

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ. II. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ

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

(Москва)

Вопрос о влиянии размера горячей частицы металла на дисперсность конденсированных продуктов горения до настоящего времени остается не разрешенным. В работах [1, 2] указывалось на отсутствие зависимости дисперсности продуктов горения металла от размеров горящих частиц. Более поздние исследования [3] указывают на наличие некоторой корреляции между размерами частиц металла и продуктов его горения. Поскольку при горении порошкообразных металлов кроме крупных оболочек (что связывают с процессами гетерогенного окисления) существует большое количество субмикронных частиц — продуктов парофазного окисления [4, 5], представляет интерес выяснить, дисперсность каких продуктов горения меняется с изменением размера металлических частиц. В связи с этим в настоящей работе предпринята попытка изучать дисперсность продуктов горения магния в зависимости от размера исходных частиц.

Эксперименты были проведены на модельном составе, содержащем пироксилин (90%) и магний (10%), с использованием трех фракций порошкообразного металла со средними размерами частиц (d_{30}) 2; 11,6 и 76 мк для Mg 2, Mg 12 и Mg 76 соответственно. Методика проведения экспериментов и исследования продуктов горения магния описана в работе [4], где изложены результаты исследования продуктов горения Mg 12 при изменении давления. При этом было обнаружено, что около 80% массы всей конденсированной фазы состоит из субмикронных частиц, образовавшихся в результате конденсации газообразных окислов в зоне горения. Оценка массовой доли субмикронных продуктов горения Mg 2 и Mg 76 седиментационным методом дала величины того же порядка (68 и 82% соответственно). Таким образом, основным продуктом горения магния в исследованном интервале размеров частиц являются субмикронные частицы, образовавшиеся в результате парофазного окисления (условно фракция М).

Внешний вид фракции М, полученной в одном из опытов, представлен на рис. 1. Частицы окисла — это в основном кристаллы кубической формы с размерами >1 мк. Среди кубов встречаются также сферические частицы. Результаты обседа гистограмм распределений по размерам частиц фракций М представлены в табл. 1.

Отметим, что в продуктах парофазного окисления Mg 2 полностью отсутствуют сферические частицы. Это, по-видимому, связано с тем, что температура в зоне горения частиц не превышает точки плавления MgO. Для порошков Mg 12 и Mg 76 отдельные сферические частицы встречаются начиная с давления 20 атм, и при давлениях 80 и 110 атм их количество достигает 30—40%.

Присутствие частиц сферической формы можно объяснить наличием вокруг горячей частицы высокотемпературной зоны. Учитывая тот факт, что количество сферических частиц — продуктов конденсационного типа — увеличивается с ростом давления и с ростом размера горячей частицы металла, по-видимому, можно заключить, что структура зоны зависит от давления и размеров горячей частицы. Другими



Рис. 1. Вид продуктов парофазного окисления магния под электронным микроскопом, $\times 10^4$.

словами, если максимальная температура в зоне сохраняется при всех давлениях и размерах частиц металла, то изменяются ширина зоны и, следовательно, градиенты температур; или с ростом давления в системе и ростом размера горящей частицы металла возрастает и температура в зоне.

Дисперсность сфер в опытах при высоких давлениях не отличается от дисперсности частиц кубической формы. С учетом этого факта, а также незначительности количества сферических частиц в опытах при низких давлениях для удобства дальнейших рассуждений анализ проводим для частиц кубической формы как основного продукта гомогенной конденсации. Зависимость d_{30} от давления представлена на рис. 2. Характер влияния давления на размер продуктов горения одинаков для всех фракций магния. Так, при изменении давления в 5,5 раза размер частиц для каждой фракции возрос в 1,5 раза.

На рис 3 представлена зависимость средних размеров частиц кубической формы от исходного размера частиц магния. Для каждого значения давления получена в логарифмическом масштабе линейная зависимость d_{30} от d_{me} с одинаковым углом наклона.

