4. **Варшавский Г. А., Пещанская Л. Г.** // Там же. Вып. 8.
5. **Агафонова Ф. А., Гуревич М. А., Тарасова Е. Ф.** // Тр. Третьего Всесоюз. совещания по теории горения.— М.: Изд-во АН СССР, 1960.— Ч. 2.
6. **Федосеев Д. В.** // Физика аэродисперсных систем.— Киев: Изд-во КГУ, 1969.— Вып. 1.
7. **Рыбанин С. С.** // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
8. **Калинчак В. В.** // Физика аэродисперсных систем.— Киев: Вища шк., 1972.— Вып. 6.
9. **Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др.** Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
10. **Magarvey R. H., Blackford B. L.** Canad. J. Phys., 1962, 40, 8, 1036.
11. **Nakamura I.** Phys. Fluids, 1976, 19, 1, 5.

г. Одесса

Поступила в редакцию 31/V 1988,
после доработки — 2/I 1989

УДК 536.46

А. Л. Брейтер, В. М. Мальцев, Е. И. Попов

ПУТИ МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ГОРЮЧЕГО КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Использование дисперсных металлов в качестве горючего в энергетических устройствах требует обоснованного выбора вида металлического горючего. Применяемый для этих целей металл должен обладать высокой энергетичностью и определенными физико-химическими свойствами, благоприятствующими его эффективному сгоранию. Наиболее распространенный вид металлического горючего — алюминий — наряду со многими положительными качествами обладает рядом недостатков. Во-первых, частицы Al имеют сравнительно высокую температуру воспламенения, что может приводить при ограниченном времени пребывания в зоне высоких температур к неполному сгоранию металла. Во-вторых, ввиду невысокой температуры плавления Al в волне горения конденсированных систем подвержен агломерации, т. е. существенному увеличению размеров частиц [1, 2]. Это явление снижает эффективность использования металла в составах конденсированных систем.

Замена алюминия другим металлом в большинстве существующих энергетических устройств нерациональна. Более плодотворным представляется иной путь оптимизации металлического горючего — его модификация без замены алюминиевой основы, с целью облегчения воспламенения или затруднения агломерации. Такая модификация может вестись в двух основных направлениях: сплавлением алюминия с более активными (химически или поверхностно) металлами и покрытием алюминиевых частиц пленками тугоплавких металлов.

Модификация алюминиевого горючего сплавлением с магнием, наиболее удобным из химически активных металлов, изучена в [3, 4]. Данные этих работ показывают, что введение магния интенсифицирует горение металла: обеспечивается более раннее воспламенение, увеличивается доля реакций в паровой фазе, возникает фрагментация горящих металлических частиц. Все это способно повысить полноту сгорания металла.

В настоящей статье рассматривается модификация металлического горючего путем покрытия частиц Al пленками других металлов. Основная цель такого капсулирования — уменьшение агломерации металлического компонента конденсированных систем. Агломерация приводит к укрупнению металлических частиц и, как следствие,— к существенному росту потерь удельного импульса. Увеличение размера горящих металлических частиц снижает, во-первых, полноту их сгорания, ибо время горения металла в конденсированных системах связано с диаметром горящей частицы зависимостью $\tau_г \sim d_{Me}^n$, где $n \simeq 2$. Во-вторых, с ростом

© 1990 Брейтер А. Л., Мальцев В. М., Попов Е. И.

d увеличивается и размер продуктов сгорания, в основном, их крупной моды, образованной в результате горения по поверхностному механизму (как при предпламенном окислении, так и при установившемся процессе параллельно с парофазным горением) и в результате обратной конденсации окиси алюминия при парофазном горении. Именно эти частицы окисла, размер которых близок к размеру горящих металлических частиц, определяют в конечном счете двухфазные потери.

Интенсивность агломерации металла зависит от ряда свойств конденсированной системы и условий ее горения: химического состава окислителя, его дисперсности, вида связующего, скорости горения системы, давления, обдува поверхности горения и т. п. Однако борьба с агломерацией посредством видоизменения металлического горючего представляется наиболее перспективной, так как воздействует на истоки явления, а не на условия его развития.

Основное содержание процесса агломерации металлического горючего в волне горения конденсированных систем — слияние расплавленных металлических частиц. Окисление и взаимодействие частиц Ме начинаются на ранних стадиях волны горения — в конденсированной фазе (в зоне прогрева). Далее они протекают в основном на поверхности горения заряда, где время пребывания металлической частицы превосходит время, необходимое для протекания процессов, приводящих к расплавлению металла и слиянию частиц. Агломерация практически прекращается как с вылетом частицы (даже невоспламенившейся) с поверхности заряда, так и с ее воспламенением, поскольку после воспламенения частица, как правило, покидает поверхность, что связано с локальным повышением температуры вокруг нее, увеличением вследствие этого газификации и оттока продуктов разложения компонентов, которые и увлекают ее с собой.

Из сказанного следует, что интенсивность агломерации металла в конденсированной системе определяется, в первую очередь, соотношением температуры плавления металла $T_{пл}$, температуры поверхности горения $T_п$ и температуры воспламенения металла $T_в$. Отсюда вытекает наиболее естественный способ модификации металлического горючего для снижения агломерации: изменение характеристик металла таким образом, чтобы $T_{пл}$ стала выше $T_п$ или чтобы $T_в$ стала ниже $T_п$.

