Помимо этих двух методов весьма распространен метод оптической регистрации пламени на пленку, непрерывно движущуюся перпендикулярно распространению фронта горения (фоторегистратор). Скорость горения U вычисляется по общеизвестной формуле

$$U = k \cdot V \cdot \operatorname{tg} \alpha,$$

где V — скорость движения пленки; k — коэффициент увеличения (уменьшения) на пленке; α — угол между горизонтальной осью и изображением пламени на пленке.

II. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЧАСТИЦ

В экспериментальных исследованиях по воспламенению индивидуальных частиц металлов в газовых горелках наибольшее внимание было уделено алюминию. Эти исследования, и в первую очередь исследования Фридмана и Мачека [11, 12], показали, что минимальная температура окружающей активной среды, необходимая для воспламенения

одиночных частиц алюминия, близка к температуре плавления Al_2O_3 ($\sim 2300^\circ\text{K}$) и является слабой функцией диаметра частиц (при $d < 30$ мк) и активной среды (рис. 4). В обоснование этого факта была выдвинута гипотеза о резком изменении скорости реакции окисления металла за счет скачкообразного увеличения коэффициента диффузии газообразного окислительного реагента через покрывающую частицу окисную пленку при ее плавлении.

Однако исследования с мелкими частицами в аргонодуговых горелках и трековых установках [13] показали, что это положение выполняется не однозначно.

На рис. 4 приведены предельные минимальные значения температуры окружающей среды, обеспечивающие воспламенение частиц тонкодисперсного алюминия при атмосферном давлении в воздухе, в водяном паре, а также в смеси кислорода с Ar и N_2 . Температура воспламенения частиц алюминия ($d < 40$ мк) является сильной функцией диаметра частиц и концентрации окислителя. При этом функция $T_{\text{кр}} = T_{\text{кр}}(d)$ в интервале $d = 5-10$ мкм имеет минимум. Для малых размеров частиц и содержания кислорода в среде более 5% предельные значения температуры существенно ниже температуры плавления окисла ($T_{\text{кр}} \approx 1000^\circ\text{K}$). Эксперимент (сплошные кривые на рис. 4) удовлетворительно описывается эмпирической формулой

$$T_{\text{кр}} = T_{\text{пл Al}_2\text{O}_3} - 0,6 \cdot \frac{c_{\text{ок}}^{0,3} \cdot d}{\lambda} \exp(-0,85 \sqrt{d}),$$

где $T_{\text{пл Al}_2\text{O}_3}$ — температура плавления Al_2O_3 ($\sim 2300^\circ\text{K}$); $c_{\text{ок}}$ — относительное объемное содержание кислорода в среде; d — диаметр частиц; λ — коэффициент теплопроводности среды при температуре $T = \frac{1}{2}T_{\text{кр}} + \frac{1}{2}(T_0 + T_{\text{пл Al}_2\text{O}_3})$; $T_0 = 293^\circ\text{K}$ (начальная температура).

В обоснование своих результатов авторы [13] выдвинули гипотезу о кристаллизации в процессе разогрева амфорной окисной пленки Al_2O_3 , покрывающей частицу в начальный момент. На части поверхности, занятой кристаллами, ввиду большого диффузионного сопротивления последних реакция не идет. Скорость окисления определяется только скоростью гетерогенной реакции на свободной от кристаллов поверхности и пропорциональна ей. Не исключено, что в процессе самоускоряющегося разогрева за счет реакции окисная пленка успевает полностью кристаллизоваться прежде, чем температура частиц достигнет температуры плавления окисной пленки. В результате частица начинает остывать ($T < T_{\text{пл Al}_2\text{O}_3}$). Малые частицы, обладающие малой тепловой инерцией, после срыва теплового равновесия разогреваются до температуры плавления Al_2O_3 , прежде чем последняя успевает кристаллизоваться. В силу этого в областях малых частиц температура срыва теплового равновесия совпадает с температурой воспламенения и уменьшается с ростом частиц, так как с ростом d уменьшается скорость теплоотвода. В области крупных частиц ($d > 15-20$ мкм) температура воспламенения растет при увеличении их размера: у крупных частиц большая тепловая инерционность и при температуре окружающей среды, лишь незначительно превышающей температуру срыва теплового равновесия, пленка Al_2O_3 кристаллизуется раньше, чем произойдет ее плавление. В этом

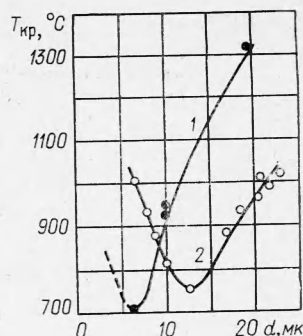


Рис. 4. Критическая температура $T_{\text{кр}}$ воспламенения частиц Al в смеси кислорода с Ar и N_2 в воздухе (1) и в водяном паре (2).

случае температура воспламенения должна быть близка к температуре плавления Al_2O_3 . Физическим обоснованием для указанной гипотезы явились данные о кристаллизации окисной пленки при температурах 680—710°С [14, 15].

Более общая модель гетерогенного окисления частиц металлов предложена А. Г. Мержановым и В. Н. Блошенко [16]. Температура окружающей среды, необходимая для воспламенения индивидуальных частиц металлов, и ее зависимость от активности среды и диаметра частиц находится из совместного решения уравнения теплового баланса (1) и кинетического закона окисления (2):

$$\frac{1}{3}c\rho r_0 \frac{dT}{dt} = Q \cdot \rho \frac{d\delta}{dt} - \frac{\lambda}{2r_0} \text{Nu} (T - T_0), \quad (1)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{k_n \cdot c_{\text{ок}}^m}{\delta^n} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где r_0, δ — радиус частицы и толщина окисной пленки; k_n, E, m — предэкспонент, энергия активации и порядок реакции по окислителю в соответствующем законе окисления металла; $c_{\text{ок}}$ — концентрация окислителя у поверхности частицы; T_0, T — температура окружающей среды и частицы; c, ρ — удельная теплоемкость и плотность металла; λ — коэффициент теплопроводности газа; Q — тепловой эффект реакции на грамм окисла, умноженный на отношение плотностей окисла и металла.

Показатель n определяет зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки, т. е. закон окисления ($n=0$ — линейный закон, $n=1$ — параболический, $n=2$ — кубический и т. д.).

В данном случае скорость окисления, за исключением $n=0$, зависит от толщины окисной пленки. Авторы ограничиваются рассмотрением только степенных законов окисления, предполагая, что особенность логарифмических (т. е. более сильных) законов будет проявляться в более сильной зависимости скорости окисления от δ , а закономерности окисления будут качественно аналогичны случаю с большим значением показателя n .

Условие воспламенения частиц металла определяется скоростью тепловыделения за счет реакции окисления и скоростью теплоотвода от частицы в окружающий газ при начальных условиях

$$t = 0 : T = T_n, \quad \delta = \delta_n,$$

где δ_n, T_n — начальная толщина окисной пленки и температура частицы.

Под воспламенением, как обычно, понимается срыв теплового равновесия, приводящий к самоускоряющемуся росту температуры частицы.

Критические условия воспламенения получены в виде

$$\left(\frac{3QE}{cR_0 T_{\text{кр}}^2}\right)^n \cdot \frac{c\rho}{3\lambda} \cdot \frac{k_n c_{\text{ок}}^m}{r^{n-1}} \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{кр}}}\right) = \text{const}. \quad (3)$$

Согласно этому выражению для линейного закона окисления ($n=0$) уравнение (3) сводится к обычному закону гетерогенного воспламенения [17] и $T_{\text{кр}}$ падает с увеличением размера частиц. Для $n=1$ температура воспламенения $T_{\text{кр}}$ не зависит от размера частиц. Если же скорость окисления зависит от δ сильнее, чем при параболическом законе ($n>1$), то $T_{\text{кр}}$ увеличивается с ростом частицы (рис. 5).

Если критические условия воспламенения не выполнимы, то температура частицы проходит через максимум и затем стремится к температуре окружающего газа. Однако если в процессе разогрева температура

частицы превысила температуру, при которой пленка Al_2O_3 теряет свои защитные свойства (например, $T_{пл Al_2O_3}$), то это ведет к смене кинетического закона окисления, и воспламенение частицы может иметь место.

Физический смысл полученных результатов аналогичен рассмотренному выше. При слабой зависимости скорости окисления от толщины окисной пленки ($n < 1$) доминирует скорость теплоотвода и температура воспламенения убывает с ростом d , при сильной зависимости ($n > 1$) преобладает фактор роста толщины окисной пленки и температура воспламенения увеличивается с размером d .

