

4. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, **206**, 4, 905.
5. А. Г. Мержанов, Ю. А. Гальченко и др. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
6. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972.
7. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ИФЖ, 1972, **22**, 6, 1117.
8. Ю. М. Григорьев, Ю. А. Гальченко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, **9**, 2, 191.
9. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, **9**, 1, 115.
10. Ю. А. Гальченко, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1974, **10**, 2.
11. С. М. Ария, М. П. Морозова, М. М. Хернбург. В сб. «Химия и физика нитридов». Киев, «Наукова думка», 1968.

УДК 536.46

ИССЛЕДОВАНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ К-ФАЗЫ ПРИ ГОРЕНИИ МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ

Л. Я. Кашпоров, Ю. В. Фролов, Г. А. Острецов, В. Н. Степанов
(Москва)

Горение смесевых конденсированных систем, содержащих в качестве одного из компонентов порошкообразные металлы, сопровождается выносом части конденсированной фазы (полупродуктов и продуктов пиролиза органического горючего, частиц металлов и их окислов) в газовый поток. Количество, состав и размер частиц конденсированных продуктов помимо воздействия на процесс горения оказывает решающее влияние и на эффективность их использования в камерах сгорания ракетных двигателей и т. п. В связи с этим изучение закономерностей образования и условий уноса труднолетучих продуктов с поверхности горения имеет немаловажное значение. Исследованиями особенностей горения широкого класса металлсодержащих конденсированных систем установлено, что практически всегда имеет место активное укрупнение частиц порошкообразного металла на поверхности горения или вблизи нее [1]. Укрупнение или агломерация частиц может быть результатом либо слипания и слияния [2, 3] частиц, если температура поверхности выше температуры плавления металла, либо цементации органическим горючим, входящим в состав топливной композиции.

В зависимости от протекания процессов агломерации и диспергирования металлсодержащие конденсированные системы можно подразделить на три категории.

1. Конденсированные системы, содержащие до 10—18% мелкодисперсного алюминия, магния или их сплавов. Агломерация в этих составах носит умеренный характер; размер вылетающих агломератов не превышает 200—300 мкм. В состав наиболее крупных агломератов помимо металлических частиц входит определенный процент (до 50—70%) продуктов неполного разложения горючего и окислителя. Однако газофазные продукты при горении этих составов доминируют.

2. Системы, содержащие от 20 до 60% металлического компонента (алюминия, магния, циркония и т. п.). Явление агломерации в них вы-

ражено более сильно, чем у первых систем; размер агломератов колеблется от нескольких сот микрон до миллиметров. При горении возможно образование конденсированного остатка.

3. Системы, в которые входит свыше 60% порошкообразного металла (за исключением магния) и окислов металла. После сгорания заряда образуется толстый слой шлака или скелет, напоминающий по форме исходный заряд. Количество диспергируемых конденсированных и газофазных продуктов минимально.

Если условия агломерации в системах первого типа достаточно хорошо изучены [1], то особенности процессов агломерации и диспергирования при горении конденсированных систем второго типа изучены весьма поверхностно.

В связи с этим в данной работе исследуются закономерности агломерации и диспергирования при горении модельных составов второго типа на основе перхлората аммония (ПХА) и алюминия в зависимости от их композиционного и структурного состава и условий сжигания.

Помимо научного интереса выяснение условий агломерации и диспергирования конденсированных частиц в поток газофазными продуктами горения дает возможность регулировать процесс горения составов, обогащенных металлом и тем самым принять необходимые меры к повышению эффективности их горения в камерах сгорания.

Методика исследования

Исследование процесса горения и отбор конденсированных продуктов сгорания проводились в установке постоянного давления в атмосфере азота. Для улавливания и быстрого замораживания частиц, вылетающих с поверхности горящего образца, были применены отборники двух типов.

В конструкции отборника первого типа заряд располагается вертикально над металлическим сосудом с инертной жидкостью. Расстояние от поверхности горения до верхнего уровня жидкости составляет 10÷15 мм. Конденсированные продукты реакции, увлекаемые с поверхности заряда газофазными продуктами горения и действием гравитационных сил, попадают в жидкость, быстро охлаждаются и собираются на дне сосуда. В отборнике второго типа заряд располагается горизонтально. Гашение и закалка конденсированных продуктов горения проводятся в жидкости (бензин, спирт), тонким слоем (5—10 мм) растекающейся под действием центробежных сил по боковой поверхности цилиндрического сосуда, вращающегося со скоростью 1500 об/мин. Постоянное вращение барабана исключает возможность взаимодействия частиц во время охлаждения. Начальное расстояние от поверхности горения до слоя жидкости составляет 1—2 мм. Оба отборника помещаются в бомбу постоянного давления.

