

**БЕЗГАЗОВЫЕ СОСТАВЫ  
КАК ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ  
НЕЛЕТУЧИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ**

*Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро  
(Москва)*

Основная особенность гомогенного горения значительного большинства нелетучих конденсированных веществ, согласно [1—3], связана с экзотермической реакцией в конденсированной фазе, приводящей к образованию большого количества газообразных продуктов. Процессы, порожденные газификацией (вспенивание, диспергирование) оказывают существенное влияние на характеристики горения. В связи с этим большой теоретический интерес представляют безгазовые составы, позволяющие изучить закономерности горения, обусловленные реакцией в конденсированной фазе, в «чистом виде».

Безгазовым составом можно считать только такую систему, у которой при горении исходные, промежуточные и конечные вещества не образуют газовой фазы. В качестве такой модели безгазового состава удобно использовать термиты, так как последние при горении могут не иметь газообразных продуктов реакции. Однако почти все описанные в литературе термиты [4—6] не могли быть использованы в качестве модели безгазового состава, так как обнаруживают заметное изменение скорости горения от давления. Это, по-видимому, связано с образованием газа при температурах, развивающихся во фронте горения [4]. Поэтому была сделана попытка получить безгазовую систему понижением температуры горения путем разбавления исходного состава конечными продуктами для того, чтобы не усложнять физико-химической природы процессов, протекающих при горении. В качестве объекта исследования был выбран железо-алюминиевый термит, поскольку физико-химические свойства исходных компонентов и продуктов горения его изучены наиболее полно. Для получения безгазовой модели стехиометрическая смесь (25% Al + 75% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) разбавлялась конечным продуктом горения — окисью алюминия — в соотношении 70 : 30. В этом случае расчетная температура горения ( $T_m = 2450^\circ\text{K}$ ) была меньше температуры кипения наиболее летучего компонента (из всех исходных, конечных и возможных промежуточных компонентов) — алюминия при атмосферном давлении ( $T_k = 2600^\circ\text{K}$ ). При этой температуре все компоненты (исходные и конечные) находятся в расплавленном состоянии.

Смесь химически чистых компонентов тщательно растиралась в фарфоровой посуде до тех пор, пока ее цвет становился практически неразличимым с цветом окиси железа. При этом, как показали микроскопические наблюдения, каждая частица алюминия покрывалась слоем

окиси железа. Исходный размер частиц алюминия (толщина чешуек)  $\sim 0,3 \mu$  (при плавлении получаются шарики  $\sim 5 \mu$ ), окиси железа  $\sim 1 \mu$ ; однако в процессе смешения последние сильно измельчались. Образцы прессовались в виде таблеток цилиндрической формы диаметром 1,0 см (некоторые — 8 мм), высотой 1,6 см. Плотность менялась в широком интервале  $0,1 < \rho/\rho_m < 0,7$  (наибольшая возможная плотность  $\rho_m \approx 4,0 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Некоторые опыты делались в стеклянных оболочках. Для зажигания термита на таблетку напрессовывалось несколько слоев специальных воспламеняющих смесей. Образцы термита сжигались в бомбе постоянного давления, наполненной азотом, в термоблоке или просто на открытом воздухе — в зависимости от цели исследования. Скорость горения определялась по фоторегистрации. При обработке данных использовалось среднее значение из 3—6 параллельных опытов. Наибольшее отклонение от среднего значения находилось в пределах 10%.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВОГО СОСТАВА

Исследовалась зависимость скорости горения от давления, размера частиц алюминия, начальной температуры, процента разбавления, плотности, а также критические условия распространения пламени.

Значения скорости горения при различных давлениях приведены на рис. 1. Как видим, скорость горения не зависит от указанных параметров. После горения вес образцов не менялся, и при этом остающийся после сжигания густой шлак успевал застывать, сохранив форму и размеры исходной таблетки (рис. 2). (При рассмотрении структуры остывшего шлака видно, что он был первоначально в жидком состоянии.) Уже при 28,7% разбавлении форма не сохранилась из-за растекания шлака. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования данного термита в качестве модели безгазового состава.