Для объяснения роста $T_{кр}$ с размером частиц (см. рис. 4) необходимо предположить, что использованный Al имел более сильную, чем параболическая, зависимость скорости окисления от δ , в то время как алюминий в экспериментах Фридмана и Мачека [11, 12] окислялся по параболическому закону.

На рис. 6 приведены экспериментальные значения $T_{кр}$ в функции диаметра и концентрации окислителя, полученные в трековой установке для частиц бора [3], для которого характерным является отсутствие плотной защитной окисной пленки ($T_{пл B_2O_3} = 720^\circ C$). Эти данные укладываются в предложенную модель со значением $n = 0$. Критерий, определяющий роль теплопередачи излучением [16], имеет вид

$$K_R = \frac{2\varepsilon\sigma T^2}{R\lambda Nu} r_0.$$

При $K_R \ll 1$ излучением по сравнению с теплопроводностью можно пренебречь. Для малых частиц ($d < 30$ мк, $\lambda = 2,4 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град, $T_0 = 2300^\circ K$, $E = 50$ ккал/моль., $\varepsilon = 0,4$, $Nu = 2$) параметр $K_R \leq 0,45$, т. е. теплопередача излучением носит только поправочный характер даже при высоких значениях температуры окружающей среды. Для больших размеров частиц температура воспламенения при учете излучения оказывается возрастающей функцией размера частиц.

Полученные в экспериментах значения периода индукции прямо пропорциональны квадрату начального диаметра частиц и, как это и следует из теории, являются сильной функцией температуры окружающей среды.

Несколько отличным представляется воспламенение частиц металла в продуктах горения смесевых систем и порохов [9]. В этих условиях даже сравнительно крупные частицы ($d = 30-50$ мк) начинают воспламеняться при температуре окружающих газов, равной $1300-1500^\circ K$ [18].

На рис. 7 приведены результаты определения периода индукции $\tau_{вп}$ сферических частиц алюминия диаметром 70 мк в зависимости от температуры продуктов горения конденсированной системы на основе перхлората аммония (ПХА) при дав-

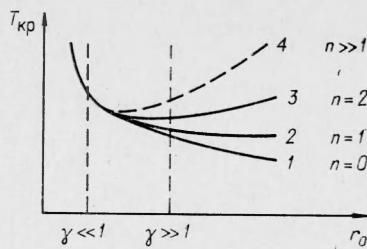


Рис. 5. Зависимость температуры воспламенения от радиуса частицы для различных законов окисления [16].

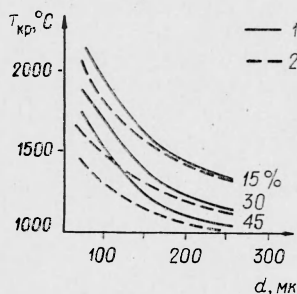


Рис. 6. Критическая температура воспламенения частиц B в зависимости от их диаметра при различном содержании (%) водяного пара (1) и кислорода (2) в смеси с аргоном и азотом [3].

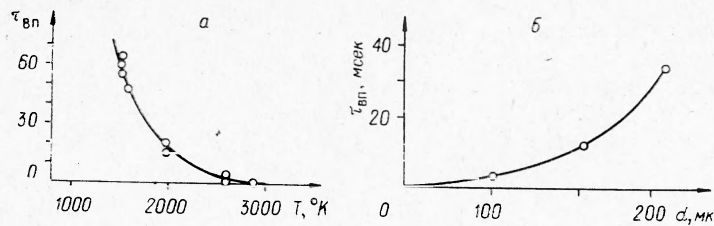


Рис. 7. Время воспламенения частиц алюминия в зависимости от температуры среды ($d=70 \text{ мк}$) (а) и диаметра частиц (10% Al) (б).

лении $p=50 \text{ атм}$ ¹. Эта закономерность качественно не изменяется при переходе к частицам другого размера. По абсолютной величине $\tau_{\text{вп}}$ пропорционально d_2 и несколько падает с увеличением концентрации окислителя в среде. Применительно к рассматриваемым условиям время воспламенения частиц с удовлетворительной точностью (см. табл. 1) может быть рассчитано по формуле $\tau_{\text{вп}} = 3,6 \cdot 10^{-6} \cdot d^2 \cdot \exp(32\,000/RT) \text{ мсек}$, где d — диаметр частиц, мк; T — температура продуктов сгорания, °К; R — газовая постоянная.

Полученные значения $\tau_{\text{вп}}$ по абсолютной величине существенно меньше, чем определенные в газовых горелках и трековых установках.

С точки зрения теории [16] здесь мы имеем дело с так называемым докритическим воспламенением. Дело в том, что будучи предварительно запрессованными в конденсированную фазу пороха малые частицы в волне горения испытывают большие температурные напряжения и быстро нагреваются до температуры поверхности горения T_s пороха. За время прогрева окисление не успевает пройти на значительную глубину и толщина окисной пленки практически не меняется. В то же время из-за трехкратного различия в коэффициентах термического расширения ($\alpha_{\text{Al}} \approx 3\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$) окисная пленка под действием расширяющегося металла растрескивается, открывая доступ для его окисления². В результате скорость тепловыделения за счет химической реакции окисления активного металла резко возрастает и частица воспламеняется при более низкой температуре окружающей среды³. Аналогичная точка зрения на возможность докритического воспламенения частиц алюминия высказана в работе [21].

Таблица 1
Сравнение расчета с экспериментом
($d=70 \text{ мк}$,
 $p=30 \text{ атм}$) [5]

T, °К	$\tau_{\text{вп}}, \text{мсек}$	
	расчет	эксперимент
1600	72	60
2000	18	18
2400	5	6
2800	1,8	2
3000	1	1

Большое влияние на период индукции и температуру воспламенения частиц алюминия оказывает степень чистоты металла. Наличие легко испаряющихся примесей (например, Mg) или предварительное покрытие частиц легко плавящимися и испаряющимися материалами резко снижает период индукции и температуру воспламенения частиц.

Качественно аналогичный результат получается [9, 10, 18] и при увеличении концентрации частиц в потоке или в составе конденсированных систем, период индукции $\tau_{\text{вп}}$ с ростом концентра-

¹ За время $\tau_{\text{вп}}$ принималось время, отсчитываемое с момента вылета частицы с поверхности образца до момента появления вокруг нее видимого свечения.

² В работе [20] показано, что с увеличением скорости нагрева конечная толщина пленки δ падает, а ее поверхность покрывается сетью мелких трещин и швов.

³ Теория воспламенения [16] частиц металла с учетом этого положения может быть расширена.

ции металла резко падает (рис. 7, б), мелкие частицы ($d < 10 \text{ мк}$) воспламеняются практически на поверхности, более крупные — вблизи нее. Причина очевидна — увеличение средней температуры факела пламени, спонтанный механизм передачи тепла от частицы к частице путем излучения и конвекции.

Общая задача о воспламенении полифракционной газозвеси частиц магния предложена в работе [22].

III. ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА

Переход от стадии воспламенения к процессу самоподдерживающегося горения для Al сопровождается внезапным возникновением яркого свечения и появлением вокруг частицы ореола. Отношение радиуса r ореола к исходному радиусу r_0 частицы при атмосферном давлении обычно равно 3,5—4,5 в сухой атмосфере, т. е. в отсутствие паров воды, и $\sim 1,5$ —2,0 в среде, содержащей водород или пары воды. С увеличением давления зона свечения приближается к поверхности частицы и отношение r/r_0 падает до 1,3—1,4 [9, 18].

Для горения алюминия в газовом потоке характерно дробление и вращение частиц. Это явление отмечается практически всеми исследователями, изучающими процесс горения частиц металлов.

Вращение начинается в момент воспламенения или вскоре после него, частота вращения составляет по порядку величины 10^4 гц .

Горение заканчивается либо постепенным сужением трека и прекращением свечения, либо внезапным взрывом частицы и догоранием отдельных осколков. Чаще всего дробление наблюдается при высоких температурах, характерных для водородного пламени. При наличии легкокипящих примесей (например, Mg) или с повышением температуры среды процесс дробления частиц интенсифицируется, в то время как повышение давления в окружающей среде до 30—80 атм резко его ослабляет. По-видимому, дробление частиц Al при высокой температуре является результатом перегрева металла и находящихся в них более летучих примесей.

Продукты горения чистого алюминия в основном представляют собой субдисперсные частицы Al_2O_3 , симметрично расположенные вокруг горячей или погашенной частицы (рис. 8) или образующие тонкий иногда винтообразный след (если частица в процессе горения вращалась) на расположенной параллельно движению частицы теплоотводящей пластине. Их образование связано с конденсацией продуктов горения в паровой фазе.

