

Крупнодисперсные частицы воспламеняются с трудом и горят медленно. Поэтому при добавлении крупнодисперсного алюминия скорость горения снижается. Исключение составляют лишь составы с большим избытком окислителя, где наблюдается увеличение скорости горения даже при добавках крупнодисперсного алюминия.

Поступила в редакцию
3/VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ЖФХ, 1963, 37, 1; 216.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Ю. А. Кондрашков. ФГВ, 1970, 6, 1, 93.
3. А. Н. Шашков, Н. Н. Бахман, Ю. А. Кондрашков. ФГВ, 1970, 6, 2, 241.
4. С. А. Цыганов, Н. Н. Бахман. ЖФХ, 1966, 50, 11, 2854.

УДК 536.46+662.27

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ГОРЕНИЯ ПО ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ ОБРАЗЦАМ ИЗ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ГОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

Б. А. Иванов, Е. М. Измайлов, С. Е. Наркунский,
А. П. Никонов, В. Ф. Плещаков
(Москва)

В связи с использованием алюминиевых сплавов в качестве конструкционного материала для кислородного оборудования, возникает задача моделирования условий распространения горения при зажигании деталей различной формы в зависимости от их геометрических размеров, давления кислорода и теплофизических параметров сплавов. Решение этой задачи естественно начать с изучения простого случая, каким является распространение горения по цилиндрическим образцам (проволоке), так как при этом проявляются некоторые особенности механизма горения алюминия. Например, в работах [1, 2] экспериментально определено, что скорости распространения горения по алюминиевой проволоке диаметром 1 и 2 мм в чистом кислороде увеличиваются при повышении давления кислорода пропорционально $p^{0.5}$ в областях давлений $0,05 \leq p \leq 1,6 \text{ МПа}$ и $3,2 \leq p \leq 10,0 \text{ МПа}$. Однако в областях давлений $1,6 \leq p \leq 3,2 \text{ МПа}$ и $p \leq 0,05 \text{ МПа}$ скорости распространения горения уменьшаются с увеличением давления. Эти данные интересны с точки зрения выяснения механизма горения алюминия, который, несмотря на большой прогресс в исследованиях горения отдельных частиц [3—7], до сих пор изучен недостаточно.

Цель настоящей работы заключается в изучении основных закономерностей процесса распространения горения и в определении физической модели горения алюминия, которая объяснила бы эти закономерности и дала возможность приблизенно рассчитать скорость процесса.

Для установления зависимости скорости распространения горения u от давления кислорода p и диаметра образца d цилиндрические образцы из алюминиевых сплавов АМц (Mn 1,0—1,6%) и АМг-6 (Mg 5,8—6,8%, Mn 0,5—0,8%) ГОСТ 4784-65, длиной 300 мм и диаметром от 2 до 6 мм испытывались в бомбе постоянного давления в отсутствие внешнего потока кислорода. Начальная температура T_0 чистого кислорода была 18°С. Поджигание образцов производилось с одного конца от запальной спирале. Измерялось время, за которое зона горения перемещалась на участке образца длиной 120 мм. Время регистрировалось при помощи запоминающего осциллографа. В качестве датчиков использовались фотодиоды.

Процесс распространения горения является нестационарным. Капли расплавленного металла и продуктов сгорания (рис. 1) периодически отрываются от образца. При этом значительная часть металла догорает после отрыва капли. Период каплеобразования значительно меньше всего времени наблюдения процесса. Процесс распространения горения замедляется в момент отрыва капли и ускоряется в процессе ее роста.

Было замечено, что образец слегка прогибается под действием собственного веса на участке, близком к светящейся зоне горения жидкой капли. Известно [3—5], что алюминий имеет прочную защитную пленку окиси и его интенсивное горение начинается с момента, когда эта защитная пленка плавится, поэтому изгиб образца вызван деформацией защитной пленки окиси, вынужденной удерживать уже расплавленный внутри нее алюминий.

Результаты экспериментов представлены на рис. 2.