Зависимость скорости горения и от начальной температуры ( $20^\circ\text{C} < T_0 < 200^\circ\text{C}$ ) и от процентного содержания добавки окиси алюминия ( $25\% < \eta < 31,35\%$ ) выразилась в виде однозначной функции от величины максимальной температуры, которая рассчитывалась по схеме, используемой в [7] и предполагающей полноту сгорания. Кривая зависимости  $u$  ( $T_m$ ) (рис. 3) имеет излом при некоторой температуре  $T_m = T_*$  соответствующей табличному значению температуры кипения алюминия при атмосферном давлении ( $\sim 2600^\circ\text{K}$ ). Это еще раз подтверждает высказанные выше соображения о нарушении модели безгазового состава в результате испарения наиболее летучего компонента. Температурный коэффициент скорости горения при  $T_m < T_*$   $a = 5,75 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ , при  $T_m > T_*$   $a = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ 1/град}$ . Последняя величина совпадает с результатом, приведенным в работе [8].

С целью проверки правильности расчета (возможны ошибки из-за наличия окисной пленки алюминия, процентное содержание которой было неизвестно, и др.) была экспериментально измерена температура горения. Можно вследствие плавления шлака предварительно сказать,

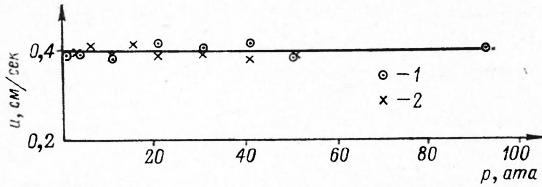


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления. Плотность  $\rho/\rho_m = 0,65$ .

Размеры частиц алюминия: 1 — 0,3  $\mu$ ; 2 — 9  $\mu$ .

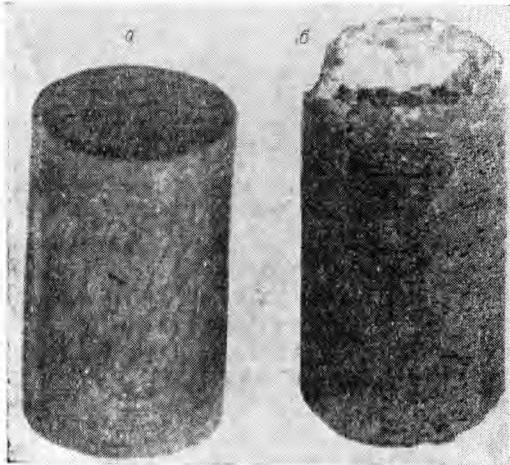


Рис. 2. Образцы несгоревшей (а) и сгоревшей (б) таблеток. Кратер образовался в поджигающем слое.

полагалась равной 1. Ошибки, связанные с неточным знанием степени черноты (в обоих вариантах) охлаждением боковой поверхности вместе с погрешностями прибора составляли  $\pm 100^\circ\text{K}$ . Расчетная температура  $\sim 2450^\circ\text{K}$ , измеренная  $\sim 2400^\circ\text{K}$ .

На рис. 4 приведена зависимость скорости горения от диаметра образца. На рисунке видна область насыщения, соответствующая отсут-

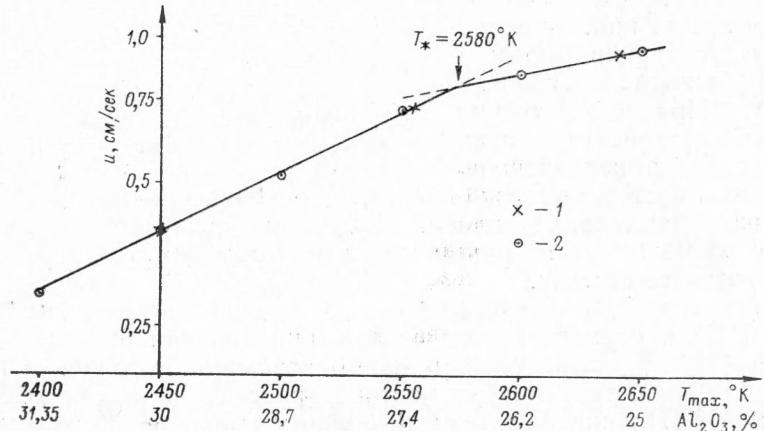


Рис. 3. Зависимость скорости горения от конечной температуры горения. Плотность  $\rho/\rho_m = 0,65$ .  
1 — температура горения менялась изменением начальной температуры; 2 — температура горения менялась разбавлением окисью алюминия.