На общем фоне субдисперсного окисла выделяется некоторое количество более крупных частиц диаметром до 10 мк и более. Высокоскоростная киносъёмка с большой разрешающей способностью показывает, что процесс горения частицы Al при атмосферном давлении и ниже происходит преиму-



Рис. 8. Продукты горения частиц Al.

щественно в паровой фазе. Вращение частиц вызвано несимметричностью горения, возникающей в результате несимметричности процесса воспламенения и неравномерного накопления окисла на поверхности частицы (в результате обратной диффузии части продуктов горения из зоны пламени и группировки первоначального окисла после воспламенения). В дальнейшем часть окисла с поверхности частицы может удаляться потоком парообразного металла или под действием гравитации. Это является причиной появления в продуктах горения более крупных частиц. Впрочем, последние возникают в результате слияния отдельных мелких частиц вблизи зоны горения под влиянием конвективных потоков, а также в результате удаления жидкой окиси с поверхности частицы в момент воспламенения.

Весьма спорным является вопрос появления в продуктах горения полых прозрачных сфер, по размеру сравнимых с исходными частицами. Предположительно [23] их появление может быть результатом реакции окисления и испарения чистого активного металла в индукционный период в трещинах окисной пленки, возникающих в процессе разогрева частиц, или результатом выделения с ростом температуры небольших количеств инертного газа, предварительно растворенного в металле (например, N_2).

В работах [7, 9] были измерены спектральный состав, температура зоны пламени и временные параметры горения частиц алюминия в продуктах горения смесевых систем на основе ПХА при давлениях выше атмосферного.

Структура и природа возбуждения спектра окисления Al и Mg исследовались в диапазоне длин волн 0,3—0,6 мк. В этом интервале изучение факела пламени имеет сплошной спектр, интенсивность которого падает в направлении коротких длин волн. Максимум интенсивности излучения лежит в ближайшей инфракрасной области спектра (рис. 9, а). На фоне сплошного спектра при $p > 7$ атм для составов с добавкой Al и $p > 2$ атм для состава с добавкой Mg появляются колебательные полосы AlO, AlN, MgO, а в видимой и ближайшей ультрафиолетовой области — атомарные полосы Al и Mg. Изменение их относительной интенсивности по высоте факела пламени показано на рис. 9, б.

Количество энергии, излучаемое пламенем в исследуемом интервале длин волн, достигает максимального значения на расстоянии 1,0—3,5 мм от поверхности горения. Полученные распределения интенсивности описываются формулой Вина, т. е. по своему характеру идентичны спектру теплового излучения серого тела (участки спектра с наложением полос AlO, AlN, Mg не учитывались). Наличие сплошного спектра по высоте факела пламени в ближайшей ультрафиолетовой и видимой областях спектра связано главным образом с избирательным термическим излучением образующихся при горении мелкодисперсных частиц Al_2O_3 или MgO. Это дает возможность оценить температуру излучающих частиц и температуру факела пламени (в предположении теплового равновесия с учетом излучения газофазных продуктов¹) (рис. 9, а, в).

Для исследованных составов определенная таким способом температура растет с давлением и достигает максимального значения для состава с Al в области $p \approx 20$ атм, а для состава с Mg — в области $p \approx 7—10$ атм. Наличие на фоне сплошного спектра резонансных линий металла позволяет по известным энергиям их возбуждения E_i и веро-

¹ Прозрачность пламени составов с 10% Al (диаметр образца 5 мм) по оценке [7] меньше, чем $\gamma = 10^{-2}$. Отражательная способность пламен, близких к рассматриваемым, лежит в интервале $\rho = 0,15—0,20$. Таким образом, поглощательная способность пламени равна $\alpha = 0,85—0,8$.

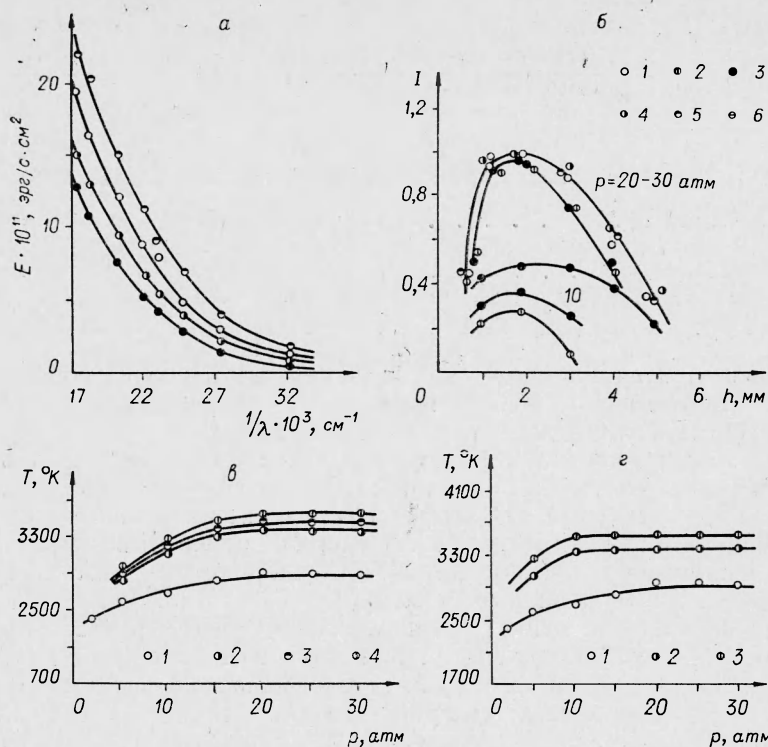


Рис. 9.

а) Распределение энергии E в спектре в зависимости от λ (10% Al+ПХА+параформальдегид) по высоте факела h пламени. б) Изменение интенсивности полос Al и AlO по высоте факела h пламени (10% Al+ПХА+параформальдегид): Al: 1—3961 (44) Å; 2—3082 (92) Å; AlO: 3—4816 (42) Å; 4—4672 (48) Å; 5—5394 (54) Å; 6—4842 Å в) Температура факела пламени ПХА+Al+полиформальдегид (ПФ): 1—ПХА+ПФ; 2—ПХА+ПФ+7% Al; 3—ПХА+ПФ+13% Al; 4—ПХА+ПФ+2% Al. г) Температура факела пламени ПХА+ПФ+Mg; 1—ПХА+ПФ; 2—ПХА+ПФ+7% Mg; 3—ПХА+ПФ+20% Mg.

ятности переходов A_i этих линий λ_i произвести оценку температуры частиц непосредственно в зоне реакции

$$T = \frac{E_2 - E_1}{k} \left(\ln \frac{I_1}{I_2} + \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \ln \frac{A_1}{A_2} \right)^{-1},$$

где I_1 — интенсивность линий λ_1 .

Вычисленные по атомарным линиям температуры горения частиц Al и Mg, а также температура частиц, определенная в соответствии с основными положениями фотометрии, представлены в табл. 2 [7].

Таким образом, температура зоны горения частиц Al оказывается близкой к температуре кипения Al_2O_3 и превышает равновесную температуру факела пламени на 400—500°.

Из результатов спектрального анализа также следует, что горение алюминия идет частично через промежуточные продукты — субокислы AlO и AlN.

Время горения τ_r частиц Al в газовых горелках при атмосферном давлении пропорционально квадрату диаметра частиц и слабо зависит от температуры окружающей среды. Такой вид зависимости характерен для диффузионного режима, развитого Франк-Каменецким [17] и Варшавским [24] для горения капли углеводородов. Реальность послед-

Таблица 2

Температура горения частиц Al и Mg

Состав	Температура, °K, определяемая методом		
	сплошного спектра	резонансных линий	фотометрирования
Баллиститный+Al	3100 ± 1500	3400 ± 150	3200 ± 150
Высокотемпературный баллиститный состав с Al	3400 ± 150	3700 ± 150	3600 ± 150
Полиформальдегид+Al+ПХА	3500 ± 150	3750 ± 150	3700 ± 150
Полиформальдегид+Mg+ПХА	3400 ± 150	—	3100 ± 150

него вполне очевидна после рассмотрения температуры зоны горения частиц. Одновременно τ_r является сильной функцией концентрации окислителя (O_2 , H_2O , CO_2) в окружающей атмосфере.

При горении частиц металла в продуктах сгорания порохов и конденсированных систем основными кислородсодержащими реагентами являются H_2O , CO_2 , CO . Их количество зависит от исходного соотношения компонентов — окислителя и горючего. Горение Al в основном определяется концентрацией H_2O и CO_2 , которые с точки зрения активности равноценны. Энергия разрыва связи $CO \rightarrow C-O$ (257 ккал/моль) почти вдвое превосходит энергию разрыва связи $H_2O \rightarrow H_2-O$ (125 ккал/моль) и $CO_2 \rightarrow CO-O$ (127 ккал/моль). Поэтому протекание реакции $Al+CO$, несмотря на то, что она является экзотермической, затруднено и идет лишь в отсутствие первых двух реагентов.