Зависимости u от p для образцов из сплавов АМц и АМг-6 аналогичны зависимостям, полученным для алюминиевой проволоки в работе [2]. Отличие состоит в том, что области давлений, где u уменьшается с увеличением p , для рассматриваемых сплавов получаются несколько более широкими и их границы соответствуют более высоким давлениям. Этими областями, соответственно для сплавов АМц и АМг-6, приближенно являются: $2,0 \leq p \leq 3,7 \text{ МПа}$ и $2,7 \leq p \leq 5,7 \text{ МПа}$.

Как известно [3—5], в настоящее время предложены две модели горения алюминия: парофазного горения и горения на поверхности жидкого окисла. Достоинства и недостатки этих моделей при описании многочисленных данных по горению частиц обсуждаются в работах [3—7]. Представляет интерес обсудить эти модели с целью выяснения закономерностей распространения горения по цилиндрическим образцам из алюминия и его сплавов.

Примем, что в некоторой области давлений алюминий может гореть парофазным пламенем. При наличии кипения давление насыщенных паров равно внешнему давлению p и может быть оценено с помощью приближенной формулы Нернста [8]

$$\lg \frac{p}{p_0} = \frac{\lambda M}{19,155} \left(\frac{1}{T_k^0} - \frac{1}{T_k} \right), \quad (1)$$

где T_k^0 — температура кипения (°К) при давлении $p_0 = 0,1 \text{ МПа}$; T_k — температура кипения (°К) при давлении p ; λ — скрытая теплота испарения (кдж/кг); M — атомный вес элемента (кг/кг·атом).

Согласно данным [9, 10], $T_k^0 = 2600^\circ \text{K}$, $\lambda = 10\,545 \text{ кдж/кг}$ для алю-

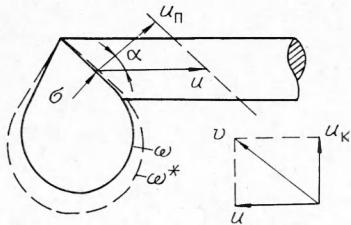


Рис. 1. Схема распространения горения по образцу.

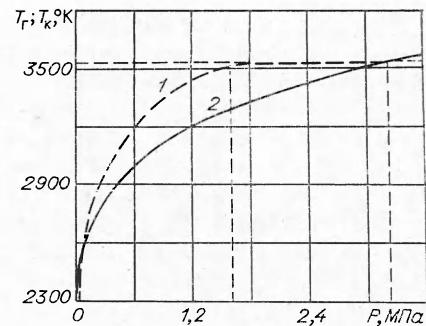
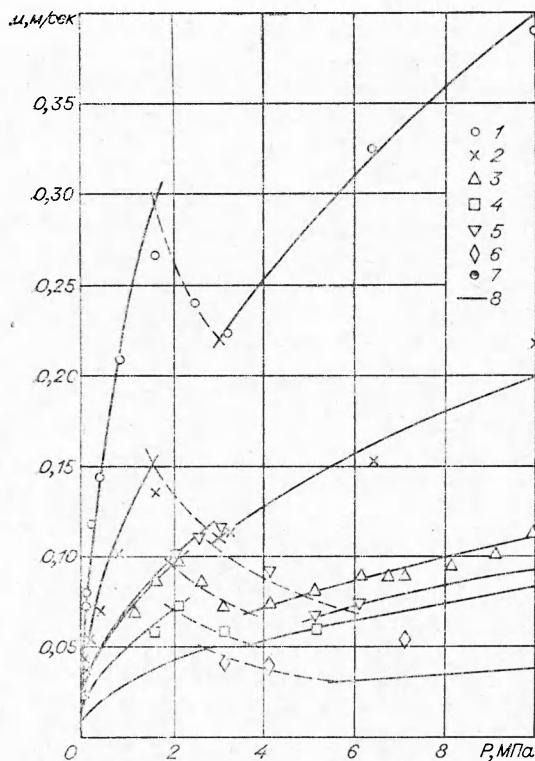


Рис. 3. Зависимость температуры кипения и температуры горения алюминия от давления.
1 — T_g ; 2 — T_b .

Рис. 2. Скорость распространения горения по цилиндрическим образцам из алюминиевых сплавов при различных давлениях и диаметрах образца.
1 — $d=1$ мм [2]; 2 — 2 мм [2]; 3 — 3 мм (AMg); 4 — 4 мм (AMg); 5 — 2,5 мм (AMg-6); 6 — 6 мм (AMg-6); 7 — 1 мм и 2 мм [1];
8 — по формуле (16).

