

2. Эффективным с точки зрения полноты сгорания модифицированным горючим на основе алюминия являются сплавы, содержащие 30—45% алюминия и 55—70% магния.

3. Характеристики горения металлической компоненты определяются природой входящих в нее металлов: проницаемостью их окисных пленок, реакционной способностью, поверхностной активностью, летучестью, температурой плавления, изменением плотности при плавлении, теплотой сгорания.

*Поступила в редакцию
5/VIII 1970*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Фейсел, К. А. Папп и др. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., 1963.
2. Д. А. Гордон. Сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., 1963.
3. В. В. Горбунов, В. Г. Хромов, А. А. Шидловский. ФГВ, 1968, 4, 2, 182.
4. Э. М. Храковская, Л. П. Латонина. Матер. IV и V Всес. науч. конф. «Вопросы испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем». Киев, 1967.
5. Е. И. Попов, Ю. А. Финаев. Изв. АН БССР, сер. физико-энергетических наук, 1969, 2, 123.
6. J. C. Greenberg, B. V. Argent. Trans. Far. Soc., 1965, 61, 4, 655.
7. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев и др. Передовой научно-технический и производственный опыт, 18—66—713/43.
8. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ХФХ, 1965, XXXIX, 3.
9. Маркштейн. Ракетная техника и космонавтика, 1963, 1, 3, 3.
10. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
11. В. Г. Поярков. Канд. дисс. Московский институт стали и сплавов, 1968.
12. И. А. Маколкин. ЖПХ, 1951, 24, 5, 460.
13. О. Кубашевский, Б. Гопкинс. Окисление металлов и сплавов. М., 1965.
14. В. М. Мальцев, Ю. Д. Чистяков и М. И. Цыпин. Изв. АН СССР, серия физич., 1956, 20, 7, 824.
15. Физико-химические свойства элементов. Под ред. Г. В. Самсонова. Киев, 1965.
16. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. Т. 1. М.—Л., 1941.

УДК 536.46+669.721

ГОРЕНИЕ КОНГЛОМЕРАТА ЧАСТИЦ МАГНИЯ

*E. С. Озеров, И. И. Скворцов
(Ленинград)*

При подаче порошка металла в нагретую газовую среду наряду с одиночными частицами поступают конгломераты (плотные облака) частиц произвольных размеров и формы. Часто частицы склеены между собой. Это неизбежно особенно в тех случаях, когда частицы имеют неправильную форму и весьма развитую шероховатую поверхность. Для получения представления о закономерностях горения таких конгломератов проведено экспериментальное исследование, метод и результаты которого описаны ниже.

1. Испытывались цилиндрические образцы, спрессованные из порошков магния фракции (10—20) мкм со средним массовым размером 12 мкм. У каждого из образцов отношение длины к диаметру было рав-

ным 1, а величина этих размеров составляла 0,5; 0,7 и 1,0 мм. Характеристики горения образцов ставились в соответствии с диаметрами эквивалентных (по объему) сфер: 0,57; 0,8; 1,14 мм соответственно. Различие, найденное по измеренным массе и объему образцов и известной плотности металла, составляло $0,5 \pm 0,02$.

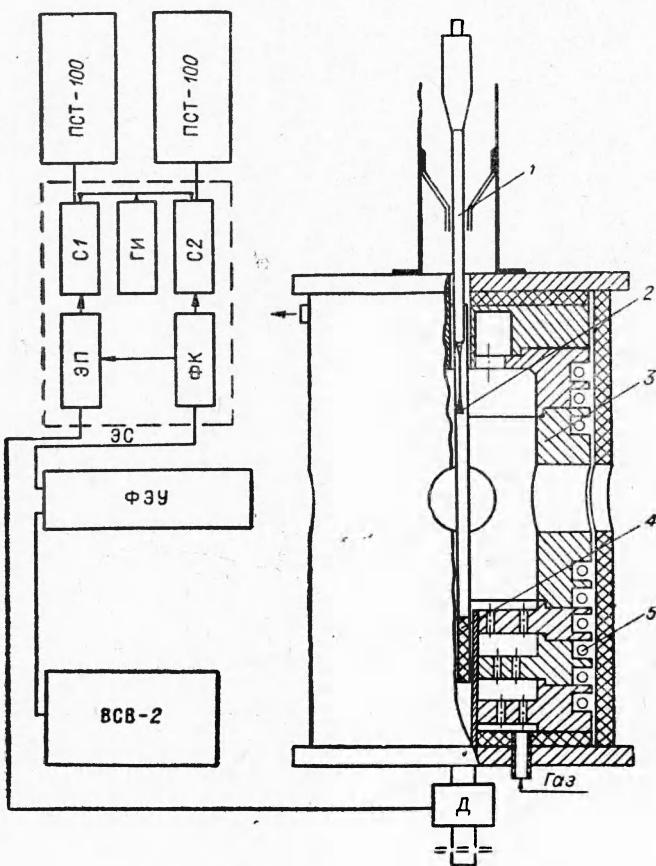


Рис. 1.