В работах [5, 19] экспериментально установлено, что время горения индивидуальных частиц мелкодисперсного Al примерно обратно пропорционально относительной концентрации (H_2O+CO_2) в продуктах горения (рис. 10, а).

$$\tau_r \sim \frac{1}{a_k^{0,9}} \quad (a_k > 15\%),$$

где $a_k = \frac{n_{(H_2O+CO_2)}}{\sum n_i} 100\% \sum n_i$ — общее число молей газообразных продуктов на 1 кг состава. Оно практически не зависит от температуры продуктов горения (если $T_0 > 2000^\circ K$) и давления (в интервале $p = 25-120$ атм). С понижением давления τ_r несколько возрастает (рис. 10, б) (на 15—20% при атмосферном давлении по сравнению с $p = 25$ атм).

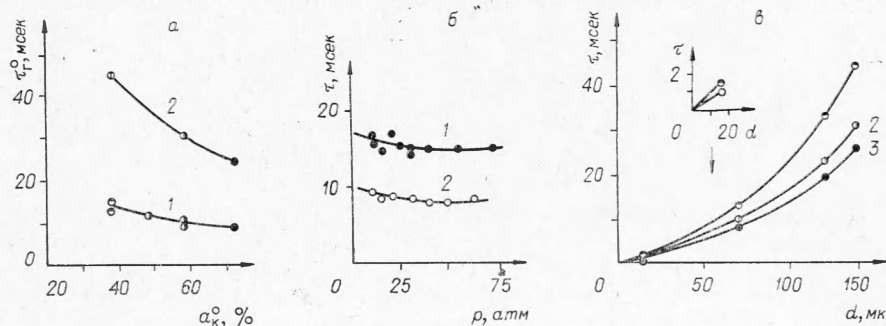


Рис. 10. Время горения частиц алюминия в зависимости:

а) от a_k (1 — $d = 70$ мк, 2 — $d = 140$ мк); б) от p (1 — $a_k = 37\%$, 2 — $a_k = 71,5\%$); в) от диаметра частиц d (1 — $a_k = 37,5\%$, 2 — $a_k = 57,5\%$, 3 — $a_k = 71,5\%$).

Весьма интересным является факт изменения с давлением степенной зависимости τ_r от диаметра частиц. При увеличении давления ($p > 25 \text{ атм}$) τ_r становится пропорциональным $d^{1,5}$ (рис. 10, в)¹.

Необычный для нормального диффузионного процесса вид степенной зависимости от размера частиц может быть объяснен частичным переходом с ростом давления реакции из газовой фазы на поверхность частицы и постепенным увеличением влияния на процесс диффузионного горения конвекции.

Окончательно для определения времени горения частиц алюминия в продуктах горения конденсированных систем предложена в [19] эмпирическая формула вида

$$\tau_r = 0,67 \frac{d^{1,5}}{a_k^{0,9}} \text{ мсек}$$

(d — диаметр частиц в $\mu\text{к}$).

В теоретическом плане для расчета времени и зоны горения неподвижных частиц легкокипящего металла предложена схема, учитывающая влияние частичного испарения и обратной диффузии продуктов реакции из зоны горения к поверхности частицы [25]. Указанная схема является дальнейшим развитием модели парофазного горения Бржустовского — Глассмена [26], основанной на теории горения капель углеводорода Франк-Каменецкого — Варшавского.

Основные положения модели:

- 1) температура частицы равна температуре испарения металла;
- 2) зона горения имеет бесконечно малую толщину;
- 3) процесс горения является квазистационарным;
- 4) конденсированные продукты горения остаются в зоне горения;
- 5) коэффициенты массо- и теплопереноса усреднены;
- 6) продукты реакции частично испаряются и диффундируют как к поверхности частицы, так и во вне.

Последнее создает, во-первых, дополнительное диффузионное сопротивление по отношению к потоку окислителя в зону реакции и, во-вторых, увеличивает теплоперенос к частице за счет теплопередачи и конденсации. Для упрощения системы уравнений автором дополнительно введено понятие эффективной температуры горения $T_r^{\text{эф}}$ в зоне реакции и эффективной степени испарения продуктов реакции, которая в первом приближении равна среднему арифметическому между степенью их испарения в зоне горения и на поверхности капли.

Эффективная степень испарения продуктов реакции принимается равной среднему арифметическому между зоной горения и на бесконечности, т. е. $x^{\text{эф}} = \frac{x}{2}$. Считается, что парообразные продукты реакции

диффундируют к частице и во вне в равных количествах, т. е. $K = \frac{1}{2}$.

Расчет по предложенной модели удовлетворительно согласуется с экспериментом (рис. 11) при атмосферном давлении.

При увеличении концентрации частиц в порохе среднее расстояние между частицами в газовой фазе уменьшается. Результатом, как уже указывалось, является уменьшение периода индукции. Однако время горения при этом, наоборот, возрастает. Этому способствуют две основные причины [10]. Во-первых, по мере выгорания общей массы алюминия

¹ Более слабый, чем квадратичный, вид зависимости τ_r от d отмечается в работе [38]: $\tau_r \sim d^{1,8}$.

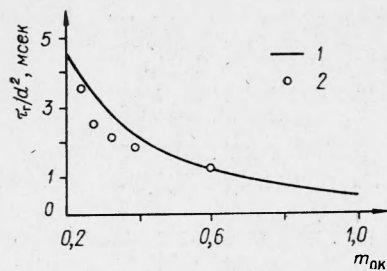


Рис. 11. Зависимость относительного времени горения частиц алюминия τ_r/d^2 от концентрации окислителя $m_{ок}$.

1 — расчетная зависимость с учетом испарения Al_2O_3 при $T_\infty = 2500^\circ K$ [25].
2 — экспериментальные значения [38].

денсированной системе; a_k^0 — начальная концентрация активного реагента в газообразной среде).

Второй причиной повышения τ_r с ростом концентрации является процесс укрупнения частиц металла на поверхности горения или вблизи нее, т. е. процесс агломерации частиц.

IV. АГЛОМЕРАЦИЯ

Явление укрупнения — слипание и слияние отдельных частиц металла на поверхности горения было впервые отмечено на баллиститных порохах и смесевых составах на основе ПХА, в которых баллистит использовался в качестве связующего, в работе П. Ф. Похила и В. С. Логачева [18]¹.

В дальнейшем этот процесс подробно исследовался и на смесевых системах [8—10, 18]. Для отбора и закалки конденсированных продуктов горения использованы методы, указанные на рис. 3. Отобранные частицы подвергались анализу под микроскопом, а результаты, как правило, оформлялись в виде интегральных кривых распределений частиц по объему или по видимому диаметру. Для краткой характеристики использованы размеры D_{50} и D_{90} (50 и 90% частиц по объему имеют размер, меньше данного). Микрофотографии отдельных агломератов и частиц исходного алюминия показаны на рис. 12. Анализ совокупности экспериментальных результатов показывает, что процесс агломерации металлических частиц на поверхности горящего образца является весьма сильной функцией свойств, типа связующего (рис. 13), концентрации и дисперсности порошкообразного металла (табл. 3 и 4).

Процесс укрупнения частиц начинает проявляться примерно с 5% Al и растет по мере повышения концентрации последнего. Способность связующего плавиться перед разложением и степень его газифицируемости является весьма существенным фактором в развитии рассматриваемого процесса: для легкогазифицирующихся систем степень агломерации порошкообразного металла заметно ниже, чем для плавящихся и деструктурирующихся с образованием больших количеств углерода. Наиболее ярко выражена агломерация на баллиститных составах и порохах. С увеличением начального диаметра частиц D^0 ($D^0 < 100 \text{ мк}$) конечный

уменьшается средняя концентрация активных окислительных реагентов в среде (т. е. H_2O и CO_2):

$$a_k = a_k^0 - \alpha \cdot c$$

(c — концентрация прореагировавшего металла).

Для алюминия $\alpha \approx 1,5—2,0$ (на каждый процент сгоревшего металла). В соответствии с этим время горения индивидуальных частиц равно

$$\tau_r = 0,67 \frac{a_k^{1,5}}{a_k^{0,9}} = \tau_r^0 \frac{1}{\left(1 - \alpha \frac{c^0}{a_k^0}\right)^{0,9}}$$

(c^0 — начальная концентрация Al в кон-

¹ См. также работу [39].