Таблица 1

p_k , атм	Количество сфер, %	Средний объемный размер, d_{30} , мк		p_k , атм	Количество сфер, %	Средний объемный размер, d_{30} , мк	
		кубов	сфер			кубов	сфер
Mg 2				Mg 12			
20	0	0,18	—	85	21	0,62	0,50
20	0	0,19	—	110	11	0,59	0,50
45	0	0,28	—	110	29	0,58	0,45
45	0	0,26	—	Mg 76			
110	0	0,36	—	19	1	0,56	2,15
110	0	0,35	—	19	1	0,51	2,28
Mg 12				40	19	0,71	1,02
19	1	0,36	1,6	40	18	0,68	1,01
19	3	0,43	1,2	85	41	0,78	0,81
42	6	0,43	0,79	86	59	0,76	0,73
43	7	0,45	0,77	110	42	0,87	0,76
83	24	0,50	0,44				

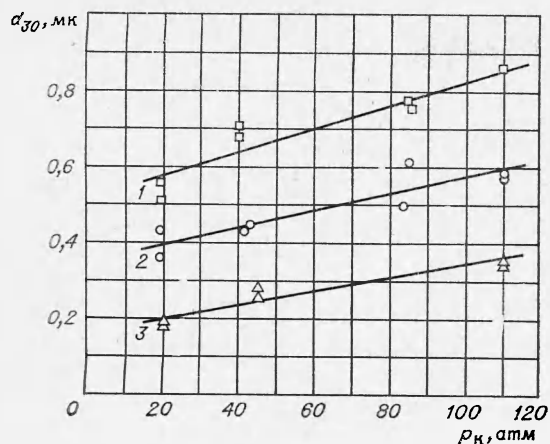


Рис. 2. Зависимость от давления среднего объемного размера кубических частиц продуктов горения магния.

1 — Mg76; 2 — Mg12; 3 — Mg2.

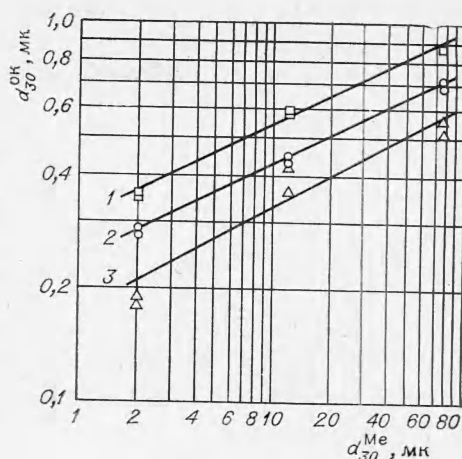


Рис. 3. Зависимость d_{30} кубических частиц продуктов горения магния от среднего размера частиц исходного металла.

p_k , атм: 1 — 110, 2 — 45, 3 — 20.

Поскольку предполагается, что образование субмикронных продуктов при горении магния происходит посредством гомогенной конденсации окиси магния¹, то на основании полученных зависимостей можно сделать следующее заключение: размер частиц продуктов парофазного горения магния увеличивается с ростом давления и размера частиц исходного металла за счет уменьшения количества зародышей в процессе гомогенной конденсации. Считая, что каждая частица образовалась из одного зародыша и зная средний размер частиц, легко подсчитать сколько всего частиц окисла приходится на одну исходную частицу металла и, следовательно, сколько зародышей при конденсации образовала одна частица горящего металла.

$$n_1 = \frac{\pi}{6} \cdot \frac{0,8\mu_{ок}}{\mu_{Me}} \cdot \frac{\rho_{Me}}{\rho_{ок}} \frac{d_{30Me}^3}{d_{30ок}^3}, \quad (1)$$

где μ и ρ — молекулярные веса и плотности металла и окисла.

Результаты расчетов, приведенные в табл. 2, показывают, что количество зародышей для Mg 2 составляет величину порядка 10^2 , для Mg 12— 10^4 и для Mg 76— 10^6 зародышей на одну частицу металла. Скорость образования зародышей в пересыщенном паре, согласно [5], резко возрастает при достижении критической величины пересыщения. Учитывая это, можно ожидать, что образование зародышей из пара окиси вокруг горячей капли металла будет происходить в относительно узкой зоне и основное их количество образуется в начальный момент. Причем поверхность этой зоны, а следовательно, и количество зародышей, образующихся вокруг капли металла, будут связаны с поверхностью капли. В табл. 2 приведены результаты расчета количества зародышей на единицу поверхности горячей частицы

$$n_s = \frac{n_1}{\pi d_{20}^2 Me}. \quad (2)$$

Для каждого значения давления это количество не зависит от размера горячей частицы металла. Следует отметить, что поверхность

¹ Здесь и далее под гомогенной конденсацией понимается процесс роста частиц, образовавшихся в результате гомогенного зародышеобразования, причем механизм роста этих частиц не постулируется.