Таблица 1

Характеристики металлических порошков

Характеристики порошков	Алюминий			АМ-сплав (1/1)
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Активность, % . .	99,5	99,4	99,4	99,6
Форма частиц . .	Сферическая	Каплеобразная	Каплеобразная	Сферическая
Удельная поверхность, см ² /г . .	4500	~ 100	~ 300	~ 900
Размер частиц D_{43}^0 , мкм	~ 7	~ 280	~ 170	~ 20

После отбора конденсированные продукты охлаждаются на фильтре и высушиваются в термостате при температуре 60—65°С до полного испарения жидкости. Структура отобранных частиц анализировалась с помощью оптического микроскопа. Фракционный состав конденсированных продуктов определялся ситовым рассевом на узкие фракции в сочетании с точным определением массовой доли каждой фракции.

По полученным результатам строились интегральные кривые массового распределения частиц по размерам, с определением среднемассового размера. Температура поверхности горения образцов замерялась платина-платинородиевыми (10% Rh) термопарами толщиной 20 мкм и диаметром спая 40÷50 мкм. Для выяснения деталей агломерации частиц металла проводилась скоростная киносъемка поверхности горения образца.

Образцы исследуемых составов готовились методом свободного литья в вакууме с последующей бронировкой их боковой поверхности. Размер готовых образцов: диаметр 10—20 мм, высота 14—15 мм.

Практически во всех составах в качестве окислителя использован перхлорат аммония двух фракций: $d=160-315$ мкм ($S_{уд}=400-600$ см²/г) и $d<100$ мкм ($S_{уд}=1800-2000$ см²/г), взятый в соотношении 3:1 за исключением случаев, оговоренных особо. Дисперсность большинства металлических порошкообразных компонентов дана в табл. 1. Элементарный состав органических горючих связующих, использованных в работе, приведен в табл. 2.

Результаты исследований

Соотношение между окислителем и металлическим горючим. Литьевые составы согласно технологическим требованиям, предъявленным к ним, должны содержать не менее 14—15% органического горючего. В связи с этим была проведена экспериментальная проверка возможности регулирования агломерационного процесса путем изменения соотношения между АІ и ПХА. Был выбран состав, в котором количество органического горючего (см. табл. 2, № 2), оставалось неизменным и равным ~14%. Остальные 86% (по весу) приходились на долю ПХА и алюминия (см. табл. 1, № 1).

На рис. 1 приведены результаты определения среднемассового размера D_{43} частиц конденсата, вылетающих с поверхности горения образца топлива в зависимости от относительной концентрации алюминия при различных давлениях. Зависимость D_{43} от концентрации алюминия носит экспоненциальный характер. В области концентрации алюминия 35—43% рост D_{43} сравнительно невелик: по абсолютной величине он не превышает 1 мм. Увеличение относительного (по отношению к ПХА) содержания алюминия в топливе до 55—60% приводит к ярко выраженной интенсификации агломерационных процессов, к образованию на поверхности горения сплошного расплавленного слоя. При этом в более резкой форме начинает проявляться и роль давления: переход от 1 к 50 атм снижает D_{43} с 7 до 3 мм.

Таким образом, уменьшение количества порошкообразного алюминия (до 35—45%) при соответствующем увеличении концентрации ПХА является фактором, способствующим снижению степени агломерации. Однако подобная мера воздействия на исследуемый процесс не всегда

Таблица 2

Элементарный состав горючих связующих
(в % по массе)

Номер горю- чего	С	Н	О	Н	Прочие
1	84	10,5	5,5	—	—
2	80	10	6,9	3,1	—
3	41	5,4	18,3	35,3	—
4	32	32	22	—	14

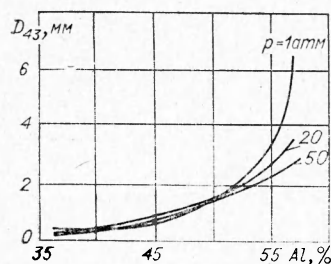


Рис. 1. Зависимость размера конденсированных продуктов горения от соотношения Al и ПХА при различных давлениях.

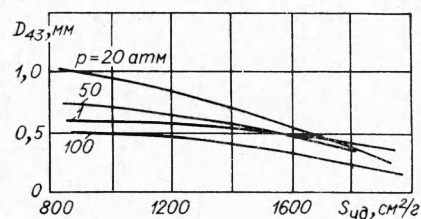


Рис. 2. Зависимость размера агломератов от дисперсности ПХА при различных давлениях.

