

ряется, затем, достигнув максимальной скорости перемещения, начинает постепенно замедляться. Интересно, что момент замедления фронта практически совпадает с моментом времени, когда по газозвеси вслед за «волной воспламенения» частиц $T_s(x, t)$ начинает двигаться «волна выгорания» — зона, где полностью прекращается горение (выгорает окислитель). При $x \sim 1.5$ м скорость распространения фронта становится примерно равной 2 м/с и далее почти не меняется. Приблизительно такие же значения скорости получались из расчета в стационарной модели [1]. Небольшое различие в скоростях связано с тем, что в отличие от расчетов [1], в нестационарной модели не учитывалось изменение плотности газа.

Ленинградский политехнический
институт

Поступила в редакцию
7/X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Озерова, А. М. Степанова. ФГВ, 1973, 9, 5.
2. М. А. Гуревич, Г. Е. Озерова, А. М. Степанова. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. Э. Н. Руманов, Б. И. Хайкин. — В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. О. М. Тодес, К. К. Ионушас и др. ФГВ, 1973, 9, 2.
5. О. М. Тодес, А. Д. Гольцикер, К. К. Ионушас. ФГВ, 1974, 10, 1.
6. А. Д. Гольцикер, О. М. Тодес, С. А. Чивилихин. Тез. докл. на IV Всесоюзном симпозиуме по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
7. Y. B. Zeldovich, G. I. Barenblatt. Combustion and Flame, 1959, 3, 1.
8. W. A. Strauss. AIAA J., 1968, 9.
9. В. Н. Вилюнов. ФГВ, 1968, 4, 4.

О СЛИЯНИИ ЧАСТИЦ ПОРОШКООБРАЗНОГО АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ СОСТАВОВ

В. Д. Гладун, Ю. В. Фролов, Л. Я. Кашипов

Горение высокометаллизированных смесевых твердых топлив и пиротехнических составов сопровождается укрупнением (агломерацией) частиц порошкообразного металла на поверхности горения или вблизи нее [1—11]. В результате в факел пламени диспергируются частицы, значительно (иногда на порядок) превышающие по размеру частицы исходного металла. Это приводит к снижению эффективности использования металлизированных составов в камерах сгорания двигателей установок.

Агломерация частиц определяется временем их пребывания в реакционном слое (t_1) и на поверхности горения (t_0) образца, а также временем, необходимым для установления контакта и последующего (частичного или полного) слияния частиц (t_2). Укрупнение частиц возможно, если $t_2 \leq t_1 + t_0$. В противном случае частицы диспергируются в факел пламени практически без изменения их размеров, если не учитывать возможного явления цементации частиц продуктами разложения связующего и окислителя, которое приводит к образованию наиболее крупных и неоднородных по составу агломератов [11, 12].

В [13] предложена модель и проведена численная оценка времени нахождения частиц металла на поверхности горения составов, имеющих расплавленный слой. Результаты расчета качественно хорошо коррелируют с экспериментальными данными по исследованию дисперсности

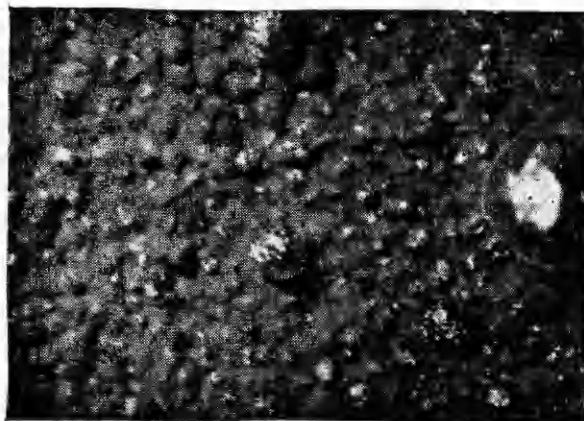


Рис. 1. Частицы-агломераты алюминия, образовавшиеся на поверхности горения смеси нитрат натрия — алюминий (50/50), погашенной быстрым охлаждением в жидком азоте.