Т а б л и ц а 2

p_k , атм	n_1 , штук	n_s , шт/МК ²	n_V , шт/МК ³	n_0 , шт/МК ³
Mg 2				
20	$5,65 \cdot 10^2$	59,4	18,7	0,121
20	$4,80 \cdot 10^2$	50,5	15,9	0,102
45	$1,50 \cdot 10^2$	15,8	10,9	0,054
45	$1,87 \cdot 10^2$	19,7	13,6	0,067
110	$0,71 \cdot 10^2$	7,4	10,9	0,045
110	$0,77 \cdot 10^2$	8,1	11,7	0,051
Mg 12				
19	$1,43 \cdot 10^4$	44,5	2,33	0,089
19	$0,84 \cdot 10^4$	26,1	1,38	0,051
42	$0,84 \cdot 10^4$	26,1	2,90	0,089
43	$0,73 \cdot 10^4$	22,7	2,62	0,076
83	$0,53 \cdot 10^4$	16,5	3,53	0,086
85	$0,27 \cdot 10^4$	8,4	1,89	0,045
110	$0,32 \cdot 10^4$	10,0	2,41	0,061
110	$0,34 \cdot 10^4$	10,6	2,56	0,064
Mg 76				
19	$1,05 \cdot 10^6$	59,5	0,61	0,153
19	$1,39 \cdot 10^6$	78,7	0,80	0,200
40	$0,52 \cdot 10^6$	29,4	0,61	0,121
40	$0,59 \cdot 10^6$	33,4	0,69	0,137
85	$0,39 \cdot 10^6$	22,1	0,97	0,153
86	$0,42 \cdot 10^6$	23,8	1,05	0,162
110	$0,28 \cdot 10^6$	15,6	0,76	0,124

частиц металла изменялась более чем на три порядка, а величина n_s даже в самом худшем случае с точки зрения сходимости результата при $p_k=110$ атм отличается от среднего всего на 50%. Такое отклонение находится в пределах точности измерения дисперсности частиц. Постоянство n_s при фиксированном давлении может быть связано с независимостью условий зародышеобразования от геометрических размеров зоны горения.

Если предположить, что условия образования зародышей в зоне горения не зависят также и от давления в системе, то изменение n_s с давлением и в этом случае объясняется изменением поверхности зоны, так как с ростом давления, согласно [6], отношение радиуса светящейся зоны к радиусу частицы металла уменьшается. Учитывая, что в основном формирование зоны связано с процессами диффузии паров металла и окислителя, можно ожидать, что объем зоны с ростом давления будет изменяться в первом приближении аналогично объему всей системы. Объем системы известен из термодинамического расчета. Известно также количество частиц металла, вводимых в топливо, поэтому несложно определить объем продуктов горения, содержащий одну частицу металла. Конечная формула для определения объема газо-

образных продуктов, приходящихся на одну частицу металла, имеет вид.

$$V = \frac{\pi}{6} d_{30\text{Me}}^3 \frac{\rho_{\text{Me}}}{\rho_{\text{r}} c_{\text{Me}}}, \quad (3)$$

где c_{Me} — доля металла в топливе; ρ_{r} — плотность газообразных продуктов.

С помощью формул (1) и (3) рассчитывалось количество зародышей на единицу объема продуктов горения, приходящегося на одну частицу металла при разных давлениях для всех фракций магния (n_v), а также количество зародышей, приходящееся на единицу поверхности этого объема (n_0) (см. табл. 2). Величина n_v практически не изменяется с давлением, но зависит от исходного размера горячей частицы металла. Величина n_0 практически не зависит от давления и исходного размера горящих частиц и в среднем составляет 0,097 штук/мк².

Проанализируем результаты исследования дисперсности крупных частиц (условно фракции К) составляющей, согласно седиментометрическому анализу, около 20% массы всех конденсированных продуктов горения магния. Внешний вид таких частиц, получающихся при сжигании магния разных размеров, представлен на рис. 4. Для сравнения все фотографии сняты при одинаковом увеличении. В опытах при давлениях 1—20 атм крупная фракция продуктов горения всех порошков магния представляет из себя практически одинаковые бесформенные образования: чешуйки, осколки, агломераты.