приемлема ввиду резкого снижения энергетических характеристик составов.

Дисперсность ПХА. В работах, посвященных исследованию процессов горения СТТ, показано [1, 4], что важным фактором, оказывающим значительное влияние на степень агломерации алюминия, является дисперсность ПХА.

На рис. 2 приведены результаты измерения среднемассового размера конденсированных продуктов горения состава, содержащего 45% алюминия, 40% ПХА и 15% органического связующего в зависимости от удельной поверхности кристаллического ПХА. При изменении $S_{уд}$ ПХА от 800 до 1800 $\text{см}^2/\text{г}$ в интервале давлений 1—100 атм наблюдается уменьшение D_{43} примерно в 1,6—2,5 раза. Использование сферического ПХА с удельной поверхностью свыше 2000 $\text{см}^2/\text{г}$ будет способствовать, по-видимому, еще большему снижению агломерации алюминия.

Дисперсность и природа металлического горючего. Исследованиями особенностей и закономерностей горения металлизированных СТТ убедительно показано [1, 4, 5], что дисперсность частиц алюминия, магния и т. п. активно воздействует на степень их агломерации и скорость горения конденсированных систем в целом. В частности, установлено [6], что с уменьшением дисперсности алюминия в СТТ, содержащем его в количестве до 15—18%, степень агломерации (D_{43}/D_{43}^0) возрастает, а размер частиц агломератов по абсолютной величине уменьшается. В прямой зависимости от размера частиц металла находится и пороговая концентрация, начиная с которой становится существенным эффект агломерации [1]. Однако эти закономерности характерны для составов СТТ, содержащих металлические компоненты в количествах, не превышающих 20% (по массе).

На рис. 3 показано изменение диаметра агломератов, отобранных при горении состава ($S_{уд. ПХА} = 500 \text{ см}^2/\text{г}$), содержащего 55% алюминия, с ростом удельной поверхности последнего от 300 до 4500 $\text{см}^2/\text{г}$. По аналогии с составами СТТ, уменьшение дисперсности алюминия (по удельной поверхности с 300 до 100 $\text{см}^2/\text{г}$) приводит к уменьшению D_{43} . При дальнейшем повышении дисперсности среднемассовый размер агломератов начинает резко возрастать. Подобный характер изменения D_{43} в функции «эффективной» удельной поверхности исходного металлического порошкообразного компонента принципиально позволяет решить вопрос о регулировании агломерационного процесса при горении исследуемых составов.

Так, например (рис. 4), применение крупнодисперсного алюминия с $S_{уд} = 100$ и 300 $\text{см}^2/\text{г}$ в комбинации с мелкодисперсным ($S_{уд} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$) в соотношении 3:1 приводит к тому, что среднемассовый размер агломератов остается практически таким же, как D_{43}^0 для исходных крупнодисперсных порошков (D_{43} не превышает по абсолютной величине

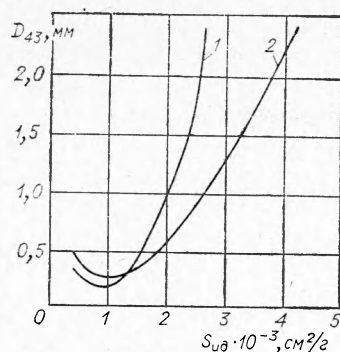


Рис. 3. Зависимость среднего размера агломератов D_{43} от дисперсности порошка алюминия при давлении 1 (1) и 20 (2) атм.

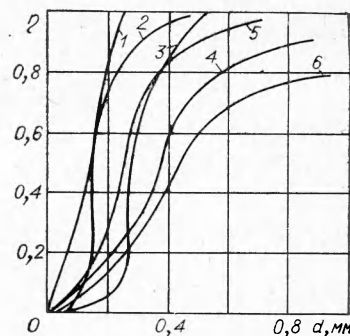


Рис. 4. Интегральные кривые массового распределения конденсированных продуктов горения в составах с бидисперсным металлом с $S_{уд}^{эф} = 900 \text{ см}^2/\text{г}$ (2, 5), $S_{уд}^{эф} = 500 \text{ см}^2/\text{г}$ (4, 6) при давлениях 1 атм (2, 4), 50 атм (5, 6) (кривые 1 и 3 — распределение частиц по размерам в порошках марок № 3 и 2 (см. табл. 1)).