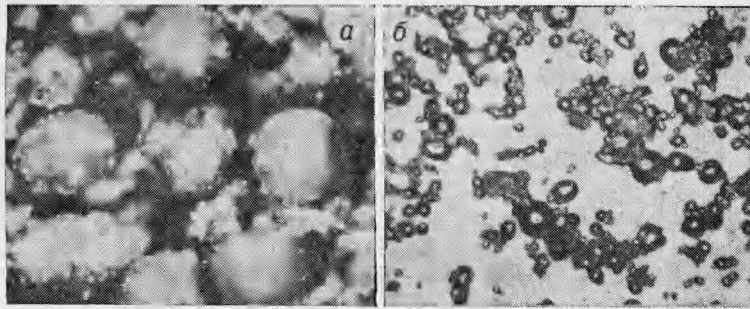


Рис. 12. Фото агломератов (а) и исходного алюминия (б).

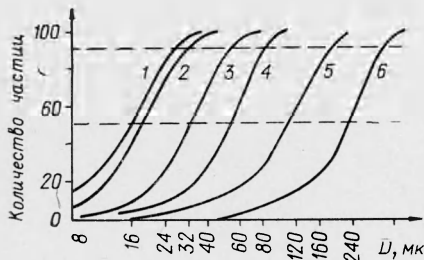


Рис. 13. Интегральные кривые распределения исходного Al и частиц агломератов, полученных при сжигании модельных составов:

1 — исходный Al; 2 — 15% полиэфира + 7% Al; 3 — 10% ПММ + 7% Al; 4 — 40% баллистит + 10% Al; 5 — 20% ПФ + 10% Al; 6 — 20% ПФ + 20% Al.

Таблица 3
Зависимость размера агломератов от концентрации Al в горючем

Тип горючего	Концентрация Al в образце, %	Характерный размер агломератов	
		D_{50}	D_{90}
Полиэфир	7	18	35
Полиметилметакрилат	7	33	56
Баллистит (стружка)	10	54	80
Полиформальдегид	10	120	185
То же	20	240	350
Порох Н*	10	—	300

* Размеры исходного порошка Al: $D_{50}^0 = 16 \text{ мк}$, $D_{90}^0 = 30 \text{ мк}$; $p = 50 \text{ атм}$.

размер агломератов несколько возрастает. Однако степень агломерации (D_{50}/D_{50}^0) при этом заметно падает (табл. 4).

Поскольку слипание и слияние частиц металла на горячей поверхности образца ведет к его локальному накоплению, то любой фактор, способствующий снижению времени пребывания частиц на поверхности горения, должен приводить к снижению степени агломерации. Такими факторами, в первую очередь, является степень газификации системы и скорость нормального горения.

На рис. 14 показана зависимость среднеобъемного размера агломератов от скорости горения состава $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{полиформальдегид} + 7\% \text{ Al}$

Таблица 4

Влияние фракционного состава порошкообразного алюминия на характерный размер агломератов и степень агломерации частиц [10]

Фракционный состав Al, %		Характерный размер частиц, мк		Характерный размер агломератов, мк		D_{50}/D_{90}	
$50 < d < 70 \text{ мк}$	$d < 30 \text{ мк}$	D_{50}^0	D_{90}^0	D_{50}	D_{90}	D_{50}/D_{90}^0	D_{90}/D_{90}^0
100	0	62	72	60	92	1,0	1,3
50	50	38	60	50	82	1,3	1,4
10	90	19	42	41	72	2,1	1,7
0	100	17	28	42	70	2,5	2,5

Примечание. $p = 40 \text{ атм}$; 7% Al, горючее — 15% ПММ.

Таблица 5

Влияние внешнего давления на агломерацию алюминия

$p, \text{ атм}$	$D_{50}, \text{ мк}$	$D_{90}, \text{ мк}$
1	40	2,35
20	30	1,75
40	19	1,20

Примечание. $D_{50}^0 = 16 \text{ мк}$, 7% Al.

(изменение скорости горения достигалось изменением плотности состава). Аналогичного результата можно добиться и путем увеличения давления (табл. 5), так как в общем случае скорость горения есть функция давления.

Степень агломерации частиц металла зависит и от гетерогенности структуры всей системы в целом. Поскольку последняя определяется в

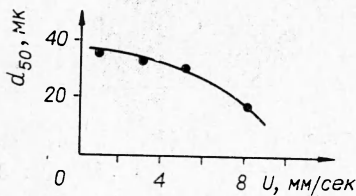


Рис. 14. Зависимость D_{50} от скорости горения U модельного состава ($P=40$ атм).

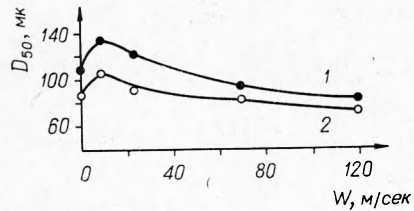


Рис. 15. Влияние скорости поперечного обдува на среднееобъемный размер D_{50} .

1 — $l=3$ мм, 2 — $l=30$ мм (l — расстояние от поверхности топлива).

основном дисперсностью окислителя, то при существующей технологии изготовления смесевых систем весь алюминий (или Mg и т. п.) концентрируется между кристаллами ПХА и тем сильнее, чем крупнее фракции ПХА. Так, увеличение частиц ПХА с 5—10 до 100—200 мк приводит к двукратному росту агломератов. Такого же порядка эффект получается при не очень тщательном смешении сыпучих компонентов.

Схема отборника с вращающимся барабаном позволила экспериментально выяснить роль обдува поверхности горения высокотемпературными продуктами сгорания при скоростях потока W до 100 м/сек. Результаты показаны на рис. 15. Точка на оси ординат, соответствующая нулевой скорости обдува, получена при торцовом горении. При скоростях $W=10$ —15 м/сек размер получаемых агломератов максимален, дальнейшее увеличение скорости W приводит к снижению D_{50} .

Таблица 6
Время горения $\tau_{г\text{агл}}$,
«эффективный» диаметр $D_{\text{агл}}^{\text{эф}}$
и доля Al $(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}/D_{\text{агл}})^3$
в агломератах [10]

Исходный диаметр агломератов $D_{\text{агл}}$, мк	$\tau_{г\text{агл}}$, мсек	$\tau_{г}$, мсек	$D_{\text{агл}}^{\text{эф}}$, мк	$(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}/D_{\text{агл}})^3$
50	4,8	6,0	43	0,63
80	7,8	12,0	57	0,36
120	12,6	22,0	83	0,33
160	19,0	34,0	108	0,30
200	25,0	45,0	130	0,27

одиночных частиц металлов [9]. Узмерялось время полного горения агломератов и затем по формуле $\tau_{г} = f(a_k, d)$ рассчитывался «эффек-

Качественный анализ структуры крупных агломератов показал, что последние не являются однородными телами.

Оценка средней плотности агломератов, предварительно спрессованных под давлением в 4000 атм¹, дала величину менее чем 2,1 г/см³. Это означает, что в состав последних помимо алюминия и его окисла входит в значительном количестве вещество с более низкой плотностью. Такими веществами могут быть только не полностью разложившееся горючее ($\rho_0 \approx 1,0$ г/см³) и ПХА ($\rho_0 = 1,96$ г/см³).

Для определения общего количества алюминия в крупных агломератах применялась методика исследования горения

¹ Под этим давлением порошкообразное полимерное горючее уплотняется до плотности, близкой к максимальной, а порошок Al — до плотности 2,62 г/см³.

тивный» диаметр агломерата, определяемый как диаметр частицы Al, имеющий с агломератом одинаковое время горения τ_r . Отношение «эффективного» диаметра к первоначальному диаметру агломерата характеризует в первом приближении долю Al в агломерате. Такое предположение оправдывается тем, что выгорание связки из агломератов в начальный момент идет весьма быстро (табл. 6 [10], рис. 15).

Из табл. 6 видно, что время горения крупных агломератов $\tau_r^{\text{агл}}$ значительно меньше времени горения аналогичных по размеру алюминиевых частиц τ_r , причем различие тем больше, чем крупнее частицы. В агломератах диаметром более 80 мм общая доля алюминия не превышает 40%.

Таким образом, несмотря на то, что агломерация приводит к резкому увеличению времени сгорания металла, прямое использование размеров агломератов для оценки временных параметров горения может явиться причиной ошибок в аналогичных расчетах.