При давлениях более 20 атм в крупной фракции продуктов горения появляется все большее количество сферических частиц и при давлениях свыше 80 атм крупная фракция практически полностью состоит из них. На рис. 4 видно, что дисперсность частиц для опытов с Mg 12 и Mg 76 близка к дисперсности вводимого в топливо порошка магния. Несколькo иная картина наблюдается в опытах с Mg 2 (рис. 5). Здесь размеры частиц фракции К значительно превышают размеры исходных частиц магния. При рассмотрении частиц фракции К продуктов горения Mg 2 при давлении ниже 20 атм под электронным микроскопом видно, что это агломераты, состоящие из полых сфер с размерами, близкими к Mg 2. Толщина стенок настолько мала, что оболочки прозрачны для электронного пучка 75 кВ. При давлениях выше 20 атм эти агломераты спекаются в более плотные частицы с формой, близкой к сферической, и выявить их структуру с помощью электронного микроскопа не удается. Результаты количественной обработки дисперсности частиц фракции К продуктов горения трех фракций магния при давлении 110 атм приведены в табл. 3. Для сравнения внесены данные о дисперсности и исходных порошков магния. Как видно из таблицы, при высоком давлении размеры исходных порошков магния и его продуктов горения для Mg 12 и Mg 76 почти не различаются.

Анализ внешнего вида, а также дисперсности крупных фракций продуктов горения магния, позволяет сделать следующие выводы.

Образование крупной фракции продуктов горения магния связано с накоплением окиси на поверхности металла в процессе горения. Это накопление может происходить за счет реакций гетерогенного окисления и за счет конденсации газообразного окисла, диффундирующего к поверхности частицы из зоны горения.

При давлениях менее 20 атм для Mg 12 и во всем диапазоне давлений для Mg 2 происходит агломерация частиц магния. Агломерации частиц магния Mg 76 не обнаружено.

Слияние частиц магния в агломератах в одну каплю металла не происходит, о чем свидетельствует структура агломератов, а также тот факт, что дисперсность продуктов парофазного окисления Mg 2 близка