миния; $T_k^0 = 1393^\circ\text{K}$, $\lambda = 5423 \text{ кдж/кг}$ для магния; $T_k^0 = 2368^\circ\text{K}$, $\lambda = 4092 \text{ кдж/кг}$ для марганца.

Результаты расчета по формуле (1) для случая чистого алюминия в виде зависимости T_k от p представлены на рис. 3, откуда видно, что температура кипения алюминия монотонно возрастает с увеличением давления, ее рост может быть ограничен только критическим давлением. Температура горения T_g , напротив, обычно быстро достигает своего максимального значения, определяемого тепловыми потерями и диссоциацией окислов. По данным [4], максимальная яркостная температура горения алюминия равна 3260°C (3533°K). Примерно такая же величина T_k^0 следует из данных работы [6], где отмечается также, что максимальное значение температуры горения достигается при $p=2,0 \text{ МПа}$. Примерная зависимость температуры горения алюминия от давления приведена на рис. 3. Температуре 3533°K на кривой кипения ($T = T_k(p)$) соответствует давление насыщенных паров $p = 3,22 \text{ МПа}$. Отсюда следует, что при давлении, большем $3,22 \text{ МПа}$ алюминий при горении вообще кипеть не может. Связанное с этим уменьшение парциального давления паров алюминия и массовой скорости испарения может привести к преобладающей роли гетерогенных реакций на поверхности и подавлению парофазного горения. Последнее особенно отчетливо видно в случае, если скорость горения в рассматриваемой области контролируется скоростью испарения алюминия. Действительно, массовая скорость испарения в режиме кипения определяется скоростью подвода тепла из зоны горения, которая пропорциональна ($T_g - T_k$). При $p > 2,0 \text{ МПа}$ ($T_g - T_k$) уменьшается и вместе с этим уменьшается скорость испарения металла, что, в свою очередь, приводит к приближению зоны горения к поверхности капли.

Таким образом, зависимость скорости распространения горения по алюминиевой проволоке в области $1,6 \leq p \leq 3,2 \text{ МПа}$ может быть объяснена постепенным переходом от парофазного горения при наличии кипения к горению в отсутствие кипения, при котором могут преобладать гетерогенные реакции на поверхности металла.

Для окончательных выводов необходимы измерения температур горения алюминия в чистом кислороде в этой области давлений, а также независимое от этих оценок подтверждение факта наличия или отсутствия кипения алюминия.

Обнаруженное в работе [2] увеличение u при $p < 0,05 \text{ МПа}$ может быть объяснено аналогичным образом, если предположить, что при $p = 0,05 \text{ МПа}$ температура горения также становится равной температуре кипения и при дальнейшем уменьшении давления остается меньше последней. По формуле (1) этому давлению соответствует $T_k = T_g = -2470^\circ \text{ К}$. Измерение температуры горения при $p = 0,05 \text{ МПа}$ также важно для решения вопроса о справедливости предлагаемого механизма горения.

Данные о температурах кипения сплавов АМц и АМг-6 отсутствуют, что не позволяет провести количественные оценки. Однако если допустить, что наличие небольших добавок марганца и магния в этих сплавах не приводит к значительному изменению максимальной температуры горения, но заметно влияет на их температуры кипения, то наблюдаемое (см. рис. 2) смещение значений p , при которых $T_g = T_k$, в область более высоких давлений, легко объясняется. Если последнее допущение справедливо, то формула (1) дает приближенные температуры кипения при $0,1 \text{ МПа}$ (1 атм): 2580° К для сплава АМц и 2500° К для сплава АМг-6.

Рассмотрим теперь процесс распространения горения в областях давлений, в которых скорость процесса увеличивается с увеличением давления.

Для дальнейшего анализа реально наблюдаемый процесс заменим некоторым осредненным по времени стационарным процессом. При такой замене все величины, определяющие условия распространения горения, в частности тепловые потоки, должны рассматриваться как средние по периоду времени от момента зарождения до срыва жидкой капли (время τ). Это приводит к рассмотрению капли, имеющей некоторые средние по времени τ геометрические размеры.