Снижение температуры воспламенения металлического компонента эффективнее всего достигается сплавлением Al с Mg. Однако при этом $T_в$ не становится ниже начала температурного интервала плавления (температуры солидус) сплава [5]. Даже чистый магний в определенной степени подвержен агломерации [2]. Второй путь — повышение температуры плавления металлического компонента — наиболее эффективно достигается капсуляцией алюминиевой частицы в тугоплавкую оболочку. Последняя может иметь органическое или металлическое происхождение.

В работе изучен способ модификации металлического горючего конденсированных систем путем повышения температуры плавления за счет нанесения на частицы Al пленок более тугоплавких металлов: меди, никеля и железа с $T_{пл} = 1350$, 1730 и 1810 К соответственно [6]. Эти температуры значительно превышают и температуру поверхности горения смесевых конденсированных систем на основе ПХА ($T_п \simeq 1100$ К) [1], и температуру воспламенения алюминия в таких системах ($T_в \leqslant \leqslant 1300$ К) [7], тогда как для Al $T_{пл} = 930$ К [6], что ниже этих температур. Горение подобных биметаллических частиц в конденсированных системах изучалось в [8], где капсуляния металлического горючего, служащего одновременно катализатором горения смесевой системы, способствовала расшифровке механизма действия катализатора.

Биметаллические частицы, использованные в работе, представляют собой алюминиевые частицы стандартной дисперсности (фракция менее 50 мкм, средний диаметр ~15 мкм), покрытые оболочкой тугоплавких металлов. Их получали путем химического осаждения тугоплавких металлов из растворов их солей на алюминиевый порошок [9]. Биметалличе-

ский порошок вводили в модельную конденсированную систему, состоящую из стехиометрической смеси ПХА и ПММА, которая сжигалась в стандартной бомбе постоянного давления в атмосфере азота при $p \leqslant \leqslant 60$ ати. В эксперименте измерялась скорость горения системы (с помощью фоторегистратора). Этот метод выбран за предоставляемую им возможность наблюдать за процессом в течение всего цикла горения. В бомбе с наклонными окнами и с подсветкой горящей поверхности изучалась методом киносъемки структура поверхности горения. Суждение о степени агломерации выносилось по наличию на поверхности металлических капель и их величине, по числу треков горящих металлических частиц, их ширине и месту возникновения. В установке, включающей бомбу, лампу подсветки, спектрограф, фотоумножитель и осциллограф, методом обращения спектральных линий определялась максимальная температура горения системы. Еще в одной установке собирались продукты сгорания, в которых затем определялись полнота сгорания (химическим волюмометрическим анализом) и дисперсность (обсчетом под оптическим микроскопом со сшивкой результатов по двум диапазонам результатов) — среднемассовый диаметр.

Толщина оболочки тугоплавкого металла должна быть минимально необходимой для предотвращения слияния алюминиевых ядер частицы, учитывая, что все капсулирующие металлы имеют теплоту сгорания меньше алюминия. Действительная толщина пленки на частицах составляла 0,01—0,1 мкм. Микрофотографии капсулированных частиц показывают, что пленки сплошные и сравнительно равномерные. Некоторая неодинаковость их толщины связана с «залечиванием» дефектов или выравниванием покрываемой поверхности. Надежность металлического покрытия дополнительно проверялась нагреванием частиц до 1300 К с последующим рассмотрением частиц под микроскопом, а также дериватографическим анализом. Оба способа проверки показали, что частицы не изменяли своей структуры.

Полная сплошность пленки достигалась при ее толщине порядка 0,1 мкм, что соответствует содержанию покрывающего металла $\sim$10 %. Замена такого количества Al низкокалорийным металлом означает снижение теплотворной способности металлизированной смесевой системы и соответственно расчетного удельного импульса на величину до 1,5 %. Однако повышение полноты сгорания металла и снижение двухфазных потерь за счет устранения агломерации может увеличить суммарно импульс системы даже при таком покрытии, поскольку двухфазные потери достигают 5 % при теоретически возможном минимуме ниже 1 %.

Влияние тугоплавкой пленки на агломерацию металла в конденсированных системах изучалось для разных толщин пленки, при различных содержаниях металлического горючего в системе $C_{\text{Ме}}$ и давлениях. В первой части работы исследовано капсулирование алюминия никелем. Никель имеет температуру плавления значительно выше, чем температура поверхности горения смесевой системы на основе ПХА, и выше температуры воспламенения Al в таких системах. Поэтому никелевое покрытие должно благотворно сказаться на уменьшении агломерации. Дополнительное достоинство Ni заключается в том, что он не катализирует горение смесевой системы, отчего не изменяется скорость ее горения и не оказывается постороннее влияние на агломерацию металла.

В опытах изучена зависимость агломерации от толщины δ никелевой пленки и более подробно рассмотрено поведение металла при сравнительно толстых пленках: исследована структура поверхности горения, измерена скорость горения u при различных p и $C_{\text{Ме}}$. Фотографирование горящей поверхности проводилось при $C_{\text{Ме}} = 2$ %, чтобы можно было разглядеть отдельные металлические частицы и их треки.

Фотографирование поверхности горения смесевой системы, содержащей металлическое горючее в виде Al (рис. 1, *а*), и системы, содержащей столько же биметалла Al—Ni ($\delta \simeq 0{,}1$ мкм) (рис. 1, *б*), показывает, что на поверхности системы с биметаллом исчезли крупные части-