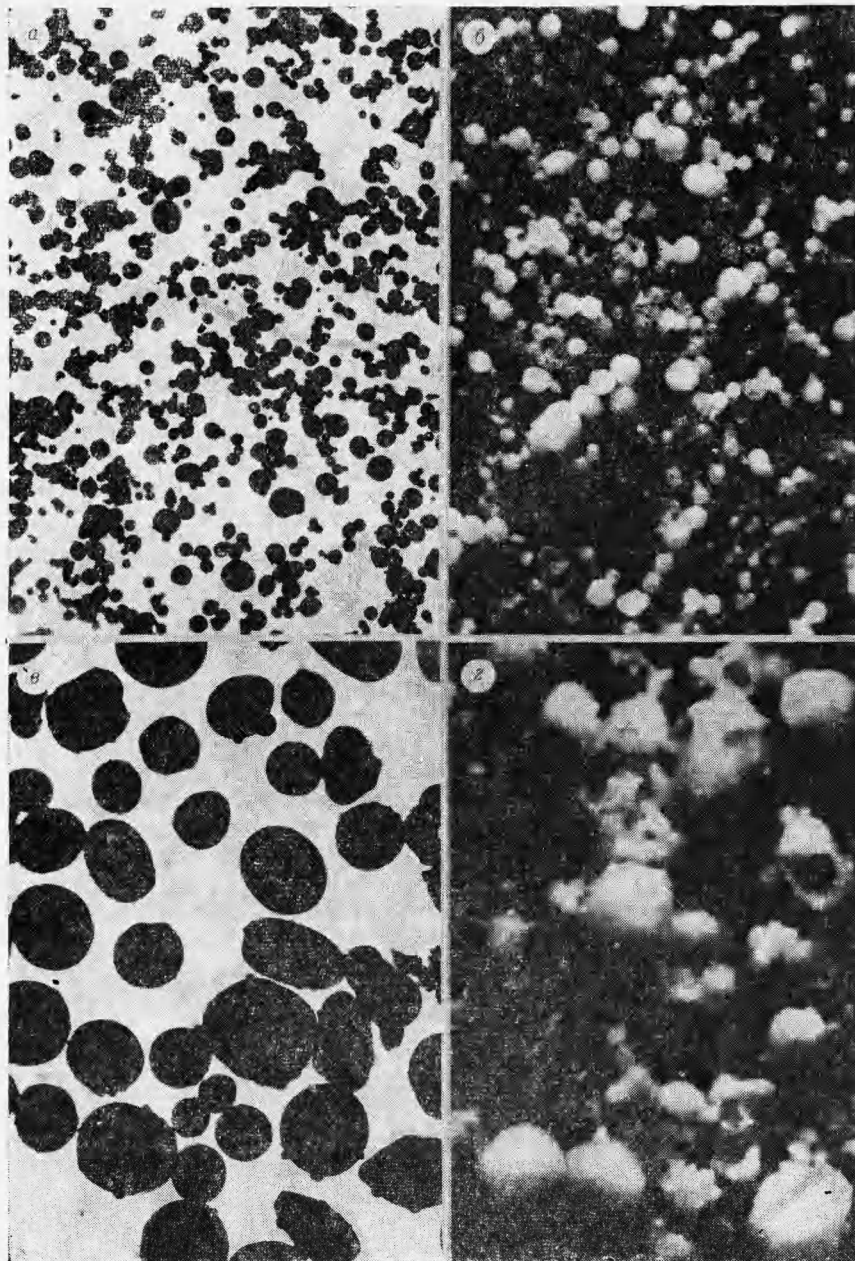


Рис. 4. Внешний вид частиц исходных порошков Mg 12 (а), Mg 76 (б) и частиц крупных фракций продуктов их горения при давлении 110 атм (в, г), $\times 200$.

к дисперсности исходного порошка металла, хотя практически все частицы Mg 2 горели в составе агломератов.

Картину горения частиц магния можно представить на основании результатов проведенных исследований продуктов горения Mg, а также результатов исследования горения частиц металлов, известных из литературы.

Частица металла, покинув поверхность топлива, нагревается в горячих продуктах разложения пироксилина до температуры, близкой к

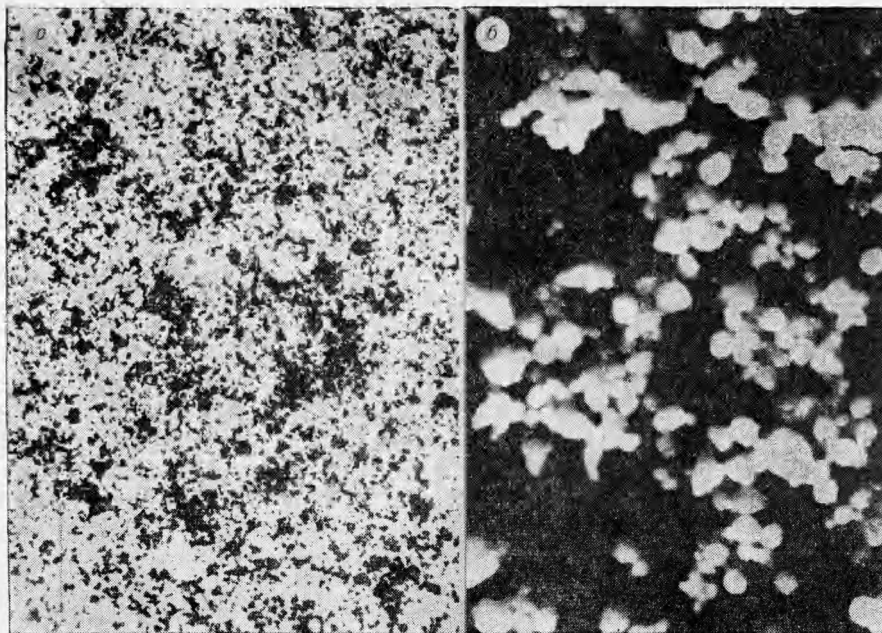


Рис. 5. Внешний вид частиц порошка Mg 2 (а) и продуктов его горения при $p_k = 110$ атм (б), $\times 200$.