Таким образом, непосредственное влияние нестационарности процесса в настоящей работе не рассматривается и допускается, что скорость распространения горения определяется средней по времени τ скоростью теплопередачи к поверхности образца от горящей капли (см. рис. 1).

Скорость распространения горения u можно определить как горизонтальную составляющую скорости движения поверхности σ (см. рис. 1), имеющей температуру T_1 , равную температуре плавления окисла Al_2O_3 (2315° К).

Сделаем ряд допущений, не изменяющих существенно качественной картины распространения горения по образцу. Прежде всего, будем пренебречь теплообменом через боковую поверхность образца, поверхность σ считать плоскостью, а температуру в каждом сечении образца, параллельном плоскости σ , полагать постоянной. В этом случае граничное условие на движущейся поверхности σ имеет вид

$$q_\sigma = \Delta H u \cdot \cos \alpha, \quad (2)$$

где q_σ — тепловой поток, поступающий через поверхность σ от капли

в единицу времени и отнесенный к единице поверхности; ΔH — эффективное изменение энталпии, отнесенной к единице объема металла, в результате изменения его температуры от начальной T_0 до температуры плавления окисной пленки T_1 (ΔH включает в себя теплоты (возможных фазовых превращений металла); α — острый угол между нормалью к плоскости σ и скоростью распространения горения.

Тепловой поток q_σ можно связать с аналогичным тепловым потоком q_ω , поступающим в каплю через ее поверхность ω (см. рис. 1) вследствие наличия горения. Действительно, разность между количеством тепла, поступающим через поверхность ω и уходящим через поверхность σ за время τ , равна изменению полной энталпии вещества в объеме капли в результате нагрева и фазовых превращений вещества, которую приближенно определим как произведение некоторого среднего изменения энталпии вещества капли ΔH_1 , отнесенной к единице объема на объем капли V_1 .

Отсюда получим:

$$u = \frac{A}{\Delta H \cos \alpha} q_\omega, \quad (3)$$

где

$$A = \frac{q_\sigma}{q_\omega} = \left(1 - \frac{\Delta H_1 V_1}{\tau q_\omega F_\omega} \right) \frac{F_\omega}{F_\sigma}; \quad (4)$$

F_σ , F_ω — площади поверхностей σ и ω соответственно.

Для нахождения q_ω рассмотрим горение капли. Будем полагать, что независимо от того, происходит ли горение в паровой фазе или на поверхности металла, скорости всех химических реакций, в том числе скорости возможных процессов взаимного растворения окисла и металла, бесконечно большие и скорость горения контролируется скоростью диффузии кислорода через обогащенный газообразными продуктами сгорания тонкий пограничный слой.

В приближении «приведенной пленки», через которую происходит диффузия, и при условии, что концентрация кислорода на внешней границе пленки равна единице, а на поверхности горения — нулю, скорость выделения тепла на поверхности горения q , отнесенная к единице этой поверхности, равна [11]

$$q = \beta \rho_0 Q, \quad (5)$$

где β — коэффициент массообмена, $м/сек$; ρ_0 — плотность кислорода при температуре T_0 , $кг/м^3$; Q — теплота реакции, отнесенная к единице массы кислорода, $дж/кг O_2$.

Условие теплового равновесия при горении имеет вид

$$\beta \rho_0 Q = (\bar{\alpha} + \bar{\alpha}_{изл})(T_g - T_0) + q_{\omega_*}, \quad (6)$$

где $\bar{\alpha}$ и $\bar{\alpha}_{изл}$ — коэффициенты теплоотдачи конвекцией и излучением соответственно; T_g — температура горения; ω_* — поверхность горения; q_{ω_*} — тепловой поток с поверхности горения к поверхности капли. Для случая горения на поверхности капли ω_* совпадает с ω , $q_{\omega_*} = q_\omega$ и $T_g = T_\omega$. В случае горения в паровой фазе q_ω можно связать с q_{ω_*} способом, аналогичным способу установления связи между q_σ и q_ω . Проводя аналогичные рассуждения для объема V_2 , заключенного между поверхностью горения ω и поверхностью капли ω , получим

$$q_\omega = B q_{\omega_*}, \quad (7)$$

где

$$B = \frac{q_{\omega}}{q_{\omega_*}} = \left(1 - \frac{\Delta H_2 V_2}{\tau q_{\omega_*} F_{\omega_*}} \right); \quad (8)$$

ΔH_2 — среднее по объему и отнесенное к единице объема изменение энталпии паров алюминия и продуктов реакции в объеме V_2 , F_{ω_*} — площадь поверхности горения.