конденсированных частиц и времени пребывания их на поверхности горения составов пиротехнического типа на основе нитрата натрия.

В данной работе экспериментально рассмотрена следующая стадия аг-

ломерационного процесса — слияния контактирующих частиц алюминия на поверхности горения.

На рис. 1 приведена типичная фотография поверхности горения образцов, погашенных быстрым охлаждением в жидком азоте. Степень агломерации $\eta = R/R_0$ частиц алюминия (R — радиус частиц-агломератов, R_0 — радиус исходных частиц) так же, как и при горении обычных смесевых твердых топлив (СТТ) на основе перхлората аммония, зависит от соотношения между окислителем и металлическим горючим, т. е. от коэффициента избытка окислителя состава α [11]:

α	0,5	0,35	0,25
η	20	30	50

Это подчеркивает важность для агломерационного процесса фактора концентрации частиц в реакционном слое и на поверхности горения образца. Во всех рассматриваемых случаях ($0,25 \leq \alpha \leq 0,5$) температура поверхности горения T_s , согласно проведенным термодинамическим измерениям, лежит в интервале 980—1080 К, т. е. выше точки плавления алюминия, но существенно ниже температуры плавления его окисла.

Особенности слияния и спекания контактирующих между собой частиц алюминия и длительность их нахождения на поверхности горящего образца исследовались на установке, которая позволяет проводить киносъемку поверхности горения составов пиротехнического типа в воздухе со скоростью до 2500 кадр/с (кинокамера «Пентацет-35»,



Рис. 2. Кинокадры поверхности горения смесевой системы нитрат натрия — алюминий (50/50).

Рис. 3. Зависимость $\lg(y/2R_0)$ от $\lg \tau$ для двух частиц алюминия, сливающихся на поверхности горения системы нитрат натрия — алюминий (50/50) с добавками 3% LiF (1), 3% BaF₂ (2) и без добавок (3)

масштаб съемки 1:1, разрешающая способность аппаратуры 30 линий/мм). Последовательность слияния отдельных частиц алюминия при выходе их на поверхность горения может быть проиллюстрирована кинокадрами, представленными на рис. 2.

На рис. 3 приведены результаты исследования кинетики агломерации двух одинаковых по размеру частиц (отношение образующегося между частицами перешейка y к диаметру исходных частиц $2R_0: y/2R_0$) во времени τ . Эти графики можно разбить на прямолинейные (в логарифмических координатах) участки, каждый из которых описывается зависимостью типа

$$\left(\frac{y}{2R_0}\right)^n = \frac{A(T)}{R_0^m} \cdot \tau,$$

наиболее общей в физике спекания [14]. Показатели степени n и m определяют механизм спекания тел, а конкретный вид функции $A(T)$ зависит от физико-химических свойств вещества частиц и их температуры.

В табл. 1 приведены наиболее типичные значения n и m для различных механизмов спекания твердых и кристаллических тел сферической формы [14].

Таблица 1

Механизм спекания*	n	m
Вязкое течение:		
$K_n \gg K_R$	2	1
$K_n \ll K_R$	1	1
Перенос вещества через газовую фазу:		
малые p	3	2
большие p	5	2
Спекание при наличии прижимающего усилия	4	4
Объемная диффузия	5	3
Поверхностная самодиффузия	7	4

* K_n — кривизна поверхности перешейка, K_R — кривизна поверхности частиц, p — давление инертного газа.

