

**О ГОРЕНИИ И ВОСПЛАМЕНЕНИИ ЧАСТИЦ  
МЕЛКОДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ**

**А. Ф. Беллев**, Ю. В. Фролов, А. И. Коротков

(Москва)

Рассматривается горение частиц мелкодисперсного алюминия в условиях высокотемпературного газового потока при повышенном давлении.

Установка представляет собой бомбу полузамкнутого объема, снабженную прозрачным окном для оптических наблюдений и чувствительным пьезоэлектрическим датчиком измерения давления. Максимальный размер плексигласового окна ~ 400 мм. Эксперименты проведены при давлении 10—100 атм; во время каждого опыта давление в камере было практически постоянным.

Высокотемпературный газовый поток при повышенном давлении создавался за счет сжигания таблеток (диаметром 30—40 мм), спрессованных из двухкомпонентных порошкообразных смесей, горючее — окислитель.

В качестве горючего компонента обычно использовались тонкоизмельченные порошки полиэтилена ( $C_2H_4$ ), полиметилметакрилата ( $C_5H_8O_2$ ) или полиформальдегида ( $CH_2O$ ). Вторым компонентом смесей во всех случаях был перхлорат аммония.

Состав и температура потока варьировались за счет изменения исходного соотношения компонент смеси. Скорость потока менялась в пределах от 2 до 5 м/сек.

Алюминий использовался в виде порошка со сферическими частицами, рассеянными на узкие фракции с помощью сит или путем отбора под микроскопом.

Основной метод введения частиц в газовый поток — предварительная запрессовка их в таблетку [1].

Горящие частицы или их треки регистрировались с помощью высокоскоростной кино съемочной камеры СКС-1М [2] с частотой съемки 5000—8000 кадр/сек на высокочувствительную 16-миллиметровую пленку или с помощью фоторегистра ФР-11 на 35-миллиметровую пленку, непрерывно движущуюся со скоростью 1—5 м/сек.

Время горения частиц приравнивалось ко времени их видимого свечения.

В первой серии опытов изучалось горение одиночных частиц алюминия. Количество алюминия в составе таблетки в весовом отношении не превышало 0,01%. При таком количестве можно считать, что число частиц в единице объема газового потока мало и при горении они практически не влияют друг на друга.

В этом случае основными параметрами, которые могут воздействовать на процесс горения алюминия, следует признать только характеристики среды, т. е. характеристики газового потока: состав, температуру, скорость потока и давление.

Состав газовой среды, создаваемый указанным выше способом, весьма сложен. Однако основными соединениями, содержащими кислород и, следовательно, способными принимать участие в реакции окисления алюминия, являются  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , а также  $O$ ,  $OH$ ,  $O_2$  и т. п. Последние, как правило, содержатся в потоке в весьма ограниченном количестве и не имеют существенного значения при горении алюминия.

Но и первые три не равнозначны. Дело в том, что энергия отрыва кислорода от  $CO$  (257 ккал/моль) в два раза больше, чем от  $H_2O$  (125 ккал/моль) и  $CO_2$  (127 ккал/моль). Поэтому несмотря на то, что образование молекулярного кислорода из атомарного, его реакция с алюминием (или непосредственно реакция атомарного кислорода с алюминием) и теплота конденсации атомарного углерода в сумме дают весьма большой тепловой эффект, реакция  $3CO + 2Al$  затруднена, и ее скорость мала. Следовательно, окисление алюминия должно происходить в основном за счет кислорода воды — пара и углекислого газа.

В силу этого целесообразно связать горение алюминия только с концентрацией активных кислородоносителей, т. е. с  $H_2O$  и  $CO_2$ , правильнее даже с их относительной концентрацией. В дальнейшем будем обозначать ее через  $a_k^o$ . Пользуясь результатами предварительно проведенного на электронно-вычислительной машине М-20 термодинамического расчета, мы могли, варьируя видом горючего и соотношением компонентов горючей смеси, в довольно широких пределах менять окисляющие свойства газовой среды, т. е. параметр  $a_k^o$ , от 30 до 70%.

Естественно, что при этом в широком интервале изменялась и температура потока (1600—3000° К). Однако подобный расчет для ряда составов позволил менять каждый из параметров, оставляя неизменными другие.