Для случая горения на поверхности капли $B=1$.

Из (1) — (8) получаем

$$u = \frac{ABC}{\cos \alpha} \cdot \frac{Q}{\Delta H} \rho_0 \beta, \quad (9)$$

где

$$C = 1 - \frac{(\bar{\alpha} + \bar{\alpha}_{изл})(T_r - T_o)}{\beta \rho_0 Q}. \quad (10)$$

Коэффициенты A , B , C представляют собой отношения различных тепловых потоков, характеризующих последовательное уменьшение идущего к поверхности σ теплового потока из зоны горения до величины q_{ω} . Можно ожидать, что эти отношения будут гораздо слабее зависеть от основных параметров, чем абсолютные величины тепловых потоков.

Рассмотрим влияние коэффициента массоотдачи β на скорость распространения горения. Выражение (9) удобно переписать, вводя число St_{β} для переноса массы и определяемое по скорости газа v в зоне горения $St_{\beta} = \beta/v$. Тогда

$$u = \frac{ABC}{\cos \alpha} \cdot \frac{Q}{\Delta H} \rho v St_{\beta}. \quad (11)$$

Скорость движения газов в зоне горения складывается из скорости газа, обусловленной движением кислорода относительно капли со скоростью u , и скорости газа за счет естественной конвекции u_k . Для случая вынужденной конвекции коэффициент массоотдачи St_{β} можно выразить через коэффициент вязкого трения на поверхности $C_f = 2\tau/\rho v^2$, где τ — касательное напряжение на поверхности, ρ — плотность газа при наличии горения, следующим образом

$$St_{\beta} = \frac{C_f}{2} Sm^{-1}, \quad (12)$$

где $Sm = \mu/\rho D$ — число Шмидта; μ — коэффициент динамической вязкости; D — коэффициент диффузии. Для большинства газовых смесей число Шмидта постоянно и близко к единице. Для случая обтекания тела внешним потоком, коэффициент трения C_f является функцией числа Рейнольдса $Re = \frac{\rho v d_*}{\mu}$, определяемого по скорости движения газов в зоне горения и диаметру d_* капли или сферы горения. Экспериментальная зависимость C_f от Re приведена, например, в монографии [12]. В отдельных областях изменения числа Re эту зависимость можно аппроксимировать степенной зависимостью вида

$$C_f = b Re^{-\gamma}, \quad (13)$$

где b и γ — положительные постоянные.

Из формул (12) и (13) и уравнения состояния идеального газа, полагая $v \sim u$, $d_* \sim d$ получим:

$$u = ap^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} d^{-1}, \quad (14)$$

где

$$a = \frac{u}{\kappa_2 \kappa_3} \left(\frac{M \kappa_1}{RT_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \left(\frac{ABC \cdot b}{2 Sm \cdot \cos \alpha} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left(\frac{Q}{\Delta H} \right)^{\frac{1}{\gamma}}; \quad (15)$$

$\kappa_1 = v/u$, $\kappa_2 \rho / \rho_0$, $\kappa_3 = d / d$; R — универсальная газовая постоянная.

Таким образом, если коэффициент a в формуле (15) постоянен, то при любом показателе степени γ в зависимости коэффициента массоотдачи St_β от Re получается обратно пропорциональная зависимость скорости распространения горения от диаметра образца d . Напротив,

зависимость скорости u от давления определяется показателем степени γ . Оценивая область изменения Re из найденных экспериментальных значений u при различных давлениях, получаем, что $Re = 5 \div 150$. Для указанной области чисел Рейнольдса $\gamma = \frac{2}{3}$ для ряда тел (шар, цилиндр и т. п.) [12]. Тогда формула (14) принимает вид

$$u = ap^{0.5}d^{-1}. \quad (16)$$

Формула (16) была использована для обработки экспериментальных данных.