0,3—0,5 мм). В то же время индукционный период воспламенения агломератов резко снижается. Применение бидисперсного алюминия влияет не только на размер, но и на структуру агломератов. Конденсированные продукты горения составов с мелкодисперсным алюминием представляют собой прочные монолитные сферы, состоящие из продуктов полураспада органического горючего, алюминия и его окисла. Они очень трудно поддаются дроблению и разрушению.

Агломераты, образующиеся при горении составов с бидисперсным алюминием, имеют форму лепестков с неоднородной структурой (сферические частицы алюминия соединены сажистыми нитями), весьма непрочны и легко разрушаются от небольших механических воздействий. Последнее должно способствовать полноте их сгорания в установках РД.

Другим известным способом воздействия на склонность порошкообразных металлов к агломерации является использование вместо чистых металлов их сплавов с более летучим элементом. Для алюминия таковым является, например, магний [7]. Исследование замены чистого алюминия ($S_{уд} = 4500 \text{ см}^2/\text{г}$) его сплавом с магнием в пропорции 1:1 ($S_{уд} = 900 \text{ см}^2/\text{г}$) с точки зрения эффективности агломерационных процессов проводилось при горении состава, содержащего 50% порошкообразного металла, 33% ПХА и 17% органического связующего¹.

Результаты опытов показали, что повышение содержания сплава АМ до 50% постепенно снижает D_{43} примерно втрое и при дальнейшем увеличении практически не влияет на агломерацию. Но следует подчеркнуть, что снижение агломерации за счет использования алюмагниевого сплава приводит к снижению энергетики топлива. В результате, увеличивая за счет использования сплава АМ эффективность реагирования топлива путем снижения агломерации и интенсификации процессов воспламенения частиц металла в камере сгорания двигателя с одной стороны, снижаем энергетические ресурсы топлива в целом с другой. Между двумя этими факторами существует оптимум, который в каждом конкретном случае должен оцениваться и выбираться с учетом временных параметров двигателя.

Природа органического горючего. Структура крупных агломератов $> 100\text{—}200 \text{ мкм}$ представляет собой совокупность металлических частиц,

¹ Данный эксперимент не является полностью корректным, поскольку на рассматриваемый эффект дополнительно накладывается фактор изменения дисперсности металлического компонента в целом (см. рис. 3).

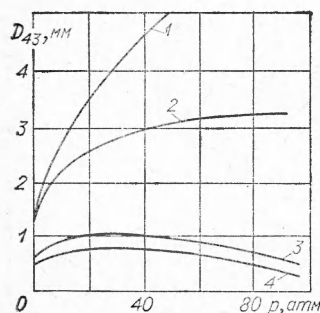


Рис. 5. Зависимость D_{43} от p для составов с различным типом связующего: 1 — № 4; 2 — № 3; 3 — № 2; 4 — № 1.

частиц окисла и продуктов пиролиза органического горючего. Поэтому естественно, что свойства горючего оказывают существенное влияние на степень агломерации частиц и условия их выноса с поверхности горения СТТ.

Выбранные (см. табл. 2) горючие более чем вдвое отличаются по содержанию в них углерода (дающего при пиролизе конденсированный остаток в виде твердофазного и жидкофазного шлака) и в 3—4 раза — по концентрации кислорода и водорода. Среднемассовый размер конденсированных продуктов горения составов с указанными связующими в зависимости от давления среды представлен на рис. 5. Между элементарным составом связующего и размером агломератов прослеживается вполне определенная связь. По мере снижения в горючем концентрации углерода и увеличения концентрации элементов, дающих газофазные продукты реакции, размер агломератов возрастает и меняется характер их изменения с ростом давления.

Выяснить влияние на агломерацию остальных элементов связующего не представляется возможным из-за ограниченности экспериментальных данных.

Давление среды. Анализ работ [1, 3, 4, 6] по горению металлизированных порохов и СТТ показывает, что с ростом давления ($p > 5$ атм) интенсивность процесса агломерации частиц металла на поверхности горения или вблизи нее, как правило, падает. Для используемых (см. рис. 2) смесей характер зависимости размера агломератов от давления более сложен. Можно выделить две группы составов. Среднемассовый размер агломератов составов первой группы с повышением давления проходит через слабо выраженный максимум. Максимум D_{43} лежит в интервале 15—20 атм. Подобный вид зависимости D_{43} от p характерен для большинства композиций на основе перхлората аммония, содержащих 40—60% мелкодисперсного алюминия или сплава алюминия с магнием. Для составов второй группы среднемассовый размер конденсированных продуктов горения резко возрастает по мере увеличения давления и при $p = 50$ —60 атм по абсолютной величине составляет 2—5 мм. При более высоких p его величина либо выходит на плато, либо возрастает еще больше, причем возможно образование конденсированного остатка в виде шлака, сравнимого по размеру с исходным образцом.