Испытания проводились на установке, схема которой изображена на рис. 1. Нагревательная печь была изготовлена в виде секций 3 из нержавеющей стали. В пазах с внешней стороны секций укладывалась никромовая спираль 5, заключенная в кварцевые бусы. Газ поступал в печь снизу, нагревался, проходил через систему сотов и выходил из печи через штуцер вблизи ее верхней крышки. Образец 2 крепился между усиками из вольфрамовой проволоки ($\varnothing 50 \text{ мкм}$), согнутой вдвое и вставленной местом сгиба в торцевое отверстие державки 1. Перед вводом державки в печь образец закрывался колпаком 4 со стальным наконечником.

Державка 1 вводилась в направляющий канал в верхней крышке печи и сбрасывалась вниз. В свободном падении она плавно тормозилась пружинами при подходе образца к заданной точке пространства печи. Державка останавливалась, а колпак 4 продолжал падать, открывая доступ газа к образцу. В этот момент стальной наконечник колпака пересекал силовые линии электромагнита и на вторичной (свобод-

ной) обмотке датчика D наводилась э. д. с. Электрический сигнал с датчика использовался для регистрации начала отсчета времени задержки воспламенения.

Измерение характерных времен процесса производилось с помощью нестандартного двухканального секундомера¹, блок-схема которого показана на том же рис. 1.

Секундомер состоит из электронного переключателя ЭП (двухтактный триггер), формирующегося каскада ФК, селектора канала индукции С1, селектора канала горения С2, генератора импульсов ГИ (блокинг-генератор с частотой следования импульсов 1000 гц и синхронизатор от сети 50 гц) и двух стандартных пересчетных приборов ПСТ-100. Питание схемы осуществляется постоянным током со стабилизированным напряжением 20 в (блок питания на схеме не показан). Горящие образцы регистрируются с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-19М, питаемого от стандартного высоковольтного выпрямителя ВСВ-2.

В исходном состоянии селекторы С1 и С2 заперты напряжением с электронного переключателя ЭП и формирующего каскада ФК соответственно. Электрический сигнал от электромагнитного датчика переводит двухтактный триггер ЭП во второе устойчивое состояние, при котором отпирается селектор С1 и через него с генератора ГИ на пересчетный прибор начинают поступать стандартные импульсы — начинается отсчет времени индукции.

При воспламенении с фотоэлектронного умножителя электрический сигнал поступает через усилитель-ограничитель и фазоинвертор на следующий триггер формирующегося каскада ФК. Этот триггер срабатывает, с селектора С2 снимается запирающее напряжение и импульсы с генератора поступают на пересчетный прибор канала времени горения. Одновременно с переднего фронта строба следующего триггера через дифференцирующую цепь возвращается в исходное состояние триггер ЭП, селектор С1 запирается и прекращается отсчет времени индукции. Отсчет времени горения прекращается одновременно с исчезновением сигнала с ФЭУ. Время индукции и время горения вычисляется по числу импульсов известной длительности.

Температура газа измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, расход газа — с помощью градуированных реометров. Состав среды рассчитывался по расходам компонент и проверялся путем химического анализа на содержание кислорода. Во всех опытах массовый расход газа был одинаковым, и при температуре 20°С скорость его в печи была равна 6 см/сек. Температура газа измерялась с точностью $\pm 3^\circ$ и в опытах не превышала 750°С, причем температура стенок камеры в пределах точности измерений была равна температуре газа.

Продукты горения анализировались под микроскопом, присутствие металла обнаруживалось по выделению пузырьков водорода при взаимодействии металла с кислотой.

2. Горение. Визуальные наблюдения через увеличительную систему (2×1), скоростная киносъемка и качественный химический анализ позволили установить, что конгломерат частиц магния, введенный в нагретую окислительную среду, в зависимости от температуры последней либо оставался темным сколь угодно долго (до 5 мин), либо калился до ярко-красного цвета и затем темнел снова, либо горел ярким белым пламенем. На подвеске всегда оставался продукт, который в первом случае практически целиком состоял из магния, во втором — содержал боль-

¹ В создании секундомера принимал участие А. П. Аушев.