При этом значение коэффициента a оказалось постоянным. В таблице приведены значения a для различных областей давлений, полученные при обработке экспериментальных данных по формуле (16). На рис. 2 и рис. 4 сплошными линиями нанесены зависимости вида (16).

Из рассмотренной модели вытекают определенные закономерности распространения зоны горения при наличии внешнего потока кислорода. Поскольку коэффициент массоотдачи β зависит от скорости потока относительно капли, то для случая обтекания капли внешним потоком кислорода в направлении, совпадающем с направлением распространения горения, скорости распространения горения по образцу будут сначала уменьшаться, а затем увеличиваться. При этом минимальное значение скорости распространения горения должно наблюдаться при скорости внешнего потока $U = u$. В этом случае скорость массоотдачи определяется естественной конвекцией и молекулярной диффузией. При скорости $U = 2u$ должно наблюдаться равенство скорости распространения горения ее значению в отсутствие внешнего потока кислорода. В случае, когда направление внешнего потока кислорода противоположно направлению распространения горения, u будет увеличиваться пропорционально U .

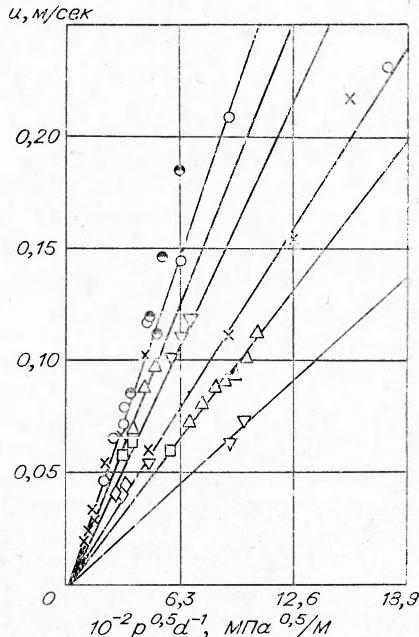


Рис. 4. Зависимость скорости распространения горения от величины $p^{0.5} d^{-1}$. Условные обозначения см. на рис. 2.

Поступила в редакцию
21/IV 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Kirschfeld, Metall, 14, 3, 1960.
2. L. Kirschfeld. Metall, 15, 9, 1961.
3. А. Мачек. Вопросы ракетной техники, 1968, 12.
4. Г. Маркштейн. Ракетная техника и космонавтика, 1963, 3.
5. Т. Бржустовский, И. Глассмен. Сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967.
6. П. Ф. Покил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
7. А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов, А. И. Коротков. ФГВ, 1968, 4, 3.
8. А. И. Бродский. Физическая химия, т. I. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
9. К. Е. Уикс, Ф. Е. Блок. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. Перев. с англ. «Металлургия», 1965.
10. Справочник химика, т. II. «Химия», 1965.
11. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1947.
12. Г. Шлихтинг. Теория пограничного слоя. М., ИЛ, 1956.

УДК 536.46

О ПОГРЕШНОСТИ СТАТИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ЧАСТИЦ ОТ ИХ РАЗМЕРОВ

E. С. Озеров, С. А. Чивилихин, А. А. Юринов

(Ленинград)

В работе [1] зависимость времени горения и времени задержки воспламенения от размеров частиц строится путем сопоставления интегральных кривых распределения частиц по размерам и значениям времени. Показано, что в случае однозначной связи между временем и размером функции интегрального распределения частиц по этим характеристикам равны для соответственных значений последних. Приведенный вывод, однако, получен без учета случайных погрешностей измерения каждого из значений размеров и времени. Чтобы установить характер влияния ошибок измерений на искомую зависимость, рассмотрим простой случай, когда все распределения подчиняются нормальному закону:

$$f_x = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-a)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

где σ^2 — дисперсия, а a — математическое ожидание случайной величины x [2]. Функция f_x нормируется в области значений $-\infty < x < \infty$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_x dx = 1.$$

Хотя в рассматриваемой задаче для $x < 0$ эта функция не имеет смысла (нет отрицательных значений диаметров и времени), указанная нормировка допустима, поскольку при выборе аппроксимирующей формулы для f_x обычно с достаточной степенью точности удовлетворяется условие $f_x(x < 0) = 0$.