Понятие «эффективного» диаметра агломератов может быть использовано при расчете степени выгорания во времени полидисперсного факела [23]. Если известна функция распределения агломератов по «эффективному» диаметру $f(D_{\text{агл}}^{\text{эф}})$, время горения агломерата как функции его диаметра $\tau_r = f(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}, a_k)$, то в общем случае масса выгоревшего алюминия M может быть найдена из совместного решения двух уравнений:

$$M(t) = \int_0^{D_{\text{эф}}^t} \int_0^t f(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}) \cdot Z(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}; t) dD \cdot dt,$$

$$a_k = a_k^0 - \alpha M(t); \quad \tau_r = 0,67 \frac{(D_{\text{агл}}^{\text{эф}})^{1,5}}{a_k^{0,9}},$$

где $Z(D_{\text{агл}}^{\text{эф}}, t) = [1 - (D_{\text{агл}}^{\text{эф}}(t)/D_0^{\text{эф}})^3]$ — выгорание частиц во времени; $M(t)$ — масса прореагировавшего металла, $a_k^0, a_k(t)$ — начальная и текущая концентрация активного реагента в среде; $D_0, D(t)$ — начальный и текущий диаметры частицы.

Физика явления агломерации частиц порошкообразного металла при горении смесевых и баллиститных порохов становится очевидной из анализа рассмотренных выше результатов и материалов кино- и фотосъемки (см. рис. 12).

При горении баллиститных порохов на их поверхности происходит накопление термостойких углеводородных продуктов разложения нитроклетчатки. Действие сил поверхностного натяжения между частицами металла и жидкой фазой, с одной стороны, и склеивание частиц термостойкими продуктами разложения, с другой, — одна из основных причин образования агломератов. Рассмотрение модели выхода частиц Al или Mg на поверхность заряда с учетом всех действующих сил показало [8], что для удержания на поверхности заряда достаточно контакта частицы с реакционным слоем к-фазы радиусом 10^{-5} мм¹. Модель расплавленного слоя справедлива и для случая смесевых систем с плавящимися горючим и окислителем.

Однако, если температура реакционного слоя выше температуры плавления металла, то частицы могут начинать плавиться и сливаться уже на поверхности горения, а не в газовой фазе, как это имело место

¹ Слипание частиц Al с сажистыми продуктами происходит с образованием своеобразной «сетки», после разрушения которой отдельные ее агрегаты уносятся газообразными оттекающими продуктами в высокотемпературную зону пламени.

при горении баллиститных составов. Чем тоньше расплавленный реакционный слой, чем выше скорость газификации и оттока газообразных продуктов и чем выше время нахождения частиц на поверхности горения, тем меньше степень агломерации частиц.

И, наконец, одна из основных причин агломерации, характерная для смесевых систем — гетерогенность и неупорядоченность структуры самих смесевых систем. Смесевые топлива состоят из кристаллов ПХА,

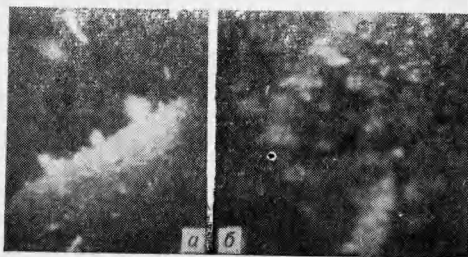


Рис. 16. Горящая поверхность образца, содержащего частицы алюминия.

промежутки между которыми заполнены полимерным горючим с вкрапленными в них частицами металла.

В общем случае скорости разложения горючего и окислителя различны. Наиболее интенсивно процесс разложения идет по границе их контакта¹. Отдельные прослойки горючего в местах контакта с ПХА обгорают со всех сторон и уносятся потоком газообразных продуктов, оттекающих от поверхности горения.

Чем крупнее окислитель, тем толще прослойка горючего, тем больше (при прочих равных условиях) в них содержится Al, а следовательно, тем крупнее размер образующихся агломератов. Последнее в сильной мере зависит от концентрации металла и равномерности перемешивания исходных компонентов.

На рис. 16 показаны кинокадры поверхности горящего образца, содержащего 15% мелкодисперсного Al. С поверхности горения отлетают сравнительно крупные частицы, имеющие плоскую неправильную форму «хлопьев».

Выделяющиеся на общем фоне яркие точки являются частицами алюминия. В процессе горения крупные хлопья могут сравнительно долго находиться вблизи поверхности горения, оставаясь соединенными с ней тонкими перемычками.

Наличие высокотемпературного потока вдоль поверхности горения создает благоприятные условия для столкновения и срастания отдельных частиц при низких скоростях ($W \leq 15-20$ м/сек) и в то же время способствует выносу их с поверхности горения при высоких значениях W . Попадая в зону высокотемпературного пламени, «хлопья» оплавляются и приобретают форму сферических частиц (см. рис. 12).

Немаловажное значение при этом имеют и свойства самого металла. Если частицы имеют низкую температуру кипения, легко воспламеняются на поверхности горения или покрыты весьма тугоплавким материалом, исключающим взаимодействие расплавленного металла, то при прочих равных условиях это является одной из причин, приводящих к снижению эффекта агломерации.

Увеличение скорости горения способствует росту газоотвода от поверхности горения, уменьшению времени нахождения на ней частиц металла. В результате вероятность взаимодействия последних уменьшается.

¹ В отдельных случаях скорость распространения фронта горения целиком определяется средней скоростью распространения процесса по границе контакта между горючим и окислителем [28—31].

V. ВЛИЯНИЕ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Скорость нормального горения наряду с величиной удельного импульса является основным параметром внутренней баллистики.

В работах экспериментального плана установлено, что на скорость горения оказывают значительное влияние многие факторы, связанные с композиционным составом и структурой систем, добавки катализаторов и высокоэнергетических порошкообразных металлов. В связи с этим роль металлов необходимо рассматривать исключительно в тесной взаимосвязи с остальными параметрами системы (давлением, дисперсностью и типом окислителя, температурой горения и т. п.).

Общий результат от введения порошкообразного металла в систему может быть как положительным (скорость горения U повышается), так и отрицательным (скорость горения U падает). На рис. 17 показано изменение скорости горения U с ростом давления для двух модельных смесевых стехиометрических систем на основе ПХА и ПХК (перхлорат калия), содержащих 31% мелкодисперсного алюминия ($d \sim 0,1 \text{ мк}$). На этом же рисунке в качестве характеристики влияния металла приведены значения параметра Z , являющегося отношением скорости горения системы с металлической добавкой U_{Me} к скорости горения U_0 исходной системы: $Z = \frac{U_{\text{Me}}}{U_0}$.

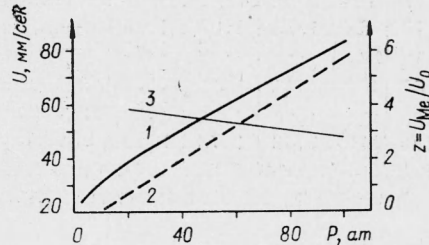


Рис. 17. Скорость горения U и величина Z , как функция давления.
1 — ПХА+битум+31% Al ($d_{\text{Al}} \sim 0,1 \text{ мк}$);
2 — ПХК+битум+31% Al ($d_{\text{Al}} \sim 0,1 \text{ мк}$); 3 — Z .

Таблица 7

Влияние дисперсности частиц Al на величину Z для стехиометрических систем на основе ПХА и ПХК различной дисперсности (концентрация алюминия — 13,1%)

Окислитель	$d_{\text{ок}}, \text{ мк}$	$d_{\text{Al}}, \text{ мк}$	Z			
			давление, ат			
			1	11	50	100
ПХА	10	0,1	1,94	1,55	1,69	1,63
	10	3,0	1,23	1,33	1,21	1,38
	10	12	1,08	1,03	1,10	1,14
	10	190	0,90	0,94	0,93	1,0
	10	560	0,93	—	0,96	0,94
ПХК	10	0,2	6,45	2,31	1,65	1,69
	10	12	1,44	1,20	1,06	1,04
	10	170	1,08	0,95	1,03	1,02
	200	0,2	4,10	2,62	2,23	1,98
	200	12	1,24	1,26	0,92	0,84
	200	170	0,92	—	0,86	0,71

¹ Результаты получены в бомбе постоянного давления на образцах $d = 6-8 \text{ мм}$, полученных методом глухого прессования. Относительная плотность запрессовки $\Delta = \rho/\rho_{\text{max}} = 0,98-0,99$.

Несмотря на то, что эффект от горения алюминия весьма сильный ($3-4^x$), с ростом давления величина Z падает.

Более подробно основные результаты по влиянию металлической добавки на скорость горения смесевой системы в зависимости от дисперсности, концентрации и типа металла, с одной стороны, и дисперсности и типа окислителя, соотношения компонентов (стехиометрического коэффициента α), температуры и давления смеси, с другой — приведены в табл. 7—9¹.