температуре кипения металла, и воспламеняется. Вокруг нее устанавливается диффузионный фронт пламени. Размеры фронта пламени зависят от размера частиц магния и давления в системе. В начальный момент в зоне горения частицы из перенасыщенного пара окиси магния образуются зародыши конденсированной фазы, на которых происходит дальнейшая конденсация окиси магния. Поскольку поверхность капли металла имеет температуру ниже температуры плавления окиси магния и не исключена возможность диффузии окислителя к поверхности горячей частицы, то на ней происходит накопление твердой окиси магния посредством либо гетерогенной реакции окисления, либо и за счет конденсации газообразного окисла. Окисная оболочка не препятствует испарению металла и около 80% его окисляется в зоне горения, образуя субмикронные частицы окиси магния. Размер этих частиц определен числом зародышей, образовавшихся в зоне горения. Число зародышей, образующихся в зоне горения на единицу поверхности объема, приходящегося на одну частицу металла, постоянно (не зависит от размера частиц металла и давления в системе и составляет для магния $0,1$ шт/мк²).

Таким образом, после сгорания частицы Mg образуется полая сферическая оболочка окиси, повторяющая размер исходного металла, и субмикронные продукты парофазного окисления, размеры которых определяются, по-видимому, величиной зоны горения.

Таблица 3

d_{10}	d_{20}	d_{30}	$d_{пр}$
Mg 2			
$\frac{1,5}{14}$	$\frac{1,74}{—}$	$\frac{1,98}{17,5}$	$\frac{10}{40}$
Mg 12			
$\frac{8,7}{8,7}$	$\frac{10,1}{—}$	$\frac{11,6}{10,4}$	$\frac{30}{29}$
Mg 76			
$\frac{73,5}{52,5}$	$\frac{75}{—}$	$\frac{76}{56}$	$\frac{110}{110}$

Примечания: 1. d_{10} , d_{20} , d_{30} — соответственно диаметры — среднеарифметический, среднеповерхностный, среднеобъемный, мк; $d_{пр}$ — наибольший (предельный) размер частиц, мк. 2. Верхняя цифра — порошок Mg, нижняя — продукты горения.

Для определения размера конденсированных продуктов парофазного окисления магния предлагается эмпирическая формула, которая описывает поведение среднего размера частиц в диапазоне давлений 20—110 атм и исходных размеров частиц магния 2—80 мк с точностью до 10%.

$$d_{30_{\text{ок}}} = 4,9 \cdot 10^{-2} \cdot d_{32_{\text{Ме}}}^{1/3} \cdot p^{1/3}, \quad \text{где } d_{32_{\text{Ме}}} = \frac{d_{30_{\text{Ме}}}^3}{d_{20_{\text{Ме}}}^2}$$

Поступила в редакцию
17/XII 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ченг, Н. С. Коэн. РТК, 1965, 2, 84.
2. Фейн. РТК, 1966, 1, 118.
3. Кроув, Уиллогби. РТК, 1967, 7, 106.
4. Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик и др. ФГВ, 1974, 10, 4.
5. Прайс, Крумп и др. РТК, 1965, 9, 279.
6. В. Даннинг. В сб. «Гетерогенное горение». М., «Мир», 1967.
7. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.

УДК 536.46

ВЛИЯНИЕ ВЫГОРАНИЯ НА ПРЕДЕЛ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ МОНОФРАКЦИОННОЙ ГАЗОВЗВЕСИ

М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанов

(Ленинград)

Расчету пределов воспламенения газовзвеси частиц твердого горючего за последние годы посвящен ряд работ. В отличие от теории воспламенения газовых смесей в данном случае не очевидно, какой режим считать предельным в смысле воспламенения. Так, например, если исходить из того, что в опыте признаком воспламенения считается резкий рост свечения частиц [1], таким признаком в расчете должно считаться быстрое достижение высоких температур частиц. При этом безразлично, остается ли эта температура примерно равной температуре газа-окислителя или «отрывается» от нее. В ряде задач важно именно достижение большой разницы в температурах частиц и газа. В этом случае условие воспламенения — получение предельных для одиночной частицы режимов. Ясно, что эти условия практически совпадают для крупных частиц горючего. Кроме того, в работе [2] показано, что они почти всегда совпадают, если пренебречь расходом реагирующих компонент по мере роста температуры.

Так же, как и в [1, 3], ниже признаком воспламенения считается «отрыв» температуры частицы от температуры газа. Если начальная температура газовзвеси (одинаковая для частиц и газа) столь низка, что даже полное израсходование недостающей компоненты в адиабатических условиях не позволяет достичь температуры, нужной для воспламенения частиц начального размера в газе начального состава, воспламенение частиц, конечно, невозможно. Этот результат («нулевое приближение» в [3]) тривиален, но он наглядно показывает, что учет выгорания может в сильной мере повлиять на результаты расчета предела