В первую очередь была поставлена задача выяснить, как влияет на скорость горения алюминия температура среды. Эксперименты проводились со сферическими частицами диаметром 70 мк, при постоянном значении параметра  $a_k^o$  и давлении 50 атм, в интервале температур 1700—2900° К. В результате в наших условиях было установлено, что при температуре потока выше 2000° К время горения частиц алюминия практически остается постоянным и равным для указанного размера частиц  $9,5 \pm 0,5$  мсек. Иными словами, время горения алюминия, начиная с  $T \geq 2000^\circ K$ , не зависело от температуры окисляющей среды.

Подобный результат, на наш взгляд, вполне закономерен. Если частица загорелась, то за счет большого теплового эффекта реакции окисления алюминия вокруг нее должна образоваться микророна высокой температуры (близкой к температуре кипения окисла  $Al_2O_3$ , т. е.  $\sim 3500^\circ K$ ), которая в дальнейшем и будет определять процесс горения.

Конечно, если температура окружающей газовой среды очень низка по сравнению с температурой в зоне горения частиц, то за счет теплопроводности и излучения между ними возникнет интенсивный теплообмен, что может привести к торможению реакции окисления, а следовательно, и к увеличению времени горения  $\tau_r^o$ . Но это увеличение, по-видимому, будет небольшим. Так, при понижении температуры потока до 1600° К время горения вышеуказанных 70 мк частиц выросло до 11 мсек, т. е. на 10—15% стало выше, чем при 2400° К.

В работах [3, 4] отмечалось, что при атмосферном давлении на время горения частиц металлических порошков оказывают заметное влияние окисляющие свойства среды, в частности концентрация чистого кислорода или паров воды.

В условиях газового потока, где горение алюминия определяется наличием кислорода, связанного с углеродом или водородом, т. е. кислородом  $H_2O$  и  $CO_2$ , процессы окисления алюминия будут зависеть от диффузии последних в зону реакции, а следовательно, должны будут зависеть от их концентрации.

На рис. 1 показано изменение времени горения частиц алюминия диаметром 70 и 140 мк в функции от относительной концентрации  $H_2O$  и  $CO_2$ , т. е.  $a_k^0$  (температура среды  $>2000^\circ K$ ). Чем выше  $a_k^0$ , тем меньше время горения алюминия данного размера и наоборот. Снижение  $a_k^0$  с 71,5 до 37,5% вызывает рост  $\tau_r^0$  примерно в два раза.

В общем случае время горения частиц данного размера приблизительно обратно пропорционально относительной концентрации  $H_2O$  и  $CO_2$  в окружающей среде:  $\tau_r^0 \sim \frac{1}{(a_k^0)^{0,9}}$  или

практически  $\tau_r^0 \sim \frac{1}{a_k^0}$ .

Близкий по характеру результат получен в работе [5]. А. Дэвис установил, что время горения алюминия приблизительно обратно пропорционально парциальному давлению кислорода в среде.

Все эксперименты по определению влияния  $T$  и  $a_k^0$  на  $\tau_r^0$  алюминия проводились при давлении 50 атм. Однако в ряде случаев может возникнуть необходимость использовать горение алюминия в потоке при давлениях, больших или меньших названного. Поэтому на примере частиц диаметром 70 мк и относительной концентрации  $a_k^0 = 37,5$  и 71,5% было измерено  $\tau_r^0$  в интервале давлений 10—80 атм (рис. 2).

Установлено, что при давлении выше 25 атм горение алюминия не зависит от давления. При 20 атм и ниже скорость высокотемпературного окисления алюминия снижается;  $\tau_r^0$  соответственно возрастает. Правда, этот рост невелик и при давлении в 10 атм составляет приблизительно 15—20% от времени при 40—50 атм, т. е. тогда, когда оно уже не меняется с давлением.

Причины роста времени горения алюминия с понижением давления в настоящее время полностью еще не изучены. Возможно, что это связано с изменениями в механизме протекающих реакций.

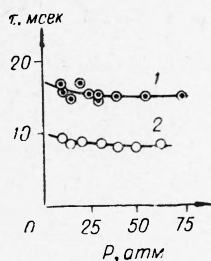


Рис. 2. Зависимость времени горения частиц Al от давления в бомбе.  
1 —  $a_k^0 = 37,5$ ;  
2 —  $a_k^0 = 71,5$ .