Одной из особенностей композиций, входящих во вторую группу, является высокая степень газификации при горении связующего и малая концентрация в нем углерода. Микроскопический анализ структуры конденсата показал, что рост внешнего давления приводит к увеличению механической прочности и монолитности агломератов.

Скорость горения смесевых составов и порохов является одним из основных параметров внутренней баллистики. Она определяет интенсивность газообразования и скорость оттока образующихся газофазных продуктов горения и поэтому, естественно, оказывает определенное влияние и на агломерационные процессы [4]. При горении СТТ и порохов степень агломерации порошкообразных металлов падает с ростом скорости горения u_0 . На составах с тонко измельченными компонентами, содержащими 15—20% алюминия, при скорости горения 40—50 мм/с агломерация алюминия практически не наблюдается.

Подобная закономерность в общем случае остается справедливой и для составов с повышенным содержанием металлического порошкообразного компонента. Однако здесь она менее универсальна и выполняется для композиций, близких по своим физико-химическим свойствам

(например, по связующему). На рис. 6 приведены значения скорости горения в функции давления для составов, содержащих 40—50% мелкодисперсного алюминия и его сплава с магнием (АМ 50/50).

Согласно рис. 5, 6, можно выделить две группы составов, для каждой из которых прослеживается справедливость закономерности снижения степени агломерации с увеличением давления. Первые из них, как уже отмечалось, характеризуются наличием связующего с более высокой степенью азификации, чем вторые. Но несмотря на то, что для составов № 1 и 2 в целом скорость горения u_0 значительно выше, чем для остальных, размер их агломератов и его зависимость от давления более высоки по сравнению с составами второй группы (№ 3, 4, 5). Определяющим фактором здесь оказывается различие в свойствах горючего связующего.

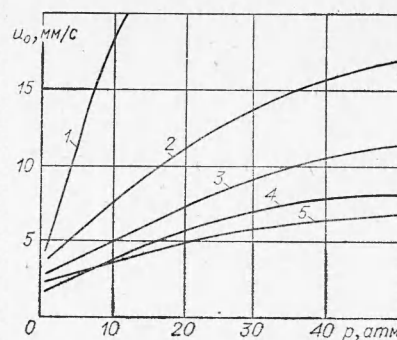


Рис. 6. Зависимость скорости горения u_0 от давления для составов с дисперсностью ПХА 800 см²/г (4) и 2000 см²/г (3) и с различным типом связующего (см. табл. 2):
1 — № 3; 2 — № 4; 3 — № 2; 4 — № 1.

Обсуждение результатов

Механизм агломерационных процессов весьма сложен и не поддается простому аналитическому описанию. Положение осложняется и тем, что агломерация является следствием как прямого взаимодействия (слияния) частиц металла при их нагреве в реакционном слое к-фазы, так и результатом цементации частиц продуктами неполного разложения связующего и окислителя. В последнем случае прямой контакт и взаимодействие частиц алюминия начинаются только в газовой фазе, т. е. после вылета с поверхности горения и дальнейшего прогрева до весьма высоких температур.

В силу сказанного, целесообразно в первую очередь выделить основные факторы, влияющие на процесс агломерации. Одним из них является скорость горения составов. Этот параметр определяет время нахождения частиц в прогретом слое к-фазы $\tau_1 \sim \frac{x}{u_0^2}$ (x — температуропроводность). От величины u_0 зависит скорость и изменение с давлением потока газообразных продуктов горения.

Действительно, для стоксовского режима обтекания действующая на частицы со стороны газопазных продуктов сила пропорциональна скорости u_r и плотности, т. е. произведению $u_r \rho_r$. Но согласно уравнению сохранения массы, записанному для сечения, совпадающего с поверхностью горения $\alpha \cdot u_0 \rho_0 = u_r \rho_r$, где α — доля газопазных продуктов горения, индексы 0 и r относятся соответственно к исходному составу и газопазным продуктам горения.