ствию теплопотерь (адиабатический режим). Отношение предельной скорости горения  $u_{\text{пр}}$  к адиабатической  $u_{\text{ад}}$  равно 0,65. Эти опыты были сделаны с образцами в стеклянной оболочке, без оболочки предельный диаметр сильно уменьшался. (Как показывает приближенный расчет, теплопотери кондукцией в опытах с оболочкой во много раз больше.)

что температура горения должна быть выше температуры плавления самого тугоплавкого компонента — окиси алюминия ( $\sim 2350^\circ\text{K}$ ). Яркостная температура определялась с помощью оптического пирометра в двух вариантах с предварительной установкой прибора на ожидаемую температуру:

а) изучалась температура гладкой боковой поверхности — и в этом случае степень черноты шлака выбиралась на основании табличных данных для жидкого железа и окиси алюминия;

б) изучалась температура в полузамкнутой полости (углубление в образце) — в этом случае степень черноты

Зависимость скорости горения  $u$  от плотности  $\rho$  изображена на рис. 5. Характерная особенность — с ростом плотности скорость горения сначала падает, а затем возрастает. Так как плотность менялась (от насыпной) в диапазоне от  $\rho/\rho_m = 0,1$  до  $\rho/\rho_m = 0,65$ , все опыты были проведены в стеклянной оболочке, что из-за эффекта бокового охлаждения несколько снизило значение скорости горения.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ температурной зависимости скорости горения показывает, что ведущая реакция протекает при температурах, близких к максимальной. Об этом свидетельствует факт однозначной зависимости скорости горения от расчетной максимальной температуры  $T_m$  при изменении

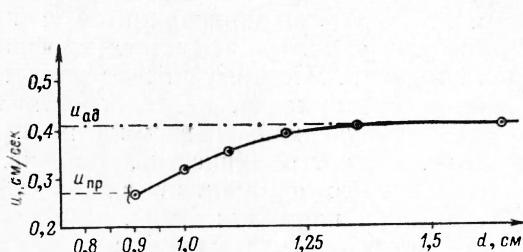


Рис. 4. Зависимость скорости горения от диаметра. Плотность  $\rho/\rho_m = 0,2$ . Каждая точка на графике — средняя десяти опытов.

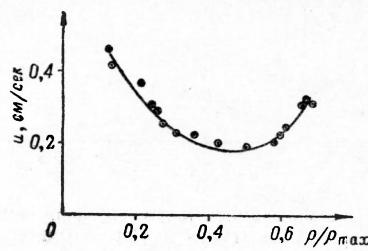


Рис. 5. Зависимость скорости горения от плотности таблетки.

начальной температуры  $T_0$  и процента разбавления  $\eta$ , а также соответствие  $T_s$  температуре кипения алюминия (см. рис. 3). Оценка времени смешения расплавленных компонентов данного состава за счет диффузии (для всего возможного диапазона изменения коэффициентов диффузии жидких веществ [9]) меньше времени пребывания вещества в зоне прогрева фронта горения. В этом случае диффузия не должна являться лимитирующим процессом, что подтверждается (см. рис. 1) отсутствием изменения скорости горения от размеров частиц алюминия. Это говорит о том, что реакция, ведущая процесс горения, протекает в кинетическом режиме. Из сказанного следует, что закономерности горения данного безгазового состава должны количественно описываться тепловой теорией распространения пламени в гомогенных системах, построенной для коэффициента диффузии, равного нулю [10—13].