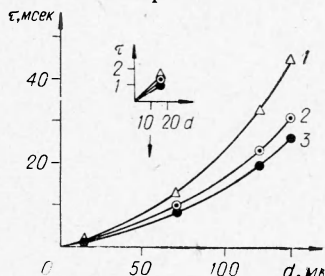


Рис. 3. Изменение времени горения частиц Al в зависимости от их диаметра при разном значении  $a_k^0$ .  
1 —  $a_k^0 = 37,5$ , 2 —  $a_k^0 = 57,5$ ;  
3 —  $a_k^0 = 71,5$ .

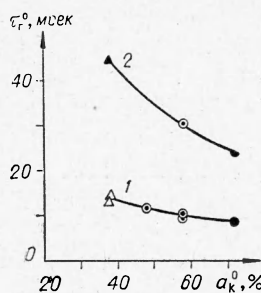


Рис. 1. Время горения частиц алюминия в зависимости от  $a_k^0$ .  
1 — d частиц 70 мк,  
2 — 140 мк.

Весьма интересным как с научной, так и с практической точки зрения является вопрос о том, как в выбранных нами условиях исследования будет меняться время горения алюминия, если в качестве переменного параметра взять размер его частиц  $d$ .

Ответ на этот вопрос могут дать сведения о механизме реакций, имеющих место при горении алюминия.

Дело в том, что при разном механизме окисления алюминия вид зависимости  $\tau_r^0 = f(d)$  — время собственного горения от размера — должен быть различным. Если осуществляется модель, по которой происходит диффузия паров газа к поверхности частицы (или окисла), и реакция носит поверхностный характер, то время горения может быть пропорциональным  $d$  [3]. Если же возникает диффузионное пламя паров металла и кислородсодержащих соединений газового потока, т. е. реакция идет в паровой фазе, то при отсутствии дробления частиц  $\tau_r^0$  должно быть в соответствии с обычными классическими представлениями пропорциональным  $d^2$ . Р. Фридман и Р. Мачек [3, 4] экспериментально установили в условиях газовой горелки, что  $\tau_r \sim d^{1,2-1,5}$ . В работе [5] сообщается, что  $\tau_r \sim d^{1,8}$ .

Нами было сфотографировано горение частиц диаметром 5; 70; 120 и 140 мк (температура среды 2400° К, давление 50 атм) при трех различных значениях  $a_k^0$ : 71,5; 57,5 и 37,5%.

Результаты расчета по кино- и фотоматериалам времен собственно горения частиц алюминия в зависимости от их размера оформлены в виде графика (рис. 3). Каждая точка на нем — среднее не менее чем 15—20 промеров треков одинаковых по размеру частиц. Видно, что время горения резко возрастает с увеличением диаметра частиц.

Частица диаметром 20 мк сгорает за 1,0—1,6 мсек (в зависимости от  $a_k^0$ ); в тех же условиях для полного сжигания частицы диаметром 100 мк требуется 20—33 мсек, т. е. приблизительно в 20 раз больше.

Общий характер изменения  $\tau_r^0$  с диаметром частиц практически одинаков для всех  $a_k^0$ , т. е. не зависит от состава среды и приблизительно пропорционален диаметру в степени 1,5:  $\tau_r^0 \sim d^{1,5}$ .

Этот результат, а также полученные ранее данные о независимости времени горения частиц алюминия от давления и об обратной пропорциональности его относительной концентрации «активных» кислородсодержащих элементов среды  $a_k^0$  свидетельствуют в пользу того, что горение алюминия в газовом потоке, в котором в качестве основных реагентов выступают  $H_2O$  и  $CO_2$ , протекает в основном по обычному диффузионному механизму в паровой фазе.

Однако на этот процесс существенный отпечаток, по-видимому, накладывает образование при горении труднолетучей окиси алюминия.