Если закон изменения скорости горения с давлением записать в виде $u_0 = b p^v$, то при условии, что газопазные продукты горения доминируют¹, получаем: $u_r \rho_r \sim u_0 \sim p^v$. Отсюда время пребывания частиц на поверхности горения $\tau_2 \sim \frac{1}{\rho_r u_r} \sim \frac{1}{p^v}$, время прогрева в прогретом слое к-фазы $\tau_1 \sim \frac{1}{u_0^2} \sim \frac{1}{p^{2v}}$, а суммарное время $\tau = \tau_1 + \tau_2 \sim \frac{1}{p^v} + \frac{1}{p^{2v}}$.

¹ Во втором предельном случае, когда продукты горения образуются главным образом в форме конденсированных частиц (малогазовые, термитные составы), на поверхности горения образуется каркас, по размеру эквивалентный исходному образцу.

Таким образом, любой фактор, способствующий изменению u_0 и ее зависимости от давления (изменение дисперсности окислителя, катализаторы и ингибиторы горения, замена алюминия на его более легко воспламеняющиеся сплавы с магнием и т. п.) будет оказывать воздействие на время пребывания частиц на поверхности горения, а, следовательно, и на степень их агрегирования. Для рассматриваемых композиций скорость горения возрастает пропорционально давлению в степени 0,3—0,5 (см. рис. 6), поэтому интенсивность агломерационных процессов для этих составов с ростом давления должна постепенно падать.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что характер зависимости D_{43} от давления более сложный и $u_0 = u_0(p)$ не всегда является определяющим параметром. Примером тому графики рис. 5 и 6. Здесь проявляется роль второго параметра — органического горючего связующего и особенностей его термической деструкции.

Окислитель — перхлорат аммония — легко газифицирующийся компонент, образующий исключительно газообразные продукты. Горючее связующее в зависимости от его химической структуры, скорости нагрева и температурного интервала при разложении может образовать как газообразные, так и конденсированные продукты. По данным термогравиметрического анализа их деструкция начинается уже при $T = 200 \div 300^\circ\text{C}$. При этом в основном образуются жидковязкие смолистые вещества. С повышением температуры деструкция проходит более глубоко с образованием дополнительно твердых и газообразных продуктов.

В табл. 3 приведен состав продуктов термического разложения горючих связующих № 1 и 2 (см. табл. 2) в условиях быстрого нагрева. Связующие первого типа, содержащие большое количество углерода в инертной и окислительной средах при $T = 700^\circ\text{C}$ разлагаются с образованием лишь 26—27% газофазных продуктов. При этих же температурах малоуглеродистые связующие (№ 3 и 4) разлагаются с выходом, главным образом, газофазных продуктов. Концентрация смолистых веществ в продуктах горения не превышает 5—15%, а твердый остаток составляет 3—4%. С увеличением температуры до 1200°C существенных изменений в составе продуктов разложения связующих № 3 и 4 не происходит. Для них характерно практически полное отсутствие при разложении сажистых частиц. Для связующих первого типа, наоборот, повышение температуры приводит к образованию и увеличению выхода сажистых частиц и газообразных продуктов с одновременным снижением до 7—10% количества смолистых веществ.

Таблица 3

Характеристика процесса термической деструкции горючих связующих в условиях теплового удара ($p = 1$ атм)

Связующее	Т, °С	Среда	Выход продуктов в % по массе			
			газ	сажа	смолистые вещества	твердый осадок
№ 1	700	Окислительная	25,8	—	71,3	2,9
	700	Инертная	26,2	—	67,0	6,8
	1200	Окислительная	51,7	40,6	6,7	1,0
	1200	Инертная	29,0	57,0	9,3	4,7
№ 3	700	Окислительная	82,6	—	14,9	2,5
	700	Инертная	92,4	—	3,8	3,8
	1200	Окислительная	83,8	—	14,6	1,6
	1200	Инертная	91,9	3,4	3,2	2,5

Следует подчеркнуть, что приведенные данные относятся к атмосферному давлению. Однако на основании имеющихся материалов по деструкции полимеров [9] можно предположить, что с ростом давления увеличивается количество сажистых частиц и высокомолекулярных непредельных углеводов. Поэтому с определенностью говорить о причинах неадекватного характера агломерационных процессов при горении составов с различным горючим еще трудно. Можно лишь постулировать следующую схему.