Наибольший эффект от горения металла наблюдается в области низких давлений (1—5 атм) при высоких концентра-

Таблица 8

Влияние концентрации Al на величину Z для стехиометрической смеси системы битум+ПХА в зависимости от давления и дисперсности ПХА ($d_{Al} \leq 0,1$ мк)

d_{OK} , мк	Al, %	Z			
		давление, ат			
		1	11	50	100
10	6,5	1,75	1,07	1,04	—
10	13	1,72	1,55	1,65	—
10	31	3,46	3,80	—	2,87
				1,0	
180	13	1,50	1,75	1,62	1,50
180	31	3,48	2,78	2,70	2,37

Таблица 9

Влияние типа металлической добавки на величину Z для стехиометрической смеси системы битум+ПХА (13% Me; $d_{OK} = 10$ мк)

Добавка	d_{Me} , мк	Z			
		давление, ат			
		1	11	50	100
Al	12	1,31	1,29	1,14	1,14
Mg	10	1,97	1,58	1,30	1,20
Ti	16	1,0	1,0	1,05	1,0
B	1	1,32	1,20	1,27	1,19

циях металла (свыше 10%) и размерах его частиц менее 5—10 мк. С ростом давления и дисперсности окислителя эффект от введения металла заметно падает и тем сильнее, чем крупнее окислитель.

С увеличением диаметра частиц металла ($d = 10—30$ мк) скорость горения смесевых систем не только не увеличивается, а, наоборот, падает (на 10—20%): величина $Z = 0,8—0,9$.

При $d_{Al} > 100$ мк скорость горения несколько возрастает, но величина Z по-прежнему остается меньше 1. Для крупных частиц в большинстве случаев с ростом давления величина Z практически не меняется или слабо возрастает. Небольшие отступления от стехиометрического состава для указанных систем слабо влияют на характер изменения Z под действием добавки металла.

Наибольший эффект наблюдается при введении частиц Mg, далее следует Al и т. д. (сравнение в табл. 9 не совсем корректно, поскольку используемые металлы отличаются по дисперсности). Но различие между Al или Mg и титаном, который менее активен энергетически, очевидно. То же самое можно сказать и о различиях между Al и Mg. Последний окисляется и воспламеняется более легко, чем алюминий.

Влияние добавки металла на скорость горения порохов и смесевых конденсированных систем с точки зрения тепловой теории горения можно рассматривать с двух точек зрения. С одной стороны, частицы металла начинают реагировать уже в прогревом слое конденсированной фазы [27], а в результате воспламенения и горения увеличивают теплопередачу (теплопроводностью и излучением) из газовой фазы к поверхности горения. С другой стороны, прогреваясь в волне горения, частицы металла играют своеобразную роль теплостока и баласта, забирая часть тепла из к-фазы.

Достаточно крупные частицы металла ($d_{Me} > 100—150$ мк) не успевают воспламениться, а тем более прореагировать (сгореть) вблизи поверхности горения ($\tau_{вп} \sim d^2$, $\tau_r \sim d^{1,5}$). Они отнимают лишь тепло на прогрев и фазовый переход. Эти тепловые потери для реакционного слоя к-фазы тем выше, чем выше процент металла и больше время нахождения частиц в прогревом слое (малые U или p). С уменьшением дисперсности частиц до определенного уровня ($d_{Me} \geq 20—50$ мк) преобладающим фактором остается фактор теплового прогрева частиц, который увеличивается по мере снижения диаметра d_{Me} . Поэтому величина Z с уменьшением d_{Me} несколько даже падает. Но, начиная с определенного достаточно малого размера d_{Me} ($d_{Me} < 10—15$ мк), зона воспламенения и горения частиц металла начинает приближаться к поверхности горения,

создавая дополнительный тепловой приток к к-фазе. Скорость горения растет, предварительно проходя через минимум, и для частиц диаметром менее 10 мк Z становится >1 .

В области мелких частиц ($d_{\text{ме}} < 5 \text{ мк}$) доминирующим фактором становится теплоподвод теплопроводностью и излучением от горящих частиц металла к поверхности горения. Из табл. 10 следует, что с введением мелкодисперсного алюминия величина радиационных потоков в к-фазу $q_{\text{рад}}$

возрастает в 2—6 раз, а градиент dT/dx — примерно вдвое при сравнительно слабом изменении температуры поверхности горения T_s .

С уменьшением дисперсности окислителя увеличивается и степень реагирования металла в реакционном слое к-фазы (рис. 18). Но при повышенных давлениях доля прореагировавшего металла не превышает 3—5% и на общем тепловом балансе к-фазы сказывается весьма слабо.

Следует также подчеркнуть, что добавки мелкодисперсного металла интенсифицируют и скорость реакции газообразных продуктов в результате общего повышения температуры в зоне горения.

В общем случае влияние металла на зависимость Z от дисперсности добавки схематически показано на рис. 19.

В табл. 11 приведены интересные результаты по влиянию начальной температуры горения $T_{\text{г}}$ смеси системы на эффективность воздействия металлической добавки [33]. Изменение $T_{\text{г}}$ достигалось предварительным разбавлением двойной системы горючее — окислитель инертной добавкой (окись алюминия). Из таблицы следует, что добавка алюминия действует тем сильнее, чем более разбавлена смесь, т. е. чем ниже $T_{\text{г}}$. Разница максимальна при низких давлениях, когда зона пламени удалена от поверхности горения.

Таблица 10

Массовая скорость горения ρu , температура поверхности T_s , радиационный поток $q_{\text{рад}}$, градиент $dT/dx/T_s$ и общее количество тепла Q , выделяемое в к-фазе, в функции от концентрации Al и давления при горении смеси системы полиформальдегид — ПХА [34]

Давление, ат	Содержание Al, %	ρu , г/см ² сек	T_s , °C	Q , кал/г	$q_{\text{рад}}$, кал/см ² сек	$dT/dx/T_s \cdot 10^{-6}$, град/см
25	0	0,91	630	190	3,0	1,5
25	10	1,06	630	125	22,0	3,0
45	0	1,36	680	210	5,0	2,5
45	10	1,43	700	165	30,0	5,0
45	20	1,43	700	185	37,5	—

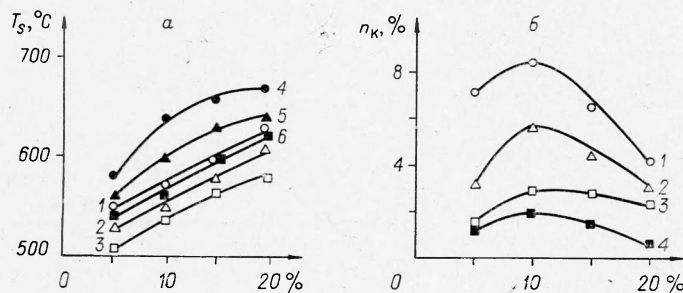


Рис. 18.

а) Зависимость T_s от концентрации порошкообразного металла в составе на основе ПХА при горении в вакууме ($p=10^{-2}$ мм рт. ст., $T_0=200^\circ \text{C}$).

Размер частиц, мк: Al (1 — $d=5-10$, 2 — $d=11-13$, 3 — $d=20-60$); Mg (4 — $d=1-10$, 5 — $d=80-90$); Al/Mg 50/50 (6 — $d=10-100$).

б) Относительное количество металлической добавки n_k , реагирующее в к-фазе, в функции концентрации металла при горении смесевых систем на основе ПХА в вакууме ($p=10^{-2}$ мм рт. ст., $T_0=200^\circ \text{C}$).

Размер частиц, мк: Mg (1 — $d=1-10$, 2 — $d=80-90$); Al/Mg 50/50 (3 — $d=10-100$); Al (4 — $d=20-60$).

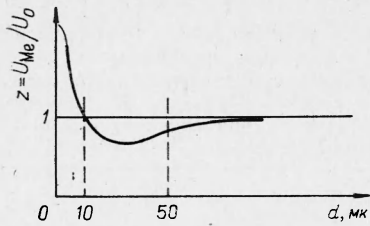


Рис. 19. Общий вид зависимости $Z = \frac{U_{Me}}{U_0}$ от размера частиц металлической добавки [4].

Изложенные выше экспериментальные результаты качественно логично объясняются [4, 32] (в случае мелкодисперсных составов) с точки зрения представлений о соотношении газофазных реакций между продуктами разложения горючего и окислителя [35], с одной стороны, и гетерогенных реакций диффузионного процесса горения частиц металла, с другой.

Рассматривая скорость горения системы с металлом как совокупность гомогенной и гетерогенной реакций, имеем

$$Z = \frac{U_{Me}}{U_0} = \sqrt{e^{\frac{E/R}{1/T_{\Gamma} - 1/T_{\Gamma}^*}} + p^{1-2\nu_0} \cdot \frac{Ae^{E/RT_{\Gamma}}}{d^2}}$$

(E, R — энергия активации и газовая постоянная).