Анализ продуктов сгорания, собранных на подложку или на металлическую фольгу, размещенную в потоке параллельно его оси, выявил наличие полых прозрачных сфер, сравнимых по величине с исходным алюминием, и мелких частичек размером менее микрона. Последние наиболее рельефно выступают на фольге в виде белого следа, появляющегося при движении рядом с ней горячей частицы. На рис. 4 приведена фотография одной из таких сфер, осевших на фольгу. Хорошо видны расположенные вокруг нее плотным слоем мелкие частички окиси. Не исключено, что реакция окисления частично происходит на поверхности прозрачных сфер, окружающих горячие частицы, в резуль-

тате диффузии через нее с разных сторон паров алюминия и продуктов сгорания, содержащих кислород [6].

Возможно также, что при горении Al косвенное участие принимают и другие элементы, например, хлорсодержащие, которые могут образовывать с алюминием нестойкие соединения или в той или иной степени способствовать его горению.

Можно утверждать, что в высокотемпературном газовом потоке, где основными кислородсодержащими агентами являются  $H_2O$  и  $CO_2$ , время горения частиц алюминия не зависит от температуры среды (при  $T > 2000^\circ K$ ) и давления (при  $P > 20 \text{ атм}$ ), но очень сильно меняется с изменением диаметра частиц  $d$  и состава среды  $a_k^0$ :

$$\tau_r^0 = K \frac{d^{1,5}}{(a_k^0)^{0,9}}$$

Если время измеряется в миллисекундах, диаметр — в микронах,  $a_k^0$  — в процентах, то коэффициент пропорциональности равен 0,67. Расчет по эмпирической формуле  $\tau_r^0 = 0,67 \frac{d^{1,5}}{(a_k^0)^{0,9}}$  дает удовлетворительное

согласие с экспериментом. Например, для  $d = 50 \text{ мк}$  при  $a_k^0 = 57,5 \%$  по формуле находим, что  $\tau_r^0 = 0,64 \text{ мсек}$ . Экспериментальное значение времени горения 50-микронной частицы в тех же условиях равно 0,65 мсек (см. рис. 3).

По размеру и времени сгорания частиц можно оценить среднюю скорость выгорания алюминия по радиусу. Естественно, что она, как и  $\tau_r^0$ , является функцией состава среды. Нетрудно подсчитать, что по порядку величины для мелких частиц ( $d = 20-15 \text{ мк}$ ) скорость выгорания составляет  $\sim 6-10 \text{ мм/сек}$ , что сравнимо со скоростью горения обычных двухкомпонентных конденсированных систем.

Весьма важным было изучить и время воспламенения, т. е. время прогрева частиц перед воспламенением. Время воспламенения может существенным образом отразиться на полноте сгорания алюминия. По данным ряда авторов, в определенных условиях воспламенение алюминия вообще не удавалось наблюдать (особенно если частицы имеют несколько десятков микрон в диаметре). Иногда это, по-видимому, происходило из-за того, что были ограничены пределы движения частиц в потоке нагретых газов или было мало поле наблюдений [7]; иногда потому, что размеры высокотемпературной зоны самого газового потока были недостаточно велики, чтобы частица успела прогреться до температуры воспламенения (малые образцы в бомбе постоянного давления).

Это обстоятельство способствовало появлению ряда гипотез о наличии предельной и притом весьма высокой ( $T \sim 2300^\circ K$ ) температуры среды, начиная с которой алюминий может воспламеняться.

Нами проведено исследование по определению времени воспламенения одиночных частиц алюминия в условиях, которые указывались выше. При этом рассматривалась роль тех же параметров, что и при изучении горения алюминия.

Наибольшие изменения в величине времени воспламенения  $\tau_{вп}$

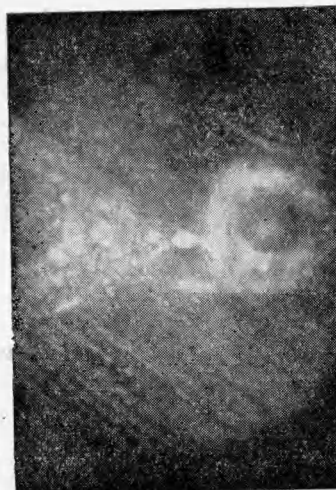


Рис. 4. Продукты горения частицы алюминия.