В металлизированных композициях рассматриваемого типа металлическое горючее доминирует. Частицы металла контактируют между собой и при нагреве получают возможность сливаться. Имеющиеся между ними прослойки из легко газифицирующихся горючего и окислителя, быстро разлагаясь в реакционном слое к-фазы, увеличивают число контактов. При этом если с ростом давления в продуктах разложения связующего количество жидковязких продуктов уменьшается, а температура на поверхности горения возрастает, то размер агломератов увеличивается. Последнее проявляется тем реальнее, чем выше температура плавления металла). Напротив, если деструкция при нагреве до T_s протекает с образованием жидковязкой фракции, то прослойки горючего, обволакивая частицы металла, предотвращают их прямое соприкосновение и затрудняют их слияние¹. В результате отдельные частицы скрепляются жидковязкими и углеродистыми частицами, образуя менее прочные и хрупкие агломераты². Происходящий с повышением давления и температуры процесс углубления деструкции горючих с образованием углеродистых частиц приводит к упрочнению агломератов за счет увеличения вязкости цементирующих веществ, и как следствие, к небольшому росту D_{43} .

Немаловажную роль в образовании и прочности агломератов, с другой стороны, играет и T_s . Если T_s превышает $T_{пл}$ соответствующего металла, то агломерационные процессы для составов с легкогазифицируемыми компонентами должны проявляться в более резкой форме, чем для составов с высокоуглеродистыми связующими. И, наоборот, если $T_s < T_{пл}$ металла, то основным процессом агломерации частиц явится их цементация продуктами деструкции компонентов. В этом случае агломерация на составах с газифицируемыми компонентами может оказаться менее резко выраженной, чем для композиций второго типа. Экспериментальные измерения с помощью тонких термопар температуры поверхности горения составов показали, что T_s композиций с легкогазифицируемыми компонентами (см. рис. 1) при атмосферном давлении равна 700—710°С, т. е. лежит выше $T_{пл}$ алюминия и сплава АМ; температура T_s составов с трудногазифицируемыми горючими (см. рис. 2—4) в среднем составит 500—530°С, т. е. не превышает $T_{пл}$ алюминия. С повышением давления до 50 атм температура поверхности горения возрастает на 100°С, но по-прежнему остается ниже температуры плавления алюминия.

Повышение давления, с одной стороны, способствует увеличению скорости горения, а, следовательно, и $u_{гг}$. Это уменьшает время пребывания частиц на поверхности горения и в реакционном слое к-фазы, т. е. уменьшает вероятность агломерации частиц. С другой стороны, рост давления увеличивает T_s и ведет к рассмотренным выше изменениям

¹ При оценке, выполненной в предположении, что образующаяся пленка на окислителе в металле имеет одинаковую толщину ($S_{ок} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$, $S_{мет} = 4500 \text{ см}^2$), ее величина для частиц алюминия с $D_{43} = 7,5 \text{ мкм}$ составит 3—4% диаметра частицы.

² Коэффициент поверхностного натяжения алюминия почти на порядок превышает таковой для жидковязких продуктов деструкции органических связующих.

в структуре и составе поверхности горения, т. е. к интенсификации агломерационных процессов.

Совокупность этих факторов позволяет объяснить наблюдаемые различия в размере агломератов двух выделенных выше групп составов, а также появление максимума на кривой $D_{43}(p)$. Положение последнего зависит от соотношения и темпа изменения указанных величин с давлением. Косвенным подтверждением высказанных соображений о роли давления и свойств связующего является анализ состава и структуры агломератов, отобранных при горении в области $p=1-50$ атм.

Агломераты первой группы топлив представляют собой плоские лепестки, состоящие из сферических частиц алюминия, скрепленные между собой продуктами термической деструкции органических горючих. Лепестки не обладают высокой прочностью и легко разрушаются при слабых механических воздействиях. Повышение давления ведет к уменьшению числа лепестковых агломератов и к одновременному росту количества монолитных агломератов, образующихся в результате оплавления лепестков на поверхности горения или в газовой фазе вблизи нее. Агломераты топлив со связующими № 3 и 4 (см. табл. 2) уже при атмосферном давлении являются «монолитными» оплавленными частицами, состоящими главным образом из его окисла, со сравнительно гладкой поверхностью. Такие агломераты обладают гораздо более высокой прочностью нежели лепестковые. Повышение давления еще в большей степени способствует их упрочнению.

С рассмотренных позиций легко объяснимо и снижение агломерации при увеличении концентрации окислителя (см. рис. 1) и связующего за счет металлического горючего. Это, в первую очередь, уменьшение вероятности и количества контактов между отдельными частицами, увеличение количества газофазных продуктов, увеличение скорости горения. К числу факторов, способствующих увеличению u_0 , можно отнести также и замену алюминия на его сплав с магнием (см. рис. 2).

В заключение рассмотрим связь дисперсности порошкообразного металла с интенсивностью его агломераций на поверхности горения составов рассмотренного типа. Поскольку объемная концентрация металла равна или превышает концентрацию (объемную) окислителя, то существенное значение приобретают условия относительной компоновки частиц металла и окислителя в топливе.