шое количество окисла, в третьем — либо не содержал металла совсем, либо (при малых концентрациях кислорода — 1—4%) его содержание было весьма малым. Если в первых двух случаях размер и масса продуктов были примерно такими же, как и у исходного образца, то при парофазном горении масса продукта была тем меньше, чем больше кислорода содержалось в среде. Так, в воздухе эта масса составляла около 25%, а при содержании кислорода 1% — до 100% от массы исходного металла.

Размер образца, горевшего парофазным пламенем в смесях кислорода с аргоном (1—21% O₂) и азотом (4—21% O₂), был меньше исходного примерно на 10%. При горении в смеси, состоящей из 1% кислорода и 99% азота, размер продукта горения был больше исходного в 1,5—1,7 раза. Интересно, что в этом случае продукты имели желтоватый цвет, в то время как при большем содержании кислорода и в смесях кислорода с аргоном продукт был белого цвета (окись магния).

Продукты горения состояли из мелких зерен с размерами, несколько превышающими размеры исходных частиц металла. При парофазном горении образцов в среде с достаточно большим содержанием кислорода (например, в воздухе) зерна представляли собой хрупкие оболочки окисла.

Интересно, что пламя вокруг парофазно горевшего образца было тем плотнее, чем больше было содержание кислорода в среде. Так, при содержании 1% пламя было бледным и прозрачным, размер внешней границы светящейся зоны в 2—3 раза превосходил размер образца. При содержаниях кислорода 4 и 21% образец сквозь пламя уже не просматривался, а отношение размера внешней границы светящейся зоны к размеру образца было близким к 5 и 10 соответственно.

Описанные наблюдения позволяют характеризовать указанные выше режимы горения как медленное окисление (темный образец), поверхностное горение (каляющийся образец) и парофазное горение. Поверхностное горение идет с малой скоростью и прекращается задолго до полного выгорания металла вследствие образования продукта, препятствующего доступу окислителя к поверхности металла.

При видимом парофазном горении часть металла (от 15% в воздухе до 60% при содержании кислорода 1%) сгорает в конденсированном виде. В горящем конгломерате металл заключен в сферические оболочки окисла, формирование которых начинается в процессе предпламенного окисления и продолжается во время горения. Пары металла проходят через поры в оболочках, частично сорбируются окислом и затем окисляются, а частично выходят за пределы конгломерата и сгорают в газовом слое вблизи него.

Время парофазного горения испытанных образцов в воздухе оказалось пропорциональным эквивалентному диаметру в степени, большей 2 (табл. 1). Это время не зависит от температуры среды (до 750°C), но заметно уменьшается с ростом содержания кислорода в среде, особенно в области малых значений концентраций.

Для образцов с эквивалентным диаметром 0,8 мм зависимость иллюстрируется данными табл. 2.

Обращает на себя внимание зависимость скорости горения от содержания азота при малом содержании кислорода. Вспоминая особенности продуктов горения магния в среде, содержащей 1% кислорода и 99% азота, можем предположить, что в этом случае становится за-

Таблица 1			
d ₉ , мм	0,57	0,8	1,14
τ _р , сек	0,2	0,4	1,0
T _{пред} , °C	603	594	—

метным образование нитрида магния, тормозящего перенос реагентов внутри конгломерата.

3. Воспламенение. Если малое приращение температуры среды вблизи некоторого (предельного) значения ее приводит к большому изменению температуры (яркости) зоны горения образца, последний считается воспламенившимся. Переход от режима медленного окисления к режиму поверхностного горения здесь называется поверхностным воспламенением, а от режима поверхностного горения к режиму парофазного горения — парофазным воспламенением.

Таблица 2

Содержание компонент			τ_Γ , сек	$T_{\text{пред}}$, °C
O ₂	N ₂	Ar		
21	79	—	0,4	592
4	96	—	1,1	594
4	16	80	1,1	594
1	4	95	2,4	597
1	99	—	4,4	625

Чисто поверхностное горение прессованного образца частиц магния наблюдалось только при очень малых содержаниях кислорода. В смеси 1% кислорода с 99% азота для образца размером 0,8 мм такое горение осуществлялось при температурах 602–625°C. Интересно, что при температуре среды 620–625°C один и тот же образец калился дважды. Именно при втором калении в диапазоне температур 625–630°C около образца появлялось газовое пламя. Дальнейшее повышение температуры приводило к тому, что парофазное горение начиналось уже при первом калении. Таким образом, пределы поверхностного и парофазного воспламенения в данной среде равны соответственно 602 и 625°C (все пределы определялись с погрешностью $\pm 3^\circ$).