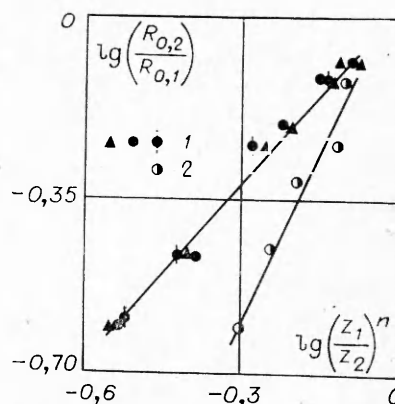
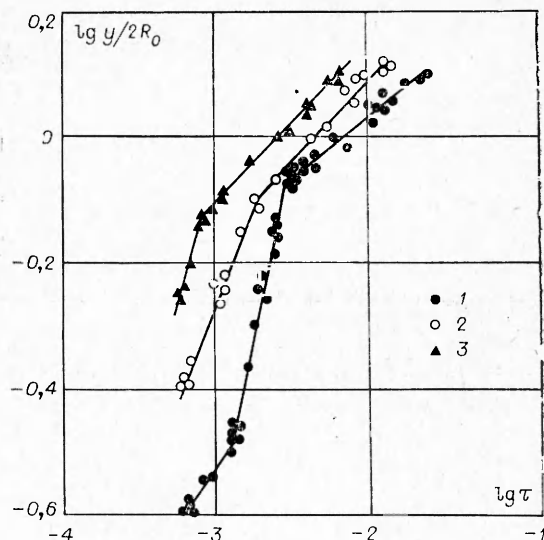


Рис. 4. Зависимость $\lg(z_1/z_2)^n = \lg(y_1/2R_{01} \cdot 2R_{02}/y_2)^n$ от $\lg(R_{01}/R_{02})$ для разных стадий спекания частиц алюминия.

1 — $y_i/2R_{0i} < 1$; 2 — $y_i/2R_{0i} \approx 1$.

Графики рис. 3 и 4 позволяют определить величину параметров n и m для случая взаимодействия частиц алюминия в условиях горения металлизированных составов. Согласно полученным результатам, на начальной стадии взаимодействия частиц ($\lg \frac{y}{2R_0} < -0,1$) значение n лежит в пределах 0,8—1,9, а величина $m \approx 1,0 \div 1,2$. При $y/2R_0 \approx 1$, т. е. когда диаметр образовавшегося перешейка оказывается близким к диаметру частиц, значения n и m становятся равными соответственно 4,4—5,2 и 2,6—3. Это типично для случая, когда определяющими и лимитирующими механизмами являются механизм вязкого течения ($y/2R_0 \ll 1$), а затем механизм объемной самодиффузии ($y/2R_0 \approx 1$) (см. табл. 1).

Смена механизма на заключительной стадии связана с превращением образовавшегося в результате слияния двух частиц алюминия эллипсоида, всегда покрытого в активной среде твердой окисной пленкой, в сферу. Диффузионная деформация окисной пленки идет более медленно, чем слияние жидкого металла по механизму вязкого течения. Поэтому на заключительной стадии она становится определяющим процессом. Если это справедливо, то любой фактор, способствующий росту окисной пленки на частицах, должен тормозить скорость их спекания при горении металлизированных составов.

С целью проверки этого предположения в основную систему нитрат натрия — алюминий (50/50) были введены добавки: 3% фтористого лития LiF или фтористого бария BaF₂. Эти добавки увеличивают скорость и повышают температуру поверхности горения, а при температуре выше точки плавления нитрата натрия ($\sim 308^\circ\text{C}$) образуют с ними соединения LiNO₃ и Ba(NO₃)₂, которые в растворе с нитратом натрия увеличивают скорость окисления алюминия и других металлов [15, 16]. В результате за счет роста скорости горения должно уменьшиться время нахождения частиц на поверхности горения и в реакционном слое конденсированной фазы, а за счет увеличения скорости окисления алюминия увеличится время, необходимое для слияния частиц. Это должно способствовать при горении катализированных составов снижению степени агломерации алюминия.

Экспериментальная проверка высказанной гипотезы подтвердила ее справедливость: добавки LiF и BaF₂ действительно затормозили процесс спекания частиц (табл. 2). Об этом свидетельствуют также исследования [17], показавшие, что спекание сфер из чистой окиси алюминия проходит по механизму объемной самодиффузии. Механизм и время полного слияния частиц различного размера, как установлено прямыми экспериментами, определяется частицей наименьшего радиуса.