Возможны три предельных варианта взаимного расположения частиц:

- а) мелкодисперсный металл — крупнодисперсный окислитель;
- б) частицы окислителя и металла равновелики;
- в) крупнодисперсный металл — мелкодисперсный окислитель.

С точки зрения агломерации второй и третий варианты являются (при прочих равных условиях) оптимальными. В силу этого на кривой зависимости D_{43} от удельной поверхности металла при равенстве $S_{уд. мет.} = S_{уд. пха}$ должен существовать и минимум (см. рис. 3). Подобная закономерность, по-видимому, будет наблюдаться и при горении металлизированных СТТ и порохов.

В заключение следует отметить, что рассмотренные выше закономерности не только дополняют общую картину процесса агломерации металлических частиц при горении конденсированных систем, но и указывают некоторые практические пути по его регулированию.

Поступила в редакцию
15/VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М., «Наука», 1972.
2. J. Grump, J. Prentice, K. Krasutle. Combustion Science and Technology 1969, 1, 205.

3. А. Ф. Беляев, Е. С. Ермолаев и др. Тезисы Первого Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1968.
4. В. С. Логачев. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1965.
5. А. Ф. Беляев, Б. С. Ермолаев и др. Тезисы Первого Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву. М., «Наука», 1968.
6. П. Ф. Похил, В. С. Логачев, В. М. Мальцев. ФГВ, 1970, 6, 1, 80.
7. В. М. Фейсел, Қ. А. Папп и др. В сб. «Исследование ракетных двигателей на твердом топливе». М., ИЛ, 193.
8. Ю. В. Найдич, И. А. Лавриенко, В. Я. Петрищев. Порошковая металлургия, 1965, 2, 26.
9. Н. Грасси. Химия процессов деструкции полимеров. М., ИЛ, 1959.
10. Г. В. Самсонов. Физико-химические свойства элементов. Киев, 1965.

УДК 536.46

О СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

*Э. А. Балакир, Ю. Г. Бушуев, Н. А. Баресков, А. Е. Косякин,
Ю. В. Кудрявцев, О. Н. Федорова*

(Калининград)

Металлотермические реакции находят широкое применение в различных областях техники, а в последнее время их начали использовать и для пайки [1, 2]. Проведенные исследования [2] показали, что для синтеза экзотермических смесей, применяемых при пайке с относительно низкотемпературными припоями ($T_{пл} = 900^\circ\text{C}$), достаточно обычных металлотермических представлений. Попытка применения подобного подхода при синтезе более высокотермичных смесей, пригодных для пайки припоями с $T_{пл} = 1200\text{—}1300^\circ\text{C}$, как правило, приводит к неудовлетворительным результатам. Оказалось, что для таких случаев при разработке экзосмесей необходимо обеспечить выполнение ряда специфических требований, прежде всего оптимальной скорости горения.

Очевидно, что составы с высокой термичностью должны отличаться повышенными скоростями горения. Представляло интерес исследовать зависимость скорости горения в высокотермичных системах от различных факторов и найти возможность их регулирования.

Литературные данные по исследованию скорости горения металлотермических смесей относятся, в основном, к изучению зависимости скорости горения от давления, начальной температуры, крупности компонентов, причем указанные зависимости изучены на ограниченном количестве систем [3—5].

Проведенный расчет термичности реакции окислитель — восстановитель по методике, предложенной Н. Н. Мурачем [6], анализ физико-химических свойств исходных компонентов продуктов реакций, а также рассмотрение данных по температурам реакций [7, 8] позволили выбрать в качестве объекта исследования реакции, расчетная термичность которых составляет 800—1500 ккал/кг окисла.

В настоящей работе приведены результаты исследования скорости горения в системах $\text{Me}_n\text{O}_m(\text{WO}_3, \text{MoO}_3, \text{Nb}_2\text{O}_5, \text{V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Co}_3\text{O}_4) - \text{Al}$; Cr_2O_3 — восстановитель (Al, Zr, Mg, ZrAl_3), а также зависимости скорости горения в ряде систем от крупности восстановителя, типа нейтральной добавки и соотношения между окислителем и восстановителем.

В работе использовали перечисленные выше окислы марки ч. д. а. и порошки металлов: Mg марки МПФ-1, Al марки ПАП-1, Zr марки ЦЭВ и ZrAl_3 , полученный спеканием порошка Zr и Al. Порошки восста-