В смеси кислорода с аргоном (1% O₂) предельная температура поверхностного воспламенения образца размером 0,8 мм была ниже, чем в смеси кислорода с азотом — 594°C. В этой среде не было двойного каления и ниже был предел парофазного воспламенения — 597°C.

Для образцов размером 0,57 мм в смесях кислорода с аргоном и азотом не удалось различить пределы парофазного и поверхностного воспламенения. При содержании кислорода, большем 4%, совпадение этих пределов наблюдалось для всех испытанных образцов. Конечно, совпадение пределов может означать лишь, что обеспечение поверхностного воспламенения является достаточным условием для парофазного воспламенения.

В условиях выше предела парофазному воспламенению всегда предшествовало поверхностное воспламенение. Время между моментами воспламенения двух типов с ростом температуры уменьшалось от величины, близкой к времени парофазного горения, до величины, на 1–2 порядка меньшей этого времени. Из табл. 1 и 2 видно, что с ростом размера и содержания кислорода предельные температуры парофазного воспламенения прессованных образцов уменьшаются. Укажем, что сферические

Таблица 3

d , мм	0,52	1,0	1,47
$T_{\text{пред}}$, °C (21 % O ₂)	630	625	623
$T_{\text{пред}}$, °C (1 % O ₂)	652	643	640

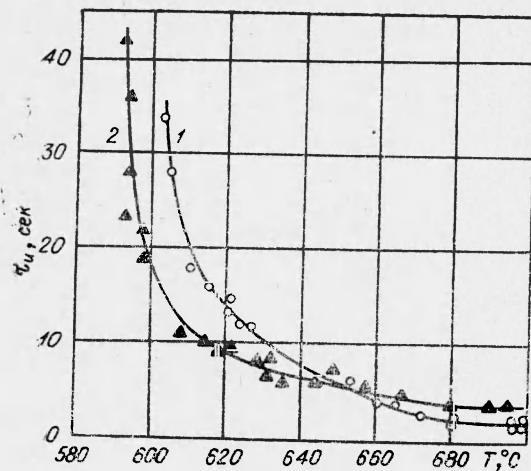


Рис. 2.

частицы магния имеют более высокие пределы воспламенения. Значения предельных температур для смеси кислорода с азотом приведены в табл. 3.

В заключение отметим, что время задержки парофазного воспламенения прессованных образцов уменьшается с ростом температуры среды, причем соответствующие зависимости для образцов разных размеров имеют точки пересечения. На рис. 2 показаны опытные зависимости, полученные для образцов размером 0,57 мм (кривая 1) и 0,8 мм (кривая 2) в воздухе. Очевидно, что такое пересечение неизбежно в тех случаях, когда предел поверхностного воспламенения уменьшается с ростом размера образца.

УДК 536.46+669.729

ГОРЕНИЕ ЧАСТИЦЫ МАГНИЯ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

B. P. Грачухо, E. C. Озеров, A. A. Юринов
(Ленинград)

При большом числе работ по исследованию горения магния в кислороде практически отсутствуют данные о горении этого металла в среде водяного пара. Последний случай интересен тем, что в зоне горения неизбежно образуется свободный водород, содержание которого влияет на условия переноса тепла и реагентов вблизи частицы. Если учесть, что коэффициент диффузии окислителя в водороде почти на порядок больше, чем в азоте или аргоне, можно ожидать, что присутствие водорода приведет к увеличению скорости подвода окислителя. Однако удельная теплота сгорания металла в водяном паре меньше, чем в кислороде, поэтому скорость горения, зависящая от градиента температур у поверхности частицы, в водяном паре может и уменьшиться.

Существенными с точки зрения механизма горения являются данные о влиянии давления в среде на скорость горения. Как известно [1], для алюминия скорость горения растет с ростом давления — вопреки выводам квазистационарной [2] и нестационарной [3] диффузионным теориям горения. Принимая во внимание различный механизм горения магния и алюминия в кислороде [4], нельзя даже качественно предсказать характер зависимости от давления для скорости горения магния.

Нижеуказанные вопросы обсуждаются на основании данных экспериментального исследования горения магния в смесях водяного пара с азотом при давлениях, больших или равных нормальному.