На рис. 5 приведены результаты измерения (по кинокадрам) времени t_g нахождения частиц алюминия на поверхности горения состава

Таблица 2

Система	u , мм/с	T_s , К	n	m	A	τ , с
50% нитрата натрия + +50% алюминия	2,0	1000	0,8 4,4	1 3	0,9 $9 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4} \leq \tau \leq 9 \cdot 10^{-4}$ $9 \cdot 10^{-4} < \tau \leq 6 \cdot 10^{-3}$
47% нитрата натрия + +3% фтористого бария +50% алюминия	2,3	1080	1,2 4,4	1 2,6	0,5 $8 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4} < \tau \leq 1,7 \cdot 10^{-3}$ $1,7 \cdot 10^{-3} < \tau \leq 1,3 \cdot 10^{-2}$
47% нитрата натрия + +50% алюминия + +3% фтористого лития	2,6	1120	1,9 0,8 5,2	1,2 1,2 2,8	$2,5 \cdot 10^{-2}$ $8 \cdot 10^{-2}$ $2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4} < \tau \leq 1,3 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-3} < \tau \leq 3 \cdot 10^{-3}$ $3 \cdot 10^{-3} < \tau \leq 2 \cdot 10^{-2}$

нитрат натрия — алюминий при давлении 1 атм. Согласно графикам, t_σ при атмосферном давлении сравнимо со временем прохождения фронтом горения расстояния, равного диаметру частицы $\sim 2R_0/u$.

Добавки LiF и BaF₂ снижают величину t_σ . Помимо роста скорости горения u , и следовательно, скорости газового потока, вовлекающего частицы в факел пламени, этому способствует падение с ростом температуры T_s (см. табл. 2) коэффициента поверхностного расплава, удерживающего частицу на поверхности конденсированной фазы.

Для определения взаимосвязи между степенью агломерации частиц η и необходимым для слияния частиц временем τ и t_σ был проведен полный отбор конденсированных частиц-агломератов вблизи поверхности горения исследуемых составов. Интегральные кривые массового распределения частиц (среднемассовый диаметр исходных частиц алюминия равен 10^{-5} м) по размерам показаны на рис. 6. Из графиков следует, что степень агломерации частиц алюминия при наличии в составах каталитических добавок уменьшается с $\eta_0=215$ (без добавок) до $\eta=80-90$. Этот результат хорошо согласуется с соответствующим уменьшением при горении катализированных составов t_σ и ростом времени, необходимого для слияния частиц (см. рис. 3,5).

Крупные частицы алюминия ($2R_0 > 6 \cdot 10^{-4}$ м) перед вылетом в газовую фазу начинают ярко светиться. Разность между полным временем t_σ нахождения частиц на поверхности горения и временем t_f их яркого свечения на поверхности горения перед отрывом пропорциональна размеру частиц

$$t_\sigma - t_f \sim R_0^{1,75}.$$

Это может быть связано с дополнительным теплоподводом к ним из факела пламени и разогревом за счет окисления металла продуктами разложения нитрата натрия.

В результате проведенных исследований установлено, что процессы спекания и слияния частиц порошкообразного металла на поверхности горения металлизированных составов могут быть описаны степенными законами, характерными для спекания металлов, их окислов и кристаллических тел.

Воздействием на скорость поверхностного окисления и окисную пленку, покрывающую частицы металла, можно регулировать время их слияния, а тем самым и процесс агломерации при горении металлизированных СТТ и составов пиротехнического типа.

Институт химической
физики АН СССР, Москва

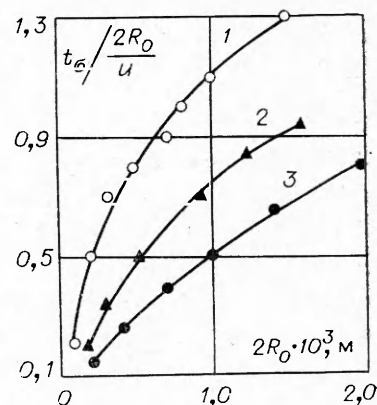


Рис. 5. Зависимость безразмерного времени пребывания частиц алюминия от их диаметра на поверхности горения системы нитрат натрия — алюминий (50/50) без добавок (1) и с добавками 3% BaF₂ (2), 3% LiF (3).