Из полученного выражения следует три основных вывода:

1. Чем мельче размеры частиц (d), тем эффективнее влияние ме-

Таблица 11

Влияние температуры горения системы на величину скорости горения и Z при введении в нее добавки Al [33]

Состав смеси	U , мм/сек				Z			
	давление, ат				давление, ат			
	5	10	40	100	5	10	40	100
ПММ+ПХА	4,0	5,5	10,3	13,5	—	—	—	—
50% (ПММ+ПХА) + +50% Al_2O_3	1,9	2,8	5,3	9,4	—	—	—	—
85% (ПММ+ПХА) + +15% Al	4,4	6,5	13,0	18,7	1,10	1,18	1,26	1,38
85% [50% (ПММ+ ПХА)+50% Al_2O_3] + 15% Al	6,1	8,4	12,4	16,8	3,21	3,0	2,34	1,8

Примечание. $d_{Al_2O_3} < 10$ мк; $d_{Al} = 10$ мк; состав смеси ПММ+ПХА — стехиометрический (ПММ — полиметилметакрилат).

таллической добавки, т. е. тем выше величина Z (см. табл. 7).

2. При увеличении температуры горения T_{Γ} в факеле пламени за счет окисления металла или при уменьшении T_{Γ} исходной системы (понижение давления, введение разбавителя) величина Z увеличивается (см. табл. 11).

3. Для конденсированных систем с начальным значением показателя степени $\nu_0 < 0,5$ величина Z с ростом давления повышается. И, наоборот, если $\nu_0 > 0,5$, то величина Z при введении металла за счет гетерогенной реакции с ростом давления понижается (табл. 12).

В данном кратком обзоре рассмотрены основные результаты по горению и воспламене-

Таблица 12

Влияние добавок Al на величину показателя степени в законе горения $U \sim bp^{\nu}$

Состав	$d_{ок}$, мк	Al, %	d_{Al} , мк	p , ат	ν_0	ν
ПММА + ПХА	6	10	2,7	40—60	0	0,49
	6	10	2,7	40—60	0,37	0,54
	180	13	0,1	10—100	0,54	0,43

Битум + $KClO_4$	200	13	12	10—100	0,65	0,53
------------------	-----	----	----	--------	------	------

Примечание. ν_0, ν — показатель степени в законе горения исходной смеси и смеси с добавкой Me соответственно.

нию индивидуальных частиц порошкообразных металлов (в первую очередь, алюминия). Рассмотрено их влияние на величину и закон скорости горения смесевых конденсированных систем и специфический для горения металлизированных систем процесс агломерации частиц мелкодисперсного металлического порошка на поверхности (или вблизи неё) горения. В основу обзора легли работы советских ученых, опубликованные за последние 3—4 года.

Авторы надеются, что подготовленный читатель уже знаком с ранее опубликованными аналогичными обзорами, например [37—39], охватывающими работы зарубежных ученых, и при необходимости без труда проведет сравнение.

Из указанных обзоров с очевидностью следует, что вопросы механизма горения мелкодисперсных металлов и горения смесевых систем с мелкодисперсными металлами во многих аспектах еще не могут считаться окончательно решенными и требуют дальнейшей работы в этой интересной области.

Поступила в редакцию
5/Х 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. А. Цандер. Проблема полета при помощи реактивных аппаратов. М. гос. авиац. и автотранс. Изд-во, 1932.
2. В. А. Федосеев. Физика горения. Киев, «Наукова думка», 1966, стр. 17.
3. М. А. Гуревич, И. М. Кирьянов, Е. С. Озеров. ФГВ, 1969, 5, 217.
4. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Гетерогенное горение конденсированных систем. М. «Наука», 1967.
5. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.
6. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3, 441.
7. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. ФГВ, 1970, 6, 143.
8. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
9. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. Тез. 1-го всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1967.
10. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. ФГВ, 1969, 5, 2, 207.
11. R. Friedman, A. Massek. Comb. and flame, 1962, 6, 9.
12. Friedman, A. Massek. 9-th Symposium (International) on combustion. N-Y — L. Acad. press, 1963.
13. М. А. Гуревич, К. И. Лапкина, Е. С. Озеров. ФГВ, 1970, 6, 2, 172.
14. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., Металлургия, 1965.
15. М. В. Мальцев, Ю. Д. Чистяков, М. И. Цыпин. Изв. АН СССР, 1956, 20, 824.
16. Б. И. Хайкин, В. Н. Bloshenko, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
17. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
18. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. Тез. 1-го всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1967.
19. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, А. И. Коротков. ФГВ, 1968, 4, 3, 323.
20. I. Prentice, S. M. Drew, K. C. Christensen. Pyrodynamics, 1965, 3, 81.
21. A. Mellor, I. Glassman. Pyrodynamics, 1965, 3, 43.
22. М. А. Гуревич, В. М. Лыдкин, А. М. Степанов. ФГВ, 1970, 6, 3, 335.
23. Ю. В. Фролов, А. И. Коротков и др. Сб. Физика горения. «Наукова думка». Киев, 1971.
24. Г. А. Варшавский. Тр. НИИ НКАП, № 6, 1945.
25. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3, 404.
26. Т. Бржустовский, И. Глассен. Сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967, стр. 59.
27. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 3, 407.
28. Б. С. Ермолаев, А. И. Коротков, Ю. В. Фролов. ФГВ, 1970, 6, 3, 277.
29. А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков и др. Научно-технические проблемы физики горения и взрыва, 1965, 1, 25.

30. Д. П. Поликарпов, Н. Н. Бахман. ИФЖ, 1962, 5, 11.
31. I. Steinz, P. Stang, M. Summerfield. AIAA paper 68—658, 1968.
32. Ю. А. Кондрашков, Н. Н. Бахман. Докл. АН СССР, 1966, 168, 844.
33. А. Н. Шашков, Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ФГВ, 1970, 6, 2, 214.
34. А. А. Зенин, А. П. Глазкова и др. ФГВ, 1968 4, 3, 299.
35. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.
36. Л. Д. Ромоданова, П. Ф. Похил. ФГВ, 1970, 6, 1, 126.
37. G. H. Markstein. AIAAJ, 1963, 1, 3.
38. A. Davis. Combustion and flame, 1963, 7, 359.
39. L. Povinelli, R. Rosenstein. AIAA I., 1964, 2, 10.

УДК 662 · 222

О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

В. С. Логачев, А. С. Дмитриев, П. Ф. Похил

(Москва)

В работе [1], касающейся измерения концентрации положительных и отрицательных ионов в пламени перхлората аммония (ПХА), было установлено, что в реакционном слое факела пламени имеется неравновесная зона ионизации, обусловленная физико-химическими процессами разложения конденсированной фазы. Концентрация заряженных частиц в зоне химической реакции при относительно низкой температуре — 800—1300° К достигает 10^{17} — 10^{18} см⁻³. Высокая степень ионизации $\beta = 10^{-2}$ — 10^{-3} указывает на то, что газ в этой зоне находится в состоянии плазмы ($\frac{e^2}{r} \approx kT$, т. е. кулоновское взаимодействие между заряженными частицами сравнимо с тепловой энергией; r — среднее расстояние между ионами).

Была установлена корреляция между скоростью ионизации и скоростью возникновения «дефектов по Шоттки» на поверхности кристаллов ПХА.

Настоящая работа посвящена выяснению механизма возникновения зоны ионизации при горении ПХА и установлению количественных соотношений между кинетическими закономерностями, протекающими в конденсированной и газовой фазе при разложении (горении) неорганических окислителей.

С этой целью были проведены измерения электропроводности конденсированной фазы в процессе горения ПХА. Опыты проводились в атмосфере азота в интервале давлений 200 мм рт. ст.—100 атм. Заряды изготовлялись из двух таблеток прямоугольной формы 30×30×4 мм плотностью $\rho = 1,94$ — $1,96$ г/см³, между которыми на расстоянии $l = 2$ мм находились зонды из вольфрам-рениевой проволоки. Разность потенциалов, подаваемая на зонды, менялась в зависимости от условий опыта в пределах 0—50 в. Одновременно в точке расположения зондов термомпарой измерялась температура пламени, причем в отдельных опытах сами зонды одновременно использовались в качестве термомпар, а по изменению давления в бомбе можно было судить о скорости горения.

В кристаллах с «дефектами по Шоттки» вакантным катионным узлам решетки соответствует равное количество вакантных анионных узлов решетки. В случае «дефектов по Френкелю» ионам в междоузлиях отвечает такое же число дырок. Как показали Мотт и Герни [2], хотя