Как следует, из этой теории для реакции 1-го порядка

$$u_{ad}^2 = a \frac{c}{Q(1-\eta)} \cdot \frac{RT_m^2}{E} K_0 \exp \left( -\frac{E}{RT_m} \right), \quad (1)$$

где  $a$  — температуропроводность,  $\text{см}^2/\text{сек}$ ;  $R$  — газовая постоянная,  $\text{кал}/\text{моль} \cdot \text{град}$ ;  $K_0$  — предэкспоненциальный фактор,  $1/\text{сек}$ ;  $E$  — энергия активации,  $\text{кал}/\text{моль}$ ;  $Q$  — тепловой эффект химической реакции стехиометрической смеси в жидким состоянии,  $\text{кал}/\text{г}$ ;  $c$  — средняя теплоемкость смеси,  $\text{кал}/\text{г} \cdot \text{град}$ .

Непосредственное сопоставление формулы (1) с экспериментом затруднительно в силу отсутствия данных по теплокинетическим константам при температуре горения, поэтому выполним лишь качественное сравнение эксперимента с закономерностями, вытекающими из фор-

мулы (1). Из нее следует, что плотность однозначно влияет на скорость горения через величину коэффициента температуропроводности  $a = \frac{\lambda}{c\rho}$ .

Для проверки этого соотношения была определена зависимость коэффициентов тепло- и температуропроводности от плотности для исходного термита при комнатной температуре (рис. 6). Коэффициенты определялись двумя методами, основанными на теории регулярного режима нагревания (охлаждения) [14, 15].

Полученные результаты находятся в соответствии с теорией теплообмена в дисперсных средах [16]. В связи с тем, что при горении термит остается дисперсной средой с  $\rho = \text{const}$ , можно ожидать, что характер зависимости  $\lambda(\rho)$  и  $a(\rho)$  сохранится и при температурах, наблюдаемых во фронте горения. Поэтому представляется интересным качественное сопоставление полученной зависимости  $a(\rho)$  (рис. 5) и  $a(\rho)$  (рис. 6). Из рис. 6 следует, что  $a(\rho)$  имеет вид, аналогичный зависимости  $u(\rho)$ . Значения плотности, соответствующие минимальным  $u_{\min}$  и  $a_{\min}$ , практически совпадают.

Рис. 6. Зависимость коэффициентов (1) температуро- и (2) теплопроводности от плотности термита.

Как видно из формулы (1), разбавление  $\eta$  влияет на скорость горения и не только через изменение конечной температуры  $T_m^1$ . Однако благодаря сильной экспоненциальной зависимости скорости  $u$  от температуры горения и незначительного интервала изменения  $\eta$  зависимость

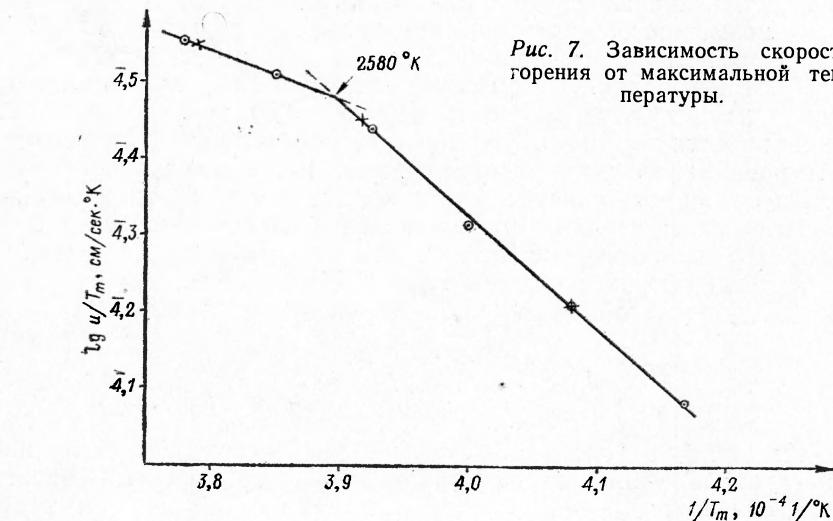


Рис. 7. Зависимость скорости горения от максимальной температуры.

$u(\eta)$  проявится по сути только через изменение  $T_m$  (см. рис. 3).

Зависимость скорости горения от максимальной температуры в соответствии с формулой (1) должна спрятаться в координатах  $\lg u/T^w$ ;

<sup>1</sup> Температуропроводность и теплоемкость также должны слабо зависеть от разбавления.