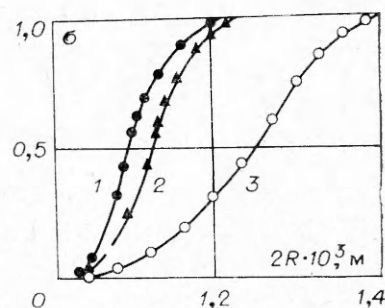


Рис. 6. Интегральные кривые массового распределения частиц-агломератов алюминия вблизи поверхности горения системы нитрат натрия — алюминий (50/50) с добавками 3% LiF (1), 3% BaF₂ (2) и без добавок (3).

Поступила в редакцию
18/VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. Тез. 1-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1962.
2. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. Тез. 1-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1962.
3. L. Provinsky, R. Rosenstein. AIAA, 1965, 2, 10.
4. А. Ф. Беляев. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем. М., «Наука», 1968.
5. В. С. Логачев. Канд. дис. М., 1967.
6. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. ФГВ, 1969, 5, 2, 207.
7. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
8. П. Ф. Похил, В. С. Логачев и др. ФГВ, 1970, 6, 3, 243.
9. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1971, 7, 1, 51.
10. Ю. В. Фролов, П. Ф. Похил, В. С. Логачев. ФГВ, 1972, 8, 2, 213.
11. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
12. Л. Я. Кашпоров, Ю. В. Фролов и др. ФГВ, 1975, 11, 1, 33.
13. В. Д. Глазун, Ю. В. Фролов и др. Тез. 4-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1974.
14. Я. Е. Гегузов. Физика спекания. М., «Наука», 1967.
15. А. И. Беляев. Физическая химия расплавленных солей. М., Metallurgizdat, 1957.
16. M. Centnerschwer. J. Chem. Phys., 1930, 27, 9.
17. R. L. Coble. J. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1958, 41, 2.

О СВОЕОБРАЗНОМ ВЛИЯНИИ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ НА ГОРЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ

А. П. Глазкова, Ю. С. Обухов, Б. С. Самсонов, В. К. Боболев

Влияние окиси кальция на термическое разложение перхлората аммония (ПХА) в вакууме было изучено в [1]. При температуре 230°C наблюдалось торможение распада, по-видимому, в результате образования аммиака. При горении небронированных образцов ПХА диаметром 7 мм добавка 1% СаО приводит к росту нижнего предела горения по давлению до 500 ат [2], однако при более высоких давлениях ПХА с окисью кальция горел в 1,3—1,5 раза быстрее, чем чистый.

В настоящей работе влияние СаО на горение и распад ПХА по методу ДТА исследовано более детально. Изучалось влияние содержания СаО от 0,1 до 5% на характеристики горения и распада. Опыты по горению проводились по методике, описанной в [3]. В качестве оболочки применялись плексигласовые трубки, покрытые перхлорвиниловым лаком, чтобы избежать влияния распространения горения по границе раздела плексиглас — перхлорат при давлениях выше 500 ат [4]. Применялся ПХА, перекристаллизованный из воды с размером частиц < 250 мкм; размер частиц окиси кальция (марки ч. д. а.) был менее 100 мкм.

Эффективность действия добавки оценивалась коэффициентом ингибирования I_n , равном отношению скорости горения чистого ПХА к скорости горения ПХА с добавкой. Опыты проводились в интервале давлений от нижнего предела до 1000 ат.

Результаты опытов по влиянию СаО на горение ПХА представлены на рис. 1 (числа у кривых в процентах) и в табл. 1. Из рисунка видно, что в области давлений 50—100 ат наблюдался рост коэффициента ингибирования с увеличением содержания СаО от 0,1 до 3%, при этом скорость горения ПХА с 3% СаО была при 50 ат в 4,3 раза