получены при варьировании температурой газового потока. На рис. 5 дан график изменения  $\tau_{\text{вп}}$  одиночных частиц алюминия диаметром 70 мк в интервале температур 1600—3000° К.

По мере снижения температуры время воспламенения алюминия резко возрастает и при температуре меньше 2000° К начинает значительно превосходить время горения ( $\tau_{\text{г}}^0 = 9,5$  мсек). Наоборот, при высоких температурах порядка 3000° К даже у сравнительно крупных частиц (70 мк) время воспламенения мало и не превышает 1—2 мсек.

В отличие от температуры состав газового потока и давление в установке влияли на  $\tau_{\text{вп}}$  весьма слабо, а наблюдаемые различия в экспериментальных данных находились в пределах ошибки измерений. Однако все же можно отметить, что при резком увеличении  $a_{\text{к}}^0$  время  $\tau_{\text{вп}}$  несколько снижается.

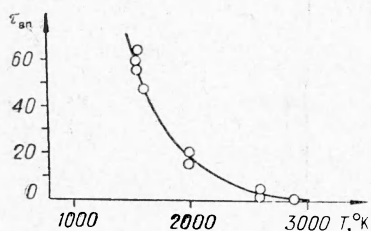


Рис. 5. Зависимость времени воспламенения частиц алюминия диаметром 70 мк от температуры потока.

Эти закономерности при переходе к частицам другого размера качественно не изменяются: по абсолютной величине  $\tau_{\text{вп}}$  пропорционально квадрату диаметра частиц.

В общем случае время воспламенения частиц алюминия применительно к данным условиям вполне удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью в виде

$$\tau_{\text{вп}} = 3,6 \cdot 10^{-6} d^2 e^{\frac{32000}{RT}}$$

Для сравнения расчета с экспериментом в таблице приведены соответствующие времена воспламенения частиц размером 70 мк.

Следует отметить, что в данной работе за время воспламенения принималось время с момента вылета частиц с поверхности образца до

| T, °К                            | 1600 | 2000 | 2400 | 2800 | 3000 |
|----------------------------------|------|------|------|------|------|
| $\tau_{\text{вп}}$ (эксп.), мсек | 60   | 18   | 6    | 2    | 1    |
| $\tau_{\text{вп}}$ (расч.), мсек | 72   | 18   | 5,0  | 1,8  | 1    |

момента их вспышки (появления яркого свечения). При этом совершенно не учитывается прогрев частицы на горячей поверхности образца. Полученные таким образом  $\tau_{\text{вп}}$  поэтому могут быть несколько заниженными. Однако даже и с учетом этого факта время воспламенения частиц алюминия при температурах 2500—3000° К, по-видимому, меньше времени их горения.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что время горения одиночных частиц алюминия в условиях высокотемпературного газового потока практически не зависит от давления ( $P > 20$  атм) и температуры ( $T > 2000$ ° К) среды, но является весьма сильной функцией окисляющих свойств потока относительно концентрации активных кислородсодержащих продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  и т. п.). Для расчета времени горения частиц предложена

формула  $\tau_r^0 = 0,67 \frac{d^{1,5}}{(a_k^0)^{0,9}}$ , дающая удовлетворительное согласие с экспериментом.

2. Время воспламенения частиц алюминия малочувствительно к составу окисляющей среды и давлению, но сильно зависит от температуры газового потока. С увеличением диаметра частиц оно увеличивается пропорционально  $d^2$ .

*Поступила в редакцию  
24/VIII 1967*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Arden, J. Rowling, W. A. W. Smith. Combustion and Flame, 1962, 1, 21.
2. В. И. Лаврентьев, В. Г. Пелль. Скоростная кино съемка камерой СКС-1м. М., «Искусство», 1963.
3. R. Fridman, A. Masek. Combustion and Flame, 1962, 6, 1, 9—19.
4. R. Fridman, A. Masek. 9-th symposium (intern) on Combustion. Academic Press, 4, 1963.
5. A. Davis. Combustion and Flame, 1963, 7, 4, 359.
6. R. W. Bartlett, J. N. Ong, W. M. Fassel, C. A. Parr. Combustion and Flame, 1963, 7, 3, 227.
7. В. А. Вуд. Исследование ракетных двигателей на твердом топливе. М., ИЛ, 1963.