$1/T_m$ . Как следует из рис. 7, экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на прямую. Уменьшение наклона прямой при  $T_m > T_*$  связано с вспениванием (расширением во фронте горения), обусловленным частичным испарением алюминия. Напомним, что в этой области скорость горения меняется с давлением [4].

Хорошее соответствие экспериментально полученных закономерностей горения с закономерностями, вытекающими из формулы (1) позволяет считать, что горение этого безгазового состава описывается тепловой теорией распространения пламени, тогда формулу (1) можно использовать для нахождения эффективных кинетических констант реакции из закономерностей горения. Используя температурную зависимость скорости  $u$ , ( $T_m$ ), определяем кинетические параметры ведущей стадии горения. Как следует из рис. 7,  $E = 130 \text{ ккал/моль}$ ,  $K_0 \approx 10^{15} \text{ 1/сек}$ . Полученная величина  $E$  близка по значению к энергии активации распада закиси железа  $\text{FeO}$  (120—129 ккал/моль) [17], которая, как известно, является промежуточным продуктом разложения  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . По-видимому, эта стадия является определяющей при горении железо-алюминиевого термита.

Приближенная теория пределов горения развита Я. Б. Зельдовичем для газов [18]. Однако она может быть применена и для горения конденсированных систем, поскольку все закономерности вытекают из факта экспоненциальной зависимости скорости горения от конечной температуры, что также имеет место в данном случае. Результат, наиболее удобный для экспериментальной проверки, имеет вид

$$u_{\text{пр}} = \frac{u_{\text{ад}}}{\sqrt{e}} \approx 0,61 u_{\text{ад}}. \quad (2)$$

Это соотношение в первом приближении не зависит от условий теплоотдачи и, в определенной мере, является универсальным. Соответствие экспериментального значения  $\frac{u_{\text{пр}}}{u_{\text{ад}}} = 0,65$  с теоретическим можно считать вполне хорошим.

Таким образом, горение конденсированных веществ в отсутствие процесса газификации подчиняется закономерностям, хорошо известным из тепловой теории. Изученный безгазовый состав может служить основой для дальнейших исследований «сложных» процессов горения, протекающих с участием газовой фазы (безгазовый состав с газифицирующимися добавками).

Поступила в редакцию  
27/III 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Покил. Сб. «Физика взрыва». Изд-во АН СССР, 1963, № 2, 3.
2. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1960, 135, 6.
3. Э. И. Максимов, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1964, 157, 2.
4. А. Ф. Беляев, Л. Д. Комкова. Ж. физ. хим., 1950, XXIV, II, 1302.
5. W. Hill, L. E. Sutton, F. R. S. Temple and A. White. Research, 1956, 12, 569.
6. В. Хилл и Л. Е. Саттон. IV симпозиум. Вопросы горения и детонационных волн. Оборонгиз, 1958.
7. А. А. Шидловский. Основы пиротехники. Оборонгиз, 1954.
8. Г. В. Лукашеня, А. Л. Подгребенков. Ж. физ. хим., 1962, XXXVI, 12, 2784.
9. Физический энциклопедический словарь. Т. I. Изд-во «Советская энциклопедия», 1960.
10. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1942, 12, 498.

11. Я. Б. Зельдович и Г. И. Баренблatt. Combustion and flame. 3, № 1, 61 (1959).
12. Б. В. Новожилов. Докл. АН СССР, 1961, 141, 1, 151.
13. S. F. Boys and J. Corner. Proc. Roy. Soc., 1949, 187, A, 90.
14. Г. М. Кондратьев. Тепловые измерения. М., Машгиз, 1961.
15. В. С. Волькенштейн. Материалы совещания по тепло- и массообмену. Минск, 1961.
16. А. Ф. Чудновский. Теплообмен в дисперсных средах. Гостехтеориздат, 1954.
17. О. А. Есин, П. В. Гельд. Физическая химия пирометаллургических процессов. Металлургиздат, 1962.
18. Я. Б. Зельдович. ЖЭТФ, 1